

Monitoreo de exposición

Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A. diciembre 2018



Autores:

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

Colaboradores:

Joaquín Pais
Ivana Silva
Giancarlo Tesitore

Distribución: UPM S.A.; DINAMA; DINARA

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

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

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.

Diciembre 2018

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

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

Páginas: 50

Figuras: 11

Tablas: 4

Apéndice: 1

Imagen de tapa: Vista del muelle de la planta tomada durante el muestreo de diciembre de 2018

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	4
METODOLOGÍA.....	8
Descripción de la planta y efluentes.....	8
Área de estudio.....	11
Muestras en agua del río.....	12
Muestras de músculo y bilis de peces.....	12
Muestras de mejillón dorado.....	13
Tratamiento estadístico de los datos.....	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
Agua del río.....	15
Bilis y músculo de peces.....	26
Correlaciones de compuestos entre peces y agua de río.....	38
Mejillón dorado.....	38
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
APÉNDICE 1.....	50

INTRODUCCIÓN

Durante la primera quincena de noviembre de 2007, luego de la aprobación de los permisos ambientales correspondientes, se puso en funcionamiento la planta de pasta de celulosa Botnia S.A. -actual UPM S.A.- en la zona de Fray Bentos (Río Negro, Uruguay), la cual se encuentra operativa desde ese momento. Desde el año 2005, la empresa lleva a cabo monitoreos ambientales de forma continua, estudiando, entre otros, la variación en la estructura del ensamble de peces y la exposición de estos y otros organismos bentónicos (bivalvos) a sustancias potencialmente nocivas procedentes de efluentes de la planta de celulosa. Todos los muestreos de peces se realizan siguiendo la misma metodología en tres áreas de estudio (ver abajo) desde el año 2005 (Tana 2014; López-Rodríguez et al. 2018a), siguiendo un programa de monitoreo que ha sido evaluado y aprobado por la Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA). Los estudios realizados previamente a la puesta en funcionamiento de la planta, entre los años 2005 y 2007, representan la línea de base para comparar con los años posteriores a la instalación de la planta (desde noviembre de 2007 al presente). Durante cada campaña de monitoreo se estudian comparativamente tres zonas del río Uruguay bajo: Nuevo Berlín (32°58'42"S, 58°04'02"O), sitio que representa la zona de referencia, ya que está ubicado aproximadamente 24 Km aguas arriba del sitio de descarga de los efluentes de la planta de UPM S.A.; Fray Bentos (33°04'41"S, 58°16'15"O), considerada como una zona receptora inmediata, debido a que está localizada inmediatamente aguas abajo de la zona de descarga de los efluentes; y finalmente la zona de Las Cañas (33°09'41"S, 58°22'11"O), la cual representa la zona receptora lejana, localizada aproximadamente 15 Km aguas abajo de la descarga de efluentes. Esta aproximación metodológica permite estudiar el potencial efecto de los efluentes de la planta sobre la biota, comparando a su vez parámetros ambientales antes y después del inicio de las actividades de la planta, y también entre la zona de referencia y las zonas receptoras del efluente. Esta metodología se denomina BACI (por sus siglas en inglés "*Before After Control Impact*") y es una de las aproximaciones más recomendadas para este tipo de estudios de monitoreo de impacto ambiental a nivel mundial (Underwood 1991).

Este estudio se enfoca en el análisis de las concentraciones en agua de algunas sustancias potencialmente tóxicas para la biota del río Uruguay, así como en la bilis y tejidos musculares de peces y mejillones. El presente monitoreo se realiza en forma conjunta y complementaria al monitoreo de la estructura de la comunidad de peces, llevado a cabo en los mismos sitios y durante los mismos períodos a cargo de UPM S.A. (e.g. Tana 2014; López-Rodríguez et al., 2018b).

Una de las aproximaciones utilizadas para el monitoreo de los posibles efectos de los efluentes de plantas de celulosa sobre la biota es mediante el análisis en conjunto de concentración de compuestos fenólicos, fito esteroides y ácidos resínicos en bilis de los peces (e.g. Tana et al. 1994; Ali & Sreekrishnan 2001; EEM 2010). En la naturaleza, ácidos resínicos y fito-esteroides son derivados de sustancias húmicas, especies vegetales y procesos microbianos asociados a zonas de humedales y pantanos (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005). Particularmente en el caso de las sustancias cloro-fenólicas en su mayoría suelen ser derivados de herbicidas e insecticidas, así como de procesos industriales (e.g. Michalowicz 2005). Estos compuestos, de bajo peso molecular, son rápidamente incorporados a los tejidos de los peces a través del agua que pasa por sus branquias y a través de la dieta cuando se encuentran concentrados en sus alimentos. El hígado es un órgano que entre otras funciones se encarga de la neutralización y eliminación de sustancias potencialmente tóxicas o dañinas para los organismos y son excretadas del cuerpo (Bruslé & González i Andon, 1996). Un mecanismo de excreción de estas sustancias que ocurre en el hígado es la transformación de sustancias liposolubles a sustancias hidrosolubles, las cuales pueden ser más fácilmente excretadas a través del líquido biliar (EEM 2010). La utilización de este mecanismo permite analizar la presencia y concentración de cloro-fenoles y ácidos resínicos conjuntamente en el líquido biliar, siendo que los peces concentran allí los compuestos tóxicos antes de excretarlos. Esta concentración puede ser del orden de 100 veces mayor a la que se puede encontrar en el agua, y por ello aún una muestra de un pequeño volumen permite un análisis adecuado y confiable. Además, la presencia de estos compuestos en el líquido biliar significa que éstos han sido asimilados y procesados (Oikari & Holmbom 1986; Grahn et al. 1991; Tana et al. 1994; Johnsen et al. 1995). Cabe

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

destacar que las concentraciones de estos compuestos en bilis se corresponden con la exposición que los peces hayan tenido durante los últimos 3-14 días previos a los análisis (Munkittrick et al. 1991).

El estudio de la concentración de contaminantes considerados nocivos para la salud humana, tales como Dioxinas (dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos poli-clorados), PCBs (bi-feniles poli-clorados) y metales pesados [mercurio (Hg) y plomo (Pb)] en músculos de peces, permite compararlos con valores de referencia y con límites regulatorios establecidos a nivel internacional (UNEP 2002; Health-Canada, 2010). Las Dioxinas son compuestos derivados de procesos de combustión industrial que incluyen cloro y son contaminantes ambientales persistentes que se acumulan a lo largo de las cadenas tróficas y se encuentran ampliamente distribuidos a nivel mundial (Gorrachategui García & Ibérica de Nutrición Animal, 2001). Los PCBs son compuestos órgano-clorados sintéticos que fueron utilizados masivamente en aislantes presentes en transformadores y capacitores durante la década de los 70'; los PCBs no se encontraban naturalmente en el ambiente, pero hoy en día están ampliamente distribuidos en la biota, y de encontrarse por encima de sus niveles permitidos pueden representar un riesgo para la salud humana (EEM 2010). Esta determinación permite identificar, por ejemplo, si existen potenciales restricciones para el consumo humano de dichos peces.

El bagre trompudo, *Iheringichthys labrosus* (Siluriformes, Pimelodidae) ha sido elegido como especie de pez “modelo” para estudiar exposición a contaminantes debido a su alta frecuencia de ocurrencia y abundancia en todos los muestreos, su alta representatividad en diversas clases de talla y sus hábitos alimenticios bentónicos. Con respecto al uso del espacio de esta especie, existen diferencias alimenticias 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 un estudio sugiere un importante flujo génico entre las mencionadas áreas (Calvelo et al. 2013).

Para el estudio de concentraciones de compuestos cloro-orgánicos en la biota bentónica, medidos como halógenos orgánicos extraíbles (EOX, por sus siglas en inglés “*Extractable Organic Halogens*”), se ha elegido como especie “modelo” al mejillón

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

dorado asiático *Limnoperna fortunei* (Bivalvia, Mytilidae). Esta especie invasora ha sido elegida por su hábito de vida sésil, lo cual aseguraría su carácter local, además de que es una especie de rápido crecimiento y muy elevada abundancia en todos los sitios de estudio, asegurando una cantidad de tejido suficiente para los análisis. Moluscos bivalvos sésiles como *L. fortunei* son ampliamente utilizados con este propósito debido a que son un buen modelo biológico para el estudio de monitoreo de EOX proveniente de plantas de celulosa (e.g. Sloof et al. 1993; Hayer & Pihan 1996; Hayer et al. 1996).

Los estudios de línea de base realizados desde el año 2005 a 2007 han brindado información de cuáles son los niveles de referencia en cuanto a la concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles en el agua del río y en la bilis de los peces, previo al inicio de la descarga de efluentes por parte de la planta de UPM S.A. Durante el programa de monitoreo, incluyendo los estudios de línea de base (2005-2007), así como en los años post-instalación de UPM S.A. (2007-2018), los niveles de concentración de estos compuestos en agua pueden considerarse bajos, no habiendo superado los límites máximos recomendados establecidos en diferentes países (e.g. Taylor et al. 1988; Prevention 2001; Michalowicz 2005; Tana 2014). En cuanto a los niveles de Dioxinas y PCBs hallados, sus concentraciones en agua y músculo de peces también estuvieron siempre por debajo del límite establecido en las recomendaciones de ingesta total diaria (Heath-Canada 2010), hallándose en la mayoría de los muestreos por debajo de los límites de cuantificación. De similar forma, las concentraciones de metales pesados en músculo de peces han sido siempre considerablemente más bajas al límite establecido por la EU para Mercurio (Hg), e incluso menores al límite de cuantificación para el Plomo (Pb) (Tana 2014, González- Bergonzoni et al. 2016a, López-Rodríguez et al. 2017).

En resumen, resultados de monitoreos previos (i.e. hasta abril de 2018) han revelado que posteriormente a la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados de las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual resulta menor en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia, i.e. Nuevo Berlín

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

(González-Bergonzoni et al. 2016a; López-Rodríguez et al., 2017). Estos resultados sugieren que las concentraciones de contaminantes halladas no son atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe un aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (i.e. Fray Bentos), ni en la zona receptora lejana (i.e. Las Cañas).

En su gran mayoría, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en el período de monitoreo 2007-2018 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 en agua, ácidos resínicos y cloro-fenoles en agua, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2018) en todas las áreas por igual. El aumento de la concentración de cloro-fenoles se ha discutido como una probable consecuencia del aumento de la actividad agrícola con uso de pesticidas clorados durante los últimos años de monitoreo ambiental (2007-2018) (González-Bergonzoni et al. 2016a; Ernst et al. 2018).

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estas sustancias en agua, peces y mejillones hallados durante el monitoreo de exposición de diciembre de 2018 y las compararemos con los valores hallados en períodos anteriores.

METODOLOGÍA

Descripción de la planta y efluentes

La planta

La planta de celulosa de UPM S.A. localizada a pocos kilómetros de la ciudad de Fray Bentos posee una capacidad de producción anual de 1,3 millones de toneladas de pulpa de celulosa kraft blanqueada de *Eucaliptus spp.* La planta aplica las mejores técnicas disponibles (denominada planta “BAT”, por sus siglas en inglés: “Best Available

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Techniques”) como ha sido presentado en el reporte preparado por la comisión europea (Prevention 2001). Los troncos son descortezados en las plantaciones al cosecharlos y son "chipeados" en la planta. El proceso de cocción aplica la tecnología Lo-Solids®, en un digestor continuo de 3200 m³. El proceso de deslignificación continúa por medio de un tratamiento en dos etapas con oxígeno. Posteriormente, la pulpa es blanqueada usando una secuencia ECF "light" (A/D EOP D P) en la cual los principales agentes blanqueadores usados son el dióxido de cloro, hidróxido de sodio (y/o licor blanco oxidado), ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Este proceso ha sido diseñado para obtener un producto final con blancura de 89-92% ISO. La pulpa se seca en dos líneas paralelas iguales, y luego de embalada es transportada por vía fluvial hasta el puerto de Nueva Palmira (100 Km aguas abajo en el río Uruguay) desde donde es exportada a papeleras ubicadas en otros continentes.

