

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

Monitoreo de exposición

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



Autores:

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

Colaboradores:

Joaquín Pais
Ivana Silva
Giancarlo Tesitore
Lucía Urtado

Distribución: UPM S.A., DINAMA, DINARA

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

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

UPM S.A.

Monitoreo de exposición

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

diciembre 2019

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

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

Páginas: 64
Figuras: 12
Tablas: 5
Apéndices: 3

Imagen de tapa: Vista de la planta de celulosa UPM S.A. desde el río Uruguay, diciembre 2019.

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

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	6
METODOLOGÍA.....	11
Descripción de la planta y efluentes	11
Área de estudio	13
Muestras en agua del río	14
Muestras de músculo y bilis de peces	15
Muestras de mejillón dorado	16
Tratamiento estadístico de los datos	16
Comparación de resultados con reglamentación vigente	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
Agua del río	19
Bilis y músculo de peces	32
Resumen de resultados y comparación con normativa CARU	46
Correlaciones de compuestos entre peces y agua de río	47
Mejillón dorado	47
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	50
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
APÉNDICES	61

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

RESUMEN

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

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

UPM, mientras que los ácidos resínicos presentaron concentraciones menores en el período post-UPM. Los demás contaminantes analizados en agua no mostraron diferencias entre períodos. En el caso de la biota, los niveles de concentración de sustancias potencialmente tóxicas halladas en el período de monitoreo 2007-2019 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de EOX, ácidos resínicos y cloro-fenoles en bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (dioxinas en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de fito-esteroles en bilis, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período post-UPM (2007-2019) en todas las áreas por igual. Desde la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados en el agua en la zona de referencia y las dos zonas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual presentan una tendencia a ser menores en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia (i.e. Nuevo Berlín). Al igual que en períodos previos, en este monitoreo (diciembre de 2019) no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. La única excepción la representa la concentración de mercurio en músculo de peces, hallándose por encima del límite establecido por la CARU para biota del Río Uruguay. Los resultados obtenidos a lo largo de todo el período de monitoreo sugieren que las fluctuaciones en las concentraciones de los contaminantes analizados no podrían ser atribuibles directamente a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas) respecto a la zona de referencia. Continuar con el presente programa de monitoreo permitirá evidenciar cambios en las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas, mantener controladas las sustancias que se encuentran por encima de los límites establecidos para el Río Uruguay y evaluar si su origen es atribuible a efluentes de la planta de pasta de celulosa de UPM S.A. o a otras fuentes.

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

INTRODUCCIÓN

Durante la primera quincena de noviembre de 2007, luego de la aprobación de los permisos ambientales correspondientes, se puso en funcionamiento la planta de pasta de celulosa Botnia S.A. -actual UPM S.A.- en la zona de Fray Bentos (Río Negro, Uruguay), la cual se encuentra operativa desde ese momento. Desde el año 2005, la empresa lleva a cabo monitoreos ambientales de forma continua, estudiando, entre otros, la variación en la estructura del ensamble de peces y la concentración de sustancias potencialmente nocivas procedentes de efluentes de la planta de celulosa en estos y otros organismos bentónicos (moluscos bivalvos). Todos los muestreos de peces se realizan siguiendo la misma metodología en tres áreas de estudio (ver abajo) desde el año 2005 (Tana 2014; López-Rodríguez et al. 2019a, 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 entre la zona de referencia y receptoras del efluente. Esta metodología se denomina BACI (por sus siglas en inglés "*Before After Control Impact*") y es una de las aproximaciones

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

más recomendadas para este tipo de estudios de monitoreo de impacto ambiental a nivel mundial (Underwood 1991).

El presente 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. 2019a).

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

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

en el agua, y por ello aún una muestra de un pequeño volumen permite un análisis adecuado y confiable. Además, la presencia de estos compuestos en el líquido biliar indica que éstos han sido asimilados y procesados (Oikari & Holmbom 1986; Grahn et al. 1991; Tana et al. 1994; Johnsen et al. 1995). Cabe destacar que las concentraciones de estos compuestos en bilis se corresponden con la exposición que los peces hayan tenido durante los 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, 2001). Los PCBs son compuestos órgano-clorados sintéticos que fueron utilizados masivamente en aislantes presentes en transformadores y capacitores durante la década de los 70'; los PCBs no se encontraban naturalmente en el ambiente, pero hoy en día están ampliamente distribuidos en la biota, y de encontrarse por encima de sus niveles permitidos pueden representar un riesgo para la salud humana (EEM 2010). Esta determinación permite identificar, por ejemplo, si existen potenciales restricciones para el consumo humano de dichos peces.

El bagre trompudo, *Iheringichthys labrosus* (Siluriformes, Pimelodidae) ha sido elegido como especie de pez “modelo” para estudiar exposición a contaminantes debido a su alta frecuencia de ocurrencia y abundancia en todos los muestreos, su alta representatividad en diversas clases de talla y sus hábitos alimenticios bentónicos. Con respecto al uso del espacio de esta especie, existen diferencias alimenticias, fisiológicas e isotópicas entre los individuos de las tres áreas apoyando el carácter local de dicha especie (e.g. Masdeu et al. 2011; D’Anatro et al. 2013; González Bergonzoni et al., 2019), aunque un estudio

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

sugiere un importante flujo génico entre las mencionadas áreas (Calvelo et al. 2013). Adicionalmente se han detectado diferencias en el momento reproductivo de esta especie entre los tres sitios sugiriendo que la reproducción es previa en Nuevo Berlín en comparación con los otros dos sitios (Vidal et al. 2020).

Para el estudio de concentraciones de compuestos cloro-orgánicos en la biota bentónica, medidos como halógenos orgánicos extraíbles (EOX, por sus siglas en inglés “*Extractable Organic Halogens*”), se ha elegido como especie “modelo” al mejillón dorado asiático *Limnoperna fortunei* (Bivalvia, Mytilidae). Esta especie invasora ha sido elegida por su hábito de vida sésil, lo cual aseguraría su carácter local, además de que es una especie de rápido crecimiento y muy elevada abundancia en todos los sitios de estudio, asegurando una cantidad de tejido suficiente para los análisis. Moluscos bivalvos sésiles como *L. fortunei* son ampliamente utilizados con este propósito debido a que son un buen modelo biológico para el estudio de monitoreo de EOX proveniente de plantas de celulosa (e.g. Sloof et al. 1993; Hayer & Pihan 1996; Hayer et al. 1996).

Los estudios de línea de base realizados desde el año 2005 a 2007 han brindado información de cuáles son los niveles de referencia en cuanto a la concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles en el agua del río y en la bilis de los peces, previo al inicio de la descarga de efluentes por parte de la planta de UPM S.A. Durante el programa de monitoreo, incluyendo los estudios de línea de base (2005-2007), así como en los años post-instalación de UPM S.A. (2007-2019), los niveles de concentración de estos compuestos en agua pueden considerarse bajos, no habiendo superado los límites máximos recomendados establecidos en diferentes países (e.g. Taylor et al. 1988; Prevention 2001; Michalowicz 2005; Tana 2014). En cuanto a los niveles de Dioxinas y PCBs hallados, sus concentraciones en agua y músculo de peces también estuvieron siempre por debajo del límite establecido en las recomendaciones de ingesta total diaria (Heath-Canada 2010), hallándose en la mayoría de los muestreos por debajo de los límites de cuantificación. De similar forma, las concentraciones de metales pesados en músculo de peces han sido siempre considerablemente más bajas al límite

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

establecido por la EU para Mercurio (Hg), e incluso menores al límite de cuantificación para Plomo (Pb) (Tana 2014, López-Rodríguez et al. 2019b).

En resumen, resultados de monitoreos previos en agua (i.e. hasta abril de 2019) han revelado que en todo el período posterior a la puesta en marcha de UPM S.A. no se han encontrado diferencias significativas entre las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos analizados entre las zona de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A., con la única excepción de la concentración de fito-esteroles, la cual resulta menor en las zonas receptoras de Fray Bentos y Las Cañas, que en la zona de referencia, i.e. Nuevo Berlín (López-Rodríguez et al., 2019b). 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-abril 2019 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de AOX, EOX, ácidos resínicos en bilis y cloro-fenoles en agua y bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (en el caso de las dioxinas en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de dioxinas en agua, ácidos resínicos en agua y fito-esteroles en agua y bilis, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-abril 2019) en todas las áreas por igual.

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estas sustancias en agua, peces y mejillones hallados durante el monitoreo de exposición de diciembre de 2019 y las compararemos con los valores hallados en períodos anteriores.

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

METODOLOGÍA

Descripción de la planta y efluentes

La planta

La planta de celulosa de UPM S.A. localizada a pocos kilómetros aguas arriba de la ciudad de Fray Bentos posee una capacidad de producción anual de 1,3 millones de toneladas de pulpa de celulosa kraft blanqueada de *Eucaliptus spp.* La planta aplica las mejores técnicas disponibles (denominada planta "BAT", por sus siglas en inglés: "*Best Available Techniques*") como ha sido presentado en el reporte preparado por la comisión europea (Prevention 2001). Los troncos son descortezados en las plantaciones al cosecharlos y 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.

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

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 m^3 , diseñado y operado para prevenir anomalías en la calidad del efluente que se envía al tratamiento biológico. El sistema de lodos activados tiene un volumen de 150.000 m^3 , en dos líneas, con un tiempo de residencia hidráulica de aproximadamente 48 horas. El promedio anual de flujo del efluente en el 2019 previo al monitoreo de diciembre fue de $17,2 \text{ m}^3/\text{ADT}$ (tonelada de pulpa seca, ADT por sus siglas en inglés: “*Air-Dried Ton of pulp*”). Durante el presente período de estudio en diciembre de 2019 (datos entre 29/11/2019 al 1/12/2019 y entre 6/12/2019 al 8/12/2019) el flujo diario fue de $15,6 \text{ m}^3/\text{ADT}$.

Calidad del efluente

Las características físico-químicas del efluente tratado durante el presente período de estudio se presentan en la Tabla 1. La tabla describe los valores promedios para el último trimestre del 2019 (octubre-diciembre), así como para el último período de muestreo (29/11 al 1/12 y de 6/12 al 8/12). En la tabla se incluyen los valores límites aceptados en las tecnologías BAT de acuerdo a la comisión europea (Anon, 2001). Tanto durante el presente período de monitoreo (diciembre 2019), como durante el período octubre-diciembre 2019 (hasta la fecha del muestreo), los valores descargados al río nunca excedieron los valores permitidos por la normativa vigente.

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

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 2019, así como durante el período de muestreo (29/11 al 1/12 y 6/12 al 8/12 de 2019) y los valores BAT, calculados en base anual. Información cedida por UPM. Carbono orgánico disuelto (COD), Demanda biológica de oxígeno (DBO₅), Halógenos orgánicos adsorbibles (AOX por su sigla en inglés), Nitrógeno total (N total), Fósforo total (P total) y sólidos suspendidos totales (SST).

Kg / ADT	COD (Kg/ADT)*	DBO₅ (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m³/ADT)
BAT	23	1,5	0,25	0,25	0,030	1,5	50
Rangos BAT#	15	0,70	0,15	0,20	0,02	1,0	-
Promedio octubre- diciembre 2019	3,5	0,15	0,035	0,051	0,016	0,18	17,2
Período de muestreo diciembre, 2019	3,6	0,14	0,055	0,033	0,010	0,14	15,6

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

Área de estudio

Los estudios de concentración de compuestos en agua del río, músculo y bilis de peces y en mejillón dorado (muestras integradas de tejidos blandos y valva) fueron realizados durante el período comprendido entre el 29/11 al 1/12 y 6 al 8 de diciembre de 2019 en los mismos sitios analizados durante los estudios de línea de base y monitoreos previos, y durante el monitoreo de estructura de la comunidad de peces de diciembre de 2019 (López-Rodríguez et al. 2019a). Los sitios de muestreo fueron ubicados 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).

