Monitoreo de exposición

Monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A., Río Uruguay, diciembre 2022

Autores:
Anahí López-Rodríguez
Alejandro D'Anatro
Franco Teixeira de Mello

Colaboradores:
Virginia Álvarez
Dieison André Moi
Martín Pacheco
Dalma Soñez
Bárbara Suárez
Giancarlo Tesitore
Camila Vidal
Nicolás Vidal

Distribución: UPM S.A.
Responsable: Franco Teixeira de Mello e-mail frantei@cure.edu.uy

UPM S.A.

Monitoreo de exposición

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

diciembre 2022

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: 66
Figuras: 10
Tablas: 5
Apéndices: 3
Anexos: 1

Imagen de tapa: Atardecer en Nuevo Berlín, diciembre 2022. Foto: Nicolás Vidal

RESUMEN 4
INTRODUCCIÓN 6
METODOLOGÍA 11
Descripción de la planta y efluentes 11
Área de estudio 13
Muestras de agua del Río Uruguay 14
Muestras de bilis y músculo de peces 15
Muestras en mejillón dorado 16
Tratamiento estadístico de los datos 17
Comparación de resultados con reglamentación vigente 18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN 19
Agua del río 19
Bilis y músculo de peces 33
Resumen de resultados y comparación con normativa CARU 44
Correlaciones entre la concentración de compuestos en peces y agua del Río Uruguay 45
Mejillón dorado 46
CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES 48
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 52
APÉNDICE 1- Resumen de resultados estadísticos 61
APÉNDICE 2- Rangos de sustancias en músculo de peces (2005-2022). 63
APÉNDICE 3- Tabla valores K_{wo} de contaminantes 64
ANEXO 1-RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO 65

RESUMEN

En el presente informe se reporta 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. Los mismos consisten en el monitoreo de la variación en la estructura del ensamble de peces y la exposición de éstos y otros organismos bentónicos (moluscos bivalvos) a compuestos y sustancias potencialmente nocivas procedentes de los efluentes de la planta de celulosa. Hasta el año 2019, las campañas de monitoreo consistían en dos muestreos anuales (primavera y otoño) comparando tres zonas del Río Uruguay bajo: Nuevo Berlín (zona de referencia, ubicada aguas arriba del sitio de descarga de los efluentes de la planta); 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). Desde el año 2020, los muestreos pasaron a ser una única vez al año (primavera). En todos los sitios de muestreo se analiza la concentración de diferentes compuestos que suelen estar 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 único muestreo del año 2022 (noviembre-diciembre), muestran la misma tendencia de los resultados de monitoreos previos (2007-diciembre 2021). Analizando las diferencias

entre períodos pre y post-UPM encontramos que las concentraciones de dioxinas en agua presentaron mayores valores en el período post-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 compuestos potencialmente tóxicos hallados en el período de monitoreo 2007-2022 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de EOX, fitoesteroles, ácidos resínicos y cloro-fenoles en bilis, PCBs y metales pesados en músculo) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (dioxinas en músculo de peces). 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 la planta. Al igual que en períodos previos, en el 2022 no se han encontrado compuestos ni sustancias tóxicas por encima de niveles límite aconsejados por diferentes regulaciones internacionales en ninguna de las tres áreas de estudio. La única excepción es para la concentración de Hg 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 serían directamente atribuibles a los efluentes de UPM S.A., ya que no existe aumento en la concentración de contaminantes en la zona receptora inmediata (Fray Bentos) ni en la zona receptora lejana (Las Cañas) respecto a la zona de referencia. Continuar con el 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.

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 (Departamento de 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 compuestos y 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. 2021, siguiendo un programa de monitoreo que ha sido evaluado y aprobado por la ex Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA), actual Dirección Nacional de Calidad y Evaluación Ambiental (DINACEA). Hasta el año 2019, este monitoreo se realizaba dos veces al año, en dos estaciones diferentes: noviembre-diciembre (primavera); abril- mayo (otoño), de manera de incluir la variación temporal y estacional en los análisis. Sin embargo, a partir del año 2020, estos monitoreos disminuyeron su frecuencia, pasando a realizarse con una frecuencia anual, manteniéndose solo el muestreo de primavera.

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 (32º58’42”S, 58º04’02”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 (33º04’41”S, 58º16’15”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 (33º09’41”S, 58º22’11”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 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 algunos compuestos y 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. 2022).

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 esteroles 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-esteroles son derivados de sustancias húmicas, especies vegetales y procesos microbianos asociados a zonas de humedales y pantanos (Asplund et al. 1989; Grimvall et al. 1994; Michalowicz 2005). Particularmente en el caso de los compuestos cloro-fenólicos 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 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 (EEM2010). 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 centinela o “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 a sus hábitos alimenticios bentónicos. Con respecto al uso del espacio de esta especie, existen diferencias alimenticias, fisiológicas e isotópicas entre los individuos de las tres áreas, apoyando el carácter local de dicha especie (e.g. Masdeu et al. 2011; D'Anatro et al. 2013; González Bergonzoni et al., 2019), aunque un estudio sugiere un importante flujo génico entre las mencionadas áreas (Calvelo et al. 2013). Adicionalmente, se han detectado diferencias en el momento reproductivo de esta especie entre los tres sitios sugiriendo que la reproducción es previa en Nuevo Berlín en 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 monitoreo de concentraciones 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., hasta 2021, los niveles de concentración de estos compuestos en agua pueden considerarse bajos, no habiendo superado los límites máximos recomendados establecidos en diferentes países (e.g. Taylor et al. 1988; Prevention 2001; Michalowicz 2005; Tana 2014). En cuanto a los

niveles de Dioxinas y PCBs hallados, sus concentraciones en agua y músculo de peces también estuvieron siempre por debajo del límite establecido en las recomendaciones de ingesta total diaria (Heath-Canada 2010), hallándose en la mayoría de los muestreos por debajo de los límites de cuantificación. De similar forma, las concentraciones de metales pesados en músculo de peces han sido siempre considerablemente más bajas al límite establecido por la EU para Mercurio (Hg), e incluso menores al límite de cuantificación para Plomo (Pb) (Tana 2014, López-Rodríguez et al. 2021).

En resumen, resultados de monitoreos previos en agua (i.e. hasta diciembre de 2021) 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 zonas de referencia y las áreas aguas abajo de UPM S.A. (López-Rodríguez et al, 2021a). Estos resultados sugieren que las concentraciones de contaminantes halladas no serían 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 compuestos y sustancias potencialmente tóxicas para la biota halladas en el período de monitoreo 2007-diciembre 2021 se encuentran al mismo nivel que las concentraciones halladas en estudios de línea de base (en el caso de AOX, fitoesteroles y clorofenoles en agua, EOX, ácidos resínicos, fitoesteroles y cloro-fenoles en bilis) o incluso en menores concentraciones que en dicho período (en el caso de los ácidos resínicos en agua y las dioxinas en músculo de peces). Las excepciones a estos casos son las concentraciones de dioxinas en agua, habiéndose registrado una tendencia al incremento en las concentraciones en el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007- diciembre 2021) en todas las áreas por igual.

En el presente informe reportaremos los valores de concentración de estos compuestos en agua, peces y mejillones hallados durante el monitoreo de exposición de diciembre de 2022 y las compararemos con los valores hallados en períodos anteriores.

METODOLOGÍA

Descripción de la planta y efluentes

La planta

La planta de celulosa de UPM S.A. localizada a pocos kilómetros 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 m^3. 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 4450 toneladas de sólidos secos por día, y una línea recaustificadora para producir el licor blanco usado en la cocción de los chips de madera. Los gases olorosos generados se recolectan y se queman en la caldera de recuperación. Se cuenta con dos calderas de respaldo, instaladas para la quema de gases en el caso de ocurrir perturbaciones en la operativa normal.

El agua bruta se toma del Río Uruguay a una tasa promedio de 900 litros por segundo (Ls^{-1}) y se trata para su uso en el proceso, de forma similar a una planta de tratamiento de agua convencional. El efluente es vertido al río por medio de un difusor de 200 m, a una tasa promedio de 700 Ls^{-1}. La planta de tratamiento del efluente consiste en un tratamiento primario (sedimentación), seguido de un tratamiento de lodos activados (tratamiento biológico). Luego del tratamiento primario, el efluente se dirige a un sistema de piletas de seguridad y ecualización, con un volumen de 75.000 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 2022 previo al monitoreo de diciembre fue de 19,6 m^3/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 2022 (datos entre 25/11/2022 al 27/11/2022 y entre 2/12/2022 al 4/12/2022) el flujo diario fue de 15,8 m^3/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 2022 (octubre-diciembre), así como para el último período de muestreo (25/11 al 27/11 y de 2/12 al 4/12). 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 2022), como durante el período octubre-diciembre 2022 (hasta la fecha del muestreo), los valores descargados al río nunca excedieron los valores permitidos por la normativa vigente.

Tabla 1. Características del efluente descargado de la planta de UPM S.A. en Fray Bentos. La tabla incluye valores promedios de descarga expresados en kilogramos por cada tonelada seca de pulpa producida (kg/ADT) para octubre-diciembre de 2021, así como durante el período de muestreo (25/11 al 27/11 y 2/12 al 4/12 de 2022) y los valores BAT, calculados en base anual. Información cedida por UPM. Carbono orgánico disuelto (COD), Demanda biológica de oxígeno (DBO_5), 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)*	DBO_5 (Kg/ADT)	AOX (Kg/ADT)	N total (Kg/ADT)	P total (Kg/ADT)	SST (Kg/ADT)	Flujo del efluente (m3/ADT)
BAT	23,00	1,500	0,250	0,250	0,030	1,500	50,00
Rangos BAT#	15,00	0,700	0,150	0,200	0,020	1,000	-
Promedio octubre-diciembre 2022	**4,73**	**0,19**	**0,06**	**0,05**	**0,01**	**0,16**	**19,6**
Período de muestreo diciembre, 2022	**3,42**	**0,14**	**0,06**	**0,03**	**0,01**	**0,09**	**15,8**

*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 25 al 27 de noviembre y del 2 al 4 de diciembre de 2022 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 2022 (López-Rodríguez et al. 2022). 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).

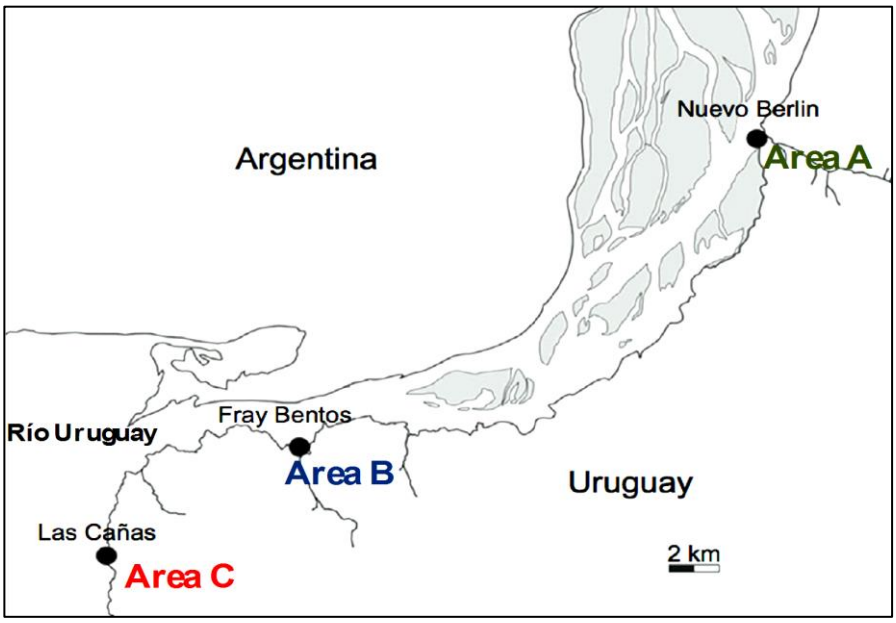

Figura 1. Áreas de monitoreo de la estructura de comunidad de peces y de exposición a compuestos tóxicos. Área A: Nuevo Berlín, como área de referencia. Área B: Fray Bentos, bahía del Arroyo Yaguareté como área receptora cercana al efluente de UPM S.A.; Área C: Las Cañas, como área receptora lejana del 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*"), ácidos resínicos, fito-esteroles, compuestos cloro-fenólicos, dioxinas y PCBs. Se tomaron tres muestras de agua en cada sitio: 1,0 L (para análisis de AOX), 0,50 L (para análisis de ácidos resínicos, fito-esteroles y cloro-fenoles), y 1,0L (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 *in situ* con ácido nítrico (1:500, HNO_3:H_2O) y el resto se preservaron congeladas a -20°C. Estas muestras fueron luego derivadas a dos laboratorios especializados en Finlandia y uno en Canadá con acreditación internacional en el análisis de este tipo de compuestos y sustancias