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

El agua bruta se toma del río Uruguay a una tasa promedio de 900 litros por segundo (Ls⁻¹) y se trata para su uso en el proceso, de forma similar a una planta de tratamiento de agua convencional. El efluente es vertido al río por medio de un difusor de 200 m, a una tasa promedio de 700 Ls⁻¹. La planta de tratamiento del efluente consiste en un tratamiento primario (sedimentación), seguido de un tratamiento de lodos activados (tratamiento biológico). Luego del tratamiento primario, el efluente se dirige a un sistema de piletas de seguridad y ecualización, con un volumen de 75.000 m³, diseñado y operado para prevenir anomalías en la calidad del efluente que se envía al tratamiento biológico. El sistema de lodos activados tiene un volumen de 150.000 m³, en dos líneas, con un tiempo de residencia hidráulica de aproximadamente 48 horas. El promedio anual de flujo

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

del efluente en el 2018 previo al monitoreo de diciembre fue de 16,2 m³/ADT (tonelada de pulpa seca, ADT por sus siglas en inglés: “*Air-Dried Ton of pulp*”). Durante el presente período de estudio en noviembre-diciembre de 2018 (datos entre 30/11/2018 al 2/12/2018 y entre 7/12/2018 al 9/12/2018) el flujo diario fue de 15,5 m³/ADT.

Las características físico-químicas del efluente tratado durante el presente período de estudio se presentan en la Tabla 1. La misma describe los valores promedios para el último trimestre del 2018 (octubre-diciembre), así como para el último período de muestreo (30 de noviembre-2 de diciembre y 7-9 de diciembre). En la tabla se incluyen los valores límites aceptados en las tecnologías BAT de acuerdo a la comisión europea (Prevention 2001). Durante el presente período de monitoreo, así como durante el último trimestre de 2018 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 octubre-diciembre de 2018, así como durante el período de muestreo (30 de noviembre-2 de diciembre y 7-9 de diciembre) y los valores límites permitidos por la comisión europea.

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	BOD ₅ (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m ³ /ADT)
BAT	23	1,5	0,25	0,25	0,030	1,5	50
Límites permitidos#	15	0,70	0,15	0,20	0,02	1,0	-
Promedio octubre- diciembre 2018	3,6	0,140	0,030	0,044	0,016	0,180	16,20
Período de muestreo noviembre- diciembre 2018	3,4	0,12	0,032	0,028	0,014	0,14	15,5

*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

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 10
Teixeira de Mello² y Alejandro D’Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Los estudios de concentración de compuestos en agua del río, músculo y bilis de peces y en mejillón dorado (muestras integradas de tejidos blandos y valva) fueron realizados durante el período comprendido entre 30 de noviembre al 2 de diciembre y 7-9 de diciembre de 2018 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 diciembre de 2018 (López-Rodríguez et al. 2018c). Los sitios de muestreo fueron situados en el área referencia de Nuevo Berlín (Área A), en la zona receptora cercana del efluente, en Fray Bentos (Área B) y en la zona receptora lejana de Las Cañas (Área C) (Fig. 1).

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

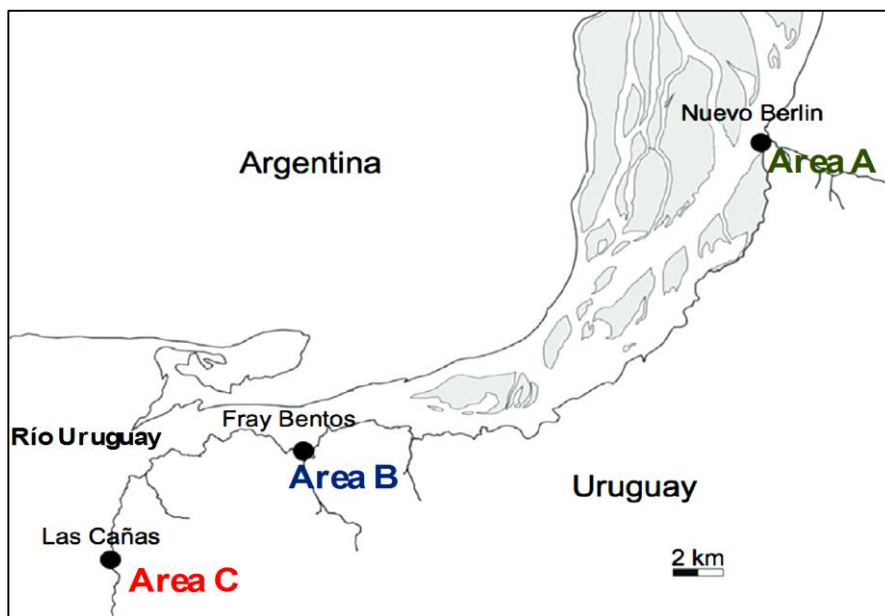


Figura 1. Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguararé como área receptora cercana al efluente de UPM S.A.; Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del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

Muestras de agua del río Uruguay

Las muestras de agua fueron obtenidas en cada una de las áreas de estudio, colectando una muestra superficial en las inmediaciones de la zona donde se realiza el muestreo de

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

peces. Los parámetros analizados en el agua fueron: compuestos orgánicos halogenados (de aquí en adelante AOX, por sus siglas en inglés “*Adsorbable Organic Halogens*”), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, dioxinas y PCBs. Se tomaron tres muestras de agua: 1,0 L (para análisis de AOX), 0,50 L (para análisis de cloro-fenoles, fito-esteroles y ácidos resínicos), y 1,0 L (para análisis de Dioxinas y PCBs). Se tomaron el mismo número de muestras para congelar y guardar como respaldo. Las muestras para análisis de AOX fueron fijadas en campo con ácido nítrico (en una concentración de 1 ml de HNO₃ cada 500 ml de agua) y el resto se preservó congelado a -20°C. Estas muestras fueron luego derivadas a tres laboratorios especializados en Finlandia con acreditación internacional en el análisis de este tipo de sustancias (Acreditación FINAS y GmbH, por detalles sobre números de acreditación, ver Apéndice 1). Los AOX fueron analizados en un laboratorio acreditado de la consultora Eurofins, Dioxinas y PCBs en el “*National Institute of Health and Welfare*”, y los compuestos cloro-fenólicos, ácidos-resínicos y fito-esteroles en el “*Institute of Environmental Chemistry of the University of Åbo Akademi*” en Finlandia. Por detalles del procedimiento de análisis de muestras en cada laboratorio ver el Apéndice 1.

Muestras de bilis y músculo de peces

Los peces estudiados fueron colectados durante el monitoreo de estructura de la comunidad de peces de diciembre de 2018 en las tres áreas de estudio mencionadas previamente. Los individuos seleccionados para el análisis fueron procesados inmediatamente luego de su captura. En cada sitio se obtuvo una muestra de bilis integrada proveniente de 20-30 individuos de *I. labrosus* por área, hasta obtener un volumen de bilis de 1,5 a 2 ml total de cada región. En este muestreo se colectó también bilis de ejemplares de tararira (*Hoplias malabaricus*) provenientes de la zona receptora inmediata (Fray Bentos).

En todos los casos, las muestras de bilis se extrajeron con jeringas de 1 ml y se depositaron como una única muestra integrada por sitio y por especie en un vial de vidrio de 5 ml. Las mismas fueron preservadas en frío (-20°C) y enviadas a al “*Institute of Environmental Chemistry*” de la Universidad Åbo Akademi en Finlandia, para el análisis de fito-esteroles,

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

ácidos resínicos y compuestos cloro-fenólicos (Apéndice 1).

En cada sitio se colectó además una muestra integrada de músculo de aproximadamente 10 individuos de *I. labrosus* para el análisis de Dioxinas, PCBs, Hg y Pb. Las muestras de músculo fueron tomadas de la región post-dorsal, removiendo las aletas dorsales y pectorales, reuniendo una cantidad de aproximadamente 200 gramos en total. Las muestras fueron congeladas a -20°C hasta el posterior análisis de Dioxinas y PCBs en el “National Institute of Health and Welfare” y análisis de Hg y Pb en los laboratorios de Eurofins, ambos en Finlandia (Apéndice 1). En esta ocasión fue colectada una muestra de músculo del mismo ejemplar de tararira colectado en la zona receptora inmediata (Fray Bentos). Estos datos pueden ser utilizados para comparar sus resultados con los obtenidos para nuestra especie “modelo” debido al posible carácter local de *H. malabaricus* (Márquez et al., 2009).

Muestras en mejillón dorado

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

Tratamiento estadístico de los datos

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se compararon estadísticamente los valores de concentración de cada compuesto analizado en agua, bilis y músculo de peces, usando cada monitoreo pre- y post-UPM S.A. como una réplica. En caso de que las concentraciones fueran detectables (mayores al límite de detección) pero no cuantificables (menores al límite de cuantificación), se les asignó el valor del límite de cuantificación (que representa el menor valor posible de concentración de compuesto que puede ser detectado con fiabilidad). Este procedimiento se hace siguiendo la normativa europea con respecto al reporte de este tipo de información con el fin de poder graficar y comparar los datos (Prevention 2001). La obtención de concentraciones detectables pero no cuantificables es frecuente con las muestras de AOX, Dioxinas y PCBs en agua, así como con las muestras de EOX en mejillones, por lo cual los valores comparados y reportados pueden muchas veces estar sobre-estimados. Las comparaciones estadísticas fueron hechas por medio de pruebas de ANOVA factorial de dos vías ($\alpha = 0,05$), comparando a la misma vez diferencias entre los períodos pre y post-UPM y entre los sitios referencia e impactados, así como la potencial interacción entre estos dos factores. Estos análisis fueron realizados siempre que los datos cumplieron los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianza. En caso de incumplimiento de estos supuestos, se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W) ($\alpha = 0,05$). Para la comparación estadística de las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua, no se incluyeron los datos de abril de 2015 en los análisis, debido a que fueron analizados con un límite de detección mayor, no siendo comparables con los datos de los años 2005-2014, ni posteriores al 2015. Lo mismo ocurrió con la concentración de PCBs en agua y peces, así como con las concentraciones de Hg y Pb en músculo de peces y EOX en mejillones. Además, la diferencia en la concentración de Pb de las muestras entre los sitios de estudio no pudo ser comparada estadísticamente, pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección.

Finalmente, se realizaron correlaciones de *Pearson* y *Spearman* (en caso de que no se cumplieran los supuestos de normalidad y homocedasticidad de los datos) con el fin de evaluar posibles correlaciones existentes entre los diferentes compuestos analizados en

peces y en agua del río (ácidos resínicos, cloro-fenoles y fito-esteroles en agua de río y bilis; dioxinas y PCB's en agua de río y músculo de peces).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Agua del río

Los valores de concentración de AOX, compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, Dioxinas, y PCBs en agua, de las tres zonas monitoreadas durante diciembre de 2018 se muestran en la Tabla 2. Los valores reportados para compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles representan la suma total de la concentración de diferentes congéneres de cada uno de estos grupos de compuestos. Los valores reportados para Dioxinas y PCBs están expresados como el máximo valor potencial en unidades de Toxicidad Equivalente de la "World Health Organization" (WHO-TEQ-2005), considerando la suma de la concentración hallada, o del límite de cuantificación (en caso de los valores menores a este límite). La transformación a valores de unidades WHO-TEQ-2005 se realiza considerando el potencial tóxico para los seres humanos de cada congénere en particular. Esto es dado por los laboratorios siguiendo estándares internacionales, y posibilita la comparación de las concentraciones de grandes "familias" de compuestos en general (Van Der Berg et al. 2006). En el caso de las dioxinas, esta sumatoria en unidades de toxicidad equivalente representa el total de 17 congéneres analizados, mientras en el caso de las PCBs es una sumatoria de 34 congéneres de este tipo de compuestos. La información específica de la concentración y características de cada congénere analizado se presenta en detalle en el Apéndice 1.

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 diciembre de 2018.

Área	AOX (μ g/l)	Cloro-fenoles (μ g/l)	Ácidos resínicos (μ g/l)	Fito-esteroles (μ g/l)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)
Nuevo Berlín	10	0,043	4	14	0,62	0,09
Fray Bentos	10	0,056	5	36	0,59	0,086
Las Cañas	20	0,066	6	44	0,65	0,092

AOX

Al igual que lo registrado en los últimos muestreos (López-Rodríguez et al. 2016; 2017; 2018b), la concentración de AOX en agua durante este período fue en general baja, presentando el mismo valor en la zona de referencia y en la receptora inmediata (10 μ g/l), aumentando hacia la zona receptora lejana en Las Cañas (20 μ g/l). A pesar del aumento observado aguas abajo de la planta, los valores registrados vuelven a ubicarse dentro de los rangos hallados en monitoreos previos (5-20 μ g/l) (Fig. 2). Asimismo, se sigue repitiendo el patrón de no observación de diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (M-W $p=0.14$; tabla 4) ni entre los sitios de referencia y receptores de efluentes (M-W $p=0.9$; tabla 4). Estudios en sistemas no expuestos a efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100 μ g/l, estando su concentración fuertemente relacionada con la alta concentración de sustancias húmicas y ácidos fúlvicos, que al oxidarse forman grandes concentraciones de AOX (Asplund et al. 1989; Palacios et al. 2000). Las concentraciones de AOX detectadas durante el período de 13 años de monitoreo desde abril de 2005 a diciembre de 2018 (5-20 μ g/l) se encuentran dentro de este rango de variabilidad, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Hasta el momento no se ha detectado evidencia de una influencia directa de los efluentes de UPM S.A. sobre el aumento en estas sustancias en el río Uruguay, teniendo en cuenta que las concentraciones de estos compuestos incluso llegaron a alcanzar valores cuatro veces mayores en el área

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

de referencia, localizada aguas arriba de la planta durante el muestreo de abril de 2016. Cabe también destacar que el retorno de los valores de concentración en el muestreo de diciembre 2016 a los valores hallados en el período 2005-2015, se mantuvo en los muestreos posteriores, hasta el presente.