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

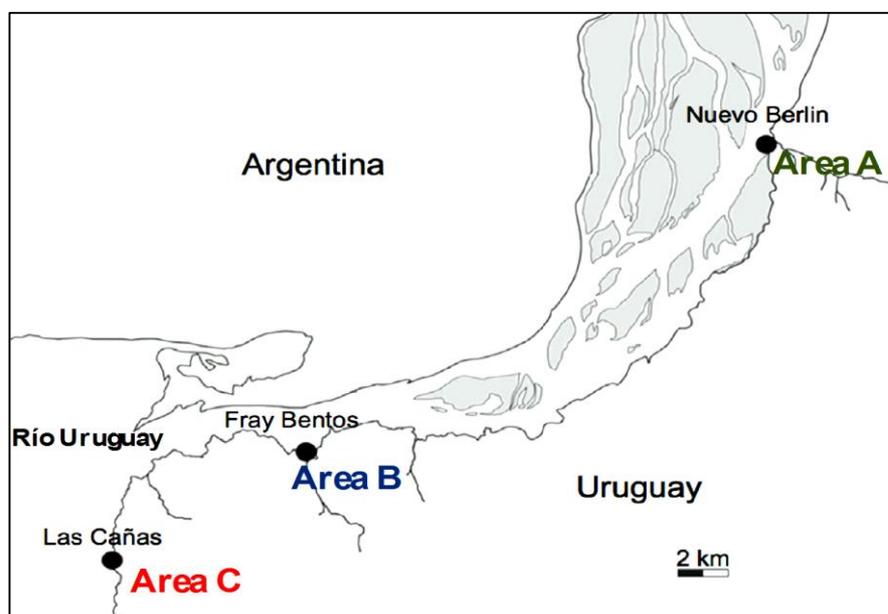


Figura 1. Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguareté como área receptora cercana al efluente de UPM S.A.; Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del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

Muestras de agua del Río Uruguay

Las muestras de agua fueron obtenidas en cada una de las áreas de estudio, colectando una muestra sub-superficial en las inmediaciones de la zona donde se realiza el muestreo de peces. Los parámetros analizados en el agua fueron: compuestos orgánicos halogenados (de aquí en adelante AOX, por sus siglas en inglés “*Adsorbable Organic Halogens*”), compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles, dioxinas y PCBs. Se tomaron tres muestras de agua: 1,0 L (para análisis de AOX), 0,50 L (para análisis de cloro-fenoles, fito-esteroles y ácidos resínicos), y 1,0 L (para análisis de Dioxinas y PCBs). Se tomaron el mismo número de muestras para congelar y guardar como respaldo. Las muestras para análisis de AOX fueron fijadas en campo con ácido nítrico (1:500, HNO₃:H₂O) y el resto se preservaron congeladas 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

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

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 2019 en las tres áreas de estudio mencionadas previamente. Los individuos seleccionados para el análisis fueron procesados inmediatamente luego de su captura. En cada sitio se obtuvo una muestra de bilis integrada proveniente de 20-30 individuos de *I. labrosus* por área, hasta obtener un volumen de bilis de 1,5 a 2 ml total de cada región. En este muestreo se colectó también bilis de un ejemplar de Tararira (*Hoplias argentinensis*, anteriormente clasificada como *Hoplias malabaricus*) provenientes de la zona de 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 tubo 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, ácidos resínicos y compuestos cloro-fenólicos (Apéndice 1).

En cada sitio se colectó además una muestra integrada de músculo de aproximadamente 10 individuos de *I. labrosus* para el análisis de Dioxinas, PCBs, Hg y Pb. Las muestras de músculo fueron tomadas de la región post-dorsal, removiendo las aletas dorsales y pectorales, reuniendo una cantidad de aproximadamente 200 gramos en total. Las muestras fueron congeladas a -20°C hasta los posteriores análisis de Dioxinas y PCBs en el “*National Institute of Health and Welfare*” y análisis de Hg y Pb en los laboratorios de Eurofins, ambos en Finlandia (Apéndice 1). En esta ocasión también se colectó una muestra de músculo del ejemplar de Tararira colectado en la zona receptora inmediata

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

(de las cuales también se le extrajo la bilis) y de un ejemplar de *Luciopimelodus Pati* colectado también en Fray Bentos (a este ejemplar no se le pudo extraer bilis ya que la vesícula biliar estaba completamente vacía). Estos datos pueden ser utilizados para complementar con los resultados obtenidos para nuestra especie “modelo” debido al posible carácter local de *H. malabaricus* (Márquez et al., 2009) y a la posición de depredador en la red trófica de ambas especies (Fernández et al. 2012).

Muestras en mejillón dorado

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

Tratamiento estadístico de los datos

Para la comparación de períodos anterior y posterior a la instalación de la planta de UPM S.A., se contrastaron estadísticamente los valores de concentración de cada compuesto analizado en agua, bilis y músculo de peces, usando cada monitoreo pre- y post-UPM S.A. como una réplica. En caso de que las concentraciones fueran detectables (mayores al límite de detección) pero no cuantificables (menores al límite de cuantificación), se les asignó el valor del límite de cuantificación (que representa el menor valor posible de concentración de compuesto que puede ser detectado con fiabilidad). Este procedimiento se hace siguiendo la normativa europea con respecto al reporte de este tipo de información con el fin de poder graficar y comparar los datos (Prevention 2001). La obtención de

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

concentraciones detectables, pero no cuantificables es frecuente con las muestras de AOX, Dioxinas y PCBs en agua, así como con las muestras de EOX en mejillones, por lo cual los valores comparados y reportados pueden muchas veces estar sobre-estimados. Las comparaciones estadísticas fueron hechas por medio de pruebas de ANOVA factorial de dos vías ($\alpha = 0,05$), comparando a la misma vez diferencias entre los períodos pre y post-UPM y entre los sitios referencia e impactados, así como la potencial interacción entre estos dos factores. Estos análisis fueron realizados siempre que los datos cumplieron los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianza. En caso de incumplimiento de estos supuestos, se utilizó el test no paramétrico de Mann-Whitney (M-W) ($\alpha = 0,05$). Para la comparación estadística de las concentraciones de dioxinas y PCBs en agua, no se incluyeron los datos de abril de 2015 en los análisis, debido a que fueron analizados con un límite de detección mayor, no siendo comparables con los datos de los años 2005-2014, ni posteriores al 2015. Lo mismo ocurrió con la concentración de PCBs en agua y peces, así como con las concentraciones de Hg y Pb en músculo de peces y EOX en mejillones. Además, la diferencia en la concentración de Pb de las muestras entre los sitios de estudio no pudo ser comparada estadísticamente, debido a la falta de réplicas ya que los valores se hallaron casi siempre por debajo del límite de detección (únicamente en dos muestreos se encontraron por encima del límite). Por otra parte, se realizaron regresiones entre los contaminantes en agua del río y el promedio del caudal entre el día previo y el día del muestreo, para evidenciar posibles relaciones entre las concentraciones halladas y el caudal del río. El promedio utilizado fue seleccionado debido a que las concentraciones halladas dependen del agua que pasó por ese punto antes, pero es fuertemente dependiente de lo que sucede en el momento del sacado de la muestra. Las muestras son sacadas temprano en la mañana, muchas veces previo a la medición del caudal, por lo que esperamos que sean más dependientes de lo que sucedió el día anterior. Sin embargo, no tenemos la certeza de que siempre se hallan tomados las muestras antes de la medición del caudal, por eso optamos por usar un promedio entre el caudal del día y del día anterior al muestreo.

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

Finalmente, se realizaron correlaciones de *Pearson* y *Spearman* (este último 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).

Comparación de resultados con reglamentación vigente

Desde diciembre de 2019 rige un nuevo digesto para el Río Uruguay, delineado y aprobado por CARU (2019a), con límites de concentraciones para muchas de las sustancias que se analizan en este informe (Tabla 2). Las concentraciones de contaminantes reportadas en este estudio son comparadas con los nuevos valores límite para el Río Uruguay (en el caso de que existan) y con valores límites internacionales (para el caso de las sustancias cuyos límites no han sido establecidos para el Río Uruguay) (e.g. reglamentación para la Unión Europea; Prevention 2001).

Tabla 2. Límites de concentración establecidos para concentraciones de sustancias en agua y biota del Río Uruguay, según digesto CARU, 2020. Nótese que para dioxinas en agua se presentan concentraciones en pg, mientras que para el resto de las sustancias las concentraciones son en µg.

Matriz	Normativa Río Uruguay Digesto CARU 2019
Agua	
AOX (µg/L)	<25
Dioxinas (WHO-TEQ pg/L)	<10
PCB's totales (µg/l)	<0.001
Pentaclorofenoles (µg/l)	<0.4
Biota	
Dioxinas (WHO-TEQ µg/kg)	<0.0065
Mercurio total (µg/kg)	<20

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

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 2019 se muestran en la Tabla 3. Los valores reportados para compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos y fito-esteroles representan la suma total de la concentración de diferentes congéneres de cada uno de estos grupos de compuestos. Los valores reportados para Dioxinas y PCBs están expresados como el máximo valor potencial en unidades de Toxicidad Equivalente de la "World Health Organization" (WHO-TEQ-2005), considerando la suma de la concentración hallada, o del límite de cuantificación (en caso de los valores menores a este límite). La transformación a valores de unidades WHO-TEQ-2005 se realiza considerando el potencial tóxico para los seres humanos de cada congénere en particular. Esto es dado por los laboratorios siguiendo estándares internacionales, y posibilita la comparación de las concentraciones de grandes "familias" de compuestos en general (Van Der Berg et al. 2006). En el caso de las dioxinas, esta sumatoria en unidades de toxicidad equivalente representa el total de 17 congéneres analizados, mientras en el caso de las PCBs es una sumatoria de 34 congéneres de este tipo de compuestos. La información específica de la concentración y características de cada congénere analizado se presenta en detalle en el Apéndice 1.

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

Tabla 3. Concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX), ácidos resínicos, fito-esteroles, compuestos cloro-fenólicos, Dioxinas y PCBs en agua, en las tres zonas monitoreadas durante diciembre de 2019.

Área	AOX (μ g/l)	Ácidos resínicos (μ g/l)	Fito-esteroles (μ g/l)	Cloro-fenoles (μ g/l)	Dioxinas (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)	PCBs (pg/l) (Límite superior Who-TEQ 2005)
Nuevo Berlín	10	0	0	0,023	0,63	0,078
Fray Bentos	10	0	0	0,032	0,64	0,077
Las Cañas	10	0	0	0,039	0,84	0,093

AOX

Al igual que lo registrado en los últimos muestreos (i.e. López-Rodríguez et al. 2019b), la concentración de AOX en agua durante este período fue en general baja, presentando el mismo valor en las tres zonas de estudio (10 μ g/l). Estos valores siguen ubicados dentro de los rangos hallados en monitoreos previos (5-120 μ g/l, mediana = 10 μ g/l) (Fig. 2). Por otra parte, seguimos encontrando el patrón de ausencia de diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (M-W $p=0.12$; tabla 6) así como también entre los sitios de referencia y receptores de efluentes (M-W $p=0.91$; tabla 6). Estudios en sistemas de Suecia 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 14 años de monitoreo desde abril de 2005 a diciembre de 2019 (5-120 μ g/l) se encuentran dentro de este rango de variabilidad, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Cuando realizamos regresiones para ver posibles relaciones entre el caudal (promedio entre el día previo y el día del muestreo) y la concentración de AOX en agua (para todo el período de estudio), observamos que la misma no fue significativa ($p=0,11$), por lo que

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

nos estaría indicando que las concentraciones halladas no dependen del caudal (Apéndice 2). Por otra parte, los valores registrados en los últimos muestreos, se encuentran dentro del rango permitido para esta sustancia en el Río Uruguay (límite de 25 µg/l; CARU, 2019a) (Tabla 2 y Tabla 5). Hasta el momento no se ha detectado evidencia de una influencia directa de los efluentes de UPM S.A. sobre el aumento en estas sustancias en el Río Uruguay, teniendo en cuenta que las concentraciones de estos compuestos incluso llegaron a alcanzar valores cuatro veces mayores en el área de referencia, localizada aguas arriba de la planta durante el muestreo de abril de 2016. Cabe también destacar que el retorno de los valores de concentración en el muestreo de diciembre 2016 a los valores hallados en el período 2005-2015, se mantuvo en los muestreos posteriores, hasta el presente.

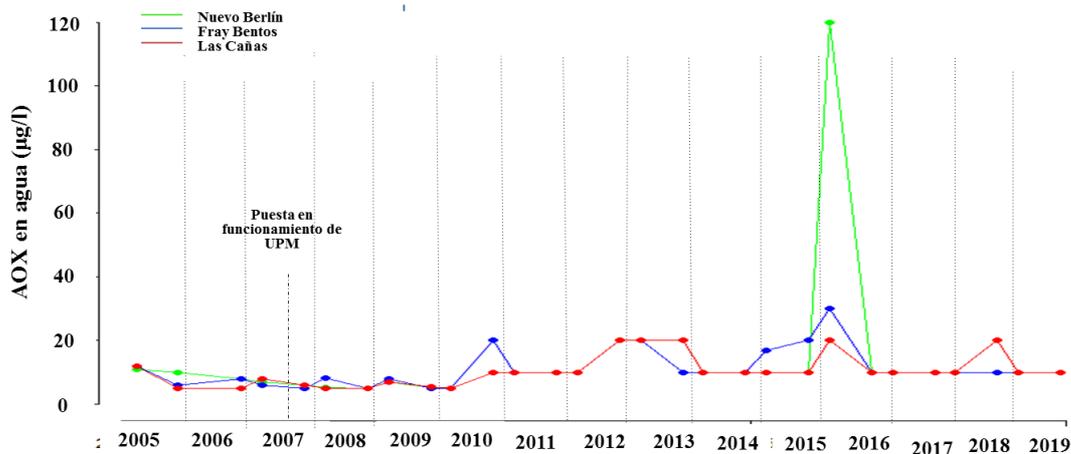


Figura 2. Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a diciembre de 2019.