(Acreditación FINAS y GmbH. Por detalles sobre números de acreditación, ver Anexo 1). Los AOX, ácidos resínicos y fitoesteroles fueron analizados en un laboratorio acreditado de la consultora *Eurofins Nab Labs Oy*, Dioxinas y PCBs en el "*National Institute of Health and Welfare*", ambos laboratorios en Finlandia; y los compuestos cloro-fenólicos en el "*Pacific Rim Laboratories Inc*", en Canadá. Por detalles del procedimiento de análisis de muestras en cada laboratorio ver el Anexo 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 2022 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 integró bilis extraída de 20-30 individuos de *I. labrosus*, hasta obtener (cuando fue posible) dos muestras de bilis de 1,5 a 2 ml total de cada región. En todos los casos, las muestras de bilis se extrajeron con jeringas de 1 ml y se depositaron en un tubo de vidrio de 5 ml como una única muestra integrada por sitio y por especie. En el presente muestreo, se cuenta con dos muestras integradas de bilis de *I. labrosus* para cada uno de los tres sitios. Todas las muestras de bilis fueron preservadas en frío (-20ºC) y enviadas al laboratorio "*Eurofins Nab Labs Oy"* en Finlandia para el análisis de fito-esteroles y ácidos resínicos y al "*Pacific Rim Laboratories Inc.*" para los análisis de compuestos cloro-fenólicos (Anexo 1). Cabe destacar que cuando se consiguen dos muestras de bilis en un mismo sitio, en las mismas se analizan concentraciones de: ácidos resínicos, fito-esteroles y cloro-fenoles. En el caso de obtenerse una única muestra por especie por sitio (como ha sucedido en algunos muestreos) se analizan únicamente las concentraciones de ácidos resínicos y fito-esteroles (debido a que los clorofenoles son analizados en diferentes laboratorios que los compuestos anteriores). Esta decisión se basa en que los fitoesteroles serían los compuestos más esperables en efluentes de plantas de celulosa. Por otra parte, el análisis de ácidos resínicos y fitoesteroles se puede realizar con un volumen menor a 1ml de bilis (siendo el volumen ideal 1ml), mientras que para los análisis de clorofenoles es

imprescindible contar con al menos 1 ml de bilis.

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 -20ºC 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 (Anexo 1).

La colecta de los peces utilizados para estos análisis se realizó con la autorización de la DINARA: Permiso de pesca de investigación científica, número C-001-2021 (Expediente 202/0473/2020). El manejo de los peces se realizó siguiendo el protocolo de la CHEA "Pesca de peces con redes multimalla" (formulario número 1185) asociado al proyecto titulado "Monitoreo de peces Río Uruguay y Río Negro" aprobado por el CEUA del Centro Universitario Regional del Este.

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 (-20ºC) hasta el momento del análisis final en el laboratorio acreditado de *Eurofins Nab Labs Oy*. Por información más específica sobre la metodología de análisis de laboratorio de cada compuesto analizado, ver el Anexo 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 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 sobreestimados. 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. Para estos análisis se aplicó la función de distribución que mejor se ajustara a la variable respuesta (probándose distribución normal y log normal, debido a la naturaleza de los datos), con posterior validación del modelo seleccionado mediante análisis de residuales.

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 tres muestreos se encontraron por encima del límite). Por otra parte, se realizaron

regresiones lineales 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.

Finalmente, se realizaron correlaciones de *Spearman* 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 presentadas 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

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 2022 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 Anexo 1.

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 2022.

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	5	20	500	0	0,630	0,057
Fray Bentos	5	30	500	0	0,720	0,065
Las Cañas	5	60	500	0	0,630	0,060

AOX

Al igual que lo registrado en los últimos muestreos (e.g., López-Rodríguez et al. 2021), la concentración de AOX en agua en este período fue en general baja, presentando el mismo valor en las tres zonas de estudio (5µg/l), alcanzando nuevamente los valores mínimos registrados en todos los muestreos desde el comienzo del monitoreo. Estos valores se ubican en el límite inferior de los rangos hallados en monitoreos previos (5-120 µg/l, mediana = 10 µg/l) (Fig. 2). Por otra parte, seguimos encontrando el patrón de ausencia de diferencias significativas entre los períodos pre y post-UPM (ANOVA, p = 0,08; Apéndice 1) así como también entre los sitios de referencia y receptores de efluentes (ANOVA, p = 0,12; Apéndice 1). Estudios en sistemas de Suecia no expuestos a efluentes industriales han demostrado que la variación natural de AOX en aguas superficiales va desde 10-100µg/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 15 años de monitoreo desde abril de 2005 a diciembre de 2022 (5-120 µg/l) se encuentran dentro de este rango de variabilidad, por lo cual sería potencialmente atribuible a fuentes naturales. Al plantear modelos de regresión para evaluar 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= 0,07 y 0,1 para día y semana, respectivamente), por lo que nos estaría indicando que las concentraciones halladas no se relacionan con el caudal (Apéndice 1). 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 25µg/l; CARU, 2019a) (tabla 2). 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.

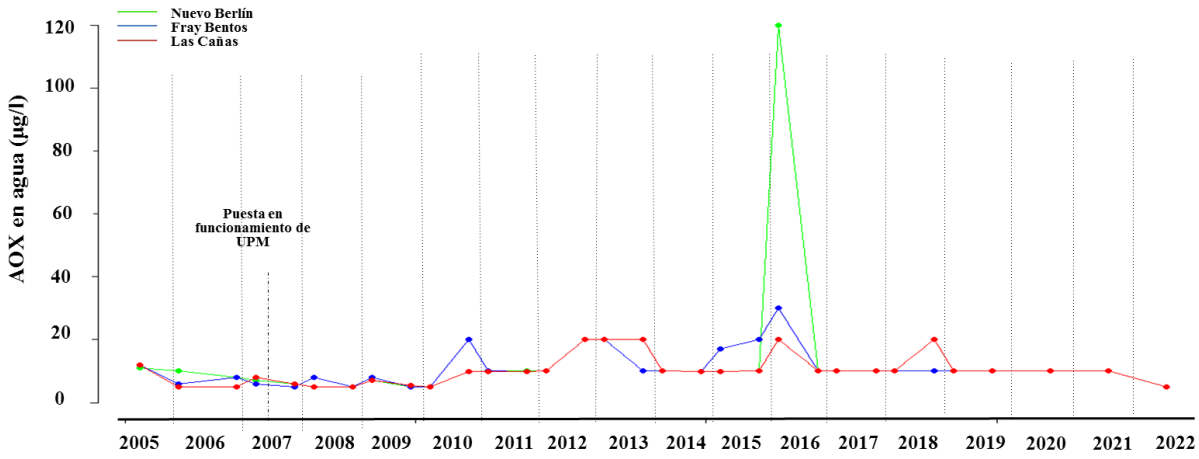

Figura 2. Variación en la concentración de compuestos halógenos orgánicos (AOX) en agua durante los estudios de línea de base y monitoreos ambientales desde abril de 2005 a diciembre de 2022.

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos en agua presentó sus valores totales máximos en Las Cañas con 60µg/l, con únicamente 1 de las 17 sustancias analizadas por encima del límite de cuantificación, siendo ésta el ácido dehidroabiético

(Fig. 3; anexo 1). Siguiendo en orden decreciente de concentración, encontramos a Fray Bentos con 30µg/l, siendo el ácido palústrico el único componente con valores por encima del límite de cuantificación. Finalmente, las menores concentraciones se detectaron en el sitio de referencia de Nuevo Berlín con 20µg/l, también con el ácido palústrico como la única sustancia por encima del límite de cuantificación (Fig. 3; Anexo 1). Cabe destacar que, desde abril de 2019, la concentración de estos compuestos era de 0 µg/l en los tres sitios de muestreo (López-Rodríguez et al. 2020a), por lo que este muestreo de diciembre 2022 representa un aumento en las concentraciones de ácidos resínicos. Las concentraciones de ácidos resínicos en agua han oscilado entre 0-224 µg/l en Nuevo Berlín; 0-183 µg/l en Fray Bentos; y 0-202 µg/l en Las Cañas (López-Rodríguez et al. 2021). Estas concentraciones no han mostrado diferencias significativas entre áreas de estudio (ANOVA, p= 0,62; Apéndice 1), pero sí han mostraron diferencias entre períodos, siendo mayores en el período pre-UPM (ANOVA, F= 12,86; p<0,001; Apéndice 1), habiéndose registrado los valores más altos de estos compuestos en la zona de referencia de Nuevo Berlín (e.g. Tana, 2014). Esto podría indicar 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 = 0,81 y 0,48 para día y semana, respectivamente). Las concentraciones de ácidos resínicos en agua parecen tener pequeñas variaciones en sus oscilaciones en el período de estudio (Fig. 3). Dichas concentraciones 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 µg/l (Soimasuo 1997; McMartin et al. 2002). 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 (McMartin et al. 2003). En este sentido, cabe destacar que la madera de *Eucaliptus grandis*, utilizada como principal materia prima en la planta de UPM posee baja cantidad de ácidos resínicos (Hillis 1991; Chen et al. 2010). 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 abajo de la misma, parecería ser el método más adecuado para detectar a tiempo posibles efectos de la planta de celulosa en el agua.

En un estudio llevado a cabo en Alemania se reportó que las concentraciones de ácidos resínicos inmediatamente aguas abajo de una planta de celulosa que operaba con maderas blandas de alto contenido de ácidos resínicos (*Pinus spp.*) aumentó 30 veces respecto a los valores previos a la puesta en marcha de la planta, alcanzando un máximo de 600 µg/l (McMartin 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 25 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 µg/l (Liss et al. 1996). Se ha sugerido que el nivel máximo recomendable de ácidos resínicos en agua con un pH de entre 7,5-8,5 es de 12.000 µg/l, con efectos tóxicos detectados en peces más allá de esos niveles (Taylor et al. 1988; Nelson et al. 1994). Por ejemplo, Oikari et al. (1983) reportan efectos subcrónicos (e.g. cambios en morfología y funcionamiento de órganos internos) en peces expuestos a concentraciones de 20.000 µg/l de ácido dehidroabiético. 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 µg/l, valores sensiblemente más bajos que los reportados en otros estudios. De todas maneras, 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 del potencial efecto de los ácidos resínicos sobre la biota en nuestra área de estudio.