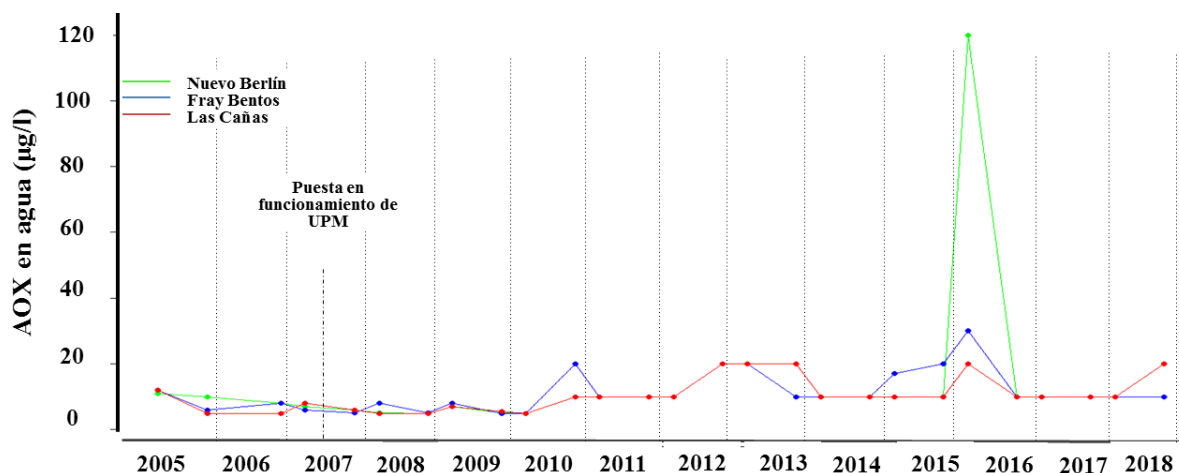


Figura 2. Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a diciembre de 2018.

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos en agua se ha situado dentro del rango de valores registrados hasta el momento (4 µg/l en Nuevo Berlín, 5 µg/l en Fray Bentos y 6 µg/l en Las Cañas), ubicándose en el rango de las concentraciones más bajas halladas en los 13 años de muestreo (Fig. 3). Estas concentraciones corresponden únicamente a ácidos del tipo sandaracopimárico y dehidroabiético, no habiéndose hallado ácidos de tipo pimárico, abiético, neoabiético, palústricos o isopimárico (siendo este último considerado como uno de los más tóxicos; Wilson et al. 1996). Estos últimos solían hallarse frecuentemente en efluentes de plantas de pasta de celulosa en estudios de los 90' y anteriores (e.g. Liss et al. 1997). Estas concentraciones de ácidos resínicos son menores a los hallados en varios de los muestreos previos, en

donde han oscilado entre 3-224 $\mu\text{g/l}$ en Nuevo Berlín; 3-183 $\mu\text{g/l}$ en Fray Bentos; y de 3-202 $\mu\text{g/l}$ en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2016a). Las concentraciones de ácidos resínicos no han mostrado diferencias significativas entre las áreas de estudio durante el presente período (M-W $p=1$; Tabla 4), pero sí han mostrado una tendencia a presentar menores valores en el período post-UPM (notar el p-valor marginal, M-W $p = 0,07$; Tabla 4). Esto significa que la variación en concentración de estas sustancias se ha mantenido similar desde el inicio de los estudios en 2005 y que las oscilaciones no serían claramente atribuibles a efluentes de la planta de UPM S.A. En este sentido, es de destacar además, que se han registrado altos valores de estos compuestos en la zona de referencia de Nuevo Berlín (e.g. Tana, 2014). Las concentraciones de ácidos resínicos halladas durante los últimos 13 años de estudio suelen ser relativamente elevadas, al menos comparado con sistemas templados del norte de Europa, que es para donde se encuentra el mayor volumen de bibliografía, debido a que es donde están centrados la mayoría de los estudios, y donde las variaciones naturales se encuentran en el orden de 1-10 $\mu\text{g/l}$ (Soimasuo 1997). Las concentraciones naturales de ácidos resínicos en agua se deben a la acción de 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). En este sentido, cabe destacar que la madera de *Eucaliptus spp.* usada por la planta de UPM posee baja cantidad de ácidos resínicos (Hillis 1991). Es probable que los elevados valores hallados a lo largo de todo el período de estudio en los tres sitios estudiados sean atribuibles a otras fuentes como la vegetación natural, origen agrícola o erosión. Sin embargo, el seguimiento de estos valores en la relación a la zona de descarga del efluente y aguas debajo de la misma, parecería ser el método más adecuado para detectar a tiempo posibles efectos de la planta de celulosa en el agua.

En un estudio llevado a cabo en Alemania se reportó que las concentraciones de ácidos resínicos inmediatamente aguas abajo de una planta de celulosa que operaba con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (*Pinus spp.*) aumentó 30 veces respecto a los valores previos a la puesta en marcha de la planta, alcanzando un máximo de 600 $\mu\text{g/l}$ (Mc Martin et al. 2003). Por otra parte, en una revisión de estudios de concentración de ácidos resínicos en efluentes de plantas de pasta de celulosa con tecnología Kraft (llevado

a cabo 20 años atrás) se destaca que los valores de concentraciones de ácidos resínicos aguas abajo de la planta alcanzan un valor de concentración máximo del entorno de 1000 $\mu\text{g/l}$ (Liss et al. 1996). Se ha sugerido que el nivel máximo recomendable de ácidos resínicos en agua con un pH de entre 7,5-8,5 es de 12.000 $\mu\text{g/l}$, con efectos tóxicos detectados en peces más allá de esos niveles (Taylor et al. 1988; Nelson et al. 1994). Por ejemplo, Oikari et al. (1983) reportan efectos subcrónicos (e.g. cambios en morfología y funcionamiento de órganos internos) en peces expuestos a concentraciones de 20.000 $\mu\text{g/l}$ de ácido dehidroabiético. Sin embargo, en un estudio realizado por McFarlane et al. (1988), se detectaron efectos tóxicos en peces en concentraciones que van desde 200 a 800 $\mu\text{g/l}$, valores más bajos que los reportados en otros estudios. De todas maneras, cabe destacar que los valores reportados para el río Uruguay desde el comienzo de los monitoreos se encuentran siempre muy por debajo de estos niveles, no encontrándose un aumento aguas abajo de la descarga de efluentes de UPM S.A. en ninguno de los sitios receptores. Sin embargo, no se cuenta con estudios de toxicidad para especie nativas de nuestros sistemas, ni de niveles máximos recomendables de ácidos resínicos en agua por lo cual, no se deberían sacar conclusiones sobre un potencial efecto de los ácidos resínicos sobre la biota en nuestra área de estudio.

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles registrados en agua durante este período permaneció en valores bajos comparados con el muestreo pasado. Los valores reportados son superiores en la zona receptora lejana de Las Cañas (44 $\mu\text{g/l}$), intermedias en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (36 $\mu\text{g/l}$) e inferiores en la zona de referencia de Nuevo Berlín (14 $\mu\text{g/l}$). Estos valores se encuentran dentro del rango de muestreos anteriores que oscilaron entre 1 y 109 $\mu\text{g/l}$ hasta el monitoreo de abril de 2016, registrándose las concentraciones máximas en el muestreo de diciembre de 2016, seguido por un pico observado en abril de 2017 (Fig. 3), luego del cual los valores disminuyen abruptamente. Se hallaron diferencias significativas en la concentración de estas sustancias entre los períodos pre y post-UPM (M-W $p = 0.03$), siendo mayor en el período 2007-2018 (Tabla 4). Por otra parte, también se observan diferencias marginales entre sitios, presentando la zona de referencia (control) tendencia a concentraciones más altas

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 19
Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

que las zonas receptoras (impacto) (M-W $p=0.06$; Tabla 4). Esto sugiere que la descarga de efluentes de UPM S.A. no estaría incrementando significativamente las concentraciones de Fito-esteroles en las aguas del río Uruguay, ya que dichos valores son menores en la zona de impacto inmediato y aguas abajo de UPM S.A.

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

En general, los niveles hallados en Nuevo Berlín suelen ser considerados elevados, comparados por ejemplo con lagos templados, donde los valores naturales oscilan entre 0,7 y 3 $\mu\text{g/l}$, (Hasset & Lee 1977), aunque su origen es desconocido. Naturalmente, los fito-esteroles provienen de plantas y del fitoplancton (mayormente en sistemas marinos) (Saavedra et al. 2014). 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). Por ejemplo el β -sitoesterol se une a receptores de estrógeno interfiriendo las funciones reproductivas en estos vertebrados (Tremblay & van der Kraak 1999). Sin embargo, al momento no se han establecido valores de referencia o límites establecidos para este tipo de compuestos en agua a nivel nacional o internacional.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de la mayoría de los compuestos cloro-fenólicos analizados en agua se encontró por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total). Se detectó, como sucede frecuentemente en estos muestreos, la presencia de 2, 3, 6 tri-clorofenol (e.g. González-Bergonzoni et al. 2016). En el presente muestreo, al igual que en los últimos dos se detectó también la presencia de: 2, 4, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 4, 6 cuatri-clorofenol; y penta-clorofenol. Todos estos compuestos fueron

hallados en los tres sitios y sus valores se encuentran en el orden de nanogramos por litro de agua. Tales valores (ver Apéndice 1) son considerados como un nivel bajo, teniendo en cuenta que el nivel máximo permitido en agua para uso humano es siempre menor a 1 $\mu\text{g/l}$ en la normativa de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005; Vlastos et al. 2016), a excepción de los tri-clorofenoles, para los cuales el máximo valor permitido es de 10 $\mu\text{g/l}$ (legislación de la Unión Europea). No existieron diferencias significativas entre las concentraciones en agua del río entre los periodos pre y post-UPM (M-W; $p = 0,17$; Tabla 4) (Fig. 3). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 13 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 $\mu\text{g/l}$), mostrando una disminución hacia aguas abajo. Sin embargo, los valores siempre han sido considerablemente menores a los límites máximos establecidos antes mencionados, y no se encontraron diferencias entre la zona referencia y las zonas receptoras de efluente (M-W; $p = 0.68$, Tabla 4), lo cual apoyaría que el gradiente observado tiene una predominancia mayormente ajena a la planta de celulosa de UPM S.A. En un estudio previo, realizado por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) en 2002, las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos en agua en la zona de Salto Grande también se hallaban en niveles bajos, en el orden de $<1 \mu\text{g/l}$ (Anon 2002).