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos en agua presentó los mismos valores que en el muestreo correspondiente a abril de 2019 (López-Rodríguez et al. 2019b), con ausencia de estos compuestos en las mediciones en los tres sitios de

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

muestreo, constituyendo por tanto el mínimo registro de los 14 años del monitoreo (Fig. 3). Las concentraciones de ácidos resínicos en agua han oscilado entre 3-224 $\mu\text{g/l}$ en Nuevo Berlín; 3-183 $\mu\text{g/l}$ en Fray Bentos; y 3-202 $\mu\text{g/l}$ en Las Cañas (González-Bergonzoni et al. 2016). Estas concentraciones no han mostrado diferencias significativas entre áreas de estudio (M-W, $p= 0.97$; Apéndice 2), pero sí han mostraron diferencias entre períodos, siendo mayores en el período pre-UPM (M-W: $Z= 596$; $p= 0,04$; Apéndice 2), habiéndose registrado altos valores de estos compuestos en la zona de referencia de Nuevo Berlín (e.g. Tana, 2014). Esto significa que la variación en concentración de estas sustancias no sería claramente atribuible a efluentes de la planta de UPM S.A. Las regresiones entre la concentración de estas sustancias y el caudal fueron no significativas ($p=0,55$). Las concentraciones de ácidos resínicos en agua parecen tener pequeñas variaciones en sus oscilaciones en el período de estudio (Fig. 3). Las concentraciones de ácidos resínicos halladas durante los últimos 14 años de estudio suelen ser relativamente elevadas al ser comparadas con sistemas templados del norte de Europa, que es para donde se encuentra el mayor volumen de bibliografía, y donde las variaciones naturales se encuentran en el orden de 1-10 $\mu\text{g/l}$ (Soimasuo 1997). Las concentraciones naturales de ácidos resínicos en agua se deben a la acción de descomposición de madera de árboles y el contenido de este ácido dependerá del contenido de resina de la madera y la facilidad con que ésta se degrade (Mc. Martin et al. 2003). En este sentido, cabe destacar que la madera de *Eucaliptus spp.* usada por la planta de UPM posee baja cantidad de ácidos resínicos (Hillis 1991). Por lo tanto, es probable que los valores hallados a lo largo de todo el período de estudio en los tres sitios sean atribuibles a otras fuentes como por ejemplo la descomposición de la vegetación natural. Sin embargo, el seguimiento de estos valores en la relación a la zona de descarga del efluente y aguas debajo de la misma, parecería ser el método más adecuado para detectar a tiempo posibles efectos de la planta de celulosa en el agua.

En un estudio llevado a cabo en Alemania se reportó que las concentraciones de ácidos resínicos inmediatamente aguas abajo de una planta de celulosa que operaba con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (*Pinus spp.*) aumentó 30 veces respecto a

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

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

Fito-esteroles

Al igual que lo sucedido con los ácidos resínicos, y con lo observado en el muestreo pasado (López-Rodríguez et al. 2019b), en este muestreo se destaca la ausencia de registro de fito-esteroles en agua. El rango de concentración de estos compuestos en los 14 años de monitoreo oscilaba entre 1 y 109 $\mu\text{g/l}$ hasta el monitoreo de abril de 2016, registrándose las concentraciones máximas en el muestreo de diciembre de 2016, seguido por un pico observado en abril de 2017 (Fig. 3), luego del cual los valores disminuyen abruptamente, hasta el muestreo de abril de 2019 que registró un nuevo mínimo (ausencia

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

de compuestos), patrón repetido en el presente muestreo. No se observan diferencias en la concentración de estas sustancias entre los períodos pre y post-UPM (M-W: $p = 0,11$), observándose sí diferencias marginales entre sitios, presentando la zona de referencia (control) tendencia a concentraciones más altas que las zonas receptoras (impacto) (M-W: $Z = 967,0$; $p = 0,08$; Apéndice 2). 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 mayores en la zona de monitoreo de referencia, previa a la descarga de la planta. Por otra parte, el caudal tampoco parece influenciar en las concentraciones detectadas de estos compuestos durante todo el período de muestreo, ya que los modelos de regresiones desarrollados fueron no significativos ($p=0,97$) (Apéndice 2).

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

En general, los niveles hallados en Nuevo Berlín suelen ser considerados elevados, comparados por ejemplo con lagos templados, donde las concentraciones 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 -sitosterol se une a receptores de estrógeno interfiriendo en las funciones reproductivas en vertebrados (Tremblay & van der Kraak 1999). Sin embargo, al momento no se han establecido valores de referencia o límites establecidos para este tipo de compuestos en

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

agua a nivel nacional o internacional.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de la mayoría de los compuestos cloro-fenólicos analizados en agua se encontró que estaban por debajo del límite de detección (16 congéneres analizados en total, de los cuales solo fueron detectados los clorofenoles). Se detectó, como sucede frecuentemente en estos muestreos, la presencia de 2, 3, 6 tri-clorofenol (e.g. González-Bergonzoni et al. 2016). En el presente muestreo, al igual que en los últimos dos se detectó también la presencia de: 2, 4, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 6 tri-clorofenol; 2, 3, 4, 6 cuatri-clorofenol; y penta-clorofenol. Todos estos compuestos fueron hallados en los tres sitios y sus valores se encuentran en el orden de nanogramos por litro de agua. Estos valores pueden considerarse bajos (ver Apéndice 1), teniendo en cuenta que el máximo nivel permitido en agua para uso humano es siempre menor a 1 $\mu\text{g/l}$ (equivalente a 1000 ng/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). Cabe destacar que el nuevo digesto CARU (CARU 2019a), establece como límites para la concentración de pentaclorofenoles 0,4 $\mu\text{g/l}$ (Tabla 2), valor que no fue superado en ninguno de los tres sitios de muestreo (0,007, 0,009 y 0,008 $\mu\text{g/l}$ para Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas, respectivamente) (Tabla 5, Apéndice 1). Al analizar las concentraciones del total de compuestos clorofenólicos en agua del río entre los períodos pre y post-UPM, observamos que no existieron diferencias (M-W; $p = 0,42$; Apéndice 2). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 14 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 (Fig. 3). Los valores de concentraciones de compuestos cloro-fenólicos en agua 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; $p = 0.73$, Apéndice 2), lo cual apoyaría que el gradiente observado tiene una

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

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). El caudal parece no tener influencia directa sobre las concentraciones totales de clorofenoles hallados en agua (regresión: $p=0,13$; Apéndice 2).

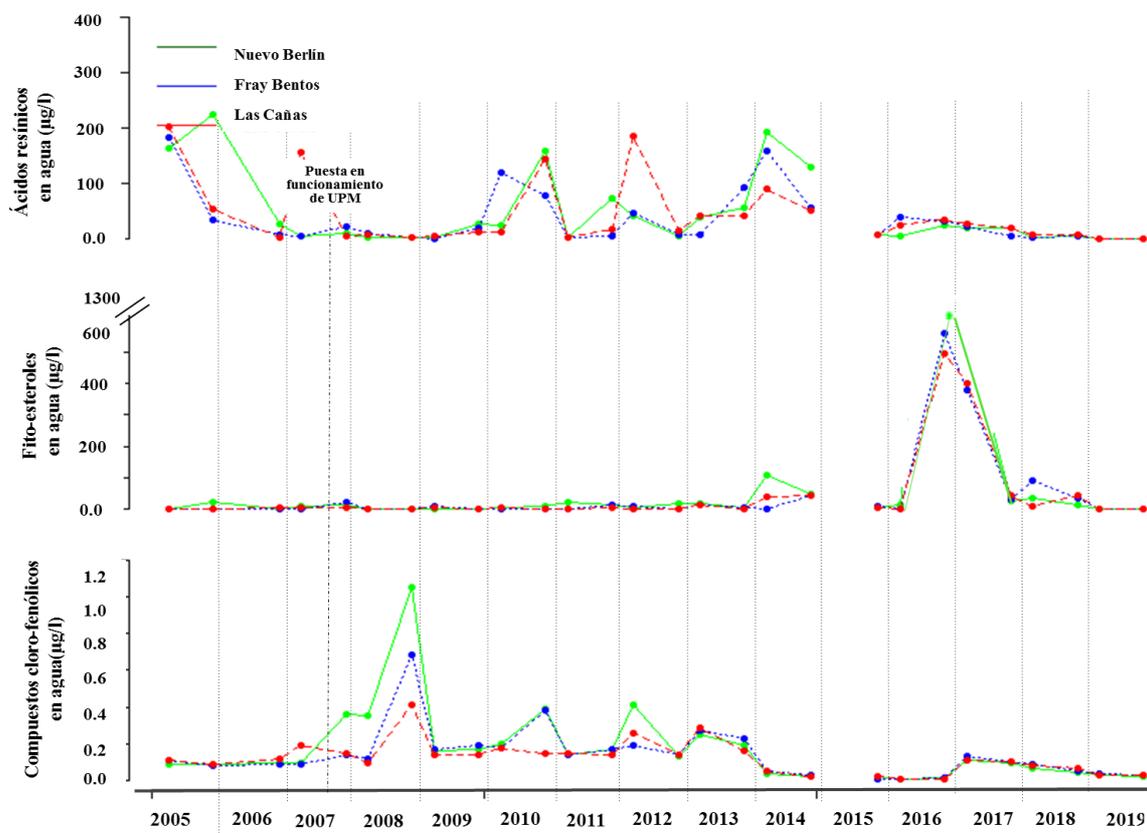


Figura 3. Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), Fito-esteroides (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del Río Uruguay en las tres áreas estudiadas en diciembre de 2019. No se incluyen los datos correspondientes al 2015 por no ser comparables debido a un mayor valor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

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

En resumen, se detectaron diferencias en las concentraciones de ácidos resínicos entre períodos de estudio, con mayores valores en el período pre-UPM, no existiendo diferencias en esta sustancia entre los tres sitios de estudio. Se observaron diferencias marginales en las concentraciones de fito-esteroles entre sitios, siendo la 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 Apéndice 2.

Cabe destacar que, como se mencionó anteriormente se realizaron regresiones entre la concentración de cada uno de los contaminantes y el caudal (promedio entre el día previo y el día del muestreo) y en ningún caso se obtuvieron modelos significativos. También se realizaron regresiones entre las concentraciones de cada uno de estos compuestos y el caudal promedio de la semana previa al muestreo. En este caso tampoco se detectaron relaciones significativas. Esto indicaría que el caudal no sería el determinante de la concentración de estos compuestos en agua en los sitios de muestreo, esperándose relaciones negativas con descensos de concentración de efluentes de la planta (descarga puntual) ante picos de caudal (Fig. 4) por posible dilución de las sustancias. Asimismo, esperaríamos relaciones positivas con aumento de concentración de algún contaminante ante picos de caudal, debidos a efectos de la escorrentía en la cuenca asociada a los puntos de muestreo. Sin embargo, es necesario destacar que la dinámica y caudal del Río Uruguay en la zona de estudio está fuertemente asociada a la descarga de la Represa de Salto Grande, lo cual resulta ser un factor muy importante en la regulación del caudal de la zona. Por lo tanto, la ausencia de relaciones entre caudal y concentración de contaminantes puede ser consecuencia de esta regulación en el régimen hidrológico.

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

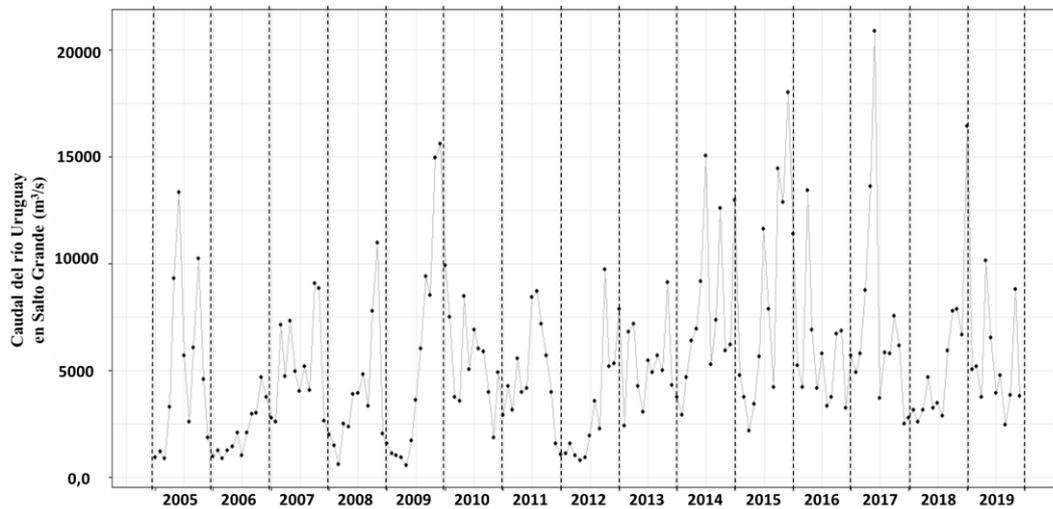


Figura 4. Promedio mensual del caudal del Río Uruguay (caudal medido en Salto Grande, en m³/seg) desde 2005-diciembre 2019.