Fito-esteroles

La concentración de fitoesteroles en agua, correspondiente al muestreo de diciembre 2022, muestra en los tres sitios el mismo valor de 500 µg/l, valor que se le adjudicó ya que corresponde a la sumatoria de los límites de cuantificación de cada uno de los 10 congéneres (ie. 50 µg/l). La decisión de utilizar este valor se basa en que en ninguno de los tres sitios se detectó algún compuesto por encima del límite de cuantificación (Fig. 3; anexo 1). Asimismo, existe un acuerdo internacional con otro tipo de contaminantes (ie. dioxinas y PCBs) de utilizar la sumatoria de los límites de cuantificación como valor total (en ocasiones en que no se superen los mismos) y así considerar el peor escenario posible, sin subestimar aquellos congéneres que se detectan, pero no llegan a cuantificarse. Al igual que lo sucedido con los ácidos resínicos, desde abril de 2019 no se reportaban fitoesteroles en el agua del río (López-Rodríguez et al. 2020a; 2021a). El rango de concentración de estos compuestos desde 2005 a 2016 oscilaba entre 1 y 109 µg/l hasta el monitoreo de diciembre de 2016, cuando se registraron las concentraciones máximas (1328, 559 y 493 µg/l en Nuevo Berlín, Fray Bentos y Las Cañas, respectivamente), seguido de altas concentraciones también en abril de 2017 (Fig. 3). Luego de estos picos, los valores disminuyeron abruptamente, hasta el muestreo de abril de 2019 que registró un nuevo mínimo (ausencia de compuestos), patrón que se repetía desde entonces (López-Rodríguez et al. 2019a), hasta el presente muestreo (López-Rodríguez et al. 2021). Cabe resaltar que el valor de 500 µg/l representaría la tercera concentración más alta de fitoesteroles desde los inicios del monitoreo, sin embargo, se trata de un cambio en el límite de cuantificación (i.e. 1-3 *versus* 50 µg/l) por lo que este valor puede estar sobre-estimando el total. Igualmente considerando este pico que podría estar sobreestimando los valores de fitoesteroles, no se observan diferencias en la concentración de estas sustancias entre los períodos pre y post-UPM (ANOVA: $p = 0,23$), sin encontrarse tampoco diferencias entre sitios (control vs. impacto) (ANOVA: $p=0,40$; Apéndice 1). El análisis de relaciones con otra posible variable explicativa mostró que el caudal tampoco parece influenciar las concentraciones detectadas de estos compuestos durante todo el período de muestreo, ya que los modelos de regresión desarrollados no fueron

estadísticamente significativos (p=0,79 para día y semana) (Apéndice 1).

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 y el registro de los valores máximos para estas sustancias en este sitio, podrían estar asociadas a la descomposición de materia orgánica en zonas adyacentes y transporte aguas abajo, por ejemplo, desde los Esteros de Farrapos (32°51'50.25" S, 58°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 µg/l, (Hasset & Lee 1977), aunque su origen es desconocido. Naturalmente, los fito-esteroles provienen de las plantas y del fitoplancton (mayormente en sistemas marinos) (Saavedra et al. 2014). Por encima de ciertos niveles, algunos tipos de fito-esteroles pueden actuar como disruptores endócrinos e interferir en la reproducción de algunas especies de peces (Walker et al. 2002; Dubé et al. 2008). Por ejemplo, el β-sitoesterol se une a receptores de estrógeno interfiriendo en las funciones reproductivas en vertebrados (Tremblay & van der Kraak 1999). Sin embargo, al momento no se han establecido valores de referencia o límites para este tipo de compuestos en agua a nivel nacional o internacional.

Compuestos cloro-fenólicos

En el presente muestreo se destaca la ausencia de clorofenoles en agua en los tres sitios de muestreo, encontrándose todos los compuestos cloro-fenólicos analizados por debajo del límite de detección (22 congéneres analizados en total) (Fig. 3; anexo 1). Hasta el muestreo de diciembre de 2020, solo se detectaban los clorofenoles (López-Rodríguez et al. 2020b); sin embargo, en el muestreo correspondiente a diciembre 2021 se detectaron también clorocatecoles (López-Rodríguez et al. 2021). Los valores reportados hasta el momento pueden considerarse bajos, teniendo en cuenta que el máximo nivel permitido

en agua para uso humano es siempre menor a 1 µg/l en la normativa de diferentes países (e.g. Michalowicz 2005; Vlastos et al. 2016). Por otra parte, el nuevo digesto CARU (CARU 2019a), establece como límites para la concentración de penta-clorofenoles 0,4 µg/l (Tabla 2), pero este tipo de compuestos no son detectados frecuentemente. Algunos estudios plantean que las concentraciones de clorofenoles en aguas superficiales oscilan normalmente entre 0,005 y 20 µg/l (Grobler et al. 1996; Gao et al. 2008), rango que abarca los valores detectados en estos muestreos, (0-1,05 µg/l). Para el caso de los clorocatecoles, son escasos los estudios sobre su toxicidad, incluyendo valores de referencia. Sin embargo, se ha planteado que al igual que los clorofenoles, estos compuestos provenientes de la fase de blanqueo de la pulpa de papel, podrían ocasionar efectos carcinogénicos en peces (Soderstrom et al. 1994; Singh et al. 2019)

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 (ANOVA; $p = 0,49$; Apéndice 1). El pico máximo de concentración de estos compuestos registrado durante los últimos 15 años ocurrió en diciembre de 2008, siendo mayor en Nuevo Berlín (1,05 µg/l), intermedio en Fray Bentos (0,6 µg/l) y menor en Las Cañas (0,4 µg/l), mostrando una disminución siguiendo el gradiente fluvial aguas arriba-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 (ANOVA; $p = 0,27$ y $0,22$ para día y semana, respectivamente; Apéndice 1), lo cual apoyaría que el gradiente observado tiene una predominancia mayormente ajena a la planta de celulosa de UPM S.A. En un estudio previo, realizado por la Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) en 2002, las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos en agua en la zona de Salto Grande también se hallaban en niveles bajos, en el orden de < 1µg/l (véase Anon 2002). El caudal parece no tener influencia directa sobre las concentraciones totales de clorofenoles hallados en agua (regresión lineal: $p = 0,35$; Apéndice 1).

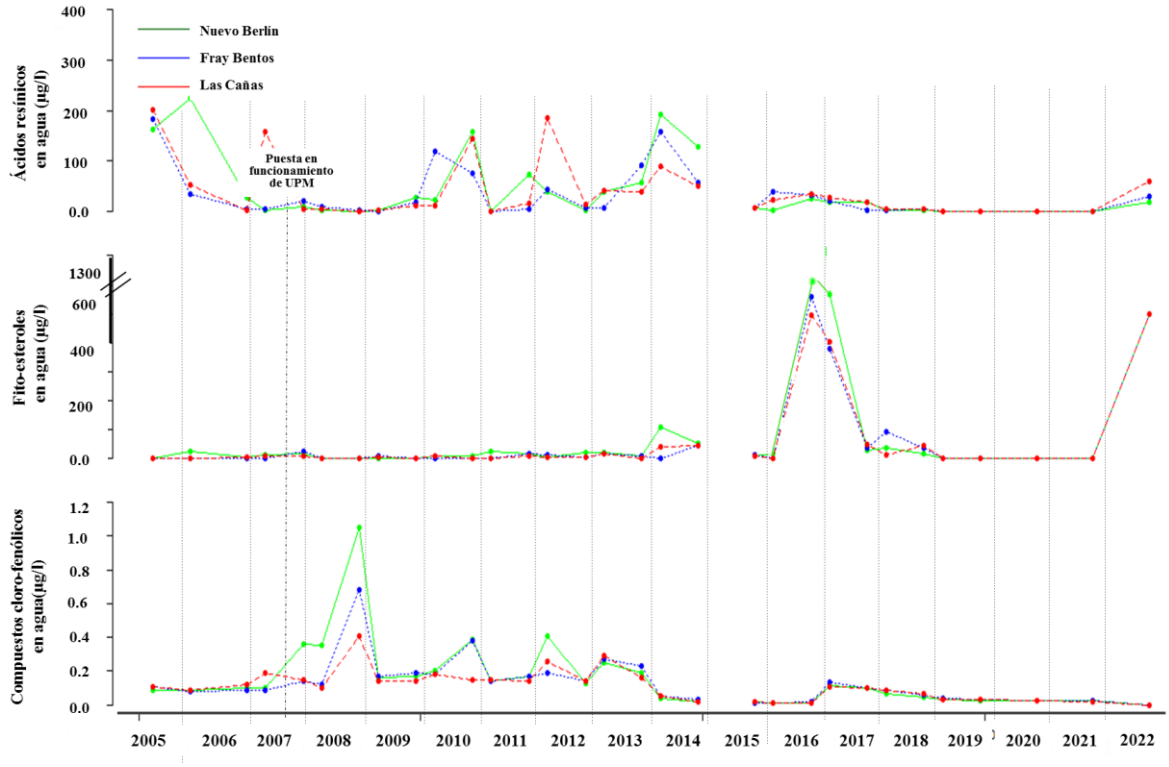

Figura 3. Variación en la concentración de ácidos resínicos (arriba), fito-esteroles (medio) y sustancias cloro-fenólicas (abajo), en agua del Río Uruguay en las tres áreas estudiadas durante todo el período de monitoreo (2005-diciembre 2022). No se incluyen los datos correspondientes al 2015 por no ser comparables debido a un mayor valor de límite de detección utilizado en los análisis (fitoesteroles, LD= 100 µg/L) por ser realizados en diferentes laboratorios.

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 estos compuestos entre los tres sitios analizados. No se observaron diferencias en las concentraciones de fito-esteroles ni entre períodos ni entre sitios de estudio. Tampoco existieron diferencias en las concentraciones de compuestos cloro-fenólicos durante períodos ni diferencias entre la zona referencia y zonas receptoras. Por detalles sobre los análisis estadísticos realizados ver Apéndice 1.

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 obtuvo una correlación estadísticamente

significativa entre las variables analizadas. 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 podría indicar que el caudal no sería el determinante de la concentración de estos compuestos en agua en los sitios de muestreo. Si el caudal determinara concentración de contaminantes en agua, se podrían esperar dos tipos de relaciones, dependiendo de la fuente de contaminación. En este sentido, se podrían esperar relaciones negativas con descensos de concentración de efluentes de la planta (descarga puntual) ante picos de caudal por posible dilución de los compuestos y sustancias (Fig. 4). Por otra parte, si la contaminación en agua proviene de fuentes difusas, 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 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.

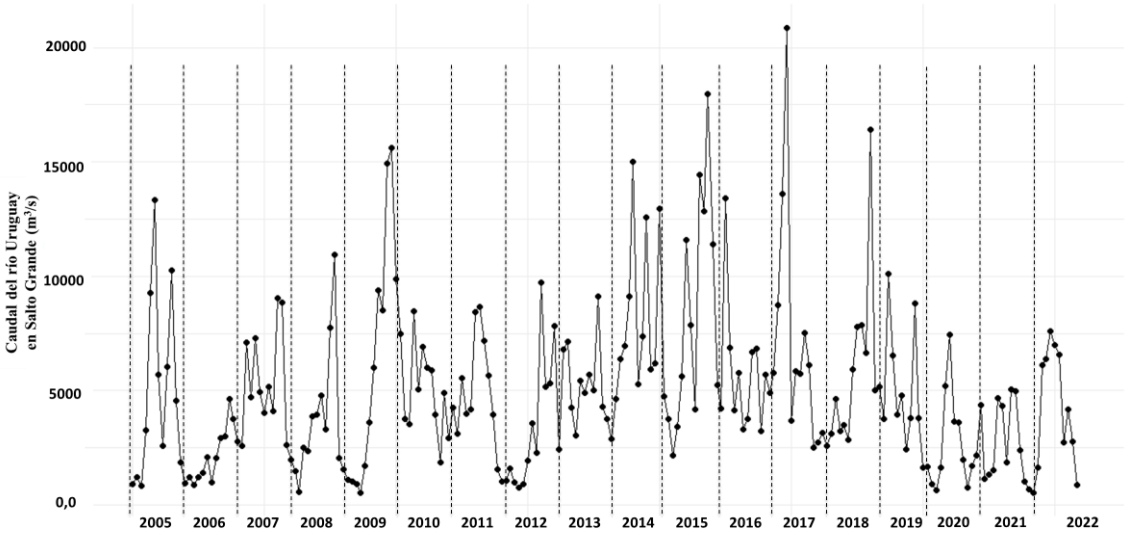

Figura 4. Promedio mensual del caudal del Río Uruguay (caudal medido en Salto Grande, en m^3/seg) desde 2005 a diciembre 2022.

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 inmediata en Fray Bentos (0,72 pg/l), registrándose la misma concentración en la zona de referencia de Nuevo Berlín y en la zona receptora lejana de Las Cañas (0,63 pg/l). Todos estos valores corresponden al límite de cuantificación (Tabla 3; Fig. 5; Anexo 1). Ninguno de los congéneres de dioxinas analizados se encontró por encima del límite de cuantificación en ninguna de las tres 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 Anexo 1.

Durante los estudios en los últimos 17 años (2005-2022) se han observado mayores concentraciones de dioxinas en agua durante el período post-UPM (ANOVA, $F = 5,72$; $p = 0,02$), aunque no se han encontrado diferencias significativas entre las zonas de referencia y las receptoras (ANOVA, $F = 0,60$; $p = 0,44$; Apéndice 1), 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 2005-2022 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 no mostró ninguna relación estadísticamente significativa ($p = 0,94$ y $p= 0,99$ para día y semana, respectivamente; Apéndice 1).