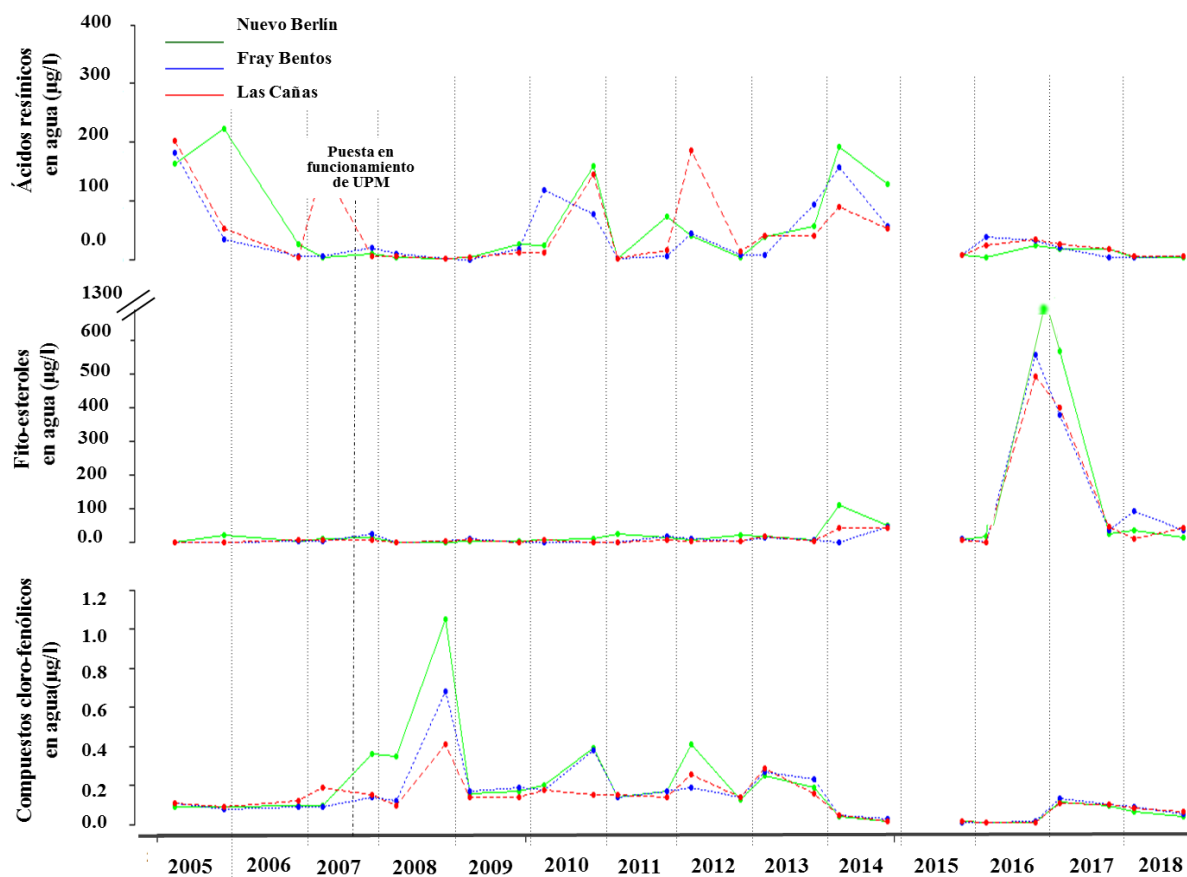


Figura 3. Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), Fito-esteroles (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del río Uruguay en las tres áreas estudiadas en diciembre de 2018.

En resumen, existe una tendencia a encontrar mayores concentraciones de ácidos resínicos durante el período pre-UPM, no existiendo diferencias entre los tres sitios de estudio. Se observaron diferencias en las concentraciones de fito-esteroles entre períodos, siendo las mayores en el período post-UPM y con una tendencia a ser mayor en la zona de referencia de Nuevo Berlín. No existieron diferencias en las concentraciones de sustancias cloro-fenólicas durante períodos ni diferencias entre la zona referencia y zonas receptoras. Por detalles sobre los análisis estadísticos realizados ver Tabla 4.

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

Los valores totales máximos de concentración de dioxinas en unidades WHO-TEQ fueron mayores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,65 pg/l), intermedias en la zona de referencia en Nuevo Berlín (0,62 pg/l) y menores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,59 pg/l). Todos estos valores corresponden al límite de cuantificación (Tabla 2; Fig. 4). Es importante mencionar que se adjudicó el valor del límite de cuantificación cuando las muestras presentaron valores por debajo del mismo pero superiores al límite de detección (Apéndice 1). Ninguno de los congéneres de dioxinas analizados se encontró por encima del límite de cuantificación en ninguna de las zonas. Valores por encima del límite de cuantificación, aunque muy bajos, fueron encontrados para las tres áreas durante algunos muestreos puntuales en el período de los estudios de línea de base (Tana 2014). Los resultados correspondientes a niveles de dioxinas presentes en el agua de río en las tres zonas estudiadas se muestran en la Tabla 2 y Fig. 4, y los detalles de la concentración de cada uno de los 17 congéneres analizados pueden verse en el Apéndice 1.

Durante los estudios en los últimos 13 años (2005-2018) se han observado mayores concentraciones de dioxinas en agua durante el período post-UPM (ANOVA, $F = 3,96$; $p = 0,05$), aunque no se han encontrado diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras (ANOVA, $F = 0,1$; $p = 0,75$, Tabla 4), lo cual podría indicar un origen de estas sustancias ajeno a la planta de UPM S.A.

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

PCBs (bi-fenilos poli-clorados)

En el presente muestreo, se adjudicaron los límites de cuantificación para PCB's, ya que en ningún caso se alcanzó la concentración necesaria para la cuantificación (de un total

de 34 congéneres analizados), siendo de 0,09 pg/l en Nuevo Berlín; 0,086 pg/l en Fray Bentos y 0,092 pg/l en Las Cañas (Tabla 2, Fig. 4). Los valores de PCBs en agua en las tres zonas de estudio se muestran en la tabla 2 y Fig. 4. Los valores de concentración máxima potencial de cada congénere de PCB, así como su conversión a unidades WHO-TEQ pueden verse en detalle en el apéndice 1.

Debido a la falta de réplicas suficientes en el período pre-UPM (datos únicamente del muestreo de diciembre de 2006) no fue posible la realización de una comparación estadística entre la concentración pre y post-UPM, sin embargo, los valores de referencia colectados en el período de línea de base (entre 0,04 y 0,05 pg/l en diciembre del 2006) en los tres sitios se encuentran en el mismo rango de valores hallados en el período de monitoreo 2007-2018 (período post-UPM). Considerando el período 2005-2018, los mayores valores (por encima del límite de cuantificación) fueron hallados en la zona receptora lejana de Las Cañas en noviembre de 2014, donde la sumatoria de unidades tóxicas equivalentes fue 7,6 pg/l, debido principalmente a la presencia de los congéneres co-planares PCB-77, 81, 126 y 169. Esto no se ha repetido hasta el momento, siendo los valores WHO-TEQ en Las Cañas similares a los de los otros sitios de estudio.

Estudios en el río Uruguay llevados a cabo por DINAMA, previos a la realización de los estudios de línea de base de UPM S.A., han reportado valores de PCBs en el entorno a las 7000 pg/l, estando por encima del límite recomendado por la legislación Argentina de 1000 pg/l (DINAMA-SOHMA, SHN 1998; UNEP 2002). Sin embargo, durante los estudios de línea de base y monitoreos llevados a cabo desde 2005, no se han registrado valores mayores a los límites establecidos, aún considerando las legislaciones más restrictivas (e.g. límite superior de 100 pg/l para Columbia Británica en Canadá; Prevention 2001) (Fig. 4). Asimismo, los valores de concentración de PCBs en el agua del río no han diferido entre zonas referencia y receptoras (M-W; $p = 0,97$; Tabla 4), indicando un posible origen de estos compuestos ajeno a los efluentes de UPM S.A.

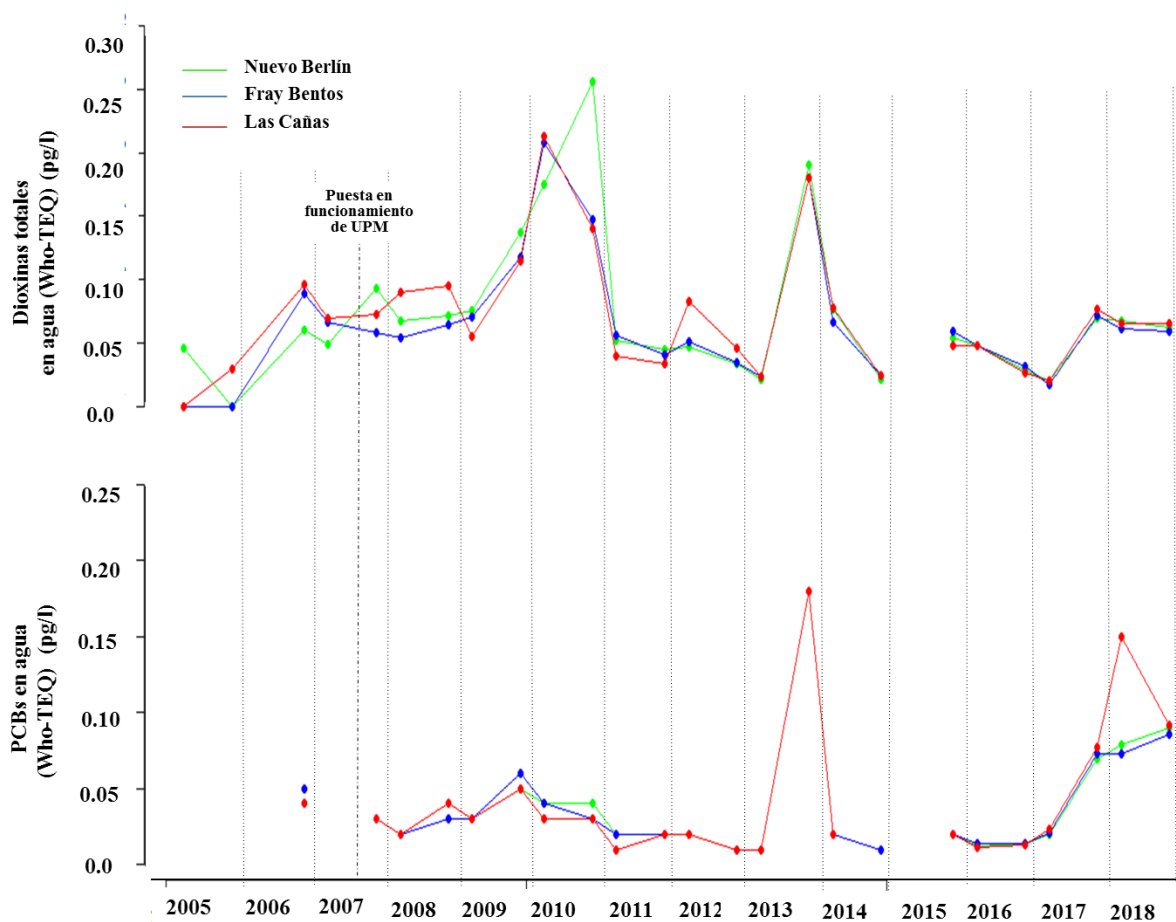


Figura 4. Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua en las tres zonas de estudio. Los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ). Para facilitar la visualización se excluyó del gráfico el valor de concentración de PCB máximo hallado en todo el período (7.6 pg/l), correspondiendo únicamente a la localidad de Las Cañas en Noviembre de 2014 (González-Bergonzoni et al. 2015). Nótese que en noviembre de 2013 todos los sitios presentaron el mismo valor.

Bilis y músculo de peces

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

Tabla 3. Concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles en bilis y Dioxinas, PCBs Hg y Pb en músculo de *I. labrosus* en las tres zonas monitoreadas durante diciembre de 2018.

Área	Cloro-fenoles (ng/g de peso seco)	Ácidos resínicos (μ g/g de peso seco)	Fito-esteroles (μ g/g de peso seco)	Dioxinas (pg/ g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	Hg (mg/kg peso fresco)	Pb (mg/kg peso fresco)
Nuevo Berlín	100	144	826	0,041	0,054	0,052	<0,05*
Fray Bentos	69	135	790	0,049	0,058	0,043	<0,05*
Las Cañas	136	107	907	0,043	0,052	0,049	<0,05*

*valores de Pb por debajo del límite de cuantificación

Ácidos resínicos

Durante el presente monitoreo se encontraron los valores más altos de ácidos resínicos en la zona de referencia en Nuevo Berlín (144 μ g/g de peso seco), seguido de la zona receptora inmediata en Fray Bentos (135 μ g/g de peso seco) y el menor valor en la zona de Las Cañas (107 μ g/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 5 y 8). A diferencia de lo ocurrido durante abril del 2018, en este muestreo vuelve a observarse el patrón disminución de la concentración de estos compuestos desde Nuevo Berlín hacia las Cañas (e.g. González-Bergonzoni et al. 2015; López-Rodríguez et al. 2016; López-Rodríguez et al., 2017). Los valores registrados en este muestreo disminuyeron respecto al monitoreo de abril 2018. En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos presentes en las tres áreas, cabe destacar que se mantiene el número de compuestos (N=7) respecto al muestreo previo (López-Rodríguez et al. 2018b). Al igual que lo observado en diciembre de 2017, en el Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván González-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 26 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

presente predominó el ácido abiético en las tres zonas, seguido del pimárico en Nuevo Berlín y Fray Bentos, mientras que en Las Cañas el segundo compuesto en concentración fue el ácido palústrico (Fig. 5).