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 (0,84 pg/l), intermedias en la zona receptora inmediata en Fray Bentos (0,64 pg/l) y menores en la zona de referencia en Nuevo Berlín (0,63 pg/l). Todos estos valores corresponden al límite de cuantificación (Tabla 3; Fig. 5; 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 3 y Fig. 5, y los detalles de la concentración de cada uno de los 17 congéneres analizados pueden verse en el Apéndice 1.

Durante los estudios en los últimos 14 años (2005-2019) se han observado mayores concentraciones de dioxinas en agua durante el período post-UPM (ANOVA, $F = 4,31$; $p = 0,04$), aunque no se han encontrado diferencias significativas entre las zonas de

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

referencia y las receptoras (ANOVA, $F = 0,008$; $p = 0,78$, Apéndice 2), lo cual podría indicar un origen de estas sustancias ajeno a la planta de UPM S.A. Sustentando esto, el valor máximo de estas sustancias reportado en el período 2005-2019 fue en diciembre de 2010 en Nuevo Berlín, con un valor de 2,56 pg/l. El análisis de las relaciones entre concentraciones de dioxinas y caudal del río el día del muestreo no mostró ninguna significancia ($p = 0,95$; Apéndice 2).

Recientemente en el Río Uruguay fueron actualizados por CARU los valores estándar de calidad de agua de determinadas sustancias con potencial tóxico para la biota. En el caso de las dioxinas en agua, el valor límite establecido fue de 10 pg/l (CARU, 2019a) (Tabla 2 y Tabla 5), valor muy superior a lo hallado en estos estudios de monitoreo (2005-2019), teniendo en cuenta que el máximo valor detectado en estos 14 años de estudios de 2,56 pg/l mencionado anteriormente (Fig. 5).

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 y muy por encima también del límite establecido por CARU para agua del Río Uruguay.

PCBs (bi-fenilos poli-clorados)

En el presente muestreo, se adjudicaron los límites de cuantificación para PCB's, ya que en ningún caso se alcanzó la concentración de cuantificación (de un total de 34 congéneres analizados). Los mayores valores fueron detectados en Las Cañas (0,093 pg/l), intermedios en Nuevo Berlín (0,078 pg/l) y menores en Fray Bentos (0,077 pg/l) (Tabla 3, Fig. 5). 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

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

estadística entre la concentración pre y post-UPM, sin embargo, los valores de referencia colectados en el período de línea de base (entre 0,04 y 0,05 pg/l en diciembre del 2006) en los tres sitios se encuentran dentro del rango de valores hallados en el período de monitoreo 2007-2019 (período post-UPM). Considerando el período 2005-2019, los mayores valores (por encima del límite de cuantificación) fueron hallados en la zona receptora lejana de Las Cañas en noviembre de 2014, donde la sumatoria de unidades tóxicas equivalentes fue 7,6 pg/l, debido principalmente a la presencia de los congéneres co-planares PCB-77, 81, 126 y 169. Esto no se ha repetido hasta el momento, siendo los valores WHO-TEQ en Las Cañas similares a los de los otros sitios de estudio.

En el presente muestreo, como se mencionó anteriormente, ninguno de los congéneres alcanzó el valor de cuantificación. Sin embargo, si utilizamos el mismo criterio que se utiliza en la Unión Europea con los valores en unidades de WHO-TEQ (ie. tomar el mayor valor posible), los mayores valores de PCB's totales reportados (asumiendo que todos los valores de cada compuesto son casi el límite de detección) fueron de 0,0023 µg/l para Nuevo Berlín y Fray Bentos y de 0,0022 µg/l para Las Cañas (Apéndice 1). Estos valores superarían los límites establecidos por el nuevo digesto CARU de concentraciones de PCB's totales para agua del Río Uruguay (<0,001 µg/l) (Tabla 2; Tabla 5; Apéndice 1). Sin embargo, cabe destacar que no es normativa CARU utilizar el máximo valor posible y por tanto, estos valores no representarían un incumplimiento a la norma, según digesto CARU (2019). Por otra parte, 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 PCB's totales en el entorno a las 7000 pg/l (0,007 µg/l), estando por encima del límite recomendado por la legislación argentina y nueva reglamentación para el Río Uruguay de 1000 pg/l (0,001 µg/l) (DINAMA-SOHMA, SHN 1998; UNEP 2002; CARU 2019a).

Los valores de concentración de PCBs (en unidades WHO-TEQ) en el agua del río no han diferido entre zonas referencia y receptoras (M-W; $p = 0,96$; Apéndice 2), indicando un posible origen de estos compuestos ajeno a los efluentes de UPM S.A. Tampoco se

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

encontraron relaciones significativas entre las concentraciones de estos compuestos durante todo el período de muestreo y el caudal del día de cada uno de los muestreos ($p=0,84$; Apéndice 2).

Los crecientes valores de dioxinas y PCB's que se observan desde el 2017, pueden responder a que durante el año 2017 y 2018 se llevó a cabo por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) un proyecto de dragado del río (CARU 2019b), habiéndose finalizado con el mismo a finales de 2018. Este movimiento del fondo genera resuspensión de sedimentos (donde se acumulan estos contaminantes), quedando en la columna de agua y por tanto mostrando mayores valores en esta matriz. En el presente muestreo parecen estar disminuyendo las concentraciones de estos compuestos. Se tendrá especialmente atención a estas concentraciones en los futuros monitoreos para evaluar si hay retorno a valores cercanos a la previa del dragado.

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

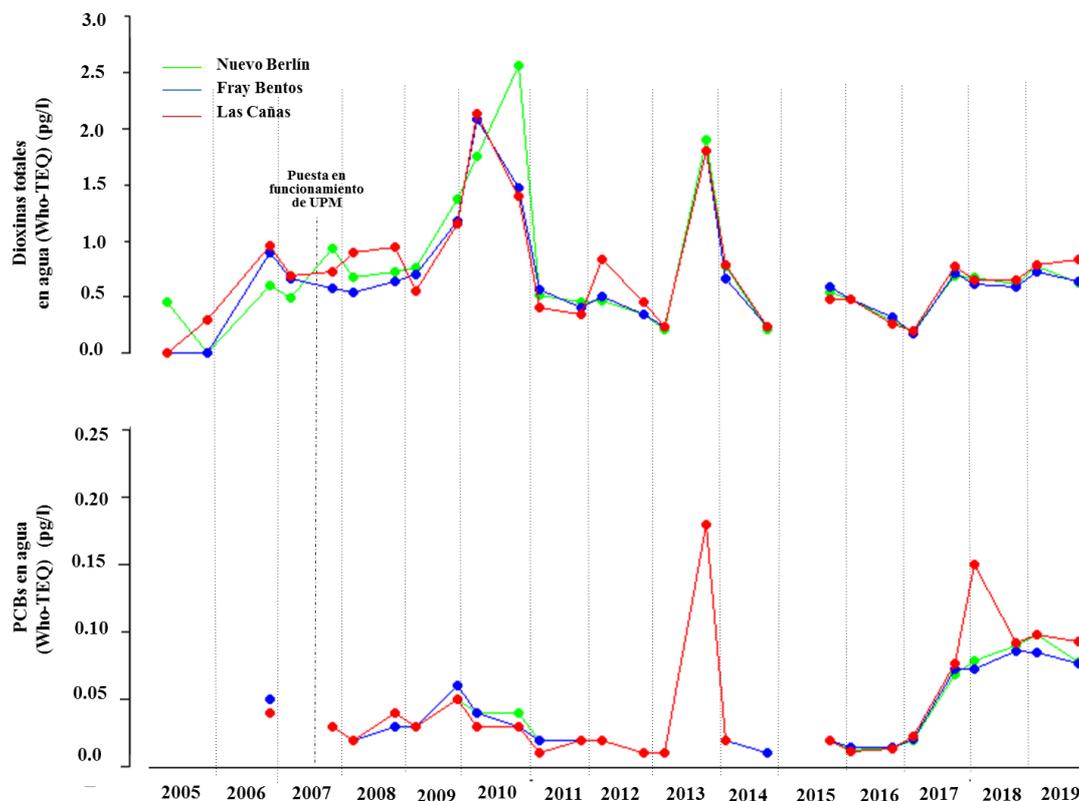


Figura 5. Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua en las tres zonas de estudio. Los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades 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 (*I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati*) del presente muestreo se resumen en la Tabla 4.

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

Tabla 4. Concentración de compuestos cloro-fenólicos, ácidos resínicos, fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* y *H. argentinensis* y Dioxinas, PCBs Hg y Pb en músculo de *I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati* en las tres zonas monitoreadas durante diciembre de 2019. En el caso de *H. argentinensis* y *L. pati* solo se reportan datos correspondientes a la localidad de Fray Bentos.

		Áreas de muestreo		
		Nuevo Berlín	Fray Bentos	Las Cañas
Ácidos resínicos (µg/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	398	441	199
	<i>H. argentinensis</i>	-	66	-
Fito-esteroles (µg/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	625	701	1205
	<i>H. argentinensis</i>	-	302	-
Cloro-fenoles (ng/g de peso seco)	<i>I. labrosus</i>	75	64	42
	<i>H. argentinensis</i>	-	66	-
Dioxinas (pg/ g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	<i>I. labrosus</i>	0.14	0.038	0.059
	<i>H. argentinensis</i>	-	0.03	-
	<i>L. pati</i>	-	0.11	-
PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	<i>I. labrosus</i>	0.21	0.047	0.076
	<i>H. argentinensis</i>	-	0.021	-
	<i>L. pati</i>	-	0.19	-
Hg (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	0.065	0.06	0.049
	<i>H. argentinensis</i>	-	0.16	-
	<i>L. pati</i>	-	0.12	-
Pb (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	<0.05*	<0.05*	<0.05*
	<i>H. argentinensis</i>	-	<0.05*	-
	<i>L. pati</i>	-	<0.05*	-

*valores de Pb por debajo del límite de cuantificación

Ácidos resínicos

Durante este monitoreo los valores más altos de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* fueron detectados en la zona receptora inmediata en Fray Bentos (441 µg/g de peso seco), seguido de la zona de referencia de Nuevo Berlín (398 µg/g de peso seco) y el menor valor en individuos de la zona receptora lejana de Las Cañas (199 µg/g de peso seco) (Tabla 4, Fig. 6 y 7). Los valores registrados en este muestreo aumentaron en las localidades de Nuevo Berlín y Fray Bentos respecto al monitoreo de abril de 2019, mientras que en Las Cañas se dio el patrón inverso, disminuyendo en este muestreo (López-Rodríguez et al. 2019b). En el ejemplar de *H. argentinensis* capturado en la

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

localidad de Fray Bentos, el valor reportado de estos compuestos fue menor que para *I. labrosus* (66 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) (Tabla 4). En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos presentes en las tres áreas, cabe destacar que aumentó con respecto al muestreo previo, hallándose un total de siete compuestos para *I. labrosus* en el actual muestreo (habiéndose hallado cuatro en el muestreo previo) (López-Rodríguez et al. 2019b), mientras que para *H. argentinensis* se detectaron únicamente tres compuestos. Cabe destacar que en abril y diciembre de 2018 se habían detectado siete compuestos (al igual que en el presente muestreo) (Fig. 6) (López-Rodríguez et al. 2018a y b). En el presente muestreo, predominó el ácido abiético en las tres localidades (Fig. 6). Cabe destacar que el ácido abiético venía siendo el predominante en muestreos previos, con la excepción del muestreo anterior (abril 2019), ausentándose este compuesto en las tres localidades en dicho muestreo (López-Rodríguez et al., 2018a y b, 2019b).