En el año 2019, en el Río Uruguay fueron actualizados por CARU los valores estándares de calidad de agua de compuestos y sustancias con potencial tóxico para la biota (CARU, 2019a). En el caso de las dioxinas en agua, el valor límite establecido fue de 10 pg/l (CARU, 2019a) (Tabla 2), valor muy superior a lo hallado en estos estudios de monitoreo (2005-2022), teniendo en cuenta el máximo valor detectado en estos 17 años de estudios

es de 2,56 pg/l, como fue 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 esta matriz fue de 56,4 pg/l (Kim et al. 2002), valor extremadamente más alto que el hallado regularmente durante los monitoreos desarrollados en el Río Uruguay y muy por encima también del límite establecido por CARU para agua del mismo río.

PCBs (bi-fenilos poli-clorados)

En el presente muestreo, se adjudicaron los límites de cuantificación para PCB's (de un total de 34 congéneres analizados), ya que en ningún caso se alcanzó el límite de cuantificación. Sin embargo, trabajando con los valores de WHO-TEQ (ie. tomar el mayor valor posible donde se asume que todos los valores de cada congénere son el límite de cuantificación), los menores valores de límite superior WHO-TEQ se reportan en Nuevo Berlín (0,057 pg/l), intermedios en Las Cañas (0,060 pg/l) y mayores en Fray Bentos (0,065 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 anexo 1.

Debido a la falta de réplicas suficientes en el período pre-UPM (datos únicamente del muestreo de diciembre de 2006) no es posible la realización de una comparación estadística entre la concentración pre y post-UPM, sin embargo, los valores de referencia colectados en el período de línea de base (entre 0,04 y 0,05 pg/l en diciembre del 2006) en los tres sitios se encuentran dentro del rango de valores hallados en el período de monitoreo 2007-2022 (período post-UPM). Considerando el período 2005-2022, 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.

Como se mencionó anteriormente y al igual que lo que se viene observando en muestreos previos, en el presente muestreo ninguno de los congéneres alcanzó el valor de cuantificación (López-Rodríguez et al. 2021). Sin embargo, si utilizamos el mismo criterio que se utiliza en la Unión Europea con los valores en unidades de WHO-TEQ, los mayores valores de PCBs totales reportados (asumiendo que todos los valores de cada congénere son el límite de cuantificación), fueron de 0,0021 µg/l para Nuevo Berlín, 0,0024 µg/l para Fray Bentos y de 0,0021 µg/l para Las Cañas (Anexo 1). Estos valores superarían los límites establecidos por el nuevo digesto CARU de concentraciones de PCBs totales para agua del Río Uruguay (<0,001µg/l) (Tabla 2; Tabla 5; Anexo 1). Sin embargo, cabe destacar que no es normativa de la CARU utilizar el máximo valor posible y, por tanto, estos valores no representarían un incumplimiento a la norma, según digesto (CARU, 2019a). 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 PCBs totales en el entorno a las 7000 pg/l (0,007µg/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 de referencia y receptoras (ANOVA; $p = 0,94$; Apéndice 1), indicando un posible origen de estos compuestos ajeno a los efluentes de UPM S.A. Tampoco se encontraron relaciones estadísticamente significativas entre las concentraciones de estos compuestos durante todo el período de muestreo y el caudal de cada uno de los muestreos ($p=0,90$ y $p= 0,99$ para día y semana, respectivamente; Apéndice 1).

Los altos valores de dioxinas y PCBs que se observaron durante el período 2017-2019, pueden responder a que durante los años 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), volviendo a la columna de agua (asociados a los sedimentos en suspensión) y por tanto pudiendo generar mayores concentraciones en esta matriz. Desde el año 2018 las concentraciones de estos compuestos parecen estar disminuyendo. Se tendrá especialmente atención a estas concentraciones en los futuros monitoreos para evaluar si hay retorno a valores cercanos a la previa del dragado.

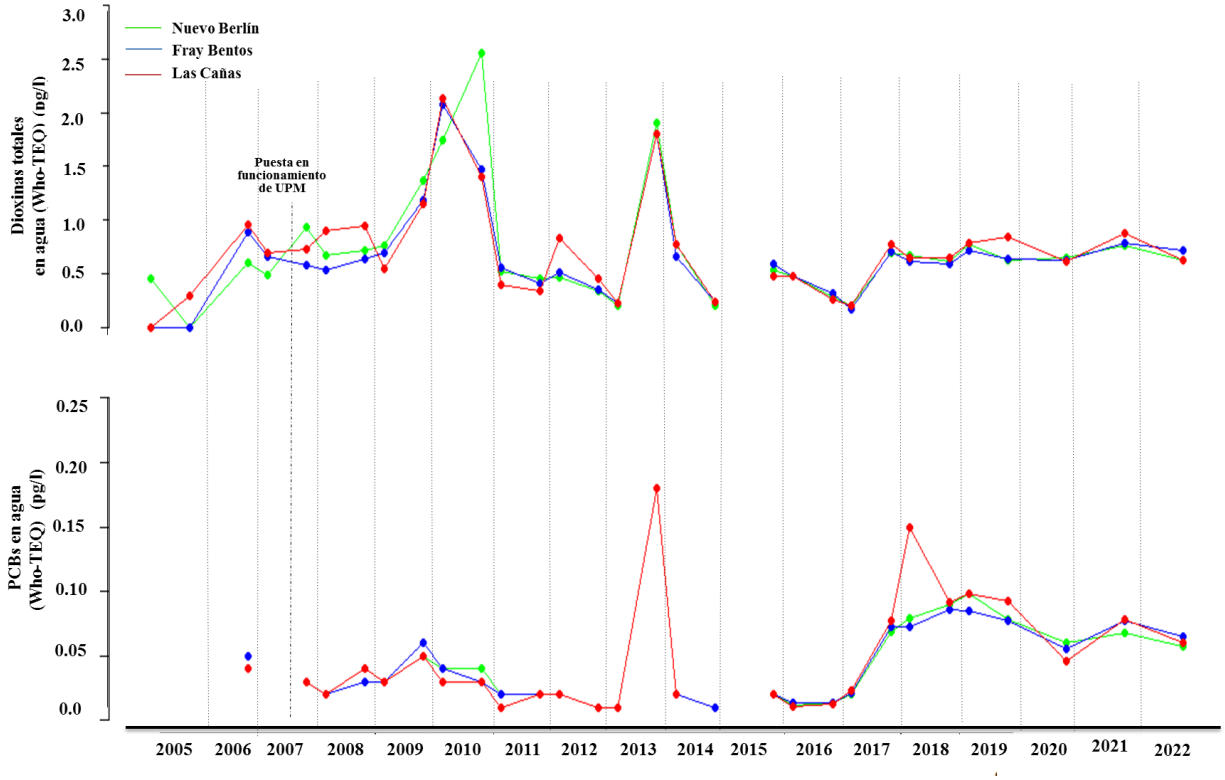

Figura 5. Variación en la concentración de dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en agua en las tres zonas de estudio. Los valores representan el máximo valor potencial, adjudicando el valor del límite de cuantificación a cada congénere, en caso de poseer un valor inferior al mismo, expresados en unidades de Toxicidad Equivalente (WHO-TEQ). Para facilitar la visualización se excluyó del gráfico el valor de concentración de PCBs 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 compuestos potencialmente tóxicos en bilis y músculo de peces (*I. labrosus*) del presente muestreo se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos, en bilis de *I. labrosus* y dioxinas, PCBs Hg y Pb en músculo *de I. labrosus* en las tres zonas monitoreadas durante diciembre de 2022

	Áreas de muestreo		
	Nuevo Berlín	Fray Bentos	Las Cañas
Ácidos resínicos (µg/g de peso seco)	5	390	110
Fito-esteroles (µg/g de peso seco)	20	3	4
Cloro-fenoles (ng/g de peso seco)	21	18	20
Dioxinas (pg/ g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	0.15	0.058	0.064
PCBs (pg/g de peso fresco) (Límite superior Who-TEQ 2005)	0.21	0.095	0.16
Hg (mg/kg peso fresco)	0.029	0.036	0.03
Pb (mg/kg peso fresco)	0.013	0.027	0.011

Ácidos resínicos

Durante el presente muestreo la concentración de ácidos resínicos en bilis de *I. labrosus* presentó sus valores totales máximos en Fray Bentos con 390 µg/l, con 2 de las 14 sustancias analizadas por encima del límite de cuantificación, seguida por la zona receptora lejana de Las Cañas con 110 µg/l y únicamente una de las categorías por encima del límite de cuantificación. Finalmente, las concentraciones más bajas se detectaron en la zona de referencia de Nuevo Berlín con 5 µg/l y ninguno de los congéneres por encima del límite de cuantificación (Tabla 4, Fig 6 y 7). Estos resultados son contrastantes con lo que se venía observando en los dos muestreos previos (diciembre 2020 y diciembre 2021), donde se reportaron las mayores concentraciones de ácidos resínicos en bilis de *I.*

labrosus de la zona de referencia de Nuevo Berlín (López-Rodríguez et al. 2020b, 2021a). El rango de concentraciones en diciembre 2020 fue de 224-403 µg/g de peso seco, mientras que en diciembre 2021 fue de 44-132 µg/g, por lo que las concentraciones reportadas en el presente muestreo muestran un rango inferior menor, sin superar el rango superior de los últimos muestreos (López-Rodríguez et al. 2020b, 2021a).

En cuanto a los diferentes tipos de ácidos resínicos presentes en las tres áreas, cabe destacar que continúa la disminución observada en diciembre de 2021, hallándose en bilis de *I. labrosus* en el presente únicamente uno o dos compuestos, mientras que en diciembre 2020 se habían detectado cinco y diciembre 2019 se habían detectado 7 (López-Rodríguez et al. 2019b; 2020b). En este caso, en Fray Bentos se cuantificó ácido dehidroabiético y la categoría "otros ácidos resínicos" (categoría designada por el laboratorio), en Las Cañas se cuantificó únicamente la categoría "otros ácidos resínicos", mientras que en Nuevo Berlín no se cuantificó ningún compuesto. Estos resultados difieren de los muestreos previos donde el ácido abiético ha sido el compuesto predominante (diciembre 2019, diciembre 2020 y diciembre 2021) (López-Rodríguez et al., 2019b, 2020b y 2021a).

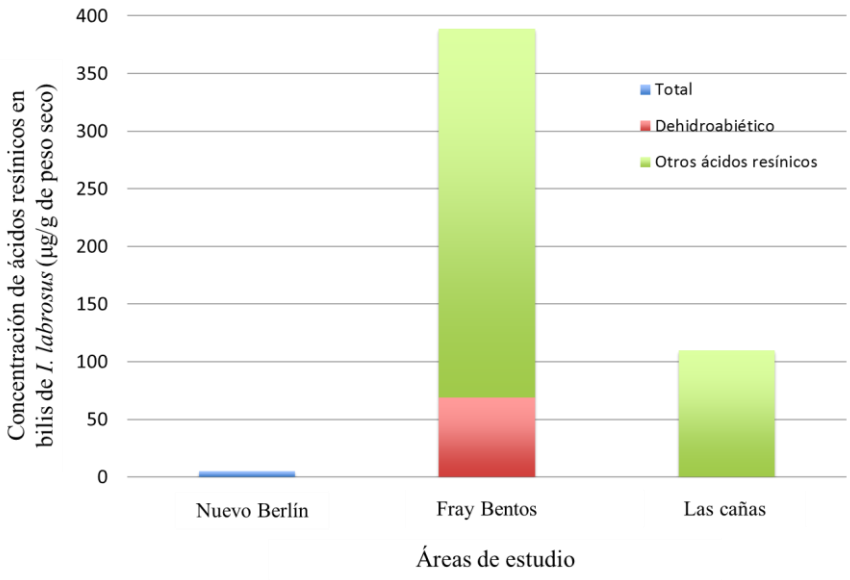

Figura 6. Concentración de ácidos resínicos desglosado en sus congéneres en bilis de *I. labrosus* durante el monitoreo de diciembre de 2022 en las tres áreas de estudio. La leyenda "total" representa el total adjudicado debido a que ningún congénere superó el límite de cuantificación

Los niveles encontrados en el presente monitoreo son similares a los hallados en los estudios de línea de base (ANOVA; p = 0,43) (Fig. 7) sin encontrarse diferencias significativas tampoco entre las tres áreas de estudio (ANOVA; p = 0,44; Apéndice 1). En general los valores han oscilado hasta un máximo de 600 µg/g de peso seco, superándose únicamente en el muestreo de diciembre de 2017 y en noviembre de 2009 con el registro de un gran pico en las tres áreas de estudio (con valores superiores a 3000 µg/g de peso seco en las tres áreas) (Fig. 7; Apéndice 2). 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 inundables adyacentes, como, por ejemplo, los Esteros de Farrapos (Departamento de Río Negro, Uruguay; 32°53'S 58°05'W).