Los niveles encontrados en el presente monitoreo son similares a los hallados en los estudios de línea de base (M-W; $p = 0,25$) (Fig. 6) y tampoco se encontraron diferencias significativas entre las tres áreas de estudio (M-W; $p = 0,97$) (Tabla 4). En general los valores han oscilado hasta un máximo de 600 $\mu\text{g/g}$ de peso seco, superándose únicamente en el muestreo de diciembre de 2017 y en noviembre de 2009 con el registro de un gran pico en las tres áreas de estudio (con valores superiores a 3000 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en las tres áreas) (Fig. 6). Es importante destacar que durante ese período (2009) se registró una gran crecida del nivel del río (Fig. 7), a la cual podría atribuírsele el arrastre de material vegetal en descomposición liberando ácidos resínicos que ingresaron al río desde zonas vegetadas inundables adyacentes, como por ejemplo, los Esteros de Farrapos. Sin embargo, en diciembre de 2017 no existió aumento del caudal (Fig. 7) al cual poder asociársele el incremento en los valores de ácidos resínicos en bilis de peces, aunque sí se observó un pico de caudal en los meses previos al muestreo (junio-julio 2017).

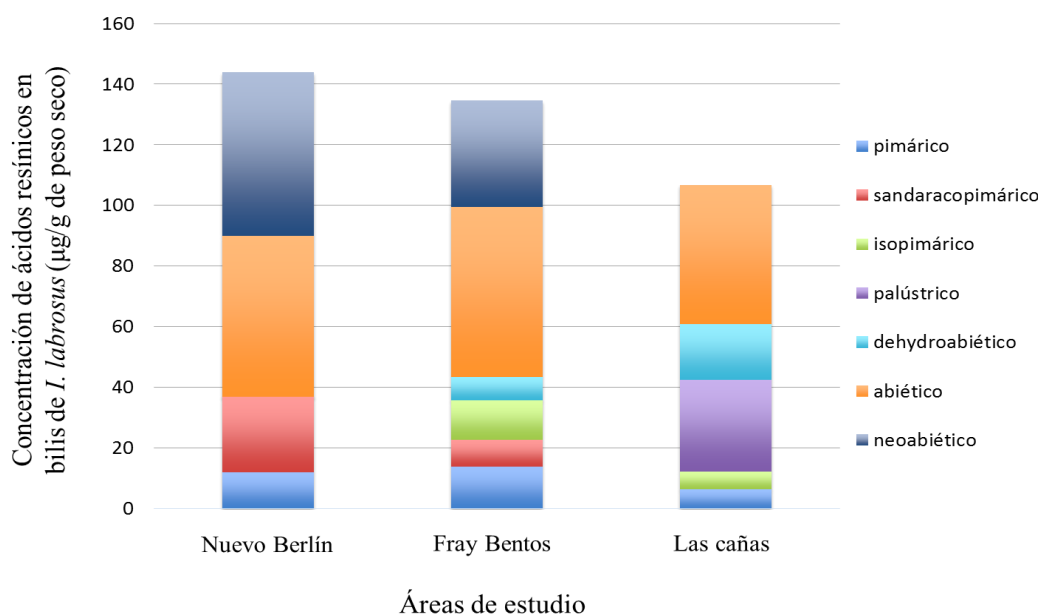


Figura 5. Concentración de ácidos resínicos desglosado en sus congéneres en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de diciembre de 2018 en las tres áreas de estudio.



Figura 6. Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta diciembre de 2018) para las tres áreas de estudio.

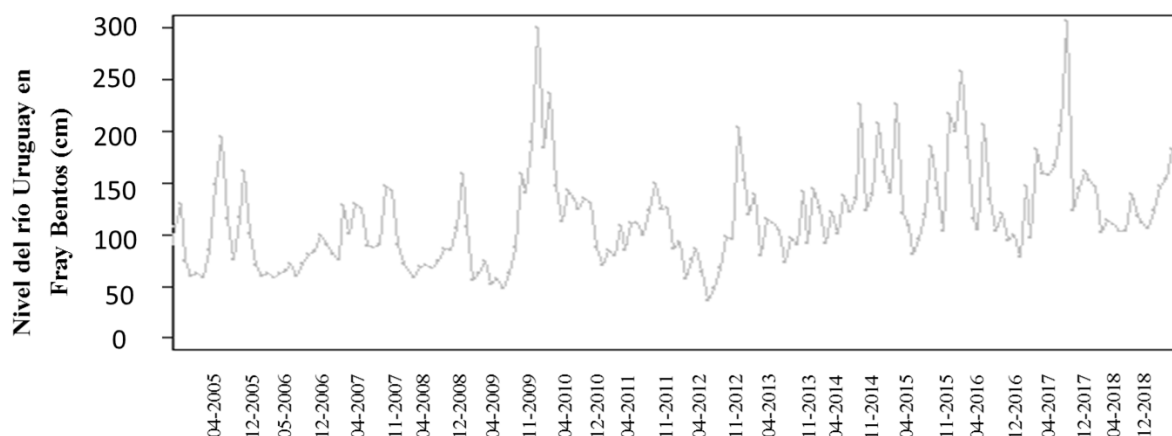


Figura 7. Variación en el caudal del río Uruguay (nivel del río medido en Fray Bentos, en cm).

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo, al igual que lo que se halló en el monitoreo anterior, presentó valores superiores en la zona receptora lejana de Las Cañas (907 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), seguidas por la del área de referencia de Nuevo Berlín (826 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) y menores en el área receptora inmediata de efluente en Fray Bentos (790 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) (Fig. 6 y 8). Sin embargo, no se hallaron diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (M-W; $p = 0,68$; Tabla 4).

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

Las concentraciones de Fito-esteroles encontradas durante este período de muestreo en Fray Bentos y Nuevo Berlín son menores que las correspondientes a los muestreos de línea de base y monitoreos previos a la instalación de la planta de UPM S.A., habiéndose registrado, por ejemplo, valores máximos superiores a 1500 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en Fray Bentos en diciembre de 2006. Sin embargo, cuando se analiza todo el período pre y post UPM, se observa una tendencia a incremento de estos compuestos en el período post-UPM (notar p-valor marginal, M-W; $p = 0,07$; Tabla 4)

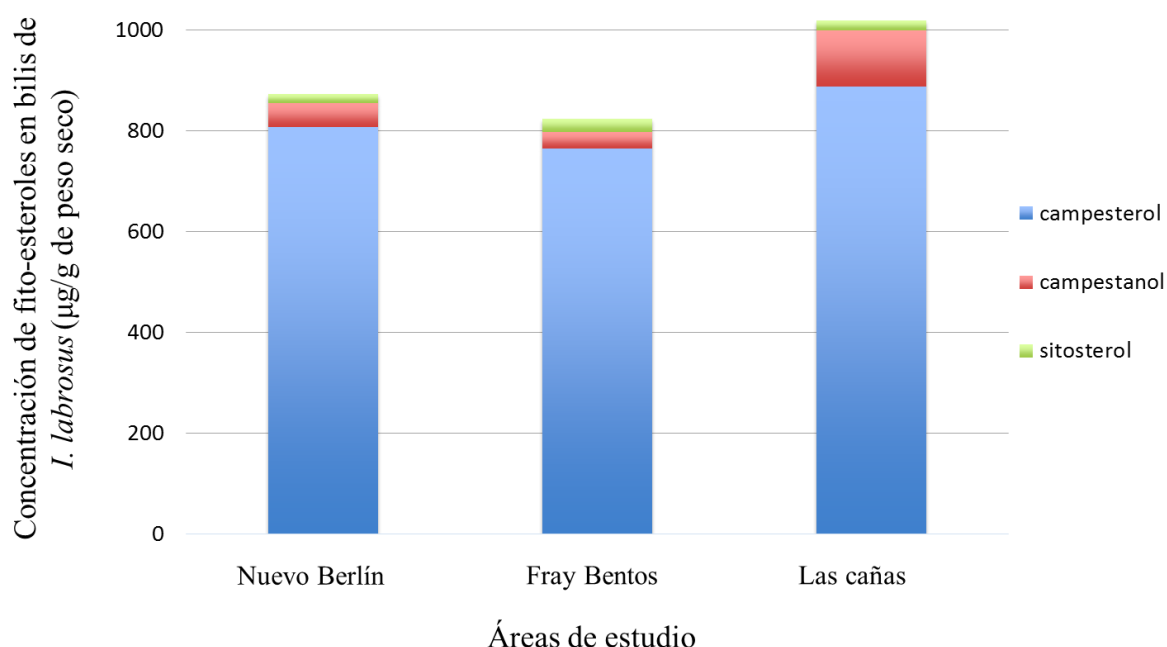


Figura 8. Concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* desglosado en tres congéneres durante el monitoreo de diciembre de 2018 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos mostró valores similares a los hallados en el muestreo previo (abril de 2018), encontrándose las máximas concentraciones en Las

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

Cañas (136 ng/g de peso seco), seguido por Nuevo Berlín (100 ng/g de peso seco) y mínimas en Fray Bentos (69 ng/g de peso seco) (Tabla 3, Fig. 6 y 9). En el presente estudio, al igual que en los tres muestreos previos, se encontró un único tipo de compuestos: los clorofenoles, resultado que también coincide con el muestreo de abril 2015 (González-Bergonzoni et al. 2015; López-Rodríguez et al. 2017). El componente principal de este tipo de compuestos fue el 2,4 bi-clorofenol, seguido del 2,3,6 tri-clorofenol y en menor concentración el 2,6 bi-clorofenol, 3,4,5 tri-clorofenol y el penta-clorofenol (Fig. 9).

No se observan diferencias en las concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* entre el período pre y post-UPM (M-W; $p=0,19$; Tabla 4) ni entre la zona de referencia y receptoras (M-W; $p=0,44$; Tabla 4). Sin embargo, los mayores picos de concentración siempre fueron registrados en la zona de referencia de Nuevo Berlín (Fig. 6).

Durante el período comprendido entre los años 2011 al 2014, se observaron picos ocasionales de concentración de sustancias cloro-fenólicas, particularmente en la zona de referencia de Nuevo Berlín (i.e. específicamente para los períodos de diciembre de 2011, 2012 y para abril de 2014; Fig. 6). Una gran proporción de compuestos cloro-fenólicos podrían ser derivados de pesticidas utilizados en agricultura (e.g. Michalowicz 2005). Estos compuestos son asimilados por los peces a través de las branquias y la dieta, y suelen ser acumulados y biomagnificados en sus tejidos (Munkittrick et al. 1991; Michalowicz 2005; EEM 2010). En nuestro país se utiliza una gran diversidad de pesticidas (Ernst et al. 2018) que pueden derivar en compuestos cloro-fenólicos; consecuentemente, residuos de pesticidas clorados provenientes de la agricultura han sido hallados previamente en tejidos de peces en el área de Nuevo Berlín (Ríos et al. 2010). Por este motivo, es probable que el origen de estas sustancias radique en las actividades agrícolas que están en proceso de expansión desde hace más de 10 años en la zona (Ríos et al. 2010; Ernst et al. 2018). A modo de referencia comparativa, las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos hallados en bilis de *I. labrosus* del río Uruguay se encuentran en valores similares que las concentraciones naturales en bilis de peces de ríos del norte

de Europa, la cual ronda los 1000-10000 ng/g de peso seco (Tana et al. 1994). Los clorofenoles (CP) hallados normalmente son del tipo 3-CP, 4-CP y 5-CP, sin embargo, desde el muestreo de abril de 2107 comenzaron a detectarse 2-CP, los cuales es sabido que ocasionan efectos geno-tóxicos en peces, aun estando presente en bajas cantidades (e.g. alimento con más de 80 ng/g de peso seco de 2-clorofenol produce deformaciones en células sanguíneas en *Carasiuss auratus*) (Vlastos et al. 2016). Por tanto, resulta de fundamental importancia continuar con el monitoreo prestando especial atención a la presencia de estos compuestos en bilis.