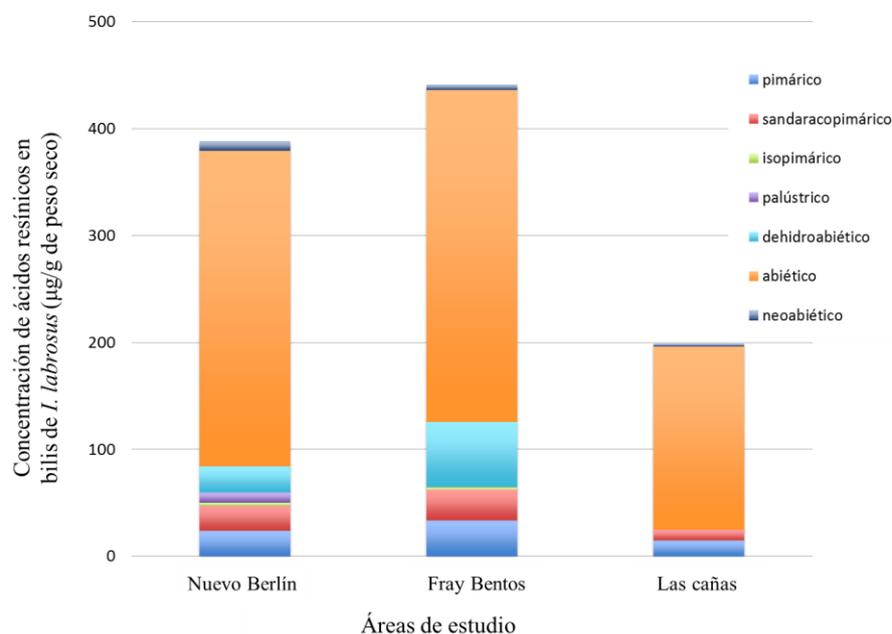


Figura 6. Concentración de ácidos resínicos desglosado en sus congéneres en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de diciembre de 2019 en las tres áreas de estudio.

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

Los niveles encontrados en el presente monitoreo son similares a los hallados en los estudios de línea de base (M-W; $p = 0,2$) (Fig. 7) sin encontrarse diferencias significativas tampoco entre las tres áreas de estudio (M-W; $p = 1$) (Apéndice 2). 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. 7). Es importante destacar que durante ese período (2009) se registró una crecida del nivel del río (Fig. 4), a la cual podría atribuírsele 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.

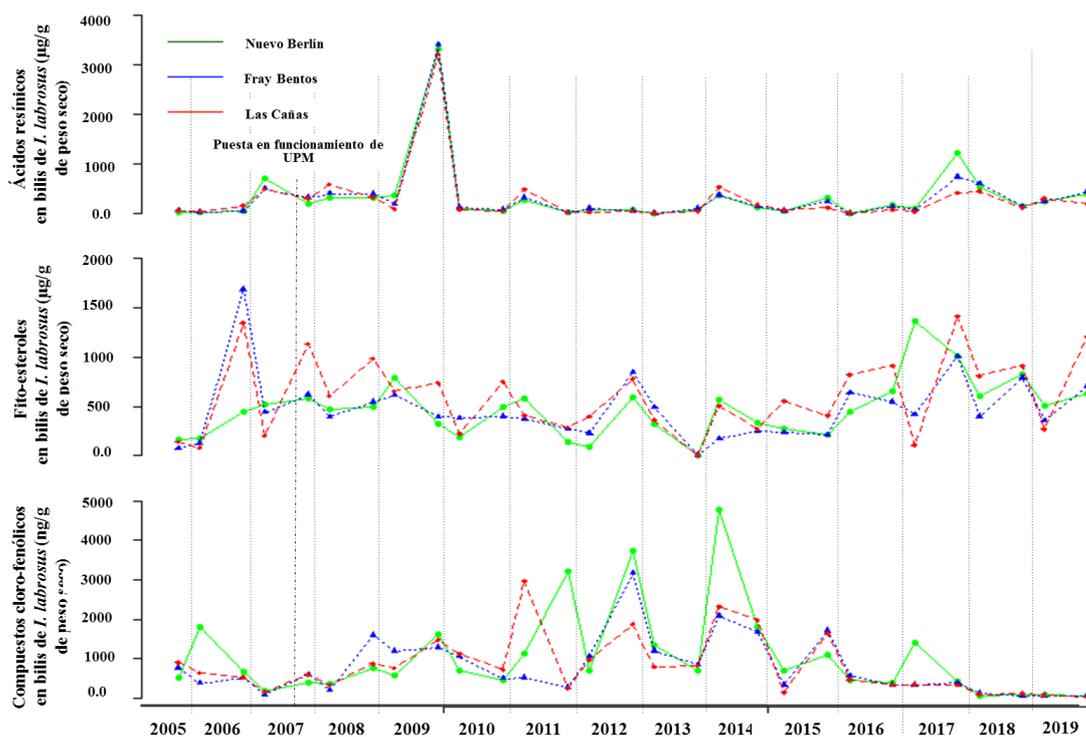


Figura 7. Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta diciembre de 2019) para las tres áreas de estudio.

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

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo, presentó valores superiores en la zona receptora lejana del efluente en Las Cañas (1205 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), seguidas por la zona receptora inmediata en Fray Bentos (701 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) y menor en el área de referencia en Nuevo Berlín (625 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) (Fig. 7 y 8). Para el ejemplar de *H. argentinensis* se reportó un valor de 320 $\mu\text{g/g}$ de peso seco (Tabla 4). No se hallaron diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (M-W; $p = 0,71$; Apéndice 2).

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), observándose el mismo patrón en *H. argentinensis*. 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: $Z = 295,0$; $p = 0,06$; Apéndice 2).

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

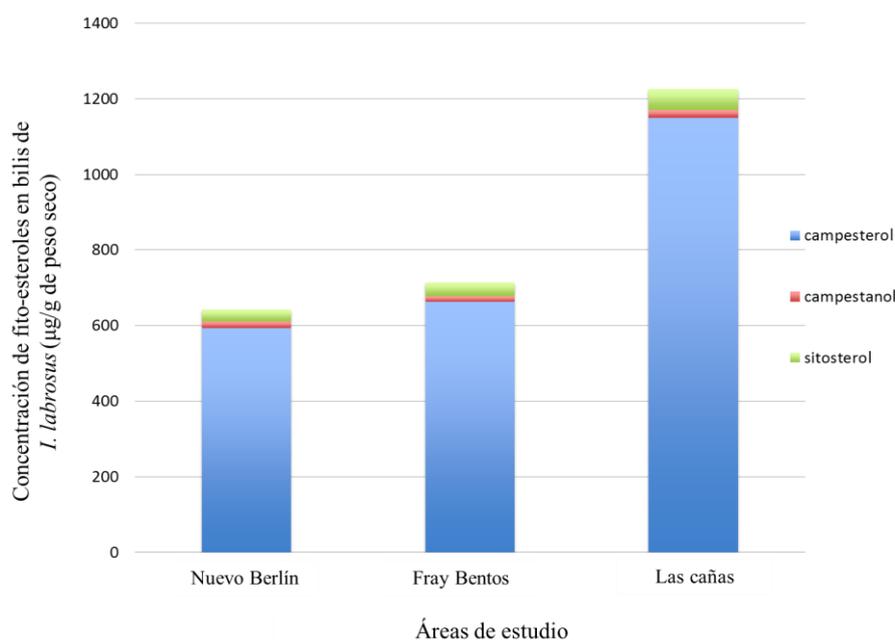


Figura 8. Concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* desglosado en tres congéneres durante el monitoreo de diciembre de 2019 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas.

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos mostró valores similares e incluso menores a los hallados en el muestreo previo (abril de 2019), encontrándose las máximas concentraciones en Nuevo Berlín (75 ng/g de peso seco), seguido por Fray Bentos (64 ng/g de peso seco) y mínimas en Las Cañas (42 ng/g de peso seco) (Tabla 4, Fig. 7 y 9), observándose una disminución hacia aguas abajo. Para el ejemplar de *H. argentinensis* de la localidad de Fray Bentos, el valor reportado de estos compuestos fue similar al de *I. labrosus* de la misma localidad (66 ng/g de peso seco) (Tabla 4). En el presente estudio (al igual que en los tres muestreos previos) en *I. labrosus* y en *H. argentinensis*, se encontró un único tipo de compuestos: los clorofenoles (Fig. 9). El componente principal de este tipo de compuestos en *I. labrosus* fue el 2,3,6 tri-clorofenol, siendo el menos hallado el penta-clorofenol, inclusive ausente en Fray Bentos (Fig. 9).

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

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; $p = 0,43$; Apéndice 2) ni entre la zona de referencia y receptoras (M-W; $p = 0,46$; Apéndice 2). Sin embargo, los mayores picos de concentración siempre fueron registrados en la zona de referencia de Nuevo Berlín (Fig. 7).

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. 7). 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; Soutullo et al. 2020). Por este motivo, es probable que el origen de estas sustancias radique en las actividades agrícolas que están en proceso de expansión desde hace más de 10 años en la zona (Ríos et al. 2010; Ernst et al. 2018). A modo de referencia comparativa, las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos hallados en bilis de *I. labrosus* del Río Uruguay se encuentran en valores similares que las concentraciones naturales en bilis de peces de ríos del norte de Europa, la cual ronda los 1000-10000 ng/g de peso seco (Tana et al. 1994). Los cloro-fenoles (CP) hallados normalmente son del tipo 3-CP, 4-CP y 5-CP, sin embargo, desde el muestreo de abril de 2107 comenzaron a detectarse 2-CP, los cuales pueden ocasionar efectos geno-tóxicos en peces, aún estando presente en bajas cantidades (e.g. alimento con más de 80 ng/g de peso seco de 2-clorofenol produce deformaciones en células sanguíneas en *Carasiuss auratus*) (Vlastos et al. 2016). Por tanto, resulta de fundamental importancia continuar con el monitoreo

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

prestando especial atención a la presencia de estos compuestos en bilis de peces.

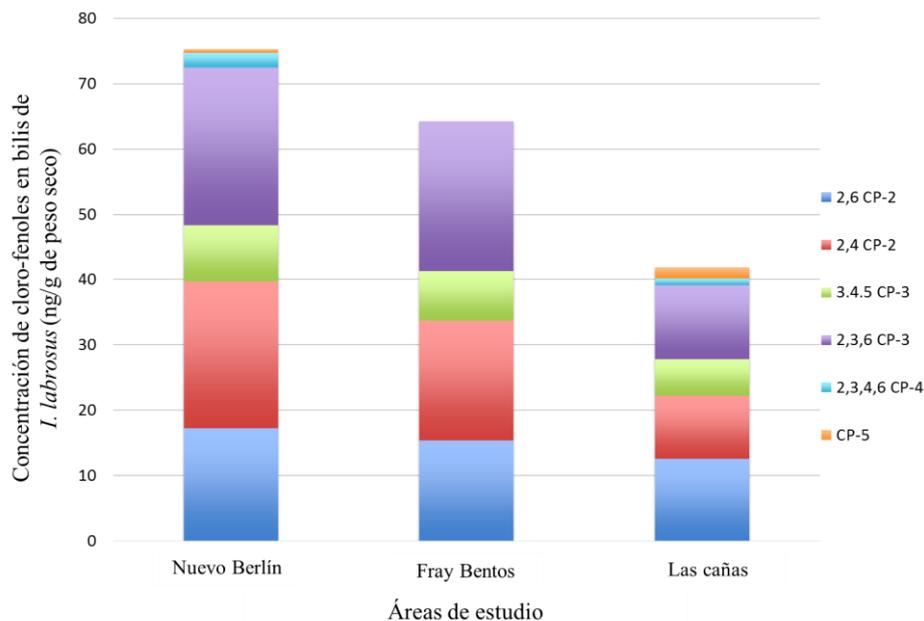


Figura 9. Concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* desglosado en los congéneres hallados durante el monitoreo de diciembre de 2019 en las tres áreas de estudio: Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas. CP-2= 2-clorofenol; CP-3: tri-clorofenol; CP-4: tetra-clorofenol; CP-5: penta-clorofenol.

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

La concentración de dioxinas en músculo de individuos de *I. labrosus* colectados durante el presente muestreo, presentaron valores máximos en la zona de Nuevo Berlín con 14 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,14 pg/g de peso fresco en unidades WHO-TEQ (Figura 10, Apéndice 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Las Cañas, 7 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,059 pg/g de peso fresco; y finalmente, Fray Bentos con 6 compuestos por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,038 pg/g de peso fresco (Figura 10, Apéndice 1). Las concentraciones de estos compuestos

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

para la localidad de Fray Bentos, representan los segundos registros más bajos, habiéndose detectados los mínimos en diciembre de 2013 con un valor de 0,03 pg/g de peso fresco (Figura 10).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* han sido bajas durante todos los años de monitoreo, ya que el límite máximo recomendado para consumo humano por la EU es de 3,5 pg/g de peso fresco, valor muy por encima de los hallados tanto en el presente monitoreo como en monitoreos previos, donde se observaron siempre valores menores a 0,5 pg/g de peso fresco (Fig. 11). 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). Recientemente se ha establecido como límite permitido de estas sustancias en biota del Río Uruguay una concentración de 6,65 pg/g de peso fresco (CARU 2019a), límite muy superior a las concentraciones registradas a lo largo de todo el período de monitoreo (Tabla 2 y Tabla 5).

Al igual que en el período anterior, no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de dioxinas entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA; $p = 0,86$) (Apéndice 2), pero sí se encontraron valores significativamente menores durante los monitoreos desde 2007 a 2019 en comparación con los hallados en estudios de línea de base (ANOVA, $F = 9,08$; $p = 0,004$), continuando por tanto con el patrón de tendencia decreciente en la concentración de dioxinas halladas en el músculo de la especie seleccionada desde la puesta en marcha de la planta de celulosa (Fig. 10, Apéndice 2).

Este patrón de menor concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2019 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007), también se repite para otras especies como la Tararira (*H. argentinensis*) y el Patí (*L. pati*), observándose además para la Tararira una tendencia a un incremento de los valores en la zona de impacto del efluente (Apéndice 2). El número de muestras para *L. pati* no es suficiente para obtener un apoyo estadístico robusto (debido a que no es colectada en

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

todos los muestreos) por lo que es necesario incorporar más información para obtener mayor solidez en los análisis estadísticos. 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 (0,03 pg/g de peso fresco en Fray Bentos en el presente muestreo, con únicamente 2 de los 17 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación) ($F = 43,0$; $p = 2,17 \times 10^{-6}$). Lo mismo sucede con las muestras de músculo de Patí, siendo las concentraciones de dioxinas de muestras de línea de base en torno a los 0,13-0,44 pg/g de peso fresco y en años posteriores (2007-2019) las concentraciones han variado entre 0,051 y 0,12 pg/g de peso fresco (0,11 pg/g de peso fresco en el presente muestreo con 11 de los 17 congéneres analizados por encima de los límites de cuantificación).

PCBs (bi-fenilos-poli-clorados)

La concentración de PCBs en músculo de *I. labrosus* se mantuvo al mismo nivel que la mayoría de los muestreos previos (generalmente menor a 0,5 pg/g). Estos valores fueron inferiores en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,047 pg/g de peso fresco, con 28 de los 34 compuestos analizados por encima del límite de cuantificación); intermedios en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,076 pg/g de peso fresco; con 30 compuestos por encima del límite de cuantificación) y sustancialmente superiores en la zona de referencia de Nuevo Berlín (0,21 pg/g de peso fresco, con 33 de los 34 compuestos por encima del límite de cuantificación) (Fig. 10). Cabe destacar que, en las localidades de Fray Bentos y Las Cañas, las concentraciones de estos compuestos disminuyeron considerablemente respecto al muestreo previo desarrollado en abril de 2019 (0,12 y 0,53 pg/g de peso fresco para Fray Bentos y Las Cañas, respectivamente) (Fig. 10; Apéndice 1).

Al considerar todo el período de estudio, si bien no se pueden ejecutar los análisis estadísticos correspondientes por la falta de réplicas durante el período de línea de base, los valores de concentración de PCBs (entre 2007-2019) parecen haberse mantenido en

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

el rango de los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,25-0,51 pg/g de peso fresco en diciembre de 2006). Sin embargo, a lo largo de todo el monitoreo no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de (M-W; $p = 0,47$) (Apéndice 2; Fig. 10). Cabe destacar que, si bien las concentraciones de estos compuestos se mantienen relativamente bajas, la variabilidad observada entre fechas de muestreos y entre cada uno de los sitios parece ser muy alta (Fig. 10). Por ejemplo, en el presente muestreo, las concentraciones en Nuevo Berlín son entre tres y cuatro veces más alta que en los otros dos sitios. Asimismo, si observamos los valores en la localidad de Las Cañas del muestreo de abril de 2019 es siete veces más alta que las concentraciones en el presente muestreo. (Fig. 10). Posiblemente sea debido a esta alta variabilidad que no se observen diferencias significativas.

Durante este muestreo se analizó también la concentración de PCBs en músculo de un ejemplar de Tararira proveniente de la localidad de Fray Bentos, presentando bajos niveles de estos compuestos (0,021 pg/g de peso fresco, 25 compuestos por encima del límite de detección). En el caso del ejemplar de Patí, los valores también se encuentran dentro de los rangos ya hallados en monitoreos previos (0,19 pg/g de peso fresco, con 30 compuestos por encima del límite de detección) (Apéndice 1 y 2).

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

En los últimos 14 años de estudio, la mayor concentración de PCBs fue detectada en la

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

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.

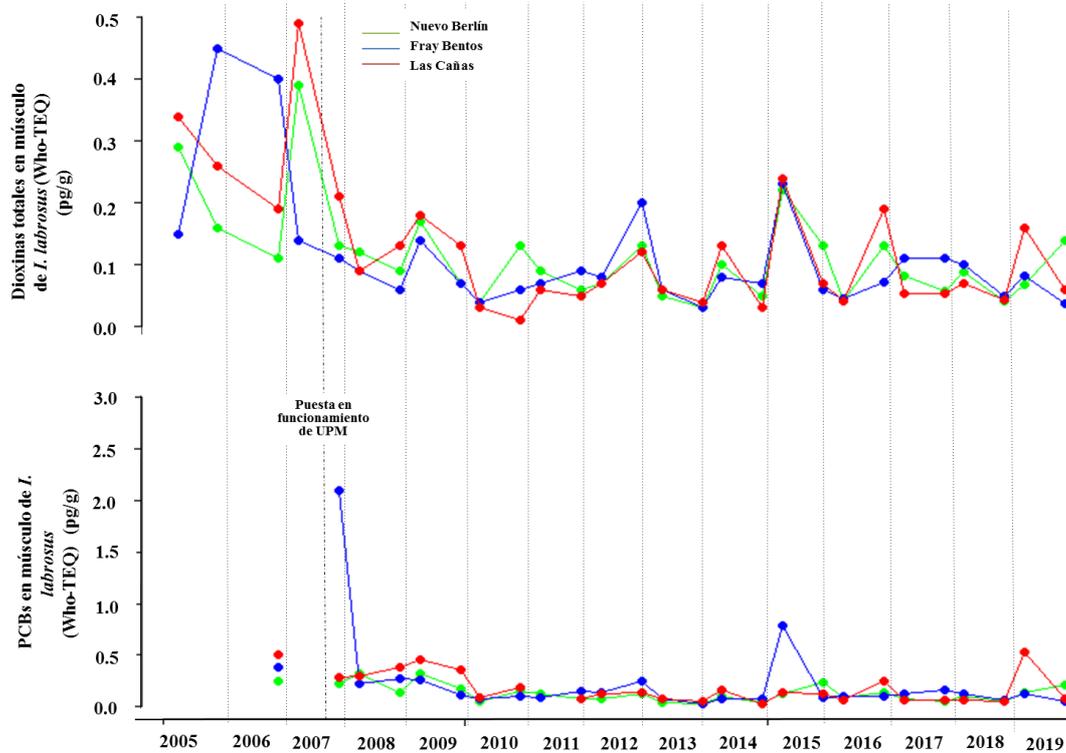


Figura 10. Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos (2007-diciembre 2019). Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCB no ha diferido entre las diferentes zonas estudiadas.

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

METALES PESADOS

El análisis de los metales pesados mercurio-Hg y plomo-Pb en músculo de *I. labrosus*, durante este período se ha mantenido en los mismos niveles que en períodos previos. Las mayores concentraciones de Hg se detectaron en Nuevo Berlín (0,065 mg/kg de peso fresco), intermedias en Fray Bentos intermedia (0,06 mg/kg de peso fresco) y la más baja en Las Cañas (0,049 mg/kg de peso fresco) (Fig. 11). 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; $p = 0,76$, Apéndice 2), por lo cual no se podría hablar de un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de estos contaminantes en el músculo de la especie estudiada.

En el caso de la Tararira analizada, la concentración de Hg en músculo presentó valores más altos que el bagre trompudo, con 0,16 mg/kg de peso fresco. Lo mismo se observa con el ejemplar de Patí con 0,12 mg/kg de peso fresco. Los mayores valores registrados en estas especies podrían interpretarse como evidencia preliminar de bioacumulación, ya que ambas especies se alimenta de peces, ubicándose en el tope de la cadena trófica, pudiendo bioacumular e incluso biomagnificar los contaminantes (Miranda et al. 2008).

Todos los valores de concentración de Hg registrados hasta el momento, se encuentran por debajo de los límites máximos recomendados por legislaciones de la Unión Europea, los cuales se hallan en los 0,5 mg/kg de peso fresco (Prevention 2001). Sin embargo, las concentraciones encontradas durante todo el período de muestreo superan ampliamente los límites establecidos para concentraciones de mercurio en músculo de peces en esta zona del Río Uruguay (0,02 mg/kg de peso fresco) (CARU 2019a) (Tabla 5). Por otra parte, en un reciente estudio en el río Cuareim se han encontrado valores de Hg en músculo de peces en el entorno del máximo permitido de acuerdo a la normativa europea (0,48 mg/Kg. de Hg en la especie *Oligosarcus oligolepis*) (Stábile & Teixeira de Mello, datos sin publicar).

La concentración de Pb en músculo de *I. labrosus* se encontró por debajo de los límites

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

de detección (0,05 mg/kg de peso fresco) al igual que en monitoreos previos, en las tres localidades de Nuevo Berlín y Las Cañas. Las únicas excepciones donde se superó el límite de detección hasta ahora fueron: en el monitoreo de abril de 2009 en la zona de Las Cañas con valores mayores a 1 mg/kg de peso fresco y en abril de 2019 en Fray Bentos, detectándose una concentración de Pb de 0,06 mg/kg de peso fresco. (Fig. 11). En el caso de Tararira y Patí, las concentraciones de este compuesto tampoco superaron los mínimos de detección.

Para las concentraciones de Pb, no se hallaron diferencias significativas entre áreas de muestreo (M-W; $p=0,74$) (Apéndice 2).

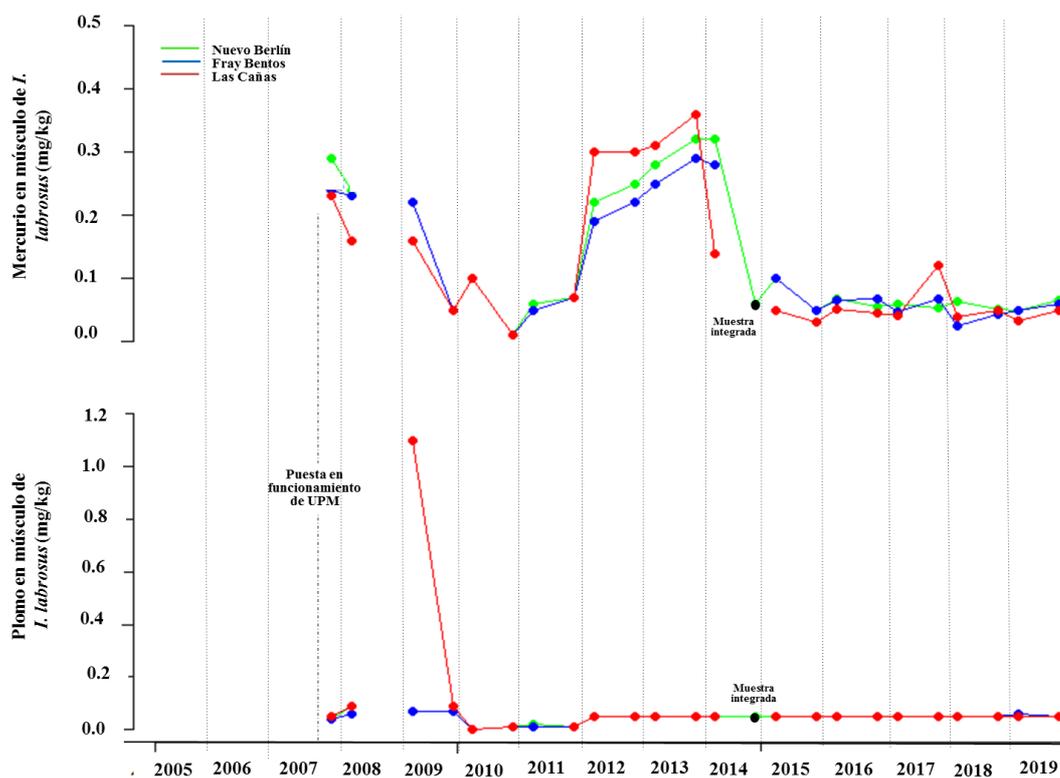


Figura 11. Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces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

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

Resumen de resultados y comparación con normativa CARU

Cuando se realiza la comparación con la normativa CARU para concentraciones de contaminantes en agua y biota del Río Uruguay (CARU 2019a), se observa, en el caso de AOX, dioxinas y pentaclorofenoles en agua y dioxinas en biota, los valores hallados en este monitoreo se encuentran dentro de los límites establecidos. Sin embargo, se observa un incumplimiento de la normativa para PCB totales en agua y una amplia superación del límite máximo para mercurio (Hg) en biota para los tres sitios de muestreo y para las tres especies analizadas (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de límites de concentración establecidos para concentraciones de sustancias en agua y biota del río Uruguay, según digesto CARU, 2020 y valores hallados en el monitoreo de diciembre 2019 en las tres localidades y para las tres especies de peces analizadas (*I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati*). Nótese que para dioxinas en agua se presentan concentraciones en pg, mientras que para el resto de las sustancias las concentraciones son en µg. En rojo se presentan los valores que superan el límite establecido.

Matriz	Normativa Río Uruguay Digesto CARU 2019	Nuevo Berlín	Fray Bentos	Las Cañas
Agua				
AOX (µg/L)	<25	<10	<10	10
Dioxinas (WHO-TEQ pg/L)	<10	<0.63	<0.64	<0.84
PCB totales (µg/l)	<0.001	0.0023*	0.0023*	0.0022*
Pentaclorofenoles (µg/l)	<0.4	0.007	0.009	0.008
Biota				
Dioxinas (WHO-TEQ µg/kg)	<0.0065	0.000014 en <i>I. labrosus</i>	0.000038 en <i>I. labrosus</i> 0.000030 en <i>H. argentinensis</i> 0.0011 en <i>L. pati</i>	0.000059 en <i>I. labrosus</i> - -
Mercurio total (µg/kg)	<20	65 en <i>I. labrosus</i>	60 en <i>I. labrosus</i> 160 en <i>H. argentinensis</i> 120 en <i>L. pati</i>	49 en <i>I. labrosus</i> - -
	<20	-	-	-
	<20	-	-	-

* No se detectó ningún compuesto de PCB, se adjudicó el valor superior máximo posible reportado. Estos valores no representan un incumplimiento constatado

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

Correlaciones entre la concentración de compuestos en peces y agua del Río

Uruguay

Las correlaciones analizadas entre las concentraciones de compuestos hallados en bilis de la especie modelo (*I. labrosus*) y el agua de río para todo el período de monitoreo (2005-2019) y para todos los sitios fueron no significativas en el caso de los fito-esteroides (R: 0,07; $p=0,55$). Sin embargo, sí fueron significativas para cloro-fenoles, donde se encontró una correlación positiva (R = 0,24; $p=0,03$) y para ácidos resínicos la correlación detectada fue negativa (R = -0,4; $p=0,0002$) (Apéndice 2).

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 no existió ninguna correlación significativa (Dioxinas: R = -0,16; $p=0,15$; PCB's: R = -0,04; $p=0,71$) (Apéndice 2).

Es probable que la ausencia de correlación se deba a que los contaminantes no permanecen en la matriz agua, entran por escorrentía o vertidos puntuales, pero no se acumulan en esta matriz. Potencialmente los sedimentos y la biota que allí habita (principal fuente de alimento de *I. labrosus*) podrían ser la matriz de acumulación de estos compuestos. El monitoreo de contaminantes en el sedimento podría mejorar esta ausencia de correlación.

Mejillón dorado

EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones (*L. fortunei*) durante diciembre de 2019, al igual que la mayoría de los muestreos previos, estuvieron en el rango de bajas concentraciones (Fig. 12), con la excepción del muestreo de abril de 2015 momento en el que se alcanzaron las mayores concentraciones registradas de todo el período de monitoreo. Durante el presente muestreo estos valores fueron, siempre menores al límite

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

de cuantificación de 1 $\mu\text{g/g}$ de peso seco en las tres áreas, al igual que en lo registrado en los muestreos (tanto de otoño como de primavera) desde diciembre de 2016. Con fines ilustrativos en la Fig. 12 se les adjudica el máximo valor posible de 1 $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Los máximos valores registrados hasta el momento fueron los de abril 2015, siendo mayores en el área receptora inmediata de Fray Bentos (79 $\mu\text{g/g}$ de peso seco), seguidas por las concentraciones en el área de Las Cañas (55 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia (44 $\mu\text{g/g}$ de peso seco) en Nuevo Berlín. Durante los estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la 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; $p = 0,73$; Apéndice 2). Desde los estudios de línea de base, la concentración de EOX en mejillones ha variado entre < 1 a 79 $\mu\text{g/g}$ de peso seco, siendo los mayores valores generalmente registrados en individuos colectados en la localidad de Las Cañas y Fray Bentos (Fig. 12). Existen pocos estudios como para tener un punto de referencia con el cual comparar, aunque en un estudio en el que se determinó la concentración de EOX en mejillones de la especie *Mytilus edulis* en Australia, los valores de referencia hallados oscilaban entre los 16 y los 69 $\mu\text{g/g}$ de peso seco (Haynes et al. 1995). En otro estudio llevado a cabo en India en el que mejillones fueron expuestos hasta por 28 días a efluentes de plantas de celulosa, se observó que las concentraciones de EOX oscilaron entre 8.0 y 33 $\mu\text{g/g}$ de peso seco, aumentando con en el tiempo de exposición. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que se observaron cambios en las concentraciones debido a variaciones en los estadios reproductivos de los organismos (Hayer & Pihan, 1996), lo que puede dificultar la comparación de resultados donde no se especifica el estadio reproductivo en el que se encuentran los organismos.

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

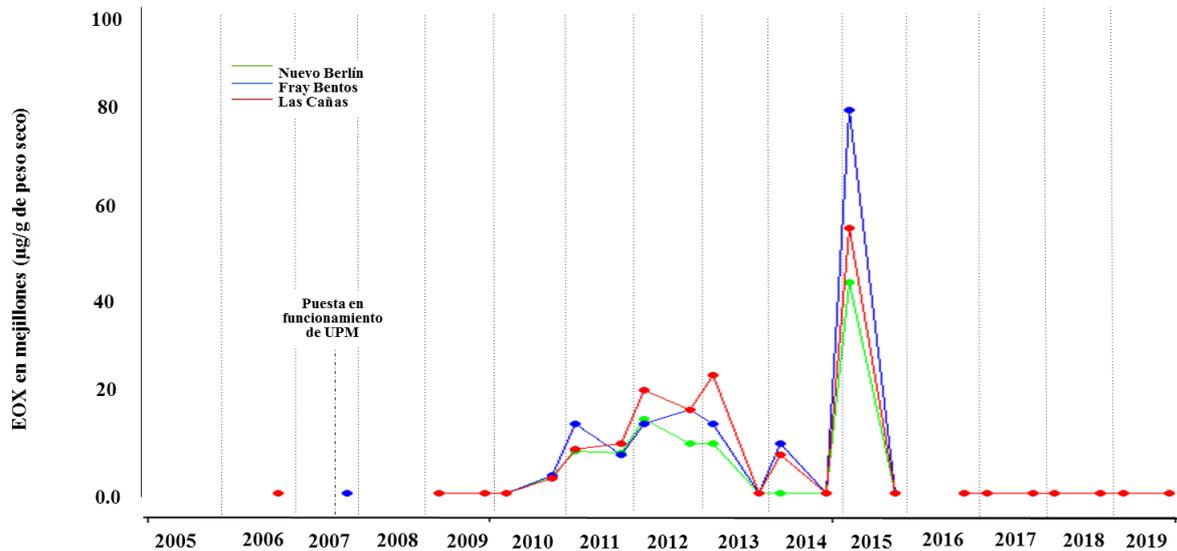


Figura 12. Variación en las concentraciones de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. No se han encontrado diferencias significativas entre el sitio de referencia y los sitios receptores de efluentes de UPM S.A. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al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

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

CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a diciembre de 2019 no se han encontrado sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. En particular, las concentraciones de dioxinas (WHO-TEQ), PCBs (WHO-TEQ), Hg y Pb encontradas en músculos de *I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati* (en este muestreo y en muestreos previos) no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados para estos compuestos por las normativas de la Unión Europea (Apéndice 3). Sin embargo, de acuerdo a los valores máximos actualmente establecido por CARU (CARU, 2019a), las concentraciones de Hg halladas en músculo de las tres especies de peces analizadas durante el presente muestreo y en muestreos previos supera ampliamente los límites establecidos para la biota en el Río Uruguay. Se recomienda prestar especial atención a estos parámetros y su variabilidad considerando la nueva reglamentación.

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 la 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 (Apéndice 2). 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 un aumento en la concentración de contaminantes en el agua de río 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, PCB's en agua, ácidos resínicos y clorofenoles en bilis, o incluso en menores concentraciones que

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

en dicho período. Como excepciones, podemos mencionar una tendencia a aumentar hacia el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2019) de las concentraciones de dioxinas en agua en todas las áreas por igual, fitoesteroles en agua (con mayores valores en la zona de referencia) y fito-esteroles en peces, en todas las áreas de muestro por igual.

Las concentraciones máximas de AOX en agua hasta el momento han sido registradas durante el muestreo llevado a cabo en abril del 2016, siendo aproximadamente cuatro veces más altas en la zona de referencia de Nuevo Berlín, y aparentemente diluyéndose aguas abajo hacia Fray Bentos y Las Cañas. En este sentido cabe destacar que si bien las fuentes y flujos de potenciales subproductos de degradación vegetal como lo son los AOX, ácidos resínicos y fito-esteroles es ampliamente desconocida en nuestra región, el frecuente descenso en sus concentraciones desde Nuevo Berlín hacia Las Cañas, podría indicar que la fuente se ubica aguas arriba de Nuevo Berlín, diluyéndose a medida que se incrementa el caudal aguas abajo. Una posible fuente puede estar relacionada con la gran extensión de humedales de los Esteros de Farrapos, ubicados en islas y sobre la costa argentina. La ausencia de relación significativa entre el caudal y las concentraciones de contaminantes en agua estarían indicando que los cambios (principalmente los aumentos) en el caudal en el río no serían los responsables de cambios en las concentraciones detectadas en el agua. En este sentido, se esperarían relaciones negativas, ya que a medida que aumenta el caudal, las concentraciones de contaminantes provenientes de fuentes puntuales (ie. provenientes de efluentes de la planta de UPM) deberían descender por efecto de dilución.

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

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

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; Soutullo et al. 2020). Por otra parte, en monitoreos llevados a cabo por la CARU durante 2017, se detectó que uno de los sitios con mayor presencia de pesticidas es Nuevo Berlín (CARU, 2019c). En este sentido, cabe destacar también que por sexto muestreo consecutivo se registraron compuestos cloro-fenólicos (2-CP) en los tres sitios de muestreo, los cuales tienen efectos geno-tóxicos para peces (Vlastos et al. 2016), por lo que resaltamos la importancia de la continua evaluación de la aparición de este tipo de compuestos. Debido a que las regresiones entre las concentraciones de contaminantes en agua y el caudal no mostraron modelos significativos para ninguno de los compuestos, podríamos concluir que el caudal no sería determinante en las concentraciones halladas en agua.

La ausencia de correlaciones positivas entre algunos de los compuestos relevados 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. Por otra parte, *I. labrosus* consume sobre el sedimento y la biota que allí habita (Masdeu et al., 2011; López-Rodríguez et al. 2019c), siendo esta matriz un importante sumidero de contaminantes. Por esta razón, la incorporación del estudio de contaminantes en sedimentos podría potencialmente mejorar la comprensión de los procesos y re-circulación de estos compuestos en el ecosistema.

La continuidad del presente programa de monitoreo permitirá evidenciar cambios en las concentraciones de sustancias potencialmente tóxicas y evaluar si su origen es atribuible a efluentes de la planta de pasta de celulosa de UPM S.A. o a otras fuentes. Además de

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

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. Srekrishnan, 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 Rio Uruguay. Informe Técnico 2002. Publicaciones de la Comisión Administradora del Río Uruguay. Paysandú, Diciembre 2002, Uruguay.
- Asplund, G., A. Grimvall & C. Pettersson, 1989. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Science of The Total Environment*: 81–82:239-248. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90130-7](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(89)90130-7).
- Bruslé, J. & Anadon G.G., 1996. The structure and function of fish liver. *Fish Morphology*. 76: 545-551.
- Calvelo J., D'Anatro A., Vidal N., Teixeira de Mello F. & González-Bergonzoni I. 2013. Análisis de la estructura poblacional del bagre trompudo, *Iheringichthys labrosus* Lütken 1874 (Siluriformes: Pimelodidae), en la cuenca baja del Río Uruguay. Informe Técnico, 13 pp.
- CARU, 2019a. Digesto sobre el uso y aprovechamiento del río Uruguay. Comisión Administradora del río Uruguay. Diciembre 2019.
- CARU, 2019b. <https://www.caru.org.uy/web/2019/02/dragado-y-balizamiento-del-rio-uruguay-catalogado-como-un-hecho-historico/>

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

- CARU, 2019c. Plan de Monitoreo inicial del río Uruguay. Informe Final: Diciembre 2016-Diciembre 2017. Comité Científico Comisión Administradora del río Uruguay. Febrero, 2019.
- D'Anatro, A., N. Vidal, I. González-Bergonzoni, F. Teixeira de Mello, J. Tana & D. Naya, 2013. Geographic and sasonal variation analysis of digestive morphology in the catfish *Iheringichthys labrosus* along lower Rio Uruguay. *Open access animal physiology*, 5:9-13.
- 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.
- Fernández, E.M.; Ferriz, R.A.; Bentos, C.A.; López, G.R., 2012. Dieta y ecomorfología de la ictiofauna del arroyo Manantiales, provincia de Buenos Aires, Argentina. *Rev. Mus. Argent. Cienc. Nat.* 14: 1-13.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2015. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2015. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 46p.
- González-Bergonzoni, I., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2016. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, Abril 2016. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay: 44p.
- González-Bergonzoni, I., D'Anatro, A., Vidal, N., Stebniki, S., Tesitore, G., Silva, I., & de Mello, F. T. Origin of Fish Biomass in a Diverse Subtropical River: An

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

- Allochthonic-Supported Biomass Increase Following Flood Pulses. *Ecosystems*, 1-18.
- Gorrachategui, M., 2001. Seguridad alimentaria: Dioxinas. XVII Curso de especialización. Edited by Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal (FEDNA). Madrid, España.
- Grahn, O., J. Tana, C. Monfält, J. Hårdig & 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.
- 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.

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

- 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.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018a. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, abril 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., I. González-Bergonzoni, A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2018b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2018. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2019a. 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 2019. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.
- López-Rodríguez, A., A. D'Anatro, S. Stebniki, N. Vidal & F. Teixeira de Mello, 2019b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, abril 2019. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.

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

- López-Rodríguez, A., Silva, I., de Ávila-Simas, S., Stebniki, S., Bastian, R., Massaro, M. V., Pais, J., Tesitore, G., Teixeira-de Mello, F., D'Anatro, A., Vidal, N., Meerhoff, M., Reynalte-Tataje, D.A., Zaniboni-Filho, E. & González-Bergonzoni, I., 2019c. Diets and trophic structure of fish assemblages in a large and unexplored subtropical river: The Uruguay River. *Water*, 11: 1-26.
- Márquez A., Stareczek S. & Caraccio M. N., 2009. Identificación genética de unidades poblacionales de las principales especies de interés comercial y deportivo. En: Programa de conservación de la fauna íctica y los recursos pesqueros del Río Uruguay. Informe anual 2009. CARU.
- Masdeu, M., F. T.-d. Mello, M. Loureiro & M. Arim, 2011. Feeding habits and morphometry of *Iheringichthys labrosus* (Lütken, 1874) in the Uruguay River (Uruguay). *Neotropical Ichthyology* 9:657-664.
- McFarlane, P. N. & Clark, T.A., 1988. Metabolism of resin acids in anaerobic systems. *Water Sci. Technol.* 20: 273-276.
- Mc Martin, D. W., W. Von Trümpling, J. V. Headley & J. A. Gillies, 2003. Observations of Resin Acid Distribution in the River Saale, Germany. *Canadian water resources journal* 28(3):359-373.
- Michalowicz, J., 2005. The occurrence of chlorophenols, chlorocathecols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 14(3):327 – 333.
- Miranda, A. L., Roche, H., Randi, M. A. F., Menezes, M. L. D., & Ribeiro, C. O., 2008. Bioaccumulation of chlorinated pesticides and PCBs in the tropical freshwater fish *Hoplias malabaricus*: histopathological, physiological, and immunological findings. *Environment International*, 34(7), 939-949
- Munkittrick, K. R., C. B. Portt, G. V. D. Kraak, I. R. Smith & D. A. Rokosh, 1991. Impact of bleached kraft mill effluent on population characteristics, liver MFO activity, and serum steroid levels of a Lake Superior white sucker (*Catostomus commersoni*) population. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 48(8):1371-1380.

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

- 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 Río 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. Dabezies, F. Teixeira de Mello, J. Clemente, G. Ferrari, L. Boccardi & J. Tana, 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *Innotec* 5:1-12.
- Sloof, W., H. de Kruijf, J. Pellinen, J. Kukkonen, A. Herb, P. Mäkelä & A. Oikari, 1993. Proceedings of the 2nd European Conference on Ecotoxicology Bioaccumulation of pulp mill effluent-related compounds in aquatic animals. *Science of The Total*

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

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.

Soutullo, A., M. Ríos, N. Zaldúa & F. Teixeira-de-Mello, 2020. Soybean expansion and the challenge of the coexistence of agribusiness with local production and conservation initiatives: pesticides in a Ramsar site in Uruguay. *Environmental Conservation*. 1-7. doi: 10.1017/S0376892920000089.

Tana, J., 2014. Fish exposure studies: monitoring studies in the recipient of UPM pulp mill, April 2014. ÁF-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.

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.

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

- Vidal, N., Teixeira de-Mello, F., González-Bergonzoni, I., López-Rodríguez, A., Tesitore, G., Pais, J.; Stebniki, S., Silva, I. & D' Anatro, A., 2020. Long-term study of the reproductive timing of the Neotropical catfish *Iheringichthys labrosus* (Lütken, 1874): Influence of temperature and river discharge. *Ecology of Freshwater fish*. DOI: 10.1111/ef.f.12518.
- Vlastos D, Antonopoulou, M. & I. Konstantinou, 2016 Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment* 551–552 (2016) 649–655
- Wilson A.E., Moore, E.R.B., & W. Mohn. 1996. Isolation and Characterization of Isopimaric Acid-Degrading Bacteria from a Sequencing Batch Reactor Applied and environmental microbiology, Sept. 1996, p. 3146–3151
- Walker, S. L., K. Hedley & E. Porter, 2002. Pulp and paper environmental effects monitoring in Canada: an overview. *Water Qual Res J Can* 37:7-19.

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

APENDICE 1

RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO



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

APÉNDICE 2. Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. post-UPM (2007-2019)) y entre áreas (referencia vs. receptoras de efluente). Siempre que los datos cumplieron con los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas se utilizó test de ANOVA y en caso de incumplimiento de estos supuestos se utilizó el test no paramétrico Mann-Whitney (M-W); en todos los casos $\alpha=0.05$. En el caso de la concentraciones de Hg, Pb, PCBs y EOX no se pudieron testear entre períodos por carecer de datos en el período pre-UPM (“NT”= no testeado). La concentración Pb no pudo ser testeada pues los valores se hallaron siempre por debajo del límite de detección. Las diferencias significativas se resaltan en negrita, en cursiva se observan las diferencias marginales ($0.05 < p < 0.1$).

Compuestos	Análisis	Período		Áreas		Interacción periodo-área			Regresiones			Correlaciones		Test estadístico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones
		Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res	R ²	Estadístico	p-valor	R	p-valor		
AOX	Agua del río	W=325,5	0,12	W=828	0,91									M-W	Sin diferencias en BACI
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	F=4,31	0,04	F=0,08	0,78	F=0,09	0,77	80						ANOVA factorial de 2 vías.	Mayor en periodo 2007-2019 en todos los sitios
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N.T	N.T	W=608,0	0,96									M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Agua del río	W=368,5	0,42	W=821,5	0,73									M-W	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Agua del río	W=596,0	0,04	W=788,0	0,97									M-W	Mayor en periodo pre-UPM en todos los sitios
Fito-esteroles	Agua del río	W=308,0	0,11	W=967,0	0,08									M-W	<i>Tendencia a ser mayor en zona de referencia</i>
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	F=9,08	0,004	F=0,03	0,86			73						ANOVA de 2 vías	Menor en periodo post-UPM en todos los sitios
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>H. malabaricus</i> -músculo	F=43,0	2,17X10⁻⁶	F=3,92	0,06	F=0,54	0,47	20						ANOVA de 2 vías	Menor en periodo 2007-2019 (post-UPM); tendencia a mayor en zona de impacto
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- <i>L. pati</i> - músculo	F= 5,36	0,05	N.T	N.T			8						ANOVA de 1 vía	Menor en periodo 2007-2019
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	W=595	0,47									M-W	Sin diferencias entre sitios
PCBs-WHO TEQ	Peces- <i>H. malabaricus</i> -músculo	N.T	N.T	W=31	0,96									M-W	Sin diferencias entre sitios
Hg	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	F=0,09	0,76			67						ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios
Pb	Peces- <i>I. labrosus</i> -músculo	N.T	N.T	W=517,5	0,74									M-W	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	W=386,0	0,43	W=923,0	0,46									M-W	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	W=344,5	0,2	W=841,0	1									M-W	Sin diferencias en BACI
Fito-esteroles	Peces- <i>I. labrosus</i> -bilis	W=295,0	0,06	W=800,0	0,71									M-W	<i>Tendencia a incremento en periodo post-UMP sin diferencias entre sitios</i>
EOX	Mejillón <i>L. fortunei</i> -músculo	N.T	N.T	W=451,0	0,73									M-W	Sin diferencias entre sitios (Periodo 2006-2019)
AOX	AOX vs. caudal día								0,02	F=2,65	0,11			Regresión lineal	Regresión no significativa
Ácidos resínicos	Ác. Resínicos vs. caudal día								0,008	F=0,35	0,55			Regresión lineal	Regresión no significativa
Fito-esteroles	Fito-esteroles vs. caudal día								-0,01	F=0,002	0,97			Regresión lineal	Regresión no significativa
Cloro-fenoles	Cloro-fenoles vs. caudal día								0,02	F=2,32	0,13			Regresión lineal	Regresión no significativa
PCDDFs- WHO TEQ	Dioxinas vs. Caudal día								-0,01	F=0,003	0,95			Regresión lineal	Regresión no significativa



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

PCBs-WHO TEQ	PCB's vs. caudal día				-0.01	F=0,04	0,84		Regresión lineal	Regresión no significativa	
Ácidos resínicos	Bilis vs. Agua del río							-0.4	0,0002	Spearman	Correlación negativa entre ácidos resínicos en bilis y agua
Cloro-fenoles	Bilis vs. Agua del río							0,24	0,03	Spearman	Correlación positiva entre CP en bilis y agua del río
Fito-esteroles	Bilis vs. Agua del río							0,07	0,55	Spearman	Sin correlación
PCDDFs- WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río							-	0,15	Spearman	Sin correlación
PCBs-WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río							0,16			
								-			
								0,04	0,71	Spearman	Sin correlación

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



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

APÉNDICE 3. Rangos (mín-máx.) de sustancias potencialmente tóxicas medidas en músculo de peces (*I. labrosus*, *H. argentinensis* y *L. pati*) durante el período de estudio 2005-2019. Se muestran los rangos de valores alcanzados desglosados por campaña de muestreo estacional: otoño (O) y primavera (P).

		Campañas de muestreo																													
		2005		2006		2007		2008		2009		2010		2011		2012		2013		2014		2015		2016		2017		2018		2019	
		O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P	O	P
Dioxinas (pg/g de peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	0.15	0.16	0.11	0.14	0.13	0.09	0.06	0.14	0.07	0.03	0.01	0.07-0.09	0.05-0.09	0.07	0.12	0.05	0.03	0.08	0.03	0.22	0.06	0.042	0.07-0.19	0.05-0.11	0.05-0.11	0.07-0.1	0.04-0.04	0.067	0.03-0.14	
	<i>H. argentinensis</i>	0.15	-	-	0.11	-	0.08	0.06	-	0.04	-	0.06	0.05±0.01	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	0.022	-	0.016-0.018	0.03-0.078	0.059	0.04	0.031	0.03	
	<i>L. pati</i>	-	0.44	-	0.13	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	0.12	0.041	-	-	0.22	-	-	-	0.11	
PCBs (pg/g de peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	0.25	0.22	0.22	0.14	0.26	0.11	0.05	0.10	0.09-0.12	0.07-0.15	0.08	0.12	0.04	0.03	0.04	0.03	0.13	0.09	0.06-0.095	0.09-0.25	0.07-0.12	0.05-0.16	0.062	0.05-0.05	0.12-0.53	0.04-0.21	
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	0.29	0.16	0.2	-	0.08	-	0.04	0.01	0.05±0.01	0.06±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.018	-	0.017-0.02	0.02-0.11	0.032	0.07	0.024	0.02	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.35	0.11	-	-	0.45	0.1	-	-	0.19	
Hg (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	-	0.23	0.16	-	0.16	0.05	0.1	0.01	0.05-0.06	0.07	0.19	0.22	0.25	0.29	0.14	0.06	0.05	0.03	0.051	0.04-0.067	0.041-0.06	0.05-0.12	0.025	0.04-0.05	0.032	0.06-0.065	
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11-0.14	0.14	0.13-0.25	0.25	0.09-0.12	0.16	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	0.12	
Pb (mg/kg peso fresco)	<i>I. labrosus</i>	-	-	-	-	0.04	0.06	-	0.07	0.07	0.0	0.01	0.01-0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	<i>H. argentinensis</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	<i>L. pati</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	0.05