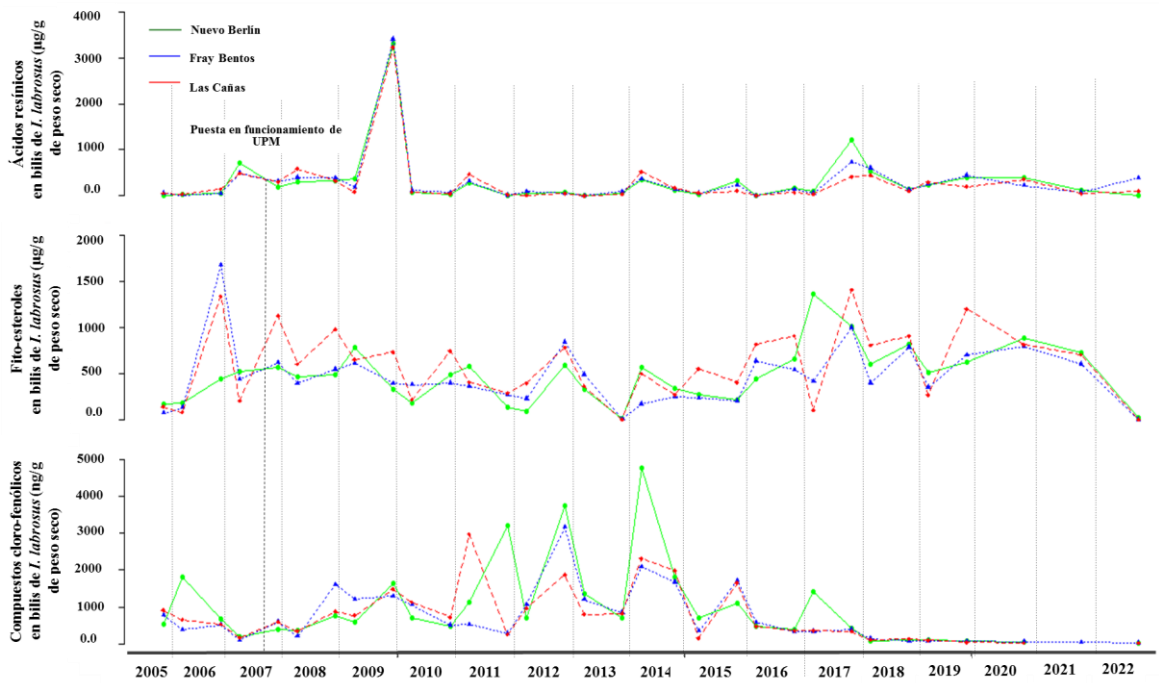

Figura 7. Variación en la concentración de ácidos resínicos, fito-esteroles y compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* durante todo el período de estudio incluyendo estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos previos (noviembre 2007 hasta diciembre de 2022) para las tres áreas de estudio.

Fito-esteroles

La concentración de Fito-esteroles en bilis de *I. labrosus* en el presente período de monitoreo correspondiente a diciembre 2022, presentó valores muy inferiores a los muestreos previos, representando el segundo muestreo con valores más bajos. En este sentido, las concentraciones registradas fueron de 20 µg/g de peso seco en Nuevo Berlín, 3µg/g en Fray Bentos y 4µg/g en Las Cañas (Tabla 4; Fig. 7). El registro más bajo de estos compuestos fue en diciembre de 2013 en la localidad de Las Cañas con una concentración de 2 µg/g de peso seco (Fig. 7). No se hallaron diferencias significativas entre las zonas de referencia y receptoras de efluente (ANOVA; p = 0,40; Apéndice 1).

Durante el presente período, y al igual que ocurre desde noviembre del 2014, la composición de fito-esteroles en los tres sitios en la especie centinela *I. labrosus*, estuvo dominada por campesterol, siento este congénere el único por encima del límite de cuantificación en los tres sitios. En este muestreo no se cuantificaron ni el sitoesterol ni el campestanol, congéneres que se venían encontrando hasta el momento López-Rodríguez et al. 2021). Particularmente, el campestanol se venía registrando en bilis de *I. labrosus* de manera ininterrumpida desde abril de 2016 (González-Bergonzoni et al. 2016; López-Rodríguez et al. 2021).

Las concentraciones de Fito-esteroles encontradas durante este período de muestreo son menores que las correspondientes a los muestreos de línea de base y monitoreos previos a la instalación de la planta de UPM S.A., habiéndose registrado, por ejemplo, valores máximos superiores a 1500 µg/g de peso seco en Fray Bentos en diciembre de 2006. Sin embargo, cuando se analiza todo el período pre y post UPM, no se observan diferencias significativas (ANOVA; p = 0,23; Apéndice 1).

Compuestos cloro-fenólicos

La concentración de compuestos cloro-fenólicos en bilis de *I. labrosus* en el muestreo de diciembre 2022, tuvo sus máximos en la zona de referencia de Nuevo Berlín (21 ng/g de peso seco), intermedia en la zona receptora lejana de Las Cañas (20 ng/g de peso seco) y mínima en Fray Bentos (18 ng/g de peso seco) (Tabla 4; Fig 7). La concentración reportada en Fray Bentos, representa el valor mínimo de clorofenoles en todo el período de monitoreo (Fig. 7).

En el presente estudio (al igual que en los cuatro muestreos previos) en *I. labrosus*, se encontró un único tipo de compuestos: los clorofenoles (Anexo 1). El único componente de este tipo de compuestos fue el 2,6 di-clorofenol, mostrando diferencias con el muestreo previo de diciembre 2021 donde se había cuantificado también el 2,4 di-clorofenol (López-Rodríguez et al. 2021).

No se observaron diferencias en las concentraciones de sustancias cloro-fenólicas en bilis de *I. labrosus* entre el período pre y post-UPM (ANOVA; p=0,92; Apéndice 1) ni entre la zona de referencia y receptoras (ANOVA; p = 0,43; Apéndice 1). 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 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, Rodríguez-Bolaña et al., 2023) 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 estos compuestos radique en las actividades agrícolas que están en proceso de expansión desde hace más de 15 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-CPy 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, aun estando presente en bajas cantidades (e.g. alimento con más de 80 ng/g de peso seco de 2-clorofenol produce deformaciones en células sanguíneas en *Carasiuss auratus*) (Vlastos et al. 2016). Por tanto, resulta de fundamental importancia continuar con el monitoreo prestando especial atención a la presencia de estos compuestos en bilis de peces, más teniendo en cuenta la dominancia de estos compuestos en el presente muestreo en dos de los tres sitios de estudio.

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 congéneres por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,15 pg/g de peso fresco en unidades WHO-TEQ (Figura 8, Anexo 1). En magnitud le siguen las concentraciones de dioxinas en Las Cañas, con 9 congéneres por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,064 pg/g de peso fresco; y finalmente, Fray Bentos con 7 de los 17 congéneres analizados por encima del límite de cuantificación, representando un máximo potencial total de 0,058 pg/g de peso fresco en unidades WHO-TEQ (Tabla 4; Figura 8, Anexo 1).

Las concentraciones de dioxinas halladas en músculo de *I. labrosus* (y de las especies extra, cuando las hubo) han sido bajas durante todos los años de monitoreo (Apéndice 2),

sobre todo teniendo en cuenta 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. 8). Las concentraciones más bajas de estos compuestos fueron detectadas en la localidad de Las Cañas en diciembre de 2010 con un valor de 0,01 pg/g de peso fresco (Fig. 8). De acuerdo a las regulaciones en Canadá, podría esperarse un efecto negativo en las poblaciones de peces a partir de concentraciones mayores a 15 pg/g de peso fresco en músculo (EEM 2010). Recientemente se ha establecido como límite permitido de estos compuestos 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), más aún cuando se considera que el valor más alto reportado de estas sustancias en el período post-UPM fue de 0,24 pg/g de peso fresco, en Las Cañas en abril de 2015 (Fig. 8).

Al igual que lo que se viene observando en muestreos previos, no se han encontrado diferencias significativas en la concentración de dioxinas en músculo entre las diferentes áreas estudiadas (ANOVA; $p = 0,44$) (Apéndice 1), pero sí se encontraron valores significativamente menores durante los monitoreos desde 2007 a 2022 en comparación con los hallados en estudios de línea de base (ANOVA, $F=5,72$; $p = 0,02$), 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 hasta el presente (Fig. 8, Apéndice 1).

Este patrón de menor concentración de dioxinas en músculo de *I. labrosus* durante los monitoreos de 2007-2022 en comparación con los estudios de línea de base (2005-2007), también se repite para otras especies como el Patí (*L.pati*) (Apéndice 1). El número de muestras para *L. pati* no es suficiente para obtener un apoyo estadístico robusto (debido a que no es colectada en todos los muestreos, incluso en el presente muestreo de 2022 no fue colectada), por lo que es necesario incorporar más información para obtener mayor

solidez en los análisis estadísticos. En el caso de la Tararira (*H. argentinensis*), 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. Sin embargo, no se pueden realizar análisis de diferencias estadísticas antes-después de la puesta en marcha por falta de réplicas en el período pre-UPM (Apéndice 1).

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 menores en la zona de referencia de Nuevo Berlín (0,057 pg/g de peso fresco en unidades WHO-TEQ con 32 de los 34 congéneres analizados por encima del límite de cuantificación); intermedia en la zona receptora inmediata de Fray Bentos lejana de Las Cañas (0,060 pg/g de peso fresco y 31 de los 34 congéneres analizados por encima del límite de cuantificación); y mayor en la zona receptora inmediata de Fray Bentos (0,065 pg/g de peso fresco y 31 de los 34 congéneres analizados por encima del límite de cuantificación) (Tabla 4; Fig. 8).

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 2007-2022) parecen haberse mantenido en el rango de los registrados previamente durante el período de estudios de línea de base (0,25-0,51 pg/g de peso fresco en diciembre de 2006). Sin embargo, a lo largo de todo el monitoreo no han existido diferencias significativas entre las tres áreas de (ANOVA; $p = 0,44$) (Fig. 8; Apéndice 1). 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. 8). Posiblemente sea debido a esta alta variabilidad que no se observen diferencias significativas.

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 PCBs 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 (2,1 pg/g peso fresco) (Fig. 8). 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 17 años de estudio, la mayor concentración de PCBs fue detectada en la zona de descarga inmediata a la planta (Fray Bentos) 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 esa misma localidad. 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 todos los monitoreos.