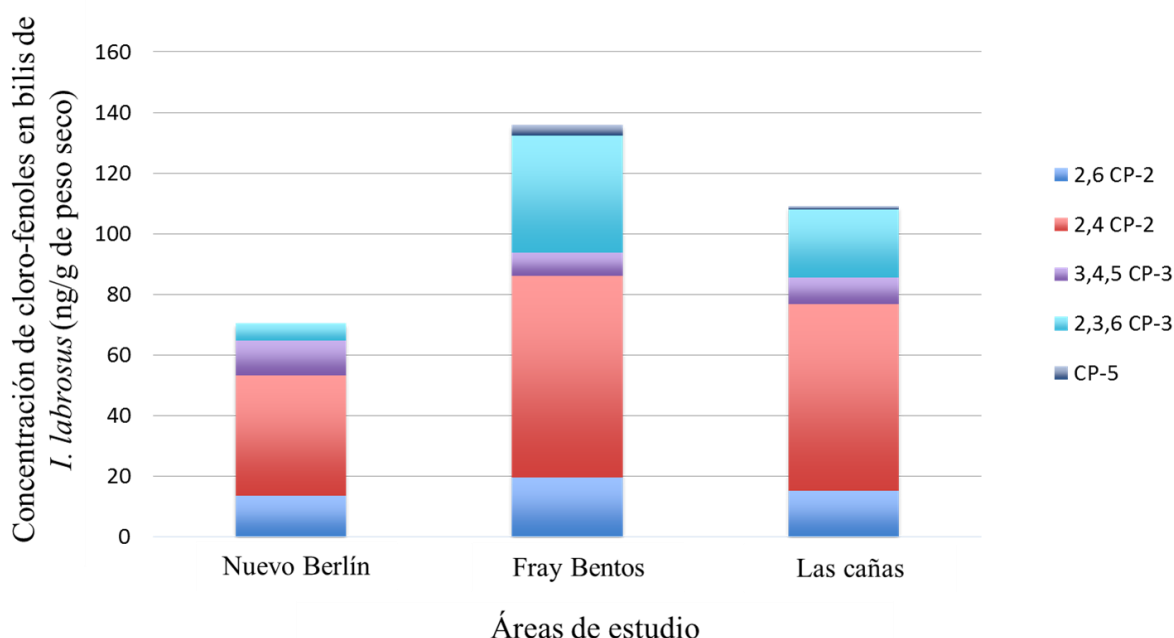


Figura 9. Concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* desglosado en los congéneres hallados durante el monitoreo de diciembre de 2018 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

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

En este muestreo, la concentración de dioxinas en músculo de individuos de *I. labrosus* colectados en las tres zonas presentaron valores inferiores respecto al muestreo de abril de 2018 (López-Rodríguez et al. 2018b). Estos valores fueron más altos en la zona de Fray Bentos con 10 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,049 pg/g de peso fresco en unidades WHO TEQ (Figura 10, Apéndice 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Las Cañas, 11 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,043 pg/g de peso fresco; y finalmente, Nuevo Berlín también con 11 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,041 pg/g de peso fresco (Figura 10, Apéndice 1).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* han sido bajas durante todo los años de monitoreo, ya que el límite máximo recomendado para consumo humano por la EU es de 3,5 pg/g de peso fresco, valor muy por encima de los hallados en el presente monitoreo y también en los monitoreos previos, donde se observaron siempre valores menores a 0,5 pg/g de peso fresco (Fig. 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).

Al igual que en el período anterior, no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de dioxinas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA; $F = 0,003$ $p = 0,96$) (Tabla 4), pero sí se encontraron valores significativamente menores durante los monitoreos desde 2007 a 2018 en comparación con los hallados en estudios de línea de base (ANOVA, $F = 8,81$; $p = 0,004$), continuando por tanto con el patrón de tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en el músculo de la especie seleccionada (Fig. 10, Tabla 4).

Este patrón de menor concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2018 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007),

también se repite para otras especies como la tararira (*H. malabaricus*) y el patí (*Luciopimelodus pati*), observándose para este último una disminución marginalmente significativa en el período 2007-2018 (tabla 4). Sin embargo, el número de muestras para esta última especie no es suficiente para obtener un apoyo estadístico robusto (debido a que no es colectada en todos los muestreos). En el caso de la tararira, las concentraciones de línea de base (0,11 - 0,15 pg/g de peso fresco) son mayores a las de muestras colectadas en períodos posteriores, que van desde 0,016 a 0,078 pg/g de peso fresco (0,04 en Fray Bentos en el presente muestreo, con 9 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación) ($F = 31,63$; $p = 2,46 \times 10^{-5}$). Lo mismo sucede con las muestras de músculo de Patí, siendo las concentraciones de dioxinas de muestras de línea de base en torno a los 0,13-0,44 pg/g de peso fresco y en años posteriores (2007-2018) las concentraciones han variado entre 0,051 y 0,12 pg/g de peso fresco.

PCBs (bi-fenilos-poli-clorados)

La concentración de PCBs en músculo de *I. labrosus* fue baja, estando al mismo nivel que la mayoría de los muestreos previos (generalmente menor a 0,5 pg/g). Estos valores fueron mayores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,058 pg/g de peso fresco; con 29 de los 34 compuestos por encima del límite de cuantificación), seguida por la zona de referencia en Nuevo Berlín (0,054 pg/g de peso fresco; con 29 de los 34 compuestos por encima del límite de cuantificación) y menores en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,052 pg/g de peso fresco; 29 compuestos por encima del límite de cuantificación) (Fig. 10, Apéndice 1). Al considerar todo el período de estudio, si bien no se pueden ejecutar los análisis estadísticos correspondientes por la falta de réplicas durante el período de línea de base, los valores de concentración de PCBs (entre 2007-2018) parecen haberse mantenido en el rango de los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,25-0,51 pg/g de peso fresco en diciembre de 2006). Sin embargo, a lo largo del monitoreo no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de (M-W; $p = 0,31$) (Tabla 4; Fig. 10).

Durante este muestreo se analizó también la concentración de PCBs en músculo de Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 34 Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

tararira proveniente de Fray Bentos, que presentó bajos niveles de estos compuestos (0,066 pg/g de peso fresco, con 30 de los 34 compuestos por encima del límite de detección), similares a los hallados en el bagre trompudo.

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

En los últimos 13 años de estudio, la mayor concentración de PCBs fue detectada en la zona de descarga inmediata a la planta durante el muestreo siguiente a su puesta en funcionamiento (noviembre 2007), con aproximadamente 2,1 pg/g de peso fresco; sin embargo los valores disminuyeron al siguiente muestreo (alcanzando valores de 0,22 pg/g de peso fresco en Fray Bentos). Si bien estas concentraciones se mantuvieron siempre por debajo de las recomendaciones de la normativa europea, es recomendable poner especial atención a este parámetro en los siguientes monitoreos.

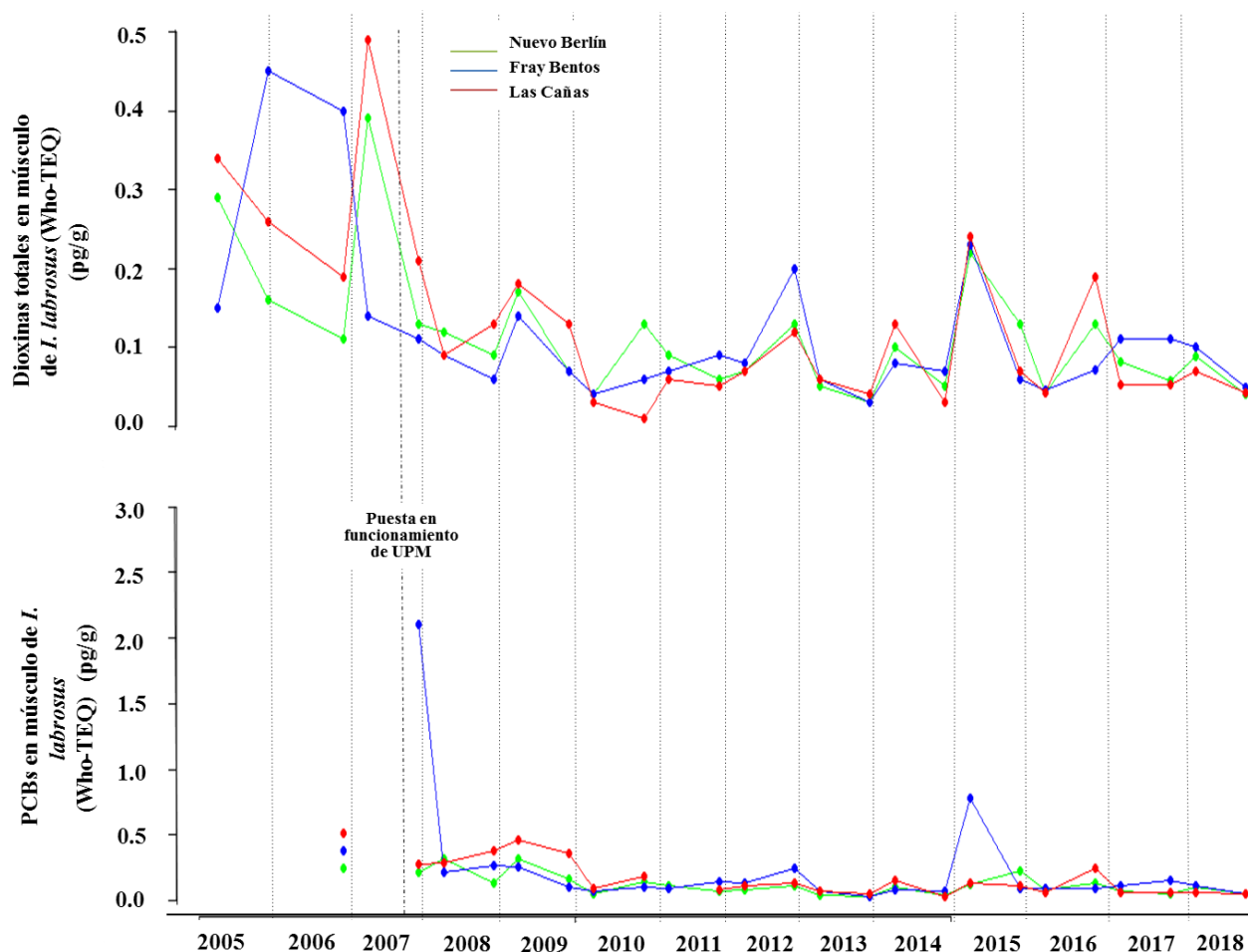


Figura 10. Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos (2007-2018). Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCB no ha diferido entre las diferentes zonas estudiadas.

METALES PESADOS

El análisis de los metales pesados mercurio-Hg y plomo-Pb en músculo de *I. labrosus*, durante este período de muestreo al igual que en períodos previos, muestra que las concentraciones de Hg y Pb se han mantenido bajas. Las mayores concentraciones de Hg

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹ 36

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

se detectaron en Nuevo Berlín (0,052 mg/kg de peso fresco), intermedia en Las Cañas (0,049 mg/kg de peso fresco) y la más baja en Fray Bentos (0,043 mg/kg de peso fresco) (Fig. 11). Estos valores son similares a los registrados en el muestreo de abril de 2018, y se repite el patrón de que los valores más bajos fueron detectados en Fray Bentos. Por otra parte, a lo largo de los estudios de monitoreo no se han encontrado diferencias significativas en las concentraciones de Hg entre el área referencia y las áreas receptoras del efluente (ANOVA; $F = 0,07$; $p = 0,79$, Tabla 4), por lo cual no se podría hablar de un claro efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en el músculo de la especie estudiada.

En el caso de la tararira proveniente de Fray Bentos, los valores de Hg en músculo presentaron valores más altos que el bagre trompudo, con 0,25 mg/kg de peso fresco. En esta localidad, el valor se mantuvo igual respecto al muestreo previo (abril 2018), mientras que en Las Cañas son valores similares a los encontrados en esta misma especie previamente. Esto podría interpretarse como evidencia preliminar de bioacumulación, ya que esta especie (tararira) se alimenta de peces, ubicándose en el tope de la cadena trófica.

Todos los valores de concentración de Hg registrados hasta el momento, se encuentran por debajo de los límites máximos recomendados por legislaciones de la Unión Europea, los cuales se hallan en los 0,5 mg/kg de peso fresco (Prevention 2001). A pesar que no existen datos disponibles sobre concentraciones de mercurio en músculo de peces en esta zona del río Uruguay, en un reciente estudio en el río Cuareim se han encontrado valores de Hg en músculo de peces en el entorno del máximo permitido de acuerdo a la normativa europea (0,48 mg/Kg. de Hg en la especie *Oligosarcus oligolepis*) (Stáble & Teixeira de Mello, datos sin publicar). En un informe de calidad de agua del Río Negro, De León & García (2011), reportaron valores de Hg en agua superiores a los límites máximos permitidos de 0,0002 mg/l en varios sitios.

La concentración de Pb en músculo de *I. labrosus* se encontró por debajo de los límites de detección (0,05 mg/kg de peso fresco) al igual que en 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 de peso fresco (Fig. 11). Lo mismo ocurrió con

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 37
Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

las concentraciones de este compuesto en el individuo de *H. malabaricus* analizado.

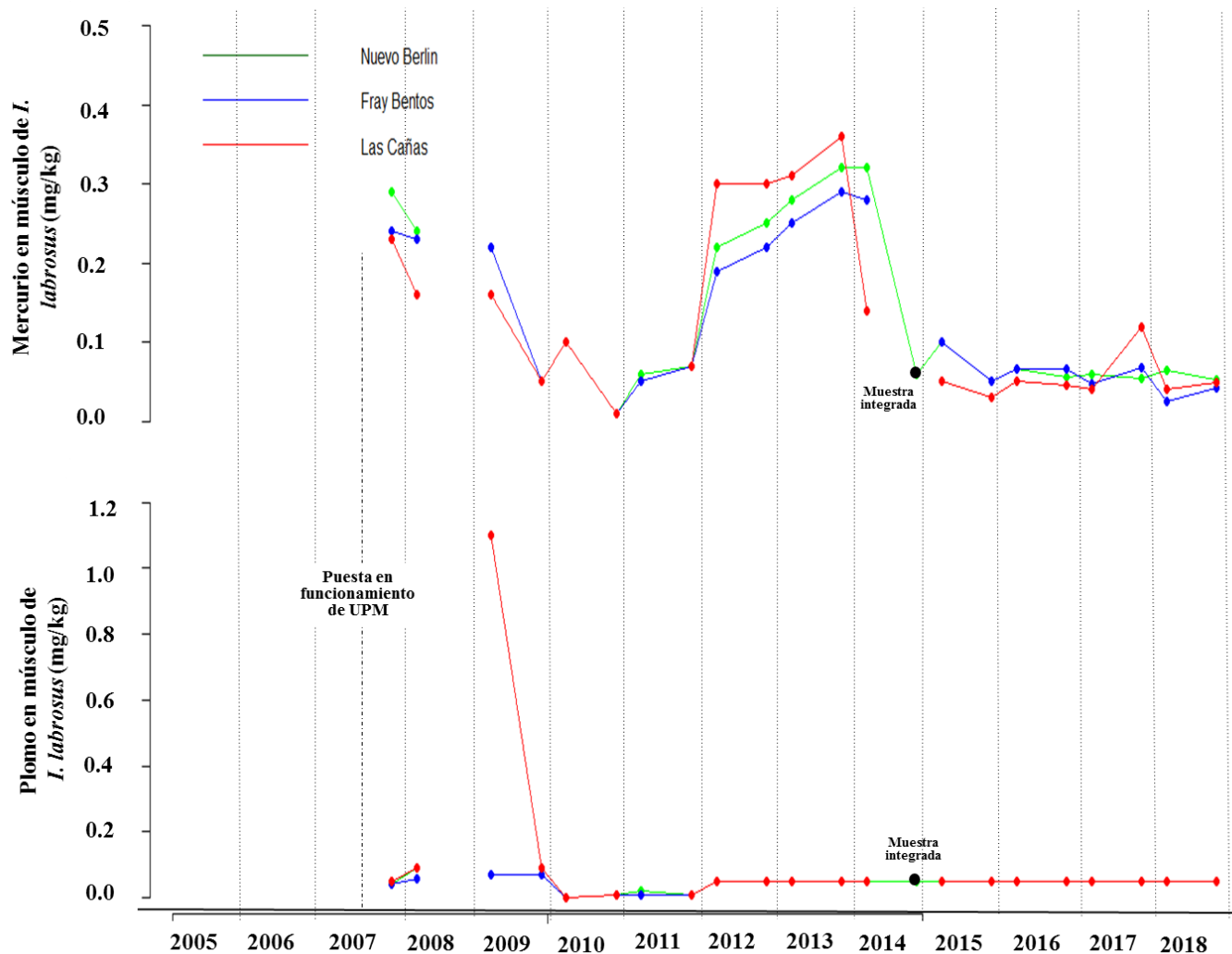


Figura 11. Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces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

Correlaciones de compuestos entre peces y agua de río

Las correlaciones analizadas entre las concentraciones de compuestos hallados en bilis de la especie modelo (*I. labrosus*) y el agua de río para todo el período de monitoreo (2005-2018) y para todos los sitios fueron no significativas (cloro-fenoles: $R = 0,14$, $p = 0,25$; fito-esteroles: $R = 0,12$, $p = 0,29$), con excepción de los ácidos resínicos, donde se encontró una correlación significativa negativa ($R = -0,4$, $p = 0,001$) (Tabla 4). Esta correlación negativa resulta de difícil interpretación, teniendo en cuenta que el agua y la bilis reflejan diferentes ventanas temporales, por lo que los valores del agua del río y de la bilis estarían asociados a momentos diferentes.

Por otra parte, cuando se correlacionaron los compuestos hallados en músculo de *I. labrosus* con los hallados en el agua del río se observó que tampoco existió ninguna correlación significativa (Dioxinas: $R = -0,17$, $p = 0,15$; PCB's: $R = -0,04$, $p = 0,72$) (Tabla 4).

Mejillón dorado

EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones (*L. fortunei*) durante diciembre de 2018, al igual que la mayoría de los muestreos previos, estuvieron en el rango de bajas concentraciones (Fig. 12), a excepción de 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, al igual que en diciembre de 2016, abril y diciembre de 2017 y abril de 2018. Con fines ilustrativos en la Fig. 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 de Las Cañas ($55 \mu\text{g/g}$ de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia ($44 \mu\text{g/g}$ de peso seco) en Nuevo Berlín. Durante los

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la concentración de EOX en mejillones suele hallarse siempre en bajos niveles. Los mayores valores de concentración suelen hallarse más frecuentemente en el mes de abril, por lo cual esta variación podría tener un componente estacional (Fig.12).

La concentración de EOX no difiere estadísticamente entre los tres sitios estudiados (M-W; $p = 0,73$; Tabla 4). Desde los estudios de línea de base, la concentración de EOX en mejillones ha variado entre < 1 a $79 \mu\text{g/g}$ de peso seco, siendo los mayores valores generalmente registrados en individuos colectados en la localidad de Las Cañas y Fray Bentos (Fig. 12). Existen pocos estudios como para tener un punto de referencia a comparar, aunque en un estudio en el que se determinó la concentración de EOX en mejillones de la especie *Mytilus edulis* en Australia, los valores de referencia hallados oscilaban entre los 16 y los $69 \mu\text{g/g}$ de peso seco (Haynes et al. 1995). En otro estudio llevado a cabo en India en el que mejillones fueron expuestos hasta por 28 días a efluentes de plantas de celulosa, se observó que las concentraciones de EOX oscilaron entre 8.0 y $33 \mu\text{g/g}$ de peso seco, con aumentos en la concentración ante aumentos en el tiempo de exposición. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que se observaron cambios en las concentraciones debido a cambios en los estadios reproductivos de los organismos, lo que puede dificultar la comparación con otros resultados en los cuales no se especifica el estadio en el que se encuentran los organismos (Hayer & Pihan, 1996).

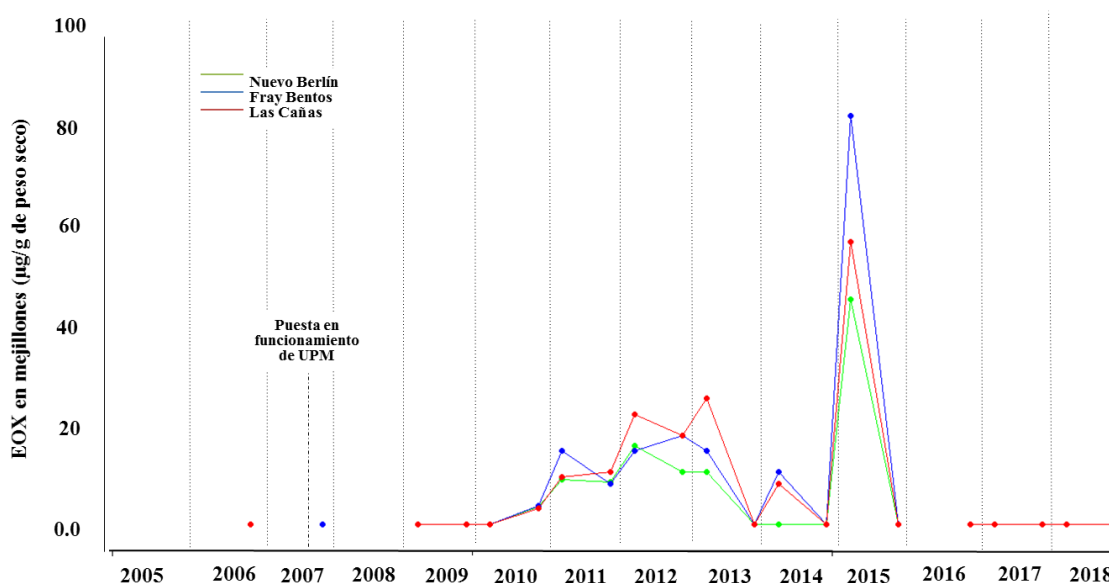


Figura 12. Variación en las concentraciones de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. No se han encontrado diferencias significativas entre el sitio de referencia y los sitios receptores de efluentes de UPM.S.A. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al límite de cuantificación ($1\mu\text{g/l}$) se les adjudicó el valor del límite de cuantificación. En el muestreo de abril de 2016 no se registró concentración de EOX por no haber podido coleccionar mejillones en las áreas de estudio debido al alto nivel del río. Obsérvese que desde noviembre de 2016 los valores fueron siempre menores al límite de cuantificación en las tres áreas, adjudicándoseles el máximo valor posible de $1\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Tabla 4. Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. post-UPM (2007-2018)) y entre áreas (referencia vs. receptoras de efluente). Siempre que los datos cumplieron con los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas se utilizó test de ANOVA y en caso de incumplimiento de estos supuestos se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W); en todos los casos $\alpha=0.05$. En el caso de la concentraciones de Hg, Pb, PCBs y EOX no se pudieron testear entre períodos por carecer de datos en el período pre-UPM (“NT”= no testeado). La concentración Pb no pudo ser testeada pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección. Las diferencias significativas se resaltan en negrita, en cursiva se observan las diferencias marginales ($0.05 < p < 0.1$).

Compuestos	Análisis	Período		Áreas		Interacción período-área			Correlaciones	Test estadístico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones	
		Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res	R	p-valor		
AOX	Agua del río	Z=304,5	0,14	Z=720	0,9	F=0,09	0,76	74		M-W	Sin diferencias en BACI	
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=3,96	0,05	F=0,1	0,75				ANOVA factorial de 2 vías.	Mayor en periodo 2007-2018 en todos los sitios		
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N.T	N.T	Z=514,5	0,97				M-W	Sin diferencias entre sitios		
Cloro-fenoles	Agua del río	Z=296,5	0,17	Z=716	0,68				M-W	Sin diferencias en BACI		
Ácidos resínicos	Agua del río	Z=524	0.07	Z=679	1				M-W	Tendencia mayor en periodo pre-UPM en todos los sitios		
Fito-esteroles	Agua del río	Z=236	0,03	Z=855	0,06					M-W	Tendencia a ser mayor en zona de referencia y en periodo post-UPM	
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	F=8,81	0,004	F=0,003	0,96			67		ANOVA de 2 vías	Menor en periodo post-UPM en todos los sitios	
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>H. malabaricus</i> -músculo	F=31,63	2,46X10 ⁻⁵	N.T	N.T			18		ANOVA de 1 vía	Menor en periodo 2007-2018 (post-UPM)	
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>L. pati</i> - músculo	F= 4,36	0,08	N.T	N.T			7		ANOVA de 1 vía	Tendencia a disminución en periodo 2007-2018	
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	Z=480,5	0,31					M-W	Sin diferencias entre sitios	
Hg	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	F=0,07	0,79			61		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=315	0,19	Z=807	0,44					M-W	Sin diferencias en BACI	
Ácidos resínicos	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=326,5	0,25	Z=725	0,97					M-W	Sin diferencias en BACI	
Fito-esteroles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	Z=276	0.07	Z=687	0.68					M-W	Tendencia a incremento en periodo 2007-2018 en todos los sitios	
EOX	Mejillón <i>L. fortunei</i> -músculo	N.T	N.T	Z=370	0.73					M-W	Sin diferencias entre sitios (Periodo 2006-2018)	
Ácidos resínicos	Bilis vs. Agua del río								-0.4	0,001	Spearman	Correlación negativa entre ácidos resínicos en músculo y agua
Cloro-fenoles	Bilis vs. Agua del río								0,14	0,25	Spearman	Sin correlación
Fito-esteroles	Bilis vs. Agua del río								0,12	0,29	Spearman	Sin correlación
PCDDFs- WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río								-	0,17	Spearman	Sin correlación
PCBs-WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río								-	0,72	Spearman	Sin correlación

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

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a diciembre de 2018 no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. En particular, las concentraciones de dioxinas, PCBs, Hg y Pb encontradas en músculos de peces no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados por las normativas de la Unión Europea.