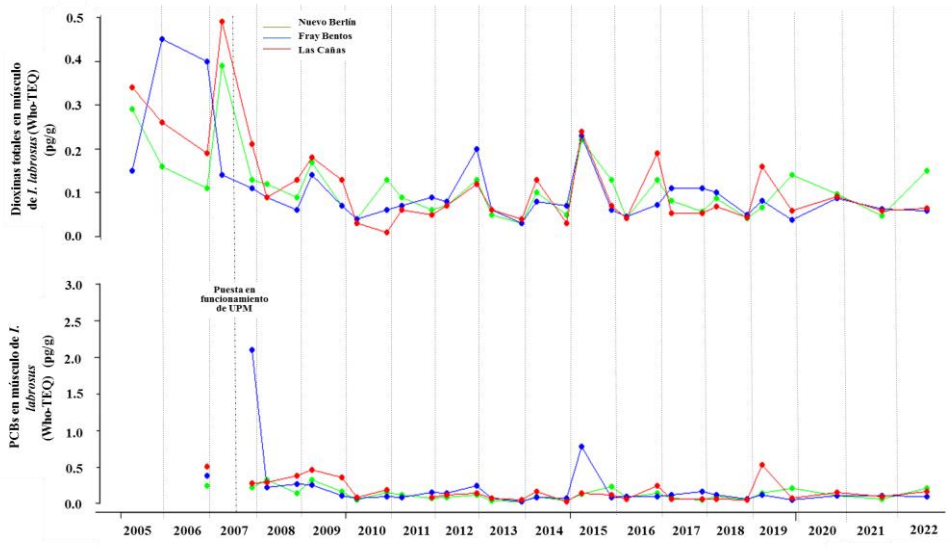

Figura 8. Variación de la concentración de Dioxinas (arriba) y PCBs (abajo) en músculo de peces (*I. labrosus*) a lo largo de los estudios de línea de base (2005-2007) y monitoreos (2007-diciembre 2022). Las máximas concentraciones de dioxinas se han encontrado durante los estudios de línea de base, habiendo disminuido desde ese entonces. La concentración de PCBs no ha diferido entre las diferentes zonas estudiadas.

METALES PESADOS

Mercurio (Hg)

El análisis de la concentración de mercurio-Hg 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 Fray Bentos (0,036 mg/kg de peso fresco), intermedia en la localidad de Las Cañas (0,03 mg/kg de peso fresco) y mínima en Nuevo Berlín (0,029 mg/Kg de peso fresco) (Fig. 9). 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 = 0,58, Apéndice 1), por lo cual no se podría hablar de un efecto del efluente de UPM S.A. en las concentraciones de este metal en el músculo de la especie estudiada.

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), con la única excepción del muestreo de diciembre de 2010, donde la concentración en todas las localidades fue de 0,01 mg/Kg (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).

Plomo (Pb)

Hasta el presente muestreo de diciembre 2022, las concentraciones de Pb en músculo de *I. labrosus* se encontraban siempre por debajo de los límites de detección (0,05 mg/kg de peso fresco) en las tres localidades de muestreo (Fig. 9; apéndice 2). Sin embargo, en este

muestreo de 2022 se reportaron concentraciones detectables de Pb en la especie centinela de todas las localidades (Tabla 4; Fig. 9). La menor concentración de Pb se reporta en la localidad de Las Cañas (0,011 mg/Kg de peso fresco), intermedia en Nuevo Berlín (0,013 mg/Kg de peso fresco, y es máxima en Fray Bentos (0,027 mg/Kg de peso fresco) (Tabla 4; Fig. 9; apéndice 2). Hasta el momento, las únicas excepciones donde se superó el límite de detección de 0,05 mg/Kg 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. 9).

Cabe destacar que, a pesar de haberse detectado y cuantificado el plomo en este muestreo, los valores se encuentran por debajo del límite de detección en los muestreos previos que era de 0,05 mg/Kg. Para el presente muestreo, el laboratorio en el cual se analizó este metal es diferente al que venía analizando lo que generó un cambio en los límites de cuantificación, en este caso el límite bajó (0,05 *versus* 0,01 mg/Kg), pudiendo ser esta la razón por la que ahora se pueden cuantificar.

Para las concentraciones de Pb, no se hallaron diferencias significativas entre áreas de muestreo (ANOVA; p= 0,48) (Apéndice 1).

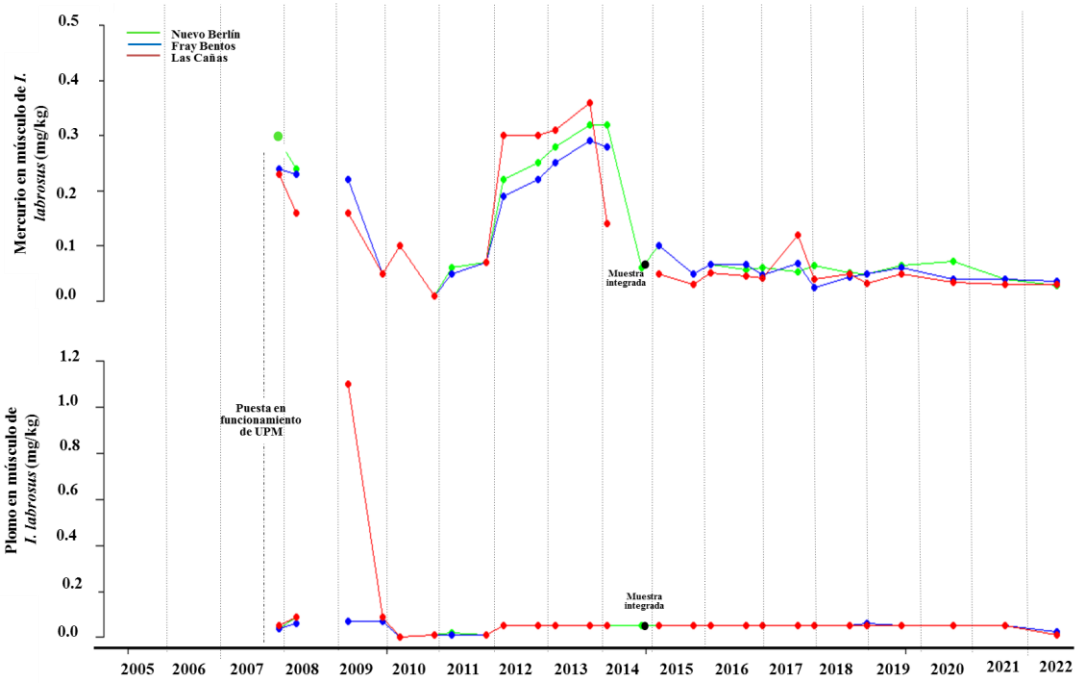

Figura 9. Variación en las concentraciones de Hg – mercurio (arriba) y Pb – plomo (abajo) en músculo *I. labrosus* a lo largo del período de estudio. No existen diferencias significativas entre las zonas receptoras de efluente y de referencia. En abril de 2014 se tomó una sola muestra integrando peces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

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 PCBs totales en agua y una amplia superación del límite máximo para mercurio en biota para los tres sitios de muestreo y para las dos especies analizadas (Tabla 5). En el caso de los PCBs totales, cabe destacar que ningún compuesto de PCB superó el límite de cuantificación, adjudicándosele el valor superior máximo posible reportado; por lo que estos valores no representan un incumplimiento constatado.

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 2022 en las tres localidades y para la especie analizada (*I. labrosus*). 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 2020***	***Nuevo Berlín***	***Fray Bentos***	***Las Cañas***
Agua AOX (µg/L)	<25	<5	<5	<5
Dioxinas (WHO-TEQ pg/L)	<10	<0,63	<0,72	<0,63
PCB totales (µg/l)	<0,001	0,0021*	0,0024*	0,0021*
Pentaclorofenoles (µg/l)	<0,4	0	0	0
Biota Dioxinas (WHO-TEQ µg/kg)	<0,0065	0,00015 en *I. labrosus*	$5{,}8\times10^{-5}$ en *I. labrosus*	$6{,}4\times10^{-5}$ en *I. labrosus*
Mercurio total (µg/kg)	<20	29 en *I. labrosus*	36 en *I. labrosus*	30 en *I. labrosus*

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

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 centinela (*I. labrosus*) y el agua de río para todo el período de monitoreo (2005-2022) y para todos los sitios fueron no significativas en el caso de los fito-esteroles (R: 0,12; p = 0,28). Sin embargo, sí fueron significativas para cloro-fenoles, donde se encontró una correlación positiva (R = 0,37; p = 0,0004) y para ácidos resínicos la correlación detectada fue negativa (R = -0,36; p = 0,0005) (Apéndice 1).

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 = -0,17; p = 0,09; PCB's: R = -0,09; p = 0,44) (Apéndice 1).

Es probable que la ausencia de correlación entre agua y músculo en alguno de los contaminantes analizados (ie. fitoesteroles, dioxinas y PCBs), que ya había sido mostrada en los informes previos de diciembre 2020 y diciembre 2021 (López-Rodríguez et al. 2020b; 2021a), se deba a que esos contaminantes podrían estar acumulándose en los tejidos, por no tener afinidad con el agua. El carácter hidrofóbico o hidrofílico de estas sustancias es fácilmente determinable a través de un cociente (conocido como log K_{ow}), el cual, de ser mayor a 3 indicaría un carácter lipofílico y por tanto mayor posibilidad de bioacumulable de la sustancia. En el caso de los fitoesteroles, el log K_{ow} reportado en la literatura es >9 (apéndice 3), es decir que tienen una gran tendencia a unirse a matrices lipídicas y por tanto a bioacumularse (Hewitt, 2000). Para el caso de las dioxinas, el log K_{ow} reportado en la bibliografía (rango para todos los congéneres es de 4,30-6,80; apéndice 3) indicando que estas sustancias también tienden fácilmente a acumularse en tejidos animales y sedimentos, entre otras matrices lipídicas (Frejo Moya et al. 2011). Finalmente, los PCBs también suelen asociarse a componentes orgánicos en lugar de solubilizarse en agua (log K_{ow}= 4,46-8,18; rango para todos los congéneres; apéndice 3). Por lo tanto, se podría decir que estas sustancias tienden a acumularse en matrices orgánicas pudiendo estar poco tiempo presentes en agua y ser dependientes de la materia orgánica presente en agua. Potencialmente los sedimentos y la biota que allí habita (principal fuente de alimento de *I. labrosus*) podrían ser otra de las matrices de acumulación de estos compuestos. El monitoreo de contaminantes en el sedimento podría ayudar en la detección de potenciales correlaciones.

Mejillón dorado

EOX

Las concentraciones de EOX en mejillones (*L. fortunei*) durante diciembre de 2022, al igual que la mayoría de los muestreos previos, estuvieron en el rango de bajas concentraciones (Fig. 10), 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 (2022) estos valores fueron siempre menores al

límite de cuantificación de 1 µg/g de peso seco en las tres áreas, al igual que en lo registrado ininterrumpidamente en los muestreos (tanto de otoño como de primavera) desde diciembre de 2016 hasta el presente. Con fines ilustrativos en la Fig. 10 se les adjudica el máximo valor posible de 1 µg/g de peso seco.

Como fue mencionado anteriormente, los máximos valores registrados hasta el momento fueron los de abril 2015, siendo mayores en el área receptora inmediata de Fray Bentos (79 µg/g de peso seco), seguidas por las concentraciones en el área de Las Cañas (55 µg/g de peso seco) y siendo las menores en la zona referencia (44 µg/g de peso seco) en Nuevo Berlín. Durante los estudios de línea de base, así como durante varios de los monitoreos anteriores, la concentración de EOX en mejillones suele hallarse siempre en bajos niveles. Los mayores valores de concentración suelen hallarse más frecuentemente en el mes de abril, por lo cual esta variación podría tener un componente estacional (Fig.10). Sin embargo, debido a la eliminación de los muestreos de otoño de este monitoreo ambiental desde el año 2020, no se va a poder continuar con la recopilación de la información necesaria para poder establecer estacionalidad en las concentraciones de EOX.

La concentración de EOX no difiere estadísticamente entre los tres sitios estudiados (ANOVA; $p = 0,71$; Apéndice 1). Desde los estudios de línea de base, la concentración de EOX en mejillones ha variado entre < 1 a 79 µg/g de peso seco, siendo los mayores valores generalmente registrados en individuos colectados en la localidad de Las Cañas y Fray Bentos (Fig. 10). 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 µg/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 µg/g de peso seco, aumentando con 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).

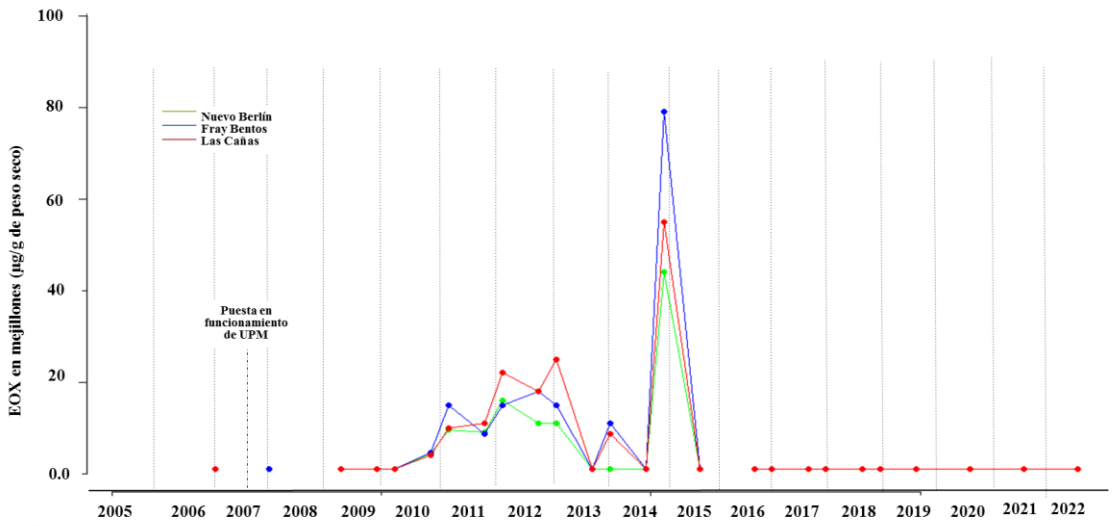

Figura 10. Variación en las concentraciones de EOX en mejillón dorado en todos los períodos de estudio. Para facilitar la visualización de resultados, a los valores menores al límite de cuantificación se les adjudicó el valor del límite de cuantificación (1µg/l). En el muestreo de abril de 2016 no se registró concentración de EOX por no haber podido colectar mejillones en las áreas de estudio debido al alto nivel del río. 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.

CONCLUSIONES FINALES Y RECOMENDACIONES

Al igual que en períodos previos, en este monitoreo de exposición correspondiente a diciembre de 2022 no se han encontrado compuestos o 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* en este muestreo en particular y de *H. argentinensis*, *L. pati* y *S. brasiliensis*, en muestreos previos (en este muestreo no se capturaron estas especies) no significan un impedimento para el consumo humano de acuerdo a los límites indicados para estos compuestos por las normativas de la Unión Europea (Apéndice 2). Sin embargo, de acuerdo a los valores máximos

actualmente establecido por CARU (CARU, 2019a), las concentraciones de Hg halladas en músculo de *I. labrosus* analizados durante el presente muestreo y en muestreos previos supera ampliamente los límites establecidos para la biota en el Río Uruguay (Tabla 5; Apéndice 2). 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 (Apéndice 1). Todo esto sugiere que las fluctuaciones en las concentraciones de estos tipos de contaminantes no serían directamente atribuibles a los efluentes de UPMS.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 compuestos y 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 (ie. no se detectaron diferencias significativas entre períodos): AOX, PCBs, clorofenoles y fitoesteroles en agua, metales pesados, ácidos resínicos, fitoesteroles y clorofenoles en bilis. Como excepciones, podemos mencionar una disminución de la concentración de ácidos resínicos en agua y de dioxinas en músculo de *I. labrosus* en el período post-UPM y un aumento hacia el período de monitoreo luego de la puesta en marcha de UPM S.A. (2007-2022) de las concentraciones de dioxinas en agua en todas las áreas 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, reduciéndose 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. Una posible fuente puede estar relacionada con la gran extensión de humedales de los Esteros de Farrapos, y otras fases de agua de similares características ubicadas en islas y sobre la costa argentina del Río Uruguay. La ausencia de relación significativa entre el caudal y las concentraciones de contaminantes en agua estarían indicando que los cambios 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 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 octavo muestreo consecutivo se registraron compuestos cloro-fenólicos (2-CP), 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 un determinante significativo de 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 centinela (*I. labrosus*) nos está indicando que los patrones observados son diferentes en ambas matrices, apoyando la continuidad de los estudios tanto en agua como en peces. Las sustancias que no presentan correlación (ie., fitoesteroles, dioxinas y PCBs), son sustancias hidrofóbicas que no se solubilizan en agua, y suelen acumularse en matrices lipídicas u orgánicas (apéndice 3). 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 hidrofóbicos. Por esta razón, la incorporación del estudio de contaminantes en la matriz sedimento 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. Es necesario resaltar que hasta el año 2019 los muestreos eran de carácter bi-anual, pero que, a partir del año 2020, los mismos pasaron a desarrollarse en una única instancia al año (solo en primavera). El efecto de este cambio en la frecuencia de monitoreo se evidenciará en la imposibilidad de continuar analizando variaciones estacionales. Sin embargo, resulta fundamental continuar con los monitoreos en una estrategia de largo plazo a modo de poder evaluar las tendencias temporales de los tres sitios de muestreo. Además de representar una medida de monitoreo ambiental que permita detectar y tomar medidas de pronta 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. & Sreekrishnan, T. R. 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., Grimvall, A. & Pettersson, C. 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.

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.

Carrillo Cedillo, E. G. 2008. Evaluación de fenol y clorofenoles en agua purificada. Universidad Autónoma de Baja California, México.

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/

CARU, 2019c. Plan de Monitoreo inicial del río Uruguay. Informe Final: diciembre 2016-diciembre 2017. Comité Científico Comisión Administradora del río Uruguay. Febrero, 2019.

Chen, D., Berk, D., Berry, R., & Kubes, G. J. 2011. Effect of different wood species on the performance of surfactants used to improve the rate of kraft liquor penetration into chips. *Cellulose Chemistry and Technology*, *45:* 51-56.

Das, S., Dagnew, M., & Ray, M. B. 2021. Anaerobic digestibility of resin acids in primary sludge: Effect of ozone pretreatment. Chemosphere, 262, 128316.

D'Anatro, A., Vidal, N., González-Bergonzoni, I., Teixeira de Mello, F., Tana, J. & Naya, D. 2013. Geographic and seasonal variation analysis of digestive morphology in the catfish *Iheringichthys labrosus* along lower Rio Uruguay. *Open Access Animal Physiology*, 5: 9-13.

Dubé, M.G., Munkittrick, K.R. & Hewitt, L.M. 2008. Case study: pulp and paper mill impact. 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. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales*. 14: 1–13.

Frejo Moya, M. T., Alonso, M. L., Lobo, J. G., & Plaza, M. J. D. 2011. Dioxinas y medio ambiente. Revista de Salud Ambiental, 11: 52-63.

Gao, J., Liu, L., Liu, X., Zhou, H., Huang, S. & Wang, Z., 2008. Levels and spatial distribution of chlorophenols – 2,4-Dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China. *Chemosphere* 71: 1181-1187.

González-Bergonzoni, I., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 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., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 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., & Teixeira de Mello, F. 2020. Origin of Fish Biomass in a Diverse Subtropical River: An 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. Monfelt, J. Härdig & K. E. P. o. t. s. n. p.-. 1991. Lehtinen, Environmental impact of two Swedish bleached kraft pulp mills as determined by field surveys. In: lst Symposium on Environmental Fate and Effects of Bleached Pulp Mill Effluents.

Grimvall, A., K. Laniewski, H. Boren, S. Johansson & S. Kaugare, 1994. Organohalogens of natural or unknown origin in surface water and precipitation. *Toxicological & Environmental Chemistry* 46: 183-196.

Grobler, D.F., Badenhorst, J.E., Kempster, P.L. 1996. PCBs, chlorinated hydrocarbon pesticides and chlorophenols in the Isipingo Estuary, Natal, Republic of South Africa. *Marine Pollution Bulletin.* 32: 572-575.

Hassett Jr, J.P. & Lee, G.F., 1977. Sterols in natural water and sediment. *Water Research*, 11: 983-989.

Hayer, F. & Pihan, J.C. 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: 791-803 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(95)00364-9.

Hayer, F., Wagner, P. & Pihan, J. C. 1996. Monitoring of extractable organic halogens (EOX) in chlorine bleached pulp and paper mill effluents using four species of transplanted aquatic mollusks. *Chemosphere* 33: 2321-2334 doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(96)00323-2.

Haynes, D., P. Mosse & G. Levay, 1995. The use of transplanted cultured mussels (Mytilus edulis) to monitor pollutants along the Ninety Beach, Victoria, Australia – I. Extractable organohalogens (EOX). *Marine Pollution Bulletin 30*: 463-469.

Heath-Canada, 2010. Current canadian objectives, guildelines and regulations (en línea). Health Canada, Ottawa, Canada.

Hewitt, L.M., Parrot, J.L., Weells, K.L., Calp, M.K., Biddiscombe, S., McMaster, M.E, Munkittrick, K.R. and van der Kraak, G. 2000. Characteristics of ligants for the Ah receptor in hepatic tissues of fish exposed to bleached Kraft mill effluent. *Env. Scie. Technol*. 34: 4327-4334.

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., Mattson, K., Stethridge, T. R., Hemming, J. & Lehtinen, K. 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: 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: 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: 599-611.

López-Rodríguez, A., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 2019a. 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.

López-Rodríguez, A., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 2019b. Monitoreo de exposición: 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., 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.

López-Rodríguez, A., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 2020a. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, abril 2020. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay

López-Rodríguez, A., D'Anatro, A., Stebniki, S., Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 2020b. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2020. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.

López-Rodríguez, A., D'Anatro, Vidal, N. & Teixeira de Mello, F. 2021. Monitoreo de exposición: monitoreo en la zona receptora de efluentes de la planta de pasta de celulosa UPM S.A, diciembre 2021. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.

López-Rodríguez, A., D'Anatro, A. & Teixeira de Mello, F. 2022. 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 2022. UPM S.A, Fray Bentos, Uruguay.

Márquez A., Stareczek S. & Caraccio M. N. 2009. Identificación genética de unidades poblacionales de las principales especies de interés comercial y deportivo. En: Programa de conservación de la fauna íctica y los recursos pesqueros del Río Uruguay. Informe anual 2009. CARU.

Masdeu, M., Teixeira de Mello, F., Loureiro, M. & Arim, M. 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 Science Technol*ogy 20: 273-276.

McMArtin, D.W., Peru, K.M., Headley, J.V., Winkler, M. & Gillies. J.A. 2002. Evaluation of liquid chromatography-negative ion electrospray mass

spectrometry for the determination of selected resin acids in river water. *Journal of Chromatography A*. 952: 289-293.

Mc Martin, D.W., Von Trümpling, W., Headley, J.V.& Gillies, J. V. 2003. Observations of Resin Acid Distribution in the River Saale, Germany. *Canadian Water Resources Journal* 28: 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: 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: 939-949

Munkittrick, K.R., Portt, V., Kraak, G.V.D., Smith, I.R. & Rokosh, D.A. 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: 1371-1380.

Nelson, S., Bicho, P.A., Chen, T., Breuil, C. & Saddler, J.N. 1994. Identification of leachable toxic fractions from lodge pole 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. 1983. Toxicological effects of dehydroabietic acid (DHAA) on the trout, Salmo gairdneri Richardson, in fresh water. *Water Research* 17: 81–9.

Oikari, A. & Holmbom, B. 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, M.E. 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., Zaldúa, N. & Cupeiro, S. 2010. Evaluación participativa de plaguicidas en el sitio RAMSAR Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Rio Uruguay. Vida Silvestre Uruguay, Montevideo, Uruguay.

Ritter L., Solomon K. Forget J. 1996. (POPS). International Programme Chemical Safety (IPCS).

Saavedra, L., Quiñones, R.A. & Becerra, J. 2014. Distribution and sources of phytosterols in coastal and river sediments of south-central Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research,* 42: 61-84.

Saizar, C., Miguez, D., Dabezies, M., Teixeira de Mello, F., Clemente, J.M., Ferrari, G., Boccardi. L. & Tana, J. 2010. Línea de base para evaluar el impacto de una planta de celulosa en el Río Uruguay. *Innotec* 5:1-12.

Singh, A.K. & Chandra, R. 2019. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. *Aquatic toxicology*, *211*: 202-216.

Sloof, W., de Kruijf, H., Pellinen, J., Kukkonen, J., Herb, A., Mäkelä, P. & Oikari, A. 1993. Proceedings of the 2nd European Conference on Ecotoxicology Bioaccumulation of pulp mill effluent-related compounds in aquatic animals. *Science of The Total Environment* 134: 499-510 doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80052-X.

Soderstrom, M., Wachtmeister, C.A., Forlin, L1994. Analysis of chlorophenolics from bleach kraft mill effluents (BKME) in the bile of perch (*Perca fluviatlis*) from the Baltic Sea and development of an analytical procedure also measuring chlorocatechols. *Chemosphere 28*:1701–1719.

Soimasuo, M., 1997. The effects of pulp and paper mill effluents on fish: a biomarker approach.

Soutullo, A., Ríos, M., Zaldúa, N. & Teixeira de Mello, F. 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. ÅF-Consult Ltd - UPM S.A., Fray Bentos, Uruguay, 30.

Tana, J., Rosemarin, A., Lehtinen, K., Härdig, J., Grahn, O. & Landner, L. 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: 213-234.

Taylor, B. R., Yeager, K.L., Abernethy, S.G. & Westlake, S.G. 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. *Environmental Toxicology & Chemistry* 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: 569-587 doi:http://dx.doi.org/10.1071/MF9910569.

UNEP, 2002. Regionally based assessement of persistent toxic substances. In: PROGRAMME, U. N. E. (ed). United Nations, Global Environment Facility, Chatelaine, Switzerland.

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:* 142.

Vergara, J. 2013. Evaluación de estigmasterol contenido en efluente de celulosa Kraft a través de un sistema de tratamiento biológico aeróbico. Universidad de Concepción. Concepción. Chile.

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: 649–655.

Wilson, A.E., Moore, E.R.B. & Mohn, W. 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 Quality Research Journal of Canada* 37:7-19.

APÉNDICE 1- Resumen de resultados estadísticos

Tabla 1. Resumen de resultados de los test estadísticos entre períodos de muestreo (pre-UPM (2005-2007) vs. post-UPM (2007-2022) y entre áreas (referencia vs. receptoras de efluente). Se utilizaron test de ANOVA, previa prueba de función de distribución que mejor ajustara a los datos (por la naturaleza de los datos se testearon normal vs. log normal). Modelos validados mediante análisis de residuos; en todos los casos α=0.05. En el caso de las 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.

		Período		Áreas		Interacción periodo-área			Regresiones			Correlaciones		Test estadistico utilizado	Resumen de diferencias en concentraciones
Compuestos	Análisis	Estadistico	p-valor	Estadistico	p-valor	Estadístico	p-valor	g.l res	R^2	Estadístico	p-valor	R	p-valor		
AOX	Agua del río	F= 2,52	0,12	F= 0,02	0,88	F= 0,41	0,52	92						ANOVA 2 vías-dist log normal	Sin diferencias BACI
PCDDFs- WHO TEQ	Agua del río	**F=4.71**	**0,03**	F=0,07	0,80	F=0,08	0,78	89						ANOVA factorial de 2 vías-dist normal	**Mayor en periodo 2007-2022 en todos los sitios**
PCBs-WHO TEQ	Agua del río	N.T	N.T	F= 0,006	0,94									ANOVA factorial de 2 vías-dist lognormal	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Agua del río	F= 0,48	0,49	F= 1,25	0,27	F= 0.37	0.55	89						ANOVA 2 vías-dist normal	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Agua del río	**F= 12,86**	**0.0005**	F= 0,24	0,62	F=. 0,37	0,54	89						ANOVA 2 vías-dist normal	**Menor en período post-UPM en todos los sitios**
Fito-esteroles	Agua del río	F= 1,46	0,23	F= 0,73	0,40	F= 0,07	0,79	89						ANOVA 2 vías-dist normal	Sin diferencias BACI
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- *I. labrosus*-músculo	**F=5,72**	**0,02**	F=0,60	0,44			82						ANOVA 2 vías-distlog normal	**Menor en periodo post-UPM en todos los sitios**
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- *H. malabaricus*-músculo	N.T	N.T	F=0,016	0,90			25						ANOVA 1 vía	Sin diferencias entre sitios
PCDDFs- WHO TEQ	Peces- *L. pati* - músculo	**F= 5,56**	**0,04**	N.T	N.T			9						ANOVA 1 vía	**Menor en período 2007-2021**
PCBs-WHO TEQ	Peces- *I. labrosus*-músculo	N.T	N.T	F= 1,31	0,26			84						ANOVA 1 vía-dist lognormal	Sin diferencias entre sitios
PCBs-WHO TEQ	Peces- *H. malabaricus*-músculo	N.T	N.T	F= 0,72	0,40			22						ANOVA de 1 vía	Sin diferencias entre sitios
Hg	Peces- *I. labrosus*-músculo	N.T	N.T	F=0,31	0,58			76						ANOVA 1 vía-dist lognormal	Sin diferencias entre sitios
Pb	Peces- *I. labrosus*-músculo	N.T	N.T	F= 0,52	0,48			76						ANOVA 1 vía-dist normal	Sin diferencias entre sitios
Cloro-fenoles	Peces- *I. labrosus*-bilis	F= 0,01	0,92	F= 0,64	0,43	F= 0,03	0,87	90						ANOVA factorial de 2 vías-dist lognormal	Sin diferencias en BACI
Ácidos resínicos	Peces- *I. labrosus*-bilis	F= 0,60	0,44	F= 0,03	0,87	F= 0,001	0,98	92						ANOVA 2 vías-dist lognormal	Sin diferencias en BACI
Fito-esteroles	Peces- *I. labrosus*-bilis	F= 0,46	0,50	F= 0,36	0,55	F= 0,50	0,48	92						ANOVA 2 vías-dist normal	Sin diferencias en BACI

EOX	Mejillón L. fortunei-músculo	N.T	N.T	F= 0,14	0.71	73						ANOVA 1 vía-dist lognormal	Sin diferencias entre sitios (Periodo 2006-2022)
AOX	AOX vs. caudal día						0,02	F=3,31	0,07			Regresión lineal	Regresión no significativa
Ácidos resínicos	Ác. Resínicos vc. caudal día						-0.01	F=0,06	0,81			Regresión lineal	Regresión no significativa
Fito-esteroles	Fito-esteroles vs. caudal día						-0.01	F=0,07	0,80			Regresión lineal	Regresión no significativa
Cloro-fenoles	Cloro-fenoles vs. caudal día						-0,001	F=0,90	0,35			Regresión lineal	Regresión no significativa
PCDDFs- WHO TEQ	Dioxinas vs. Caudal día						-0.01	F=0,005	0.94			Regresión lineal	Regresión no significativa
PCBs-WHO TEQ	PCB's vs. caudal día						-0.01	F=0,02	0,90			Regresión lineal	Regresión no significativa
Ácidos resínicos	Bilis vs. Agua del río									**-0.36**	**0,0005**	**Spearman**	**Correlación negativa entre ácidos resínicos en bilis y agua**
Cloro-fenoles	Bilis vs. Agua del río									**0,37**	**0,0004**	**Spearman**	**Correlación positiva entre CP en bilis y agua del río**
Fito-esteroles	Bilis vs. Agua del río									0,12	0,28	Spearman	Sin correlación
PCDDFs- WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río									-0.17	0,09	Spearman	Sin correlación
PCBs-WHO TEQ	Músculo vs. Agua del río									-0.09	0,44	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.

APÉNDICE 2- Rangos de sustancias en músculo de peces (2005-2022).

Tabla 1. Rangos (mín-máx.) de sustancias potencialmente tóxicas medidas en músculo de peces (*I. labrosus*, *H. argentinensis*, *L. pati* y *S. brasiliensis*) durante el período de estudio 2005-2022. Se muestran los rangos de valores alcanzados desglosados por campaña de muestreo estacional: otoño (O) y primavera (P) hasta el año 2020 y únicamente en primavera desde el año 2020 hasta el 2022.

		Campañas de muestreo																																	
		2005		2006		2007		2008		2009		2010		2011		2012		2013		2014		2015		2016		2017		2018		2019		2020	2021	2022
		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	P	P	P
Dioxinas (pg/ g de peso fresco)	*I. labrosus*	0.15-0.34	0.16-0.45	-	0.11-0.40	0.14-0.49	0.13-0.21	0.09-0.12	0.06-0.13	0.14-0.18	0.07-0.13	0.03-0.04	0.01-0.13	0.07-0.09	0.05-0.09	0.07-0.08	0.12-0.20	0.05-0.06	0.03-0.04	0.08-0.13	0.03-0.07	0.22-0.24	0.06-0.13	0.042-0.046	0.07-0.19	0.05-0.11	0.053-0.11	0.07-0.1	0.041-0.049	0.067-0.16	0.038-0.14	0.087-0.097	0.047-0.063	0.058-0.15
	H. argentinensis	0.15	-	-	0.11	-	0.08	0.06	-	0.04	-	0.02-0.03	0.06	0.05±0.01	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	0.022	-	0.016-0.018	0.034-0.078	0.059-0.063	0.04	0.031-0.045	0.03	0.048	0,029-0,051	-
	L. pati	-	0.44	-	0.13	0.14-0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	0.12	0.041	-	-	0.22	-	-		0.11	-	0,17	-
	S. brasiluensis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.055	-
PCBs (pg/g de peso fresco)	*I. labrosus*	-	-	-	0.25-0.51	-	0.22-2.1	0.22-0.32	0.14-0.38	0.26-0.46	0.11-0.36	0.05-0.09	0.10-0.19	0.09-0.12	0.07-0.15	0.08-0.14	0.12-0.25	0.04-0.07	0.03-0.05	0.04-0.16	0.03-0.07	0.13-0.78	0.09-0.23	0.06-0.095	0.09-0.25	0.07-0.12	0.053-0.16	0.062-0.12	0.052-0.058	0.12-0.53	0.047-0.21	0.046-0.060	0.063-0.11	0.095-0.21
	H. argentinensis	-	-	-	0.29	-	0.16	0.2	-	0.08	-	0.03-0.04	0.01	0.05±0.01	0.06±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.018	-	0.017-0.02	0.027-0.11	0.032-0.055	0.07	0.024-0.058	0.021	0.052	0.025-0.075	-
	L. pati	-	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.35	0.11	-	-	0.45	0.1	-	-	0.19	-	0.3	-
	S. brasiliensis																																0.14	-
Hg (mg/kg peso fresco)	*I. labrosus*	-	-	-	-	-	0.23-0.29	0.16-0.24	-	0.16-0.22	0.05	0.1	0.01	0.05-0.06	0.07	0.19-0.3	0.22-0.30	0.25-0.31	0.29-0.36	0.14-0.32	0.06	0.05-0.1	0.03-0.05	0.051-0.067	0.046-0.067	0.041-0.06	0.054-0.12	0.025-0.064	0.043-0.052	0.032-0.05	0.049-0.065	0.035-0.073	0.03-0.04	0.029-0.036
	H. argentinensis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11-0.14	0.14	0.13-0.25	0.25	0.09-0.12	0.16	0.15	0.09-0.23	-
	L. pati	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	0.12	-	0.26	-
	S. brasiliensis																																0.21	-
Pb (mg/kg peso fresco)	*I. labrosus*	-	-	-	-	-	0.04-0.05	0.06-0.09	-	0.07-1.1	0.07-0.09	0.0	0.01	0.01-0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05-0.06	0.05	0.05	0.05	0.011-0.027
	H. argentinensis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	-
	L. pati	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	0.05	-	0.05	-
	S. brasiliensis																																0.05	-

APÉNDICE 3- Tabla valores K_{wo} de contaminantes

Tabla 1. Valores de Kwo de los diferentes contaminantes analizados en bilis (ie. ácidos resínicos, fitoesteroles y clorofenoles) y músculo de peces (dioxinas y PCBs). K_{wo}>3 indican carácter hidrofóbico de la sustancia, y mayor capacidad de bioacumulación.

Compuestos		Log K_{ow}	Referencia bibliográfica
Ácidos resínicos		1,74-5,80	Das et al. 2021
Fitoesteroles		>9	Hewitt et al., 2000; Vergara, 2013
Clorofenoles	2-clorofenol	2,15	Carrillo Cedillo, 2008
	2,4,6-triclorofenoles	3,69	
	5-clorofenol	5,01	
Dioxinas		4,3-6,80	Frejo Moya et al., 2011
PCBs		4,46-8,18	Ritter et al. 1996

ANEXO 1-RESULTADOS CRUDOS DE ANÁLISIS DE LABORATORIO