A lo largo de todo el período de monitoreo no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de los compuestos tóxicos analizados en agua entre las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual tiene una tendencia a ser menor en las zonas receptoras que en la zona de referencia (Tabla 4). Todo esto sugiere que las fluctuaciones en las concentraciones de estos tipos de contaminantes no podrían ser atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas) respecto a la zona de referencia.

En su gran mayoría, las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en este monitoreo se encuentran al mismo nivel que las concentraciones registradas en estudios de línea de base, como son los metales pesados, AOX, PCBs en agua, ácidos resínicos, clorofenoles y fito-esteroles bilis, o incluso en menores concentraciones que en dicho período. Esto ocurre por ejemplo en el caso de los ácidos resínicos en agua y dioxinas en músculo de peces. Como excepciones, podemos mencionar las concentraciones de dioxinas y ácidos resínicos en agua y fitoesteroles en peces, habiéndose registrado una tendencia a aumentar hacia el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2018) en todas las áreas por igual.

Las concentraciones máximas de AOX hasta el momento han sido registradas durante el muestreo llevado a cabo en abril del 2016, siendo aproximadamente cuatro veces más altas en la zona referencia de Nuevo Berlín, y aparentemente diluyéndose aguas abajo

hacia Fray Bentos y Las Cañas. En este sentido cabe destacar que si bien las fuentes y flujos de potenciales subproductos de degradación vegetal como lo son los AOX, ácidos resínicos y fito-esteroles es ampliamente desconocida en nuestra región, el frecuente descenso en sus concentraciones desde Nuevo Berlín hacia Las Cañas, podría indicar que la fuente se ubica aguas arriba de Nuevo Berlín, tal vez relacionada con la gran extensión de humedales de los Esteros de Farrapos, ubicados en islas y sobre la costa argentina.

A pesar que los valores de concentración de AOX, dioxinas y cloro-fenoles en agua y peces son sustancialmente menores a los límites permitidos por normas internacionales y registros en áreas naturales, su aumento no debería ser desatendido por las autoridades, ya que de seguir esta tendencia en los siguientes años podrían traer consecuencias nocivas para la salud (UNEP 2002). Como ha sido sugerido en este programa de monitoreo, el origen de aumento de dichos compuestos no tendría origen aparente en los efluentes de UPM S.A., sino que podría estar vinculado a la actividad agrícola de la zona. Estos compuestos podrían ser derivados de pesticidas –como ser insecticidas, funguicidas y herbicidas– cuyos compuestos degradados forman frecuentemente dioxinas, cloro-fenoles y compuestos órgano-halógenos (AOX) (UNEP 2002; Michalowicz 2005; EEM 2010). Esta posibilidad concuerda con las altas concentraciones de pesticidas clorados halladas en Nuevo Berlín –zona de referencia sin impacto de efluentes de UPM S.A.– durante un estudio realizado durante los años 2009-2010 (Ríos et al. 2010). En este sentido, cabe destacar también que por cuarto muestreo consecutivo se registraron compuestos cloro-fenólico (2-CP) en los tres sitios de muestreo que puede resultar genotóxico para peces (Vlastos et al. 2016), por lo que se hace necesaria la continua evaluación de la aparición de este tipo de compuestos.

La ausencia de correlaciones positivas entre los compuestos hallados en agua y los hallados en músculo y bilis de la especie de pez modelo (*I. labrosus*) nos está indicando que los patrones observados son diferentes en ambas matrices, apoyando la continuación de los estudios tanto en agua como en peces. La ausencia de correlación entre ambas matrices puede deberse también a que lo medido en el agua puede no reflejarse en el músculo y en la bilis debido a que lo analizado en los tejidos acumularía a partir de la dieta. Otra explicación puede ser que el tiempo de residencia, tanto en agua como en

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 44
Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

peces varía dependiendo de la localidad de muestreo. Por este motivo, sería importante incorporar análisis de correlaciones con otras matrices, por ejemplo el sedimento en cada localidad.

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

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, M. & T. R. Sreekrishnan, 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5:175-196.
- Anon 2002. Calidad de las aguas del curso principal y puntos críticos del Río Uruguay. Informe Técnico 2002. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay. Paysandú, Diciembre 2002, Uruguay.
- Asplund, G., A. Grimvall & C. Pettersson, 1989. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Science of The Total Environment* 81–82:239-248 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90130-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90130-7).
- Bruslé J. & González i Anadon G., 1996. The structure and function of fish liver. In: Dutta H. M. & Datta-Mushi J. S. (eds.), *Fish Morphology. Horizon of new research*. CRC Press, 434 pp.
- Calvelo J., D'Anatro A., Vidal N., Teixeira de Mello F. & González-Bergonzoni I. 2013. Análisis de la estructura poblacional del bagre trompudo, *Iheringichthys*

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

- labrosus* Lütken 1874 (Siluriformes: Pimelodidae), en la cuenca baja del Río Uruguay. Informe Técnico, 13 pp.
- D'Anatro, A., N. Vidal, I. González-Bergonzoni, F. Teixeira de Mello, J. Tana & D. Naya, 2013. Geographic and sasonal variation analysis of digestive morphology in the catfish *Iheringichthys labrosus* along lower Rio Uruguay. Open access animal physiology, 5:9-13.
- 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.
- Ernst F., Alonso B., Colazzo M., Pareja L., Cesio V., Pereira A., Márquez A., Errico E., Segura A. M., Heinzen H. & Pérez-Parada A., 2018. Ocurrence of pesticides residues in fish from south American rainfed agroecosystems. *Science of the Total Environment*. 631: 169-179.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2015. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Diciembre 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 46p.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 44p.
- Gorrachategui García, M & Ibérica de Nutrición Animal. 2001 SEGURIDAD ALIMENTARIA: DIOXINAS. XVII Curso de especialización FEDNA.
- Grahn, O., J. Tana, C. Monfelt, J. Härdig & K. E. P. o. t. s. n. p.-. 1991. Lehtinen, Environmental impact of two Swedish bleached kraft pulp mills as determined by field surveys. In: 1st Symposium on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents.

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

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

- 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.
- Hassett Jr, J. P., & Lee, G. F., 1977. Sterols in natural water and sediment. *Water Research*, 11(11), 983-989.
- Hayer, F. & J. C. Pihan, 1996. Accumulation of extractable organic halogens (eox) by the freshwater mussel, *Anodonta cygnea* L., Exposed to chlorine bleached pulp and paper mill effluents. *Chemosphere* 32(4):791-803
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00364-9](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00364-9).
- Hayer, F., P. Wagner & J. C. Pihan, 1996. Monitoring of extractable organic halogens (EOX) in chlorine bleached pulp and paper mill effluents using four species of transplanted aquatic mollusks. *Chemosphere* 33(11):2321-2334
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00323-2](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(96)00323-2).
- Haynes, D., P. Mosse & G. Levay, 1995. The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the Ninety Beach, Victoria, Australia – I. Extractable organohalogens (EOX). *Marine Pollution Bulletin* 30(7):463-469.
- Heath-Canada, 2010. Current canadian objectives, guildelines and regulations (en línea). . Health Canada, Ottawa, Canada.
- Hillis, W. E., Unique qualities of eucalypt wood. 1991. In: International Conference on Bleached Kraft Pulp Mills: Technical and Environmental Issues, Melbourne, Australia.
- Johnsen, K., K. Mattson, T. J., T. R. Stethridge, J. Hemming & K. Lehtinen, 1995. Uptake and elimination of resin acids and physiological responses in rainbow trout exposed to total mill effluent from integrated newsprint mill. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(9):1561-1568.
- Kim, H. K., Masaki, H., Matsumura, T., Kamei, T., & Magara, Y., 2002. Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. *Water research*, 36(19), 4861-4869.
- Liss, S. N., Bicho, P. A., & Saddler, J. N., 1997. Microbiology and biodegradation of resin acids in pulp mill effluents: a minireview. *Canadian journal of microbiology*, 43(7), 599-611.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 47
Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Diciembre 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 45p.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2017. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de celulosa UPM S.A., Diciembre 2017. UPM S.A., Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018a. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el río Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 46p.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018c. Estructura comunitaria y diversidad de peces en el río Uruguay: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- Márquez A., Stareczek S. & Caraccio M. N., 2009. Identificación genética de unidades poblacionales de las principales especies de interés comercial y deportivo. En: Programa de conservación de la fauna íctica y los recursos pesqueros del Río Uruguay. Informe anual 2009. CARU.
- Masdeu, M., F. T.-d. Mello, M. Loureiro & M. Arim, 2011. Feeding habits and morphometry of *Iheringichthys labrosus* (Lütken, 1874) in the Uruguay River (Uruguay). Neotropical Ichthyology 9:657-664.
- McFarlane, P. N. & Clark, T.A., 1988. Metabolism of resin acids in anaerobic systems. Water Sci. Technol. 20: 273-276.

- Mc Martin, D. W., W. Von 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.
- Nelson, S., Bicho, P.A., Chen, T., Breuil, C., and Saddler, J.N. 1994. Identification of leachable toxic fractions from lodgepole pine. In Proceedings of the 2nd International Conference on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents, 6-9 November, Vancouver, B.C. p. 34 (abstr.).
- Oikari A, Lonn B-E, Castren M, Nakari T, Snickars-Nikinmaa B, Bister H, Virtanen E. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. Water Res 1983;17: 81–9.
- Oikari, A. & B. Holmbom, 1986. Assessment of water contamination by chlorophenolics and resin acids with the aid of fish bile metabolites. Aquatic toxicology and environmental fate 9:252-267.
- Palacios M, F.-Pampillón J, Rodríguez ME. 2000. Organohalogenated compounds levels in chlorinated drinking waters and current compliance with quality standards throughout the European Union. Water Research 34: 1002-1016.
- Prevention, I. P. 2001. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): Reference document on Best Available Techniques in the pulp and paper industry. December 2001. European Commission:
- Ríos, M., N. Zaldúa & S. Cupeiro, 2010. Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Rio Uruguay. Vida Silvestre Uruguay, Montevideo, Uruguay.

- Saavedra L., Quiñones R. A. & Becerra J., 2014. Distribution and sources of phytosterols in coastal and river sediments of south-central Chile. *Lat. Am. J. Aquat. Res.* 42: 61-84.
- Saizar, C., D. Miguez, M. Dabiezies, F. Teixeira de Mello, J. Clemente, G. Ferrari, L. Boccardi & J. Tana, 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *Innotec* 5:1-12.
- Sloof, W., H. de Kruijf, J. Pellinen, J. Kukkonen, A. Herb, P. Mäkelä & A. Oikari, 1993. Proceedings of the 2nd European Conference on Ecotoxicology Bioaccumulation of pulp mill effluent-related compounds in aquatic animals. *Science of The Total Environment* 134:499-510 doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80052-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80052-X).
- Soimasuo, M., 1997. The effects of pulp and paper mill effluents on fish: a biomarker approach.
- Tana, J., 2014. Fish exposure studies: monitoring studies in the recipient of UPM pulp mill, April 2014. ÅF-Consult Ltd - UPM S.A., Fray Bentos, Uruguay, 30.
- Tana, J., A. Rosemarin, K. Lehtinen, J. Härdig, O. Grahn & L. Landner, 1994. Assessing impacts on Baltic coastal ecosystem with mesocosm and fish biomarker test. A comparison of new and old wood pulp bleaching technologies. *Science of the Total Environment* 145(3):213-234.
- Taylor, B. R., K. L. Yeager, S. G. Abernethy & S. G. Westlake, 1988. Scientific criteria document for development of provincial water quality objectives and guidelines: Resin acids. Queens's printer for Ontario Ottawa, ON, Canada.
- Tremblay L. & van der Kraak G., 1999. Comparison between the effects of the phytosterol β -itosterol and pulp and paper mill effluents on sexually immature rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 18:329–336.
- Underwood, A., 1991. Beyond BACI: Experimental designs for detecting human environmental impacts on temporal variations in natural populations. *Marine and Freshwater Research* 42(5):569-587 doi:<http://dx.doi.org/10.1071/MF9910569>.
- UNEP, 2002. Regionally based assesement of persistent toxic substances. In: PROGRAMME, U. N. E. (ed). United Nations, Global Environment Facility, Chatelaine, Switzerland.

Anahí López-Rodríguez^{1, 2}, Iván Gonzalez-Bergonzoni¹, Samanta Stebniki¹, Nicolás Vidal¹, Franco 50
Teixeira de Mello² y Alejandro D'Anatro¹

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

2-CURE-Facultad de Ciencias

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

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

APENDICE 1

RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO