

**PROGRAMA DE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ÍCTICA Y LOS RECURSOS
PESQUEROS DEL RÍO URUGUAY**



***RESIDUOS DE CONTAMINANTES EN PECES DEL RÍO
URUGUAY***

INFORME PERIODO 2017-2018

Dr. Pedro Carriquiriborde

Asesor “ad-honorem”, Comisión Administradora del Río Uruguay (C.A.R.U.).
Docente Investigador, UNLP-CONICET.

RESUMEN EJECUTIVO

En este Informe se presentan los resultados y conclusiones emanados del “Relevamiento de Residuos de Contaminantes en Músculos de Peces del Río Uruguay, realizado durante los años 2017 y 2018 el marco de las actividades de la Subcomisión de Pesca y otros Recursos Vivos de la CARU.

Su objetivo es proporcionar conocimiento sobre las concentraciones de contaminantes de relevancia ambiental en el músculo de las principales especies de peces del Río Uruguay con la finalidad de facilitar la toma de decisiones en relación a la gestión del recurso, fundadas sobre información generada sobre la base de métodos científicamente validados.

Durante el periodo informado se han realizado muestreos de peces en coordinación con el programa de “Relevamiento de la Ictiofauna” en diferentes estaciones del año y en 9 localidades (Villa Paranacito, San Salvador, Gualeguaychú, Nuevo Berlín, Guaviyú, Puerto Yerúa, Arapey, Monte Caseros, Bella Unión) distribuidas a lo largo del tramo compartido del Río Uruguay, bajo competencia de la CARU. Se analizó la concentración de 120 sustancias (37 congéneres de PCBs (bifenilos policlorados), 10 congéneres de PBDEs (difeníl-éteres polibromados), 19 POCs (plaguicidas organoclorados), 31 insecticidas, 8 herbicidas, 15 fungicidas y 4 metales pesados) en 7 especies de peces de interés comercial y deportivo, o considerados de relevancia para el ecosistema (sábalo, boga, dorado, patí, surubí, tararira, bagre amarillo). El total de muestras analizadas entre los dos años fue de 93. Además, en 2017 se realizó un estudio específico para determinar el grado de biomagnificación del mercurio a través de los niveles tróficos del ecosistema del Río Uruguay y poder reconocer las especies más vulnerables y de mayor riesgo para el consumo, la existencia de diferencias entre localidades a lo largo del Río y, para el dorado (especie ictiófaga que alcanza gran porte y que de interés comercial y deportivo), la relación entre las concentraciones del metal y la talla de los ejemplares.

De los 120 analitos analizados, 91% de los congéneres de los PCBs, 90 de los congéneres de PBDEs, 91 % de los POCs, 10% de los insecticidas, 37% de los herbicidas, 66 % de los fungicidas y 100% de los metales analizados fueron detectados en alguna de las muestras. Las sustancias persistentes (PCBs, POCs) y los metales como el Cd y el Pb no sólo presentaron las mayores frecuencias, sino que también presentaron un incremento en las concentraciones, tendencia que se viene observando desde el 2015 y que es coincidente con la intensificación de las actividades de dragado que se vienen realizando desde entonces.

Las concentraciones promedio de PCBs totales fueron de 12,99 y 24,96 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con frecuencias elevadas (98 y 100%), en 2017 y 2018 respectivamente. Según la Agencia Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA), dichos valores requerirían de recomendaciones para el consumo de los peces limitado a un cierto nivel de comidas por mes. Las concentraciones medias de PBDEs fueron, en el mismo periodo, de 0.18 y 0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y frecuencias del 33 y 75%, no representando aún un riesgo para el consumo. En el caso de los POCs totales las concentraciones medias fueron de 7,2 y 12,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y también con frecuencias altas (93 y 100%), pero únicamente los HCHs totales (hexaclorociclohexanos, lindano) excedieron el LMR, pero sólo en 4 de las 93 muestras analizadas.

Entre las otras familias de plaguicidas estudiadas (considerados no persistentes), el comportamiento de las concentraciones fue más aleatorio, sin presentar un patrón claro y en general las concentraciones fueron menores que las halladas en los relevamientos de los años anteriores. De los insecticidas, los piretroides sólo se detectaron cipermetrina y permetrina en las muestras de 2017 alcanzando una concentración media de piretroides totales de 4,49 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia del 18%. Lo mismo ocurrió con los OPs (organofosforados) que sólo se detectaron en 2017 (azinfos-metil, clorpirifós-metil y malatión) con una concentración total

promedio de 11,99 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia del 30%. Los carbamatos aldicarb, carbaril se detectaron ambos años y carbofurán sólo en 2017, mostrando concentraciones totales promedio de 0,06 y 1,32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y frecuencias del 2 y 31% en 2017 y 2018, respectivamente. No se detectaron neonicotinoides y, dentro de los plaguicidas de nueva generación analizados, sólo se detectó metoxifenocida en una muestra de 2018 (0,25 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Entre los herbicidas, acetoclor y atrazina se detectaron ambos años y metsulfurón metil únicamente en 2018, siendo las concentraciones de herbicidas totales promedio de 22,85 y 2,82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y frecuencias del 39 y 30%, para cada año. Entre 2017 y 2018 se detectaron 18 fungicidas diferentes, 5 en ambos años (epoxiconazol, tebuconazol, ciproconazol, azoxistrobin y metalaxil) y las contracciones de fungicidas totales promedio fueron 10,46 y 15,91 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y las frecuencias del 27 y 85%, para 2017 y 2018, respectivamente. Respecto a la aptitud para el consumo, los LMRs establecidos en el *Codex Alimentarius* por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) para la mayoría de las familias de plaguicidas, no aplican para carne de pescado, por lo que se han comparado como referencia los LMRs establecidos para otras carnes (ej. carnes de aves y mamíferos). Entre los insecticidas sólo clorpirifós-metil y malatión excedieron los LMRs, pero de manera muy poco frecuente. Para los herbicidas, sólo el acetoclor superó el LMR y para los fungicidas lo excedieron el picoxistrobin, azoxistrobin, ciproconazol y protioconazol, pero las frecuencias de excedencia de dichos límites, cuando ocurren, son muy bajas.

Como ya se dijera, el Cd y Pb mostraron tendencias crecientes en los niveles de acumulación respecto a años previos. Los valores promedio de Cd fueron de 2,88 y 53,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y frecuencias del 7 y 72% para 2017 y 2018, respectivamente. En el caso del Pb, los valores promedio fueron de 25,04 y 29,45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ con frecuencias del 100 y 45%, respectivamente. El Cr sólo fue detectado en 2017 con un valor promedio de 32,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia del 85%. Respecto a la aptitud para el consumo, sólo el Cd ha sobrepasado el LMR establecido por la Comunidad Económica Europea en el 30% de las muestras del 2018, requiriendo tal evolución atención en futuros muestreos.

En el caso del estudio particular realizado sobre del Hg, el mismo permitió establecer, a través de las relaciones isotópicas de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, diferentes niveles tróficos para las especies del Río Uruguay estudiadas ubicando en la base al sábalo, seguido de la mojarra (*Astyanax fasciatus*), luego la boga, los dorados de pequeño porte, el bagre amarillo y finalmente los ictiófagos más estrictos como el dientado paraguayo, el dientado jorobado y los dorados grandes. En líneas generales las concentraciones de Hg guardaron una buena correlación con el nivel trófico. La relación entre la concentración hallada en la especie del nivel trófico más alto y más bajo fue de 30,6, arrojando un factor y pendiente de biomagnificación de 1,5 y 0,193, respectivamente, valores que indican la biomagnificación del metal dentro de los niveles informados para otras partes del mundo. Pese a la relación mencionada, las contracciones promedio de Hg total en cada especie, no siguieron estrictamente el mismo orden que el nivel trófico. Las concentraciones promedio de Hg total más bajas las presentó la boga (43,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), seguida de la mojarra (62,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), luego el sábalo (63,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), el bagre amarillo (101,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), el dientado jorobado (219,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), el dorado <2Kg (235,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.), el dorado >2Kg (565,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.) y el dientado paraguayo (610,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h.). La principal especie química de Hg que explicó las concentraciones del metal en los peces fue el metil mercurio que representó entre el 95 y 99% del mercurio total. En cuanto a la variación espacial, no se encontraron diferencias de concentraciones entre localidades, sugiriendo un ingreso del metal al ecosistema del Río Uruguay a partir de fuentes difusas más que puntuales. Para el caso particular del dorado (especie ictiófaga de interés comercial y deportivo de gran porte) se encontró una clara relación entre el tamaño de los ejemplares y los niveles de acumulación del metal. Esto es de relevancia en relación al consumo dado que sólo los ejemplares capturados

de más de 10 Kg sobrepasaron el LMR establecido por la FAO para especies ictiófagas y por consiguiente, sólo dorados de gran porte excederían dicho límite. Ninguna de las demás especies estudiadas excedió los LMR para especies ictiófagas (1 mg/Kg p.h.) o no ictiófagas según corresponda (0,5 mg/Kg p.h.).

Las conclusiones que pueden obtenerse del periodo de relevamiento informado son:

Los contaminantes persistentes, pese a que muchos han sido prohibidos, aún permanecen en el ambiente, su ocurrencia en los músculos de los peces es elevada e incluso su concentración se ha venido incrementado en los últimos años, posiblemente vinculado a acciones antrópicas como el dragado del Río. El mismo fenómeno se observa para los metales Cd y Pb. Dado que se desconocen las concentraciones que pueden inducir efectos adversos sobre los peces y la biota del Río Uruguay, sumado a que las concentraciones de alguno de estos contaminantes han excedido los límites recomendables para el consumo, se sugiere por un lado buscar alternativas de manejo de las actividades de dragado que minimicen tales impactos y, por otra parte, realizar recomendaciones adecuadas para el consumo de las especies comestibles afectadas.

En el caso de los plaguicidas (considerados no persistentes) la ocurrencia ha sido mucho menor y las contracciones en el músculo fluctuantes entre años y variables entre localidades, debido a que son metabolizados y eliminados del cuerpo con mayor rapidez y también probablemente en relación al uso más o menos intensivo que se haya hecho en diferentes zonas a lo largo del Río. En principio parecen representar un menor riesgo para los peces y el consumo. Sin embargo, dado los efectos agudos causados por los insecticidas es importante poder registrar los años con picos de acumulación ya que eventualmente podrían relacionarse con eventos de mortandades masivas. En el caso de los herbicidas y fungicidas, dado que sus efectos probablemente sean mayormente de naturaleza crónica, resulta importante realizar el seguimiento de aquellos que son más frecuentes, como es el caso de la atrazina, que además posee reconocidos efectos sobre la reproducción.

El estudio específico realizado sobre el mercurio, ha permitido reconocer la posición trófica de las especies de interés generalmente incluidas en los relevamientos y su relación con la acumulación del metal, determinado así la magnitud del fenómeno de biomagnificación del Hg a través de los niveles tróficos del ecosistema del Río Uruguay. Además, su seguimiento a lo largo del Río permite especular que su ingreso es a través de fuentes difusas y probablemente globales. La única especie de relevancia comercial y deportiva estudiada que ha demostrado la capacidad de acumular el metal a niveles mayores a los límites recomendados para el consumo humano ha sido el dorado. Sin embargo, el análisis de la relación entre el tamaño de los ejemplares y la concentración de Hg, ha permitido determinar que dicho límite es sobrepasado en ejemplares de gran tamaño (>10Kg). Dada la imposibilidad de controlar fuentes difusas, el conocimiento de la relación entre el tamaño de los ejemplares y los niveles de concentración del metal resultan de utilidad para realizar recomendaciones para el consumo.

Finalmente cabe remarcar la importancia y utilidad de los relevamientos que se han venido realizando para comprender la dinámica vinculada a la acumulación de los contaminantes en los peces del Río Uruguay y la posibilidad de poder establecer pautas para su conservación y manejo. Resultaría de gran valor comenzar a realizar estudios complementarios que permitan establecer relaciones entre los niveles de contracción halladas en los tejidos y posibles efectos adversos sobre los peces. En términos generales la aptitud de para el consumo de los peces del Río Uruguay es aceptable ya que la frecuencia con la que se exceden los LMRs suele ser baja, sin embargo, para determinados compuestos y especies se podrían elaborar desde la CARU recomendaciones de consumo que minimicen los riesgos.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas generan modificaciones de los sistemas naturales ya sea alterando los ciclos de las sustancias naturales (ej. metales pesados) o introduciendo sustancias ajenas, denominadas xenobióticos (ej. PCBs y otros productos de uso industrial, plaguicidas, fármacos y productos de cuidado personal) que pueden distribuirse y acumularse en los diferentes compartimientos ambientales (suelo, agua, aire, biota), causando así problemas de contaminación. Los ambientes acuáticos suelen ser particularmente vulnerables a la contaminación dado que naturalmente actúan como sumideros (destino final) de los contaminantes. En particular, los peces representan una de las comunidades más conspicuas de dichos ambientes, no sólo por su papel en el ecosistema (ej. mayor biomasa), si no también, por ser de interés para el hombre debido a la pesca comercial o deportiva y por representar una fuente de alimentación para la población. Además, los peces suelen ser buenos indicadores del estado de contaminación del río ya que son capaces de acumular los contaminantes, no sólo directamente desde el agua, si no también, por vía de la alimentación. Más aún, aquellas especies que son predadoras-tope (ej. piscívoras) pueden biomagnificarlos, o sea, concentrarlos en un grado mucho mayor al de especies en niveles más bajos de la pirámide trófica.

El Digesto sobre el uso y aprovechamiento del “Río Uruguay” de la CARU, en el Tema E4 del Capítulo 2, Sección 1, establece como propósito de la Comisión “Conservar y preservar los recursos vivos del Río a fin de asegurar el uso sustentable de los mismos”. En consecuencia, atendiendo a tal propósito y en respuesta a lo planteado en el párrafo anterior a partir de 2006 se ha establecido desde la Subcomisión de Pesca y Otros Recursos Vivos, una actividad dirigida al “Relevamiento de Residuos de Contaminantes en Peces del Río Uruguay”. Dicho seguimiento tiene el propósito de proporcionar información útil que permita tanto conocer el estado de salud del recurso como el de su aptitud para el consumo, y establecer recomendaciones y medidas para su protección, conservación, uso sustentable y consumo seguro.

Las familias de contaminantes que se han venido relevando tradicionalmente son los PCBs (bifenilos policlorados) y plaguicidas organoclorados debido a que son sustancias que han demostrado históricamente son propensas a acumularse en la biota (bioconcentrarse). El uso de muchos de ellos está actualmente prohibido, pero aún poseen relevancia ambiental debido a su alta persistencia. Más recientemente, se han incorporado nuevos contaminantes como los PBDEs (ésteres de bifenilos polibromados) que se utilizan como retardantes de llama y poseen características similares a los PCBs. Además de los contaminantes persistentes mencionados, desde 2013 se han incorporado otras familias de plaguicidas tales como insecticidas de la familia de los organofosforados, piretroides, carbamatos y neonicotinoides, además de, varios herbicidas y fungicidas. También se han empezado a relevar los residuos de metales pesados como el cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg) y plomo (Pb).

2. OBJETIVO

El objeto del presente informe es el de dar a conocer los resultados obtenidos a partir de los relevamientos realizados durante los años 2017 y 2018, ello incluye datos de concentración en músculo de diferentes especies de peces del Río Uruguay de unas 120 sustancias químicas consideradas de relevancia ambiental, entre los que se incluyen PCBs, PBDEs, plaguicidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, herbicidas y fungicidas, y metales pesados (Cd, Cr, Hg y Pb).

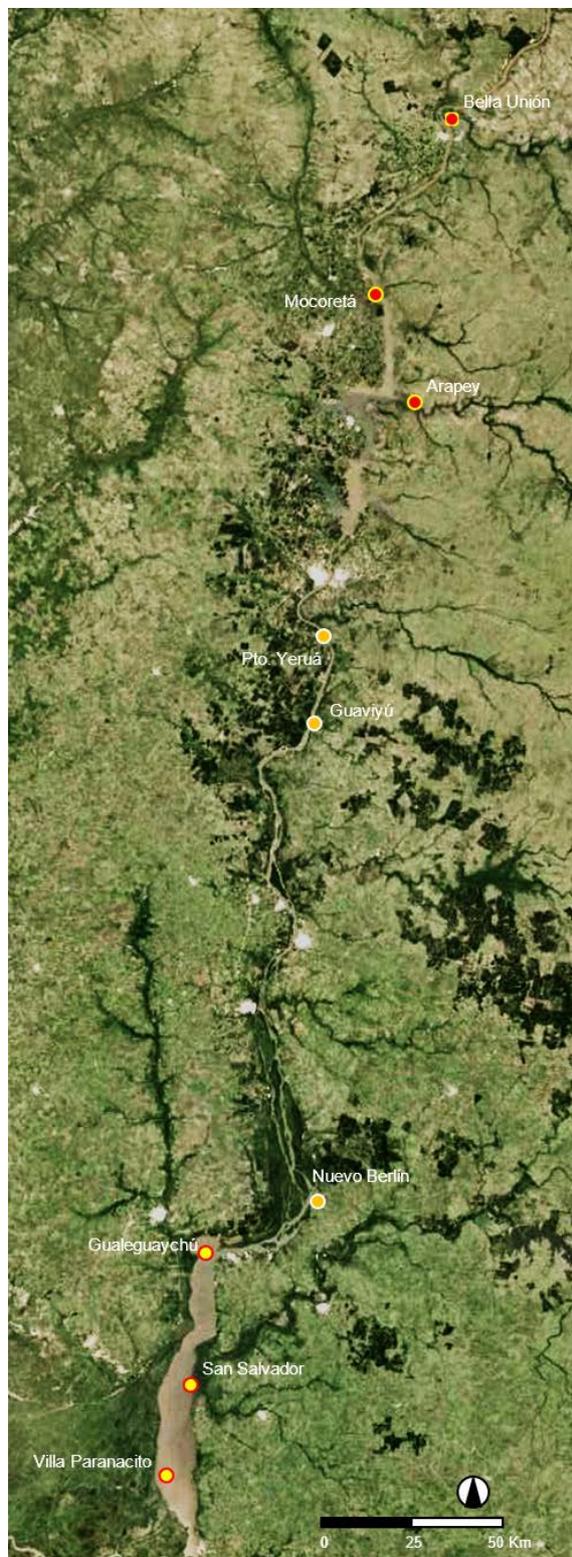
3. METODOLOGÍA

En el presente informe se analizaron muestras de músculos de peces colectados en las campañas de muestreo realizadas de acuerdo al cronograma de muestreos del Subprograma de Relevamiento de la Ictiofauna” de la CARU. Adicionalmente en 2017 se realizó un muestreo específico para el estudio de la biomagnificación del mercurio.

Las localidades de muestreo del Subprograma se indican en el mapa de la [Figura 3.1](#). Todas ellas se hallan en el tramo del Río Uruguay bajo jurisdicción de la CARU. En 2017 se tomaron muestras en otoño (marzo/abril) de 6 localidades (Bella Unión, Mocoretá, Arapey, Puerto Yeruá, Guaviyú, y Villa Paranacito) y en primavera (septiembre/octubre) en 9 localidades (Bella Unión, Mocoretá, Arapey, Puerto Yeruá, Guaviyú, Nuevo Berlín, Gualeguaychú, San Salvador y Villa Paranacito). En 2018 se colectaron muestras en otoño (mayo/junio) de 9 localidades (Bella Unión, Mocoretá, Arapey, Puerto Yeruá, Guaviyú, Nuevo Berlín, Gualeguaychú, San Salvador y Villa Paranacito) y primavera (noviembre) de 5 localidades (Bella Unión, Arapey, Guaviyú, Nuevo Berlín, San Salvador).

Las principales especies de peces incluidas en el relevamiento son el sábalo (*Prochilodus lineatus*), la boga (*Megaleporinus obtusidens*) y el dorado (*Salminus brasiliensis*), pero ocasionalmente se han incluido otras especies de interés como la tararira (*Hoplias malabaricus*), el patí (*Luciopimelodus pati*), surubí (*Pseudoplatystoma corruscans*) y bagre amarillo (*Pimelodus maculatus*). Los peces han sido capturados con diferentes artes de pesca (trenes de agalleras, trampas y red de arrastre). Las artes pasivas se tienden a última hora de la tarde y el virado se realiza a primera hora de la mañana. Los arrastres se realizan a primera hora de la mañana. Las muestras fueron procesadas inmediatamente de regreso al campamento.

Figura 3.1. Localidades en las que se realizaron los muestreos durante las campañas de abril de 2017 y octubre de 2018.



Los peces se disectaron sobre tablas de plástico utilizando instrumental de acero inoxidable. Las muestras de músculo (sin piel) se extrajeron de cada uno de los flancos a la altura del lomo y se preservaron. Las muestras se conservaron primero en hielo y luego a -20°C hasta su arribo al laboratorio. Para aquellas especies con más de un ejemplar obtenidos de la misma campaña y localidad de muestreo, se confeccionaron, ya en el laboratorio, muestras compuestas agrupando entre 2 a 5 individuos dependiendo del número de ejemplares capturados y recursos disponibles para los análisis.

Dado que los muestreos se realizaron siguiendo la dinámica del Subprograma de Relevamiento de Ictiofauna, ello implica mantener el mismo esfuerzo de pesca por sitio de muestreo, el número de muestras compuestas por especie y sitio de muestreo varió dependiendo de la captura obtenida a partir de dicha unidad de esfuerzo (Tabla 3.1.), no siendo por tanto posible obtener muestra de todas las especies y en igual número para cada localidad y campaña de muestreo. Se priorizó tener al menos una muestra de cada especie seleccionada por localidad y campaña, aunque ello no siempre fue posible. Las muestras (individuales o compuestas) fueron luego homogenizadas y divididas en cuatro submuestras de 10 gr cada una, separando una para cada tipo de análisis (PCBs y plaguicidas organoclorados, otros plaguicidas y metales) y otra conservada como contramuestra de respaldo. A excepción de la submuestra para análisis de metales, que directamente se colocaron en bolsas tipo Ziploc®, las demás se envolvieron previamente en papel aluminio. Luego se conservaron a -20°C hasta su análisis.

Para los análisis de los residuos de contaminantes, las muestras fueron remitidas a diferentes laboratorios según tipo de analito. Los análisis de PCBs, PBDEs (éteres de bifenilos polibromados), y plaguicidas organoclorados fueron realizados en el Laboratorio de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Mar del Plata, los análisis de los demás plaguicidas en el Laboratorio de Contaminantes Químicos del Instituto de Tecnología de Alimentos perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) y los metales en el Instituto de Ciencia y Tecnología en Alimentos de Córdoba (ICYTAC) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

Las determinaciones realizadas por el Laboratorio de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental incluyeron el análisis de 37 congéneres de PCBs, 10 congéneres de PBDEs y 19 plaguicidas organoclorados, incluyendo diferentes isómeros y algunos de sus metabolitos. La metodología fue tomada de Metcalfe and Metcalfe (1997) y modificada según Miglioranza *et al.* (2003). Resumidamente la misma consta de una extracción de lípidos y/o material lipofílico por método Soxhlet, seguida de la remoción de lípidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) y un fraccionamiento de los plaguicidas organoclorados, PCBs y PBDEs con Silica Gel activada. Finalmente se realizó el análisis cuali-cuantitativo de los contaminantes por Cromatografía Gaseosa con Detector de Captura Electrónica (GC-ECD) utilizando un cromatógrafo Shimadzu-17A equipado con detector de captura electrónica (63 Ni) y columna capilar DB-5 de Supelco. Los diferentes compuestos se identificaron por medio de estándares externos a través de sus tiempos de retención y utilizando el PCB #103 como estándar interno. Los límites de detección del método fueron calculados según Keith *et al.* (1983): siendo para los HCHs $0,025\ \mu\text{g}/\text{kg}$ y para el resto de los plaguicidas organoclorados $0,04\ \mu\text{g}/\text{kg}$. Para los PCBs y PBDEs los límites fueron de $0,08$ y $0,1\ \mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente. Para asegurar la confiabilidad de los datos informados se analizaron, en forma simultánea a cada muestra, blancos del material de vidrio utilizado, blancos fortificados con estándares presentes en la curva de calibración y material de referencia certificado. Los resultados obtenidos en la recuperación de estándares en material biológico variaron entre el 80 y el 120%.

Tabla 3.1. Muestras compuestas analizadas por especie, campaña y localidad.

	<i>Sábalo</i>	<i>Boga</i>	<i>Dorado</i>	<i>Surubí</i>	<i>Patí</i>	<i>Tararira</i>	<i>Bagre</i>
2017							
<i>Otoño (marzo/abril)</i>							
Bella Unión	0	1	1	---	---	---	---
Mocoretá	2	1		---	---	---	---
Arapey	1	1	1	---	---	---	---
Puerto Yerúa	2	1	2	---	---	---	---
Guaviyú	0	0	1	---	---	---	---
Villa Paranacito	2	1	1	---	---	---	---
<i>Primavera (septiembre/octubre)</i>							
Bella Unión	1	1	1	---	---	---	---
Mocoretá	1	2	1	---	---	---	---
Arapey	1	1	0	---	---	---	---
Puerto Yerúa	2	0	1	---	---	---	---
Guaviyú	1	2	2	---	---	---	---
Nuevo Berlín	1	2	1	---	---	---	---
Guauguaychú	2	0	2	---	---	---	---
San Salvador	2	2	2	---	---	---	---
Villa Paranacito	1	0	1	---	---	---	---
2018							
<i>Otoño (mayo/junio)</i>							
Bella Unión	0	0	0	0	0	0	1
Mocoretá	1	3	0	0	0	0	0
Arapey	0	0	0	0	0	0	1
Puerto Yerúa	2	2	0	0	0	0	0
Guaviyú	1	0	3	0	0	0	0
Guauguaychú	1	0	0	0	1	0	0
San Salvador	1	1	0	0	0	0	0
Villa Paranacito	2	2	2	2	2	3	1
<i>Primavera (noviembre)</i>							
Bella Unión	1	0	0	0	0	0	0
Arapey	0	3	0	0	0	0	1
Guaviyú	1	2	0	0	0	0	0
Nuevo Berlín	1	0	0	0	0	0	1
San Salvador	2	2	0	0	0	0	1
<i>Total</i>	6	25	22	6	19	2	8

Aquellas determinaciones realizadas por el Laboratorio de Contaminantes Químicos del INTA incluyeron el análisis de 44 analitos comprendiendo insecticidas organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides y benzoilureas, además de herbicidas y fungicidas. La determinación y cuantificación de las muestras se llevó a cabo por HPLC MS-MS y GC-MS utilizando técnicas validadas por el Laboratorio de Contaminantes Químicos. Las muestras

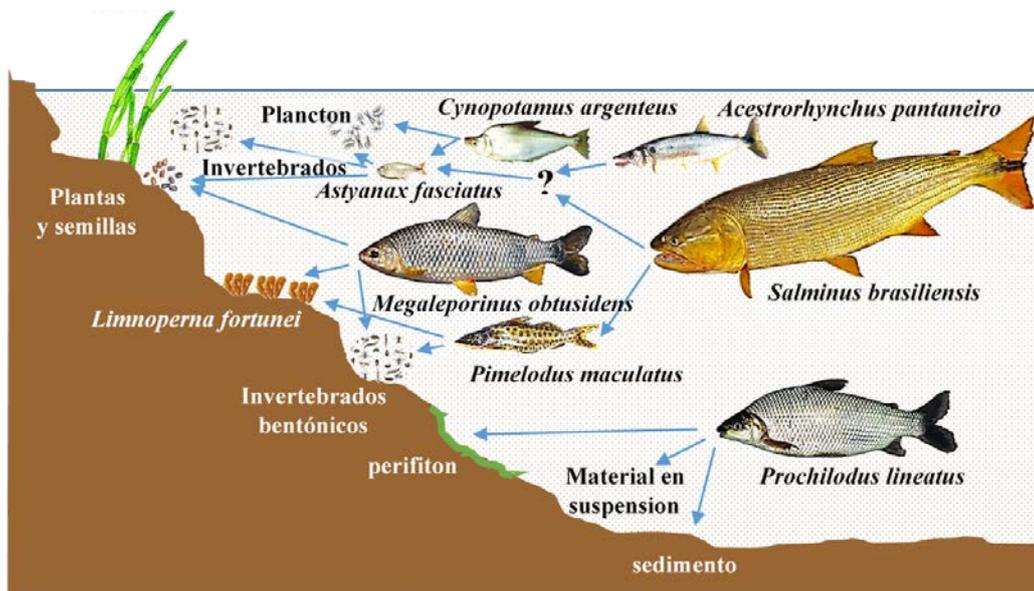
fueron extraídas por el método de QuEChERS (del inglés: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged y Safe) y QuPPE-Method (del inglés: Quick Polar Pesticides Method). La determinación y cuantificación de las muestras fue analizada por UPLC-MS Waters SQD y GC- MS Pelkin Elmer Claurus 600. Los límites de corte establecidos para todos estos compuestos fueron: Límite de Detección (LD) 0,1 o 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y Límite de Cuantificación (LC) 0,3 o 0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dependiendo del analito. Los porcentajes de recuperación estuvieron comprendidos entre el 77,1% y el 95,0%.

Los metales analizados en el Instituto de Ciencia y Tecnología en Alimentos de Córdoba fueron cadmio (Cd), cromo (Cr), y plomo (Pb). Las muestras fueron mineralizadas por digestión ácida y luego los metales analizados por ICP-MS. Los límites de detección y cuantificación para los mencionados metales fueron en $\mu\text{g}/\text{kg}$: 2,19 y 6,64, 3,20 y 9,70 y 0,88 y 2,67, respectivamente.

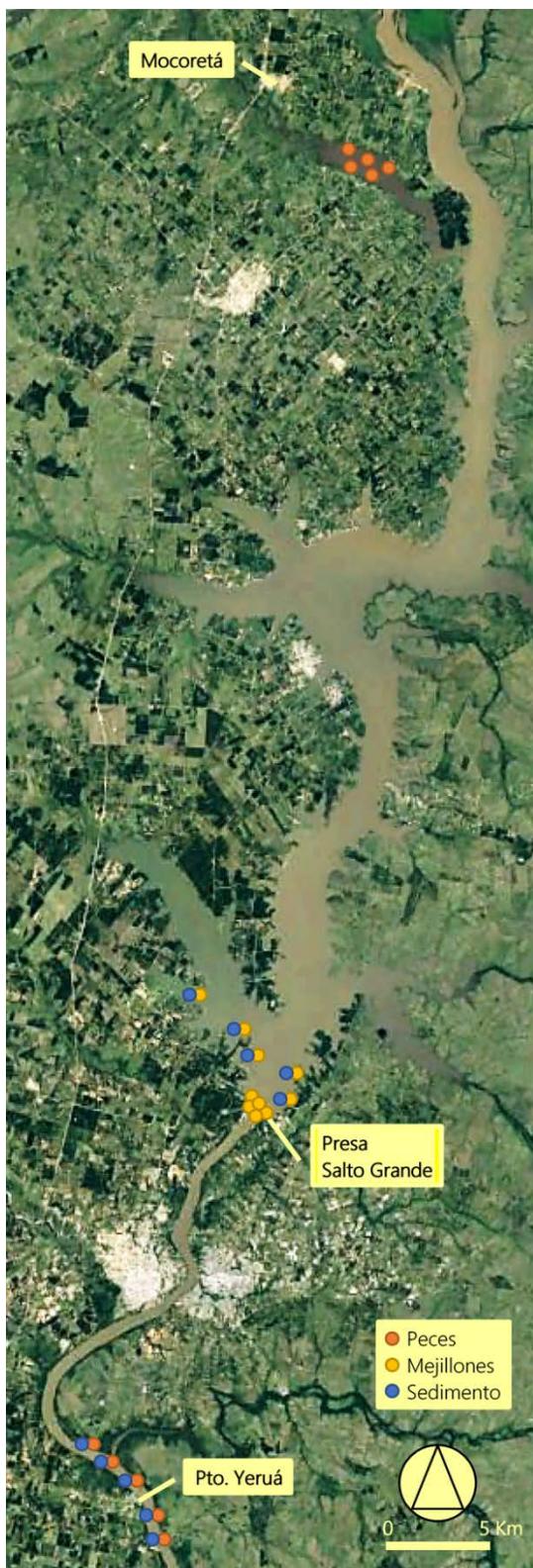
Debido a que durante las campañas de 2013 a 2016 el mercurio presentó concentraciones relativamente elevadas, particularmente en las especies ictiófagas como el dorado, y conociendo además la capacidad de biomagnificación de este metal, durante el periodo 2017 y 2018 se realizó un estudio específicamente focalizado en el mercurio, a una escala de mayor detalle y dirigida a responder i) ¿Cuáles son los niveles tróficos de las diferentes especies, cómo es la especiación del mercurio acumulado en los sedimento y tejidos de diferentes especies y en qué grado el metal se estaría biomagnificando a través de los niveles tróficos de la comunidad de peces del Río Uruguay? ii) ¿ los niveles de acumulación del metal en especies ictiófagas de interés económico, como el dorado, dependen del tamaño de los ejemplares y cómo afectarían su aptitud para el consumo? y iii) ¿son las concentraciones de mercurio acumuladas por los dorados diferentes en función de las localidad de muestreo a lo largo del tramo compartido del río Uruguay?

Este estudio fue realizado en colaboración con la universidad de Acadia (Canadá), institución donde se realizaron los análisis de isótopos estables y las determinaciones de las especies químicas de mercurio inorgánico (Hg^{+2}) y orgánico (Metil-Hg). De acuerdo a los objetivos planteados se han establecido diferentes estrategias experimentales para abordarlos:

Figura 2. Red trófica hipotética a partir de la que se seleccionaron las especies para el estudio de biomagnificación.



i) Para responder la primera pregunta, se hipotetizó una red alimentaria (Figura 2) conformada por una especie de bivalvo invasor (*Limnoperna fortunei*) y siete especies de peces



(*Astyanax fasciatus*, *Pimelodus maculatus*, *Prochilodus lineatus*, *Megaleporinus obtusidens*, *Cynopotamus argenteus*, *Acestrorhynchus pantaneiro* y *Salminus brasiliensis*) seleccionadas en función de los hábitos alimentarios descritos para diferentes especies del Río Uruguay. Para este estudio, se focalizaron los muestreos en 2 áreas, una sobre la presa de Salto Grande, desde la localidad de Mocoretá hasta la presa, y otra área bajo la presa en las inmediaciones de la localidad de Puerto Yeruá (Figura 3). En cada una de las áreas se colectaron, entre octubre y noviembre (primavera) de 2017, 5 ejemplares de cada una de las 7 especies de peces seleccionadas. Además, se colectaron muestras de mejillones amarillo en 5 puntos ubicados en el lago de la presa y de 5 puntos ubicados en diferentes sectores de la central hidroeléctrica (Ej. cámara espiral). Complementariamente, se tomaron 10 muestras de sedimentos, 5 de sitios ubicados en el lago de la represa y 5 sitios en Puerto Yeruá, aguas abajo de la misma.

ii) Para responder la segunda pregunta, se analizaron muestras de ejemplares de *Salminus brasiliensis* cuyo peso estuvo comprendido desde 200 a 15000 g para el análisis del mercurio total. El número de ejemplares para el análisis de correlación fue de un total de 50 ejemplares cubriendo los diferentes tamaños mencionados. La mayoría de los mismos fueron obtenidos del muestreo realizado en la campaña de Ictiofauna 2017, mientras que los peces de mayor porte fueron obtenidos con la ayuda de pescadores artesanales locales ubicados en la zona de Benito Legerén, bajo la presa de Salto Grande durante septiembre/noviembre (primavera) de 2017.

Figura 3.3. Ubicación de los sitios de toma de muestras de sedimentos, mejillones y peces para evaluar el proceso de biomagnificación del mercurio en el Río Uruguay.

iii) En cuanto al tercer objetivo, se seleccionaron ejemplares de dorado de tamaño similar ($\approx 1,000$ g) capturados en los muestreos del Programa de Ictiofauna de 2017 en las 9 localidades

ubicadas a lo largo de los 500 Km del tramo del Río Uruguay compartido entre Argentina y Uruguay, 3 aguas arriba (Bella Unión, Mocoretá y Arapey) y 6 (Puerto Yeruá, Guaviyú, Nuevo Berlín, Gualeguaychú, San Salvador y Villa Paranacito) aguas abajo de la presa de Salto Grande (Figura 3.1.).

En todos los casos las muestras de tejidos para los análisis fueron tomadas inmediatamente luego de la captura. En el caso de los peces, las muestras fueron tomadas utilizando instrumental de acero inoxidable, extrayendo dos piezas de músculo de la región dorsal de cada uno de los flancos del pez, sumando aproximadamente 10 g entre ambas. En el caso de los mejillones, se colectaron aproximadamente 10 g de mejillones con las valvas. Las muestras fueron rotuladas, colocadas en bolsas de polietileno tipo Ziploc® y conservada a -20 °C. Luego se transportaron congeladas hasta el laboratorio y se conservaron a -20 °C. Antes de ser transportadas a Canadá para los análisis químicos, las muestras fueron liofilizadas hasta su deshidratación total. Se tomó con exactitud el peso antes y después de la liofilización para el posterior cálculo del porcentaje de humedad.

Los análisis de las concentraciones de las especies químicas de Hg^{+2} (Hg(II)) y metil mercurio (MeHg), como así también las determinaciones de las concentraciones de mercurio total (THg) se realizaron en el Centro de Investigación Analítica sobre el Medio Ambiente de la Universidad de Acadia. Las muestras de tejido y sedimento congeladas y liofilizadas se homogeneizaron con mortero. Para los análisis de Hg(II) y MeHg, aproximadamente 10 mg de las muestras homogeneizadas se pesaron en una ultrabalanza Sartorius (Modelo: SC2) y se digirieron en tubos de polipropileno de 2 ml con 1 ml de hidróxido de potasio (KOH) al 25% (p/v) en metanol (MeOH), se agitaron durante una hora y luego se calentaron durante otra hora a 95°C. Luego, en un sistema automatizado (Brooks Rand MERX-M), las muestras se derivatizaron con tetraetil borato de sodio (etilación) y analizaron por cromatografía de gases y espectroscopia de fluorescencia atómica con vapor frío. La cuantificación se obtuvo a partir de una curva de calibración externa con 7 puntos ejecutada al principio y al final del análisis. Además, se alternaron estándares de verificación de 50 pg y blancos de reactivos cada 10 determinaciones. El límite de detección del método para MeHg fue de 1,4 pg ($n = 10$) calculado a partir de los blancos de digestión replicados. La recuperación de MeHg para el material de referencia certificado DORM-4 (CRM; Consejo Nacional de Investigación de Canadá, Ottawa, Canadá) fue del 110,8% +/- 10,0% ($n = 4$). La precisión de los análisis por triplicado para MeHg de las muestras fue $\text{RSD}\% = 7,3\% \pm 3,5\%$ ($n = 15$). El límite de detección del método para Hg (II) fue de 4,7 pg ($n = 10$) basado en los replicados de los blancos de digestión. La recuperación de Hg (II) para el DOLT-5 CRM fue del 95,8% +/- 10,9% ($n = 4$). La precisión de los análisis por triplicado para Hg (II) de las muestras fue $\% \text{RSD} = 9,9\% \pm 3,8\%$ ($n = 12$). Para el análisis de THg, se pesaron 20 mg de tejido liofilizado y se analizaron utilizando pirólisis térmica, amalgamación con oro y absorbancia atómica (Nippon Instruments Corporated-3000 con inyector automático) siguiendo el método EPA 7473. Los controles de calidad incluyeron la verificación inicial y continua de la calibración, incorporación de blancos, medición de muestras por triplicados y la incorporación de material de referencia DORM-4 CRM. El límite de detección del método calculado como 3 veces la desviación estándar de los blancos fue de 0,01 ng/g ($n = 83$). La precisión de los resultados por triplicado calculada con la desviación estándar relativa (%RSD) fue de $5,3\% \pm 6,2\%$ ($n = 24$) y la recuperación porcentual media del material de referencia fue de $94,8\% \pm 8,5\%$ ($n = 18$). Las muestras fueron homogeneizadas antes del análisis. Las concentraciones de metilmercurio (Me-Hg) y el mercurio divalente (Hg-II) se cuantificaron en muestras secas utilizando extracción básica de metanol, derivatización de muestras (etilación) y análisis en un sistema automatizado Brooks Rand MERX (GC-AFS). Los controles de calidad incluyeron réplicas de muestreo, blancos de calibración, blancos de reactivos, estándares de calibración, materiales de referencia estándar

(DOLT-5) y análisis de recuperaciones. Los resultados se reportarán en $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de peso seco (p/s) o húmedo (p/h) según se indique.

El análisis de isótopos estables de nitrógeno fue realizado en Stable Isotopes in Nature Laboratory, (SINLAB) del Canadian River Institute de la Universidad de New Brunswick, Canadá. Se utilizó espectrometría de masas de relación de isótopos de flujo continuo (CF-IRMS). Las muestras liofilizadas y homogenizadas fueron pesadas en cápsulas de estaño y luego se combustionaron instantáneamente a 1800°C en un analizador elemental (EA) NA2500 (Carlo Erba) equipado con un inyector automático Zero Blank y acoplado mediante una interfase universal de flujo continuo (ConFlo VI, Thermo Scientific) a un espectrómetro de masas para relación de isótopos (IRMS DELTA V Plus, Thermo Scientific). Las muestras fueron introducidas en el EA por medio del inyector automático, allí por combustión completa en presencia de oxígeno se generan los óxidos de nitrógeno (N_xO_x). La combustión se produce en un tubo de cuarzo relleno de óxido de cromo y óxido de cobalto plateado. Luego en un segundo tubo de cuarzo relleno de alambre de cobre fino los óxidos de nitrógeno (N_xO_x) son reducidos N_2 . La cromatografía de gases (GC) permite separar el CO_2 del N_2 empleando helio como fase móvil. Una trampa de agua con perclorato de magnesio y chips de sílice permite eliminar el agua, previamente al ingreso a la columna de GC. Las mediciones de isótopos estables se informan como isótopos delta δ en partes por mil (‰) en relación con el estándar internacional: Viena Pee Dee Belemnite (VPDB) para carbono y aire atmosférico (AIR) para nitrógeno. Los valores de isótopos fueron normalizados utilizando estándares secundarios: nicotinamida, BLS (estándar de hígado bovino) y MLS (estándar de músculo de pez *Esox masquinongy*) para tejidos animales; y CMS (estándar de harina de maíz) y SPL (estándar de *Spirulina* sp.) para sedimentos y material vegetal. Todos estos estándares fueron calibrados contra los estándares del IAEA (Organismo Internacional de Energía Atómica), sulfato de amonio para N_2 .

Los resultados se expresan, salvo se indique otra cosa, como $\mu\text{g}/\text{kg}$ músculo peso húmedo, presentándose como el promedio \pm error estándar. Las diferencias estadísticas entre años se evaluaron mediante la prueba t-Student, mientras que las diferencias entre localidades y especies se evaluaron mediante la prueba de ANOVA. El valor de significancia escogido fue de un $p < 0,05$. Las concentraciones de mercurio se presentaron en la mayoría de los casos como $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de músculo expresado como peso seco, salvo para THg y en su comparación con los límites máximos de residuos (LMR) aceptados por el *Codex Alimentarius* de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) donde se expresan como peso húmedo. Estas concentraciones se obtuvieron corrigiendo la concentración expresada como peso seco corregida por el porcentaje de humedad medido en la muestra. Las relaciones entre variables se establecieron empleando correlación lineal entre el factor analizado y la concentración de mercurio directa o transformada a logaritmo decimal, según correspondiera. El factor de biomagnificación (BMF) fue calculado como la concentración de mercurio total en el músculo del pez con mayor nivel de $\delta^{15}\text{N}$ (dientado paraguayo) dividida por la concentración de mercurio total en la especie con menor valor de $\delta^{15}\text{N}$ (el mejillón)

$$BMF = THg_{dientado} / THg_{mejillón}$$

El factor de magnificación trófica (TFM), fue calculado a partir de la pendiente (b) obtenida de la relación entre los valores de $\delta^{15}\text{N}$ y el logaritmo decimal de la concentración de THg según la ecuación:

$$TMF = 10^b$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PCBs

Las determinaciones de PCBs en los músculos de las especies estudiadas mostraron que la presencia de estos compuestos es muy frecuente, habiéndose detectado al menos un congénere en el 98 y 100% de las muestras analizadas en 2017 y 2018, respectivamente. Las concentraciones promedio y máximas de PCBs totales fueron $13,0 \pm 1,7$ y $54,4 \mu\text{g/kg}$ en 2017 y $25,0 \pm 2,15$ y $56,0 \mu\text{g/kg}$ en 2018. Las concentraciones promedio resultaron ser estadísticamente diferentes entre años ($p=0,000$), siendo mayores en 2018 (Figura 4.1.1.).

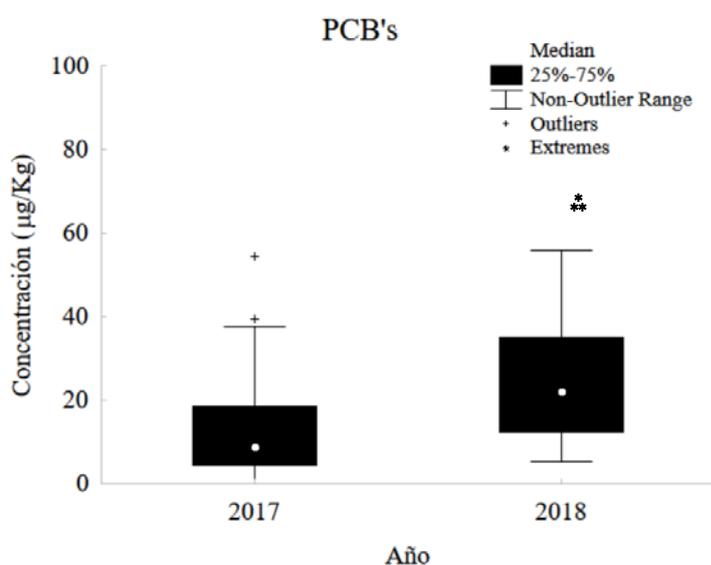


Figura 4.1.1. Concentraciones de PCBs totales en músculo de peces del Río Uruguay entre 2017 y 2018.

* Diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Los congéneres más usuales fueron los PCB 44, 153/132, 138 y 180 con frecuencias mayores al 80% y 187, 97, 44, 33 y 123/149 con frecuencias mayores al 75%. En la Figura 4.1.2., se muestran las concentraciones máximas y promedio para los congéneres detectados. Los máximos valores encontrados para un congénere individual en 2017 fue para el 66 ($37,1 \mu\text{g/kg}$) en muestras de sábalo colectadas en Puerto Yerúa y en 2018 para el 138 ($21,1 \mu\text{g/kg}$) en muestras de bagre amarillo colectada en Nuevo Berlín.

En cuanto a las variaciones estacionales, no se han encontrado diferencias entre las concentraciones de PCBs totales en los músculos de los peces colectados en diferentes estaciones del año (Figura 4.1.3.).

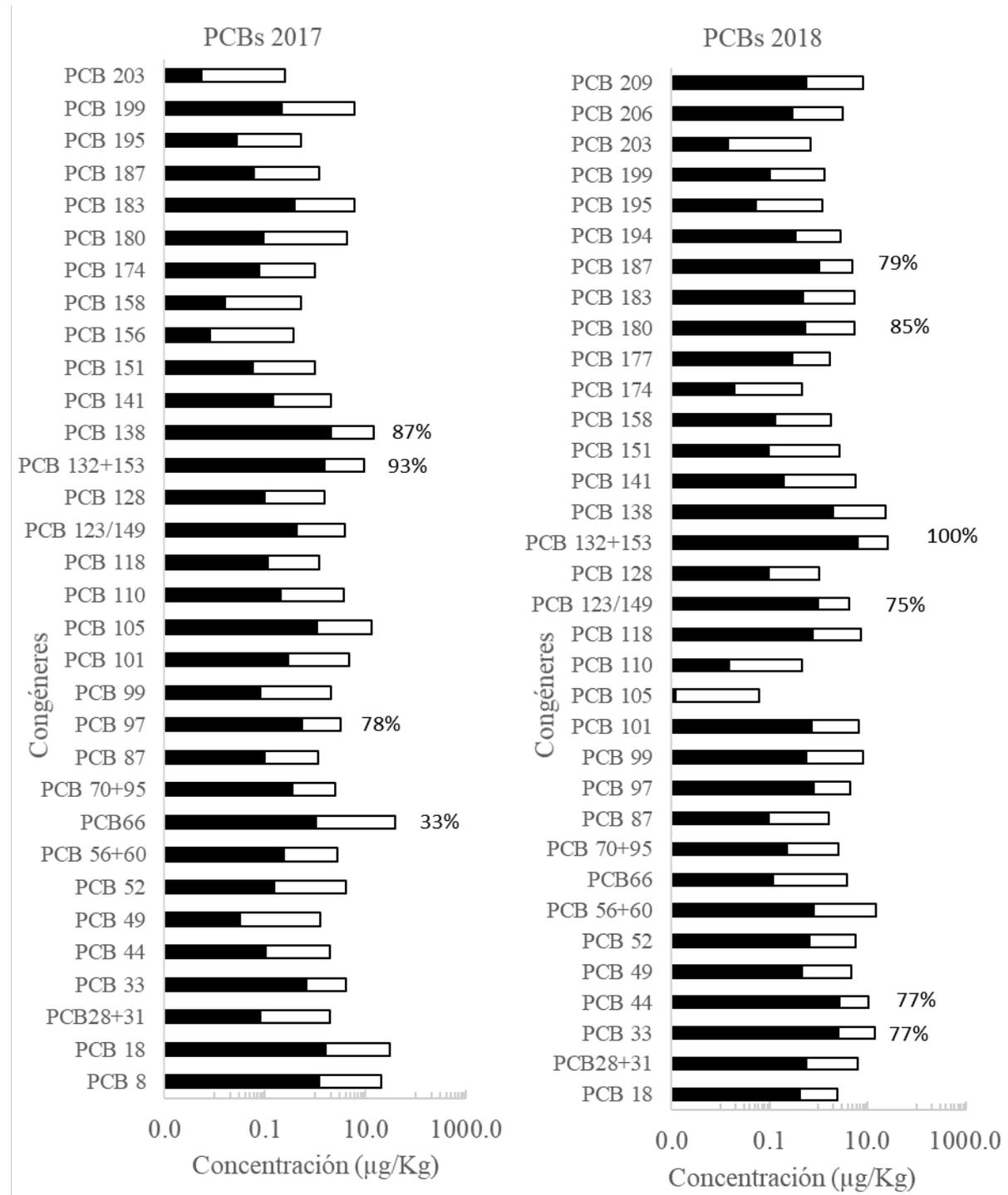
Al comparar las concentraciones de PCBs totales entre especies (Figura 4.1.4.) se encontró que existieron diferencias estadísticamente significativas (ANOVA, $p=0,023$), siendo las concentraciones halladas en patí ($43,3 \pm 3,02 \mu\text{g/kg}$) significativamente mayores que en las restantes especies. Las especies con menores concentraciones promedio de PCBs fueron el Surubí pintado ($8,07 \pm 9,88 \mu\text{g/kg}$) y el dorado ($14,3 \pm 3,20 \mu\text{g/kg}$). Pese a las diferencias encontradas entre especies, no se evidenciaron patrones de biomagnificación de los PCBs, ya que por ejemplo especies como el dorado que son predadores topos, no mostraron valores mayores a los de los sábalos que son detritívoros.

Cuando se analizan las diferencias entre las concentraciones halladas en los músculos de los peces colectados en diferentes localidades de muestreo (Figura 4.1.5), se encontró que también existen diferencias estadísticamente significativas en relación al sitio de muestreo (ANOVA,

$p=0,021$). Se observa que en general las concentraciones en los sitios aguas debajo de la represa de Salto Grande son mayores a la de los sitios aguas arriba. Gualeguaychú aparece como una excepción. Paradójicamente, las menores y mayores concentraciones se obtuvieron en Puerto Yerúa para muestras de dorados (no detectable) y Sábalos ($54,4 \mu\text{g}/\text{kg}$) colectados durante 2017 y 2018, respectivamente.

Figura 4.1.2. Concentraciones promedio y máximas de los congéneres de PCBs detectados en músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de los congéneres con una ocurrencia mayor al 75%.



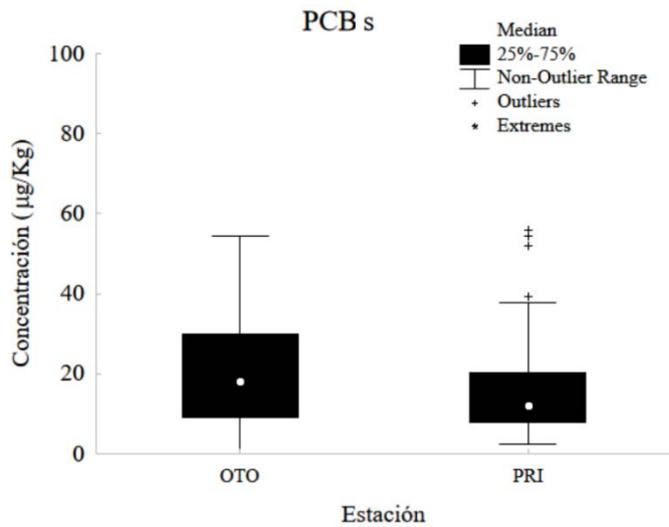


Figura 4.1.3. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo de peces del Río Uruguay entre diferentes estaciones del año.

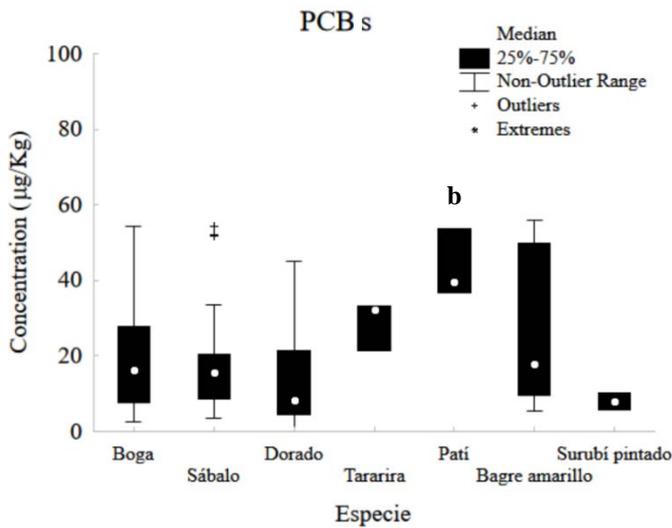


Figura 4.1.4. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

Diferencias estadísticamente significativas (ANOVA, $p < 0,05$). Letras diferentes indican diferencias significativas entre especies (LSD, $p < 0,05$)

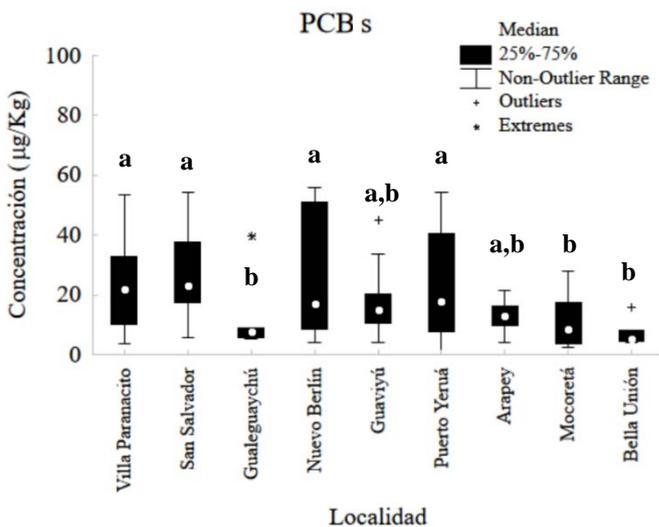


Figura 4.1.5. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

* Diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En relación con la aptitud para el consumo, en la [Tabla 4.1.1](#) se muestran los límites de consumo recomendados por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) basado en el análisis de riesgo para puntos finales carcinogénicos y no-carcinogénicos (USEPA, 2000). Considerando el valor máximo de concentración de PCBs totales hallado en músculo (56,0 µg/kg en Sábalo) se podría consumir pescado hasta 3 comidas al mes o una comida mes por medio (0,5 comidas al mes) considerando puntos finales no carcinogénicos o carcinogénicos, respectivamente. Si se toma la mediana (valor central: 15,2 µg/kg) se podrían comer hasta 12 raciones al mes, para puntos finales no carcinogénicos y 3 veces al mes, para puntos finales carcinogénicos.

Tabla 4.1.1. Límites de consumo de pescado basado en efectos carcinogénicos y no-cancerígenos USEPA 2000.

Límite para el consumo basado en el riesgo ^a	Puntos finales no-carcinogénicos ^b	Puntos finales carcinogénicos ^c
Número de comidas por mes	Concentraciones en músculo de pescado (ppm, peso húmedo)	Concentraciones en músculo de pescado (ppm, peso húmedo)
Sin restricción (>16)	0 - 0.0059	0 - 0.0015
16	>0.0059 - 0.012	>0.0015 - 0.0029
12	>0.012 - 0.016	>0.0029 - 0.0039
8	>0.016 - 0.023	>0.0039 - 0.0059
4	>0.023 - 0.047	>0.0059 - 0.012
3	>0.047 - 0.063	>0.012 - 0.016
2	>0.063 - 0.094	>0.016 - 0.023
1	>0.094 - 0.19	>0.023 - 0.047
0.5	>0.19 - 0.38	>0.047 - 0.094
Ninguna (<0.5)	>0.38	>0.094
^a El tamaño de la porción asumido es de 0.227 kg. Los intervalos de concentraciones presentados son conservativos (por ejemplo, por ejemplo, los niveles de 12-comidas por mes, representan las concentraciones asociadas a 12-15,9 comidas)		
^b efectos sistémicos crónicos		
^c Los valores para cáncer representan concentraciones en los tejidos a un nivel de riesgo de 1 en 100.000		

Por otra parte, respecto a los contenidos máximos de PCBs similares y no similares a dioxinas para carnes de peces de agua dulce capturados en estado salvaje que establece la normativa de la Unión Europea (UE 1259/2011) de 6,5 pg/g (ng/Kg) y 125 ng/g (µg/Kg) respectivamente, los valores hallados en las especies del Río Uruguay estuvieron por encima del límite para los PCBs similares a dioxinas (PCB 180) en un 2 y 83% de los casos en 2017 y 2018, respectivamente, pero nunca excedieron los límites para los PCBs no similares a las dioxinas. Por otra parte, las concentraciones de PCBs totales halladas estuvieron muy por debajo de los 2 mg/Kg (2000 µg/Kg) establecido como nivel de tolerancia por la FDA (2001).

La secuencia de datos histórica de la CARU sobre concentraciones promedio de PCBs totales en los músculos de peces del Río Uruguay ([Figura 4.1.6.](#)) muestra un incremento monótonico en la acumulación de estos compuestos en el músculo de los peces desde 2014 en adelante.

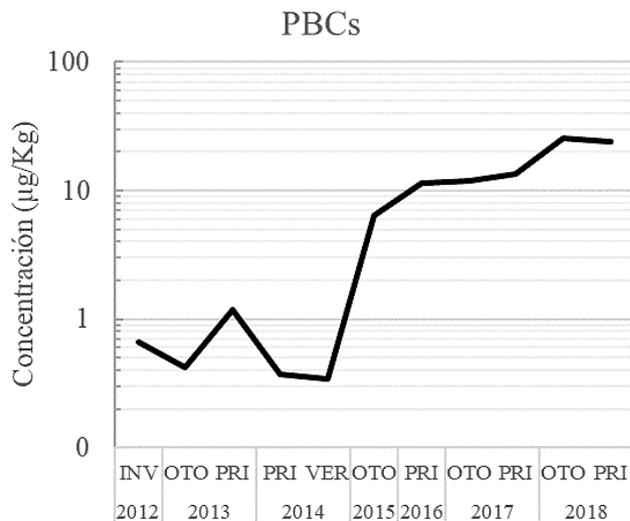


Figura 4.1.6. Serie histórica de valores de concentración promedio de PCBs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

Dado que la comercialización y uso de los PCBs se encuentra prohibida, el repentino incremento de las concentraciones desde 2015, junto a las diferencias de concentración halladas entre sitios aguas arriba y aguas debajo de la represa, podrían ser asociadas con las actividades de dragado en el río retomadas en los últimos años para el mantenimiento de la hidrovía que resuspenden los sedimentos y estarían biodisponibilizando los PCBs acumulados allí durante décadas.

4.2. PBDEs

Los éteres de bifenilos polibromados (PBDEs) son compuestos bromados ampliamente utilizados como retardantes de llama en plásticos y espumas, incluidas las carcasas de plástico de equipos electrónicos. Los PBDEs poseen propiedades ambientales similares a los PCBs ya que son sustancias hidrofóbicas de relevancia ambiental por su persistencia y capacidad de bioacumularse. Por ello desde 2014 se han incluido en los estudios de Residuos de Contaminantes en Peces de la CARU.

En las muestras de 2017, sólo el congénere PBDE 47 fue detectado en el 33% de las muestras con concentraciones promedio y máximas de $0,10 \pm 0,06$ y $1,97 \mu\text{g}/\text{kg}$. De un modo diferente, en 2018, se detectaron 10 congéneres con una ocurrencia del 75% y concentraciones promedio y máximas de $0,28 \pm 0,06$ y $2,23 \mu\text{g}/\text{kg}$. Pese a que las concentraciones fueron mayores en 2018, debido a la gran variabilidad, las diferencias no fueron estadísticamente significativas. Tampoco se hallaron diferencias significativas entre las muestras colectadas en diferentes estaciones del año.

La ocurrencia y concentraciones promedio y máximas de los diferentes congéneres detectados en 2018 se muestran en la [Figura 4.2.1](#). Nuevamente el congénere PBDE 47 fue el que mostró mayor frecuencia (60%). Los mayores valores de concentración promedio y máximas se obtuvieron para el congénere PBDE 66 ($0,06 \pm 0,04$ y $1,69 \mu\text{g}/\text{kg}$), pero con una frecuencia de detección muy baja (4%).

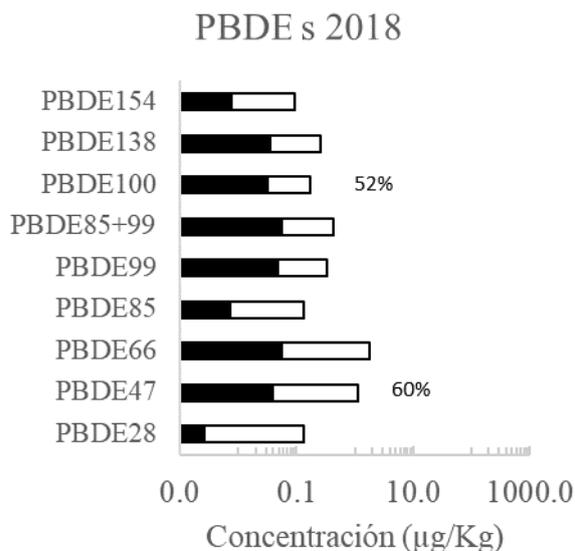


Figura 4.2.1. Concentraciones promedio y máximas de PBDEs en músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de los congéneres con una ocurrencia mayor al 50%.

Cuando se analizaron las diferencias en las concentraciones de PBDEs en el músculo de las diferentes especies (Figura 4.2.2.), se observó que las diferencias fueron estadísticamente significativas (ANOVA, $p=0,000$), siendo nuevamente el patí, la especie con concentraciones significativamente mayores al resto de las especies y con valores promedio y máximos de $1,33\pm 0,216$ y $2,23$ µg/kg, respectivamente.

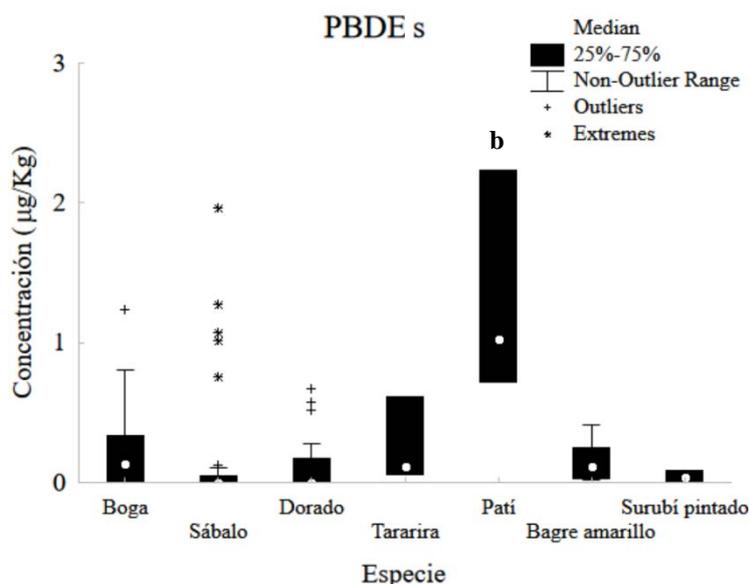


Figura 4.2.2. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

Letras diferentes indican diferencias significativas entre especies (LSD, $p<0,05$)

La serie histórica de concentraciones promedio de PBDEs totales en músculos de peces del Río Uruguay (Figura 4.2.3.) muestra un comportamiento de estos compuestos diferente al observado para los PCBs. Para esta familia de contaminantes, se observa un máximo de las concentraciones máximas y promedio en el año 2014 y luego un franco descenso. Ello es curioso dado que este grupo de sustancias no se encuentra aún prohibida. Sin embargo, es importante notar que las concentraciones de PBDEs son mucho menores que las de los PCBs.

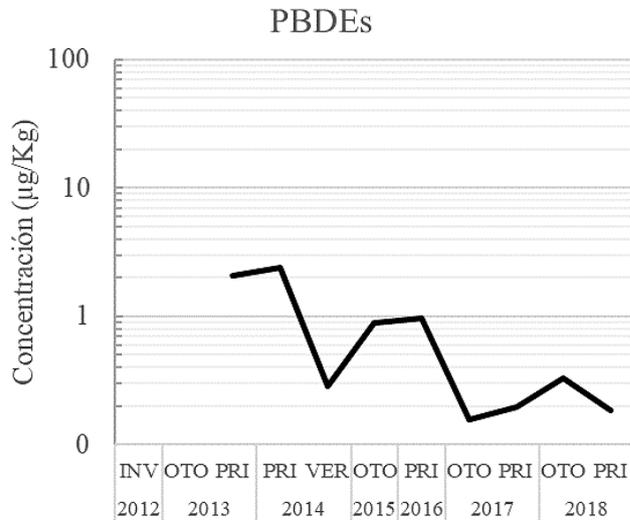


Figura 4.2.3. Serie histórica de valores de concentración promedio de PBDEs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

4.3. Plaguicidas organoclorados

Los plaguicidas organoclorados (POCs) corresponden a un grupo de compuestos que paulatinamente están cayendo en desuso por su prohibición, algunos como el DDT han sido prohibidos ya hace muchos años mientras que para otros como el endosulfán su prohibición es relativamente reciente. Pese a su prohibición, dado que esta familia de compuestos es relativamente persistente pueden ser todavía encontrados en el ambiente e incluso algunos de ellos podrían estar siendo utilizados de forma ilegal para terminar remanentes de producto almacenado. Además, de los compuestos parentales es común encontrar en el ambiente los metabolitos de su degradación como es el caso del DDE y DDD para el DDT o el endosulfán sulfato para el endosulfán.

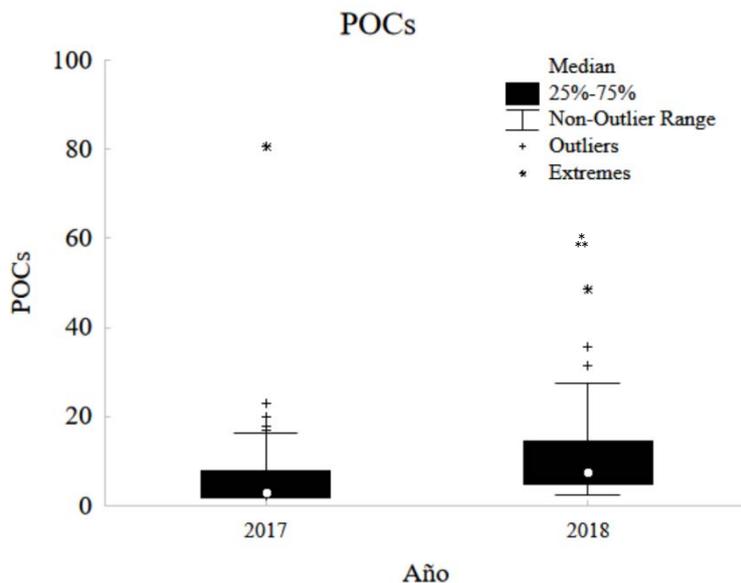


Figura 4.3.1. Diferencia en las concentraciones de POCs totales en músculo de peces del Río Uruguay entre 2017 y 2018.

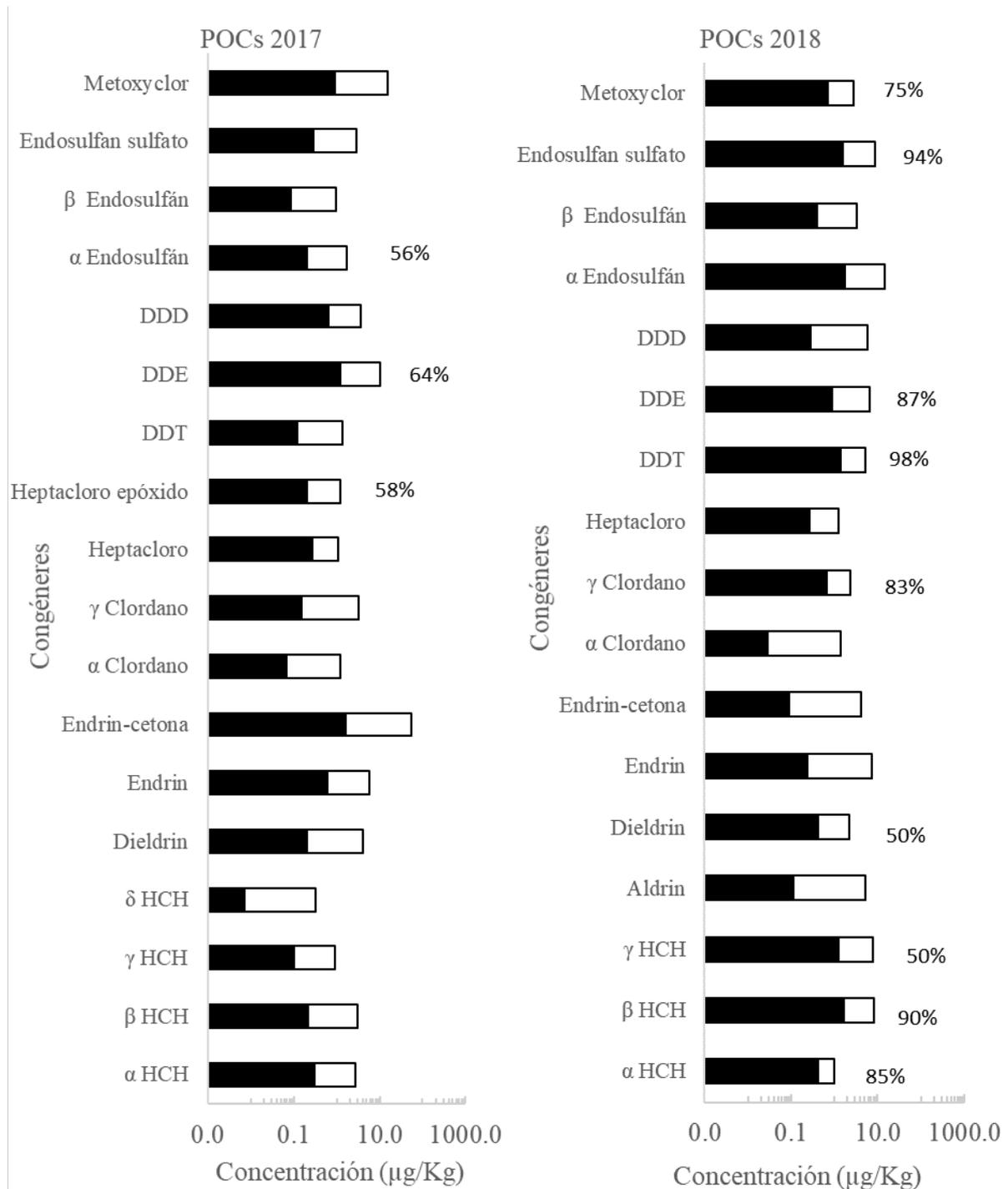
** Diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

La comparación de las concentraciones de POCs totales en las muestras de músculo de peces del Río Uruguay colectadas en 2017 y 2018 fueron significativamente mayores en 2018 (Figura 4.3.1.), con valores promedio de $12,11 \pm 1,69 \mu\text{g/kg}$ respecto a 2017 donde se obtuvieron valores

de $7,22 \pm 1,75 \mu\text{g/kg}$. Sin embargo, el valor máximo, un valor extremo, fue mayor en 2017 con $80,59 \mu\text{g/kg}$ respecto a $48,65 \mu\text{g/kg}$ hallado en 2018.

Figura 4.3.2. Concentraciones promedio y máximas de los congéneres de PCBs detectados en músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de los congéneres con una ocurrencia mayor al 50%.



Las concentraciones promedio y máximas para los diferentes plaguicidas, y metabolitos, que componen la familia de los POCs detectados en las muestras de músculo de peces del Río Uruguay en el año 2017 y 2018 se muestran en la [Figura 4.3.2](#). Las concentraciones promedio y máximas más elevadas las tuvieron el endrín-cetona ($1,63\pm 1,22$ y $54,7$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) en 2017 y el α -endosulfán ($1,74\pm 0,47$ y $14,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) en 2018. La suma de endosulfanes en 2018 fue en promedio de $3,68\pm 0,73$ y máxima de $23,4$ $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Los POCs más frecuentes en 2017 fueron el DDE, heptacloro epóxido y α -endosulfán con frecuencias superiores al 50%. El 2018, en número de POCs con frecuencias superiores al 50% aumentó sensiblemente. Dieldrín, γ -HCH y DDE tuvieron frecuencias superiores al 50%, otros como el metoxicloro, γ -clordano y α -HCH mayores al 75% y otros como el β -HCH, endosulfán sulfato y DDT mayores al 90%. La suma de endosulfanes tuvo una frecuencia de 98%.

Las concentraciones de POCs totales, aunque levemente superiores en otoño, no mostraron diferencias significativas con la estación del año en que se realizó el muestreo. Sin embargo, cuando se analizaron las concentraciones de POCs en los músculos de las diferentes especies ([Figura 4.3.3](#)), se encontró que las diferencias fueron estadísticamente significativas (ANOVA, $p=0,047$), siendo la tararira ($36,0\pm 5,98$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y el patí ($30,4\pm 5,98$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), las que presentaron las concentraciones promedio significativamente mayores al resto de las especies, boga ($9,61\pm 1,86$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), dorado ($9,45\pm 2,35$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), bagre amarillo ($6,75\pm 4,23$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), sábalo ($6,32\pm 1,92$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y surubí pintado ($3,14\pm 7,32$ $\mu\text{g}/\text{kg}$). El valor extremo más elevado lo presentó una muestra de dorados de Puerto Yerúa en 2017 ($80,59$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y una de Tararira de Villa Paranacito en 2018 ($48,65$ $\mu\text{g}/\text{kg}$).

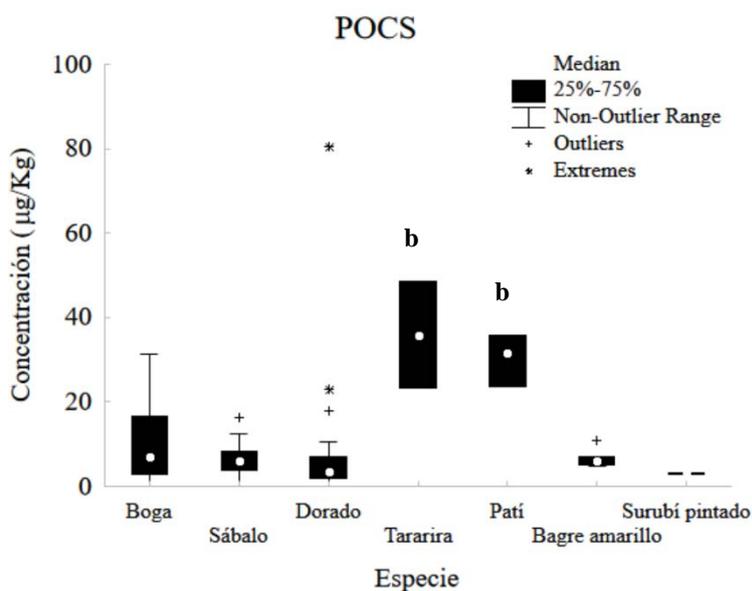


Figura 4.3.3. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

Letras diferentes indican diferencias significativas entre especies (LSD, $p<0,05$)

Al analizar las concentraciones de los POCs totales en las muestras de las diferentes localidades, no se hallaron diferencias significativas (ANOVA, $p=0,138$), pero sin embargo los promedios siguieron una tendencia semejante a la observada para los PCBs, donde las concentraciones más bajas fueron en Bella Unión ($2,72\pm 4,38$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y Mocoretá ($4,66\pm 3,87$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y las más altas en Puerto Yerúa ($16,4\pm 3,50$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), Villa Paranacito: $14,02\pm 2,59$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y San Salvador ($10,92\pm 3,22$ $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Al analizar las concentraciones obtenidas en los muestreos de 2017 y 2018 con los datos históricos (Figura 4.3.4.), se observó que posteriormente a un pico de concentraciones detectado en 2013, los valores rápidamente descendieron hacia 2014, pero luego volviendo a incrementarse desde 2015 a 2016, de modo similar a lo observado para los PCBs. Si embargo la tendencia no siguió creciendo si no que, a partir de 2016, de forma más paulatina, los valores comenzaron a descender nuevamente. Dado que muchos de los POCs o están prohibidos o ya casi no se utilizan, es probable que los picos se correspondan con movilización del sedimento de fondo ya sea por el dragado o por eventos naturales como grandes lluvias. Sin embargo, a diferencia de los PCBs, los POCs parecieran ser eliminados por los peces con una velocidad mayor, que reduce más rápidamente las concentraciones en los tejidos.

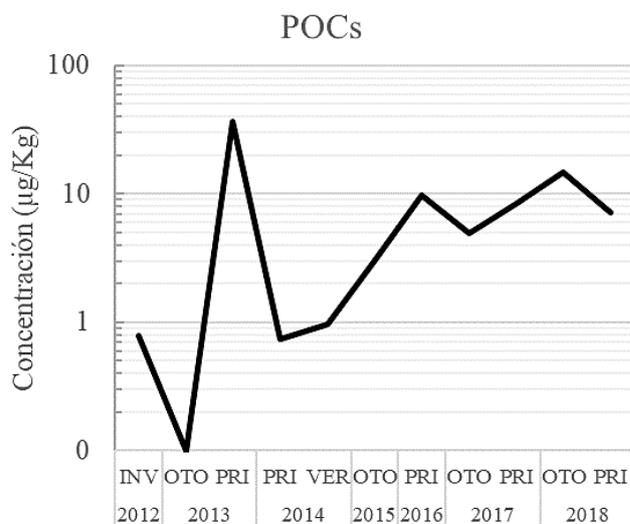


Figura 4.3.4. Serie histórica de valores de concentración promedio de POCs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

Si se toman como referencia las concentraciones máximas permitidas por la FDA para diferentes POCs (200-5000 µg/kg), los valores observados en el músculo de los peces del Río Uruguay estarían aún muy lejos de dichos valores, incluso expresados como POCs totales. Por otra parte, si se comparan las concentraciones de los POCs individuales con las recomendaciones para la aptitud para el consumo humano volcadas por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) en el *Codex Alimentarius*, que posee un apartado especial para plaguicidas, se observa que, en particular para carne de peces, sólo el Lindano (hexaclorociclohexanos) se encuentra listado y su Límite de Residuo Máximo (LMR) es de 10 µg/kg. Las concentraciones promedio y máximas de HCH totales fueron de 0,63±0,12 y 3,52 µg/kg y una frecuencia de 73% en 2017 y de 3,29±0,53 y 13,14 µg/kg y una frecuencia de 96% en 2018, sólo excediendo el límite 4 muestras de las 93 analizadas, 2 de patí y una de Boga de Villa Paranacito y otra de boga de Puerto Yerúa.

Para el resto de los plaguicidas organoclorados no existen LMRs regulados para carne de peces, pero si se toma como referencia los LMRs establecidos para carne de pollo o mamíferos, los mismos son: 500 y 50 µg/kg para clordano, 200 µg/kg para heptacloro, 300 y 5000 µg/kg para DDT, 30 y 200 µg/kg para endosulfán y 100 µg/kg para endrín. De las 93 muestras compuestas analizadas en el relevamiento de 2017 y 2018 ninguna de ella excedió los LMRs citados, indicando que, si bien los residuos de estos compuestos pueden ser detectables, debido a la alta sensibilidad de los métodos analíticos utilizados, los niveles hallados no representarían un riesgo para el consumo humano.

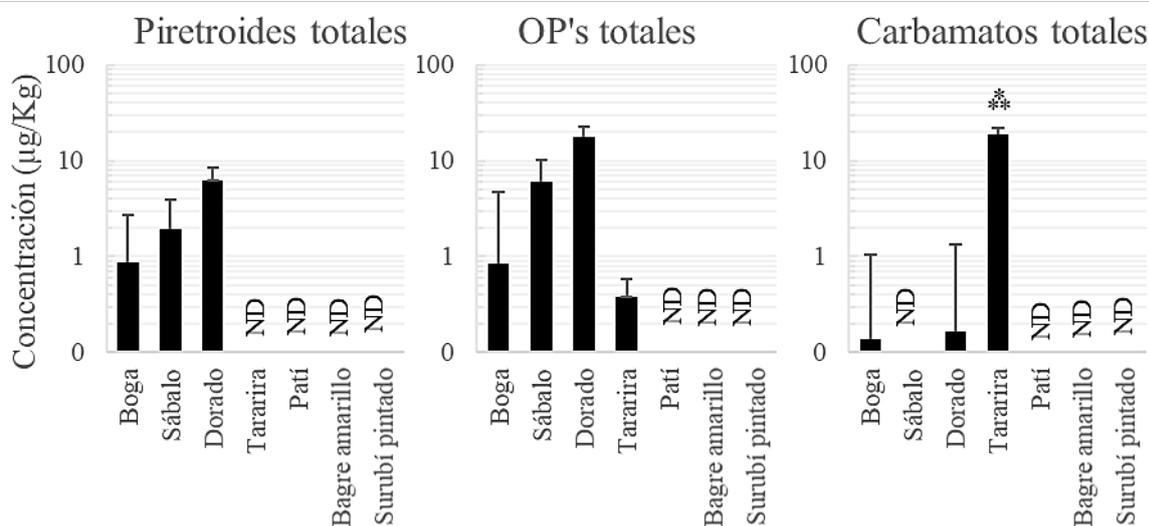
4.4. Insecticidas

Los insecticidas incluyen a un conjunto de biocidas diseñados para controlar insectos nocivos para los cultivos, los animales o incluso para el hombre, existiendo diferentes familias de insecticidas. En los relevamientos de residuos de contaminantes en peces del Río Uruguay de 2017 y 2018 se analizaron las concentraciones en músculo de 32 insecticidas, 7 pertenecientes a la familia de los piretroides, 4 a la familia de los carbamatos, 17 a la familia de los organofosforados, 2 a la familia de los neonicotinoides y 3 a insecticidas de nueva generación (1 regulador del crecimiento de los insectos, 1 inhibidor de la muda y 1 ovicida y larvicida), reunidos bajo otros insecticidas.

De los 32 insecticidas analizados sólo 7 fueron detectados en 2017 y 5 en 2018. Las concentraciones de piretroides totales (ANOVA, $p=0,000$) y los organofosforados totales (OPs) (ANOVA, $p=0,008$) fueron significativamente diferentes entre años. Las concentraciones promedio y máximas de los residuos totales de piretroides fueron $4,49\pm 1,52$ y $73,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una frecuencia de 18% en 2017 y no fueron detectados en ninguna muestra 2018. Para los residuos totales de OPs, las concentraciones promedio y máximas fueron $11,99\pm 3,16$ y $136,5$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia del 30% en 2017 y de $0,024\pm 3,06$ y $1,15$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia de sólo el 2% en 2018. Los residuos totales de carbamatos mostraron concentraciones promedio y máximas $0,057\pm 0,899$ y $2,50$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia de 2% en 2017 y $1,31\pm 0,87$ y $56,89$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia de 21% en 2018, si bien las diferencias entre años no fueron significativas, producto de la gran variabilidad, los valores siguen un patrón inverso al de los piretroides y los OPs. Los neonicotinoides no fueron detectados en ninguna de las muestras. De los insecticidas de nueva generación analizados, sólo fue detectado el metoxifenocida en 2018 en una única muestra de Tararira colectada en Villa Paranacito con un valor de $0,25$ $\mu\text{g}/\text{kg}$.

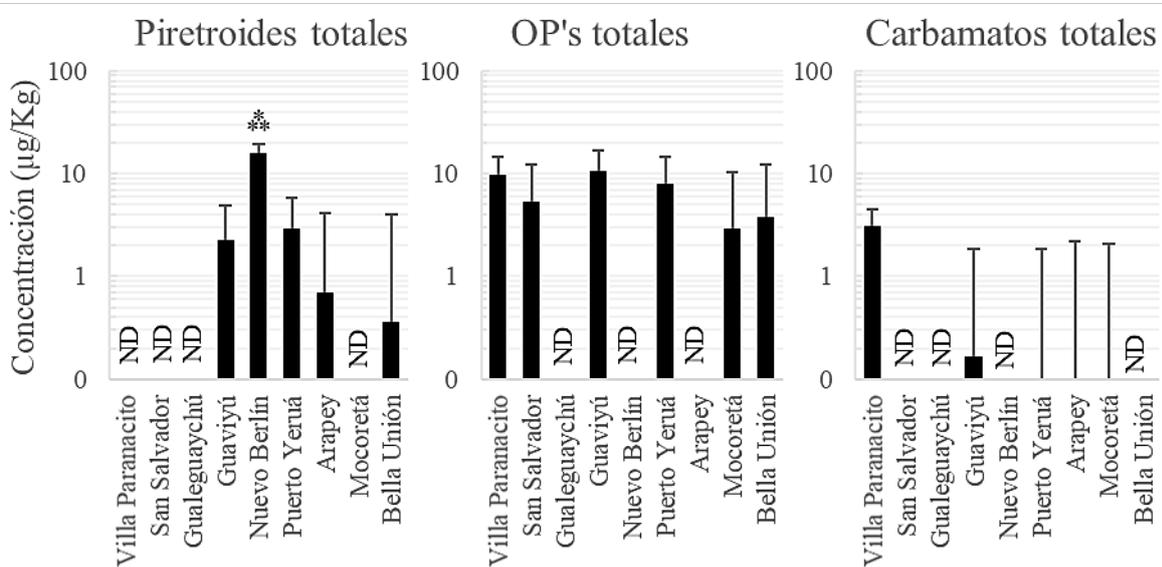
Para ninguna de las tres principales familias de insecticidas analizadas (piretroides, OPs y carbamatos) se observaron diferencias significativas entre estaciones del año (primavera-otoño), aunque nuevamente piretroides y OPs presentaron el mismo patrón con los mayores valores en primavera mientras que los carbamatos mostraron un patrón opuesto, con los mayores valores en otoño. Los valores promedio de otoño y primavera fueron $0,22\pm 1,48$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y $4,24\pm 1,53$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ para piretroides, $3,22\pm 3,15$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y $8,57\pm 3,26$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ para OPs y $1,35\pm 0,86$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y $0,017\pm 0,89$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ para los carbamatos.

Figura 4.4.1. Comparación de las concentraciones promedio de residuos totales de herbicidas y fungicidas medidas en el músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay.



En relación con las diferencias de acumulación entre especies (Figura 4.4.1.), no se observaron diferencias significativas para los residuos de piretroides (ANOVA, $p=0,007$) y OPs (ANOVA, $p=0,007$), aunque para ambas familias, el dorado fue la especie que mostró lo mayores niveles de acumulación ($6,13\pm 2,39$ μg piretroides totales/kg y $17,53\pm 4,91$ μg OPs totales/kg), seguido por el Sábalo ($1,92\pm 1,97$ μg piretroides totales/kg y $6,00\pm 4,05$ μg OPs totales/kg). En cambio, para los carbamatos la diferencia de acumulación entre especies fue significativamente distinta y estuvo explicada por los mayores niveles de concentración observados en la Tararira ($18,96\pm 2,93$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) respecto a las demás especies. La especie que le siguió fue el dorado con concentradores promedio de $0,17\pm 1,16$ $\mu\text{g}/\text{kg}$. En patí, bagre amarillo y surubí pintado, no se detectó ninguno de los insecticidas probablemente debido al reducido número de muestras de dichas especies y la baja frecuencia de ocurrencia de los insecticidas.

Figura 4.4.2. Comparación de las concentraciones promedio de residuos totales de herbicidas y fungicidas medidas en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay para las diferentes localidades de muestreo.

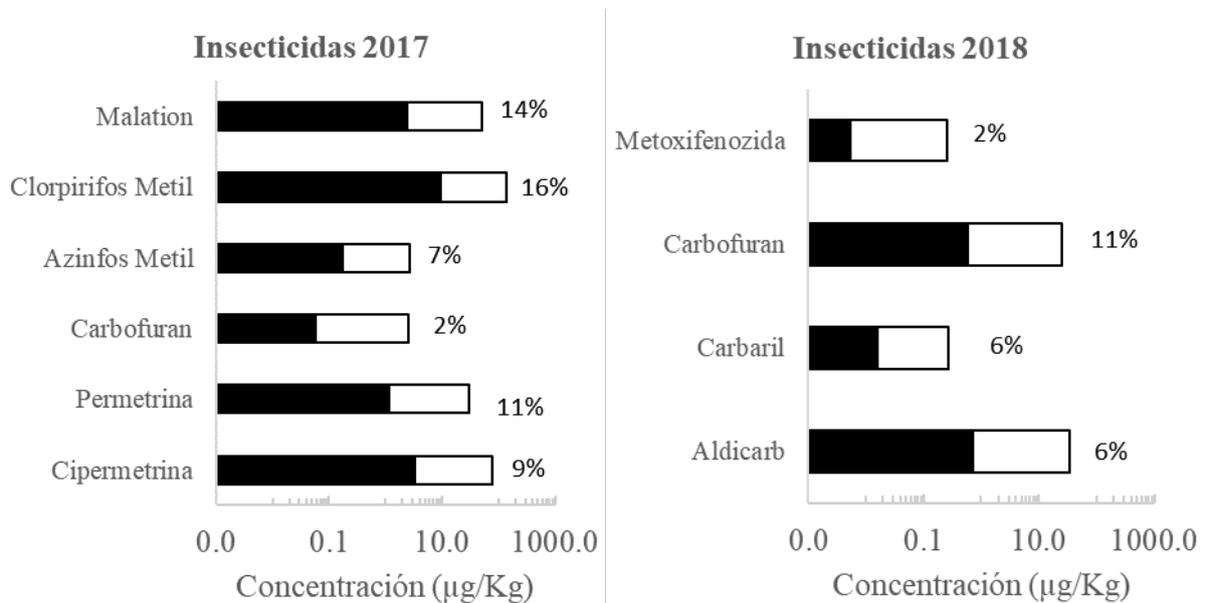


Cuando se analizaron las diferencias en la acumulación de cada familia de insecticidas en función de las localidades de muestreo (Figura 4.4.2.), se observó que sólo los piretroides mostraron una diferencia significativa (ANOVA, $p=0,026$) dada fundamentalmente por valores promedio más elevados en Nuevo Berlín ($15,94\pm 3,45$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) respecto al resto de las localidades. La localidad que le siguió fue Puerto Yerúa, pero con concentraciones más de cinco veces menor ($2,93\pm 2,93$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), luego Guaviyú ($2,26\pm 2,70$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bella Unión ($0,36\pm 3,68$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y Arapey ($0,70\pm 3,45$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), no siendo detectados en ninguna muestra colectada de las demás localidades. La concentración de OP's totales fue semejante en todas las localidades donde estos insecticidas fueron detectados. Guaviyú ($10,5\pm 6,20$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) fue la que presentó los mayores niveles, seguida por Villa Paranacito ($9,64\pm 4,99$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), Puerto Yerúa ($7,92\pm 6,74$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), San Salvador ($5,38\pm 6,74$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), Bella Unión ($3,78\pm 8,45$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y Mocoretá ($2,97\pm 7,45$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), no siendo detectados en los peces de Gualeguaychú, Nuevo Berlín y Arapey. Para los carbamatos, si bien el análisis estadístico no mostró diferencias significativas producto de la gran variabilidad, las concentraciones promedio de los peces colectados en Villa Paranacito ($3,07\pm 1,36$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) mostraron valores más de un orden de magnitud mayores que en el resto de las localidades entre las que estos insecticidas fueron detectados: Guaviyú con valores promedio de $0,16\pm 1,94$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, en Arapey con $0,03\pm 2,15$ $\mu\text{g}/\text{kg}$, en Mocoretá con $0,027\pm 3,04$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ y en Puerto Yerúa $0,022\pm 1,84$ $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Las concentraciones promedio y máximas de los insecticidas individuales detectados en muestras de músculo de peces del Río Uruguay durante 2017 y 2018, se muestran en la [Figura 4.4.3](#). En todos los casos las frecuencias de detección fueron bajas, menores al 20%. En 2017 se detectaron 4 OPs (metalaxil, malatión, clorpirifós-metil, azinfos-metil), 2 piretroides (cipermetrina y permetrina) y un carbamato (carbofurán). Los que presentaron concentraciones más elevadas en el muestreo de 2017 fueron el clorpirifós-metil ($9,29\pm 4,27$ y $131,5$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), la cipermetrina ($3,36\pm 1,99$ y $73,6$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y el malatión ($2,48\pm 1,27$ y $49,4$ $\mu\text{g}/\text{kg}$). En el muestreo de 2018 se detectaron 3 carbamatos (carbofurán, carbaril y aldicarb) y un regulador del crecimiento (metoxifenozida). Las concentraciones más elevadas las presentaron los carbamatos aldicarb ($0,71\pm 0,69$ y $33,0$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) y carbofurán ($0,59\pm 0,50$ y $23,9$ $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Figura 4.4.3. Concentraciones promedio y máximas de los insecticidas detectados en músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de los insecticidas detectados



Cuando se analizan las series históricas de concentración de insecticidas en el músculo de los peces del Río Uruguay ([Figura 4.4.4](#)), se observa una gran variabilidad respecto a las concentraciones obtenidas en diferentes años y estaciones. Puede observarse que 2014 fue un año donde las concentraciones de todos los insecticidas fueron elevadas, mientras que el año siguiente los valores fueron muy bajos y posteriormente en 2016 los OPs, y en menor medida los piretroides, se incrementan para luego volver a disminuir. Luego de 2016 los valores se han mantenido relativamente bajos independientemente de que las campañas se han realizado tanto en primavera como en otoño. La mayor dinámica que presentan los cambios en las concentraciones de los residuos de insecticidas en el músculo de los peces del Río Uruguay, en comparación por ejemplo a los PCBs, podría explicarse por la menor persistencia que estos compuestos poseen y por tanto son metabolizado y eliminados más rápidamente por los peces, pudiendo variar en menor tiempo las concentraciones en el músculo de año a año o temporada a temporada. Las fluctuaciones podrían también reflejar un uso diferencial entre años y

temporadas en relación a los momentos de muestreo, cultivos predominantes y las aplicaciones de estos productos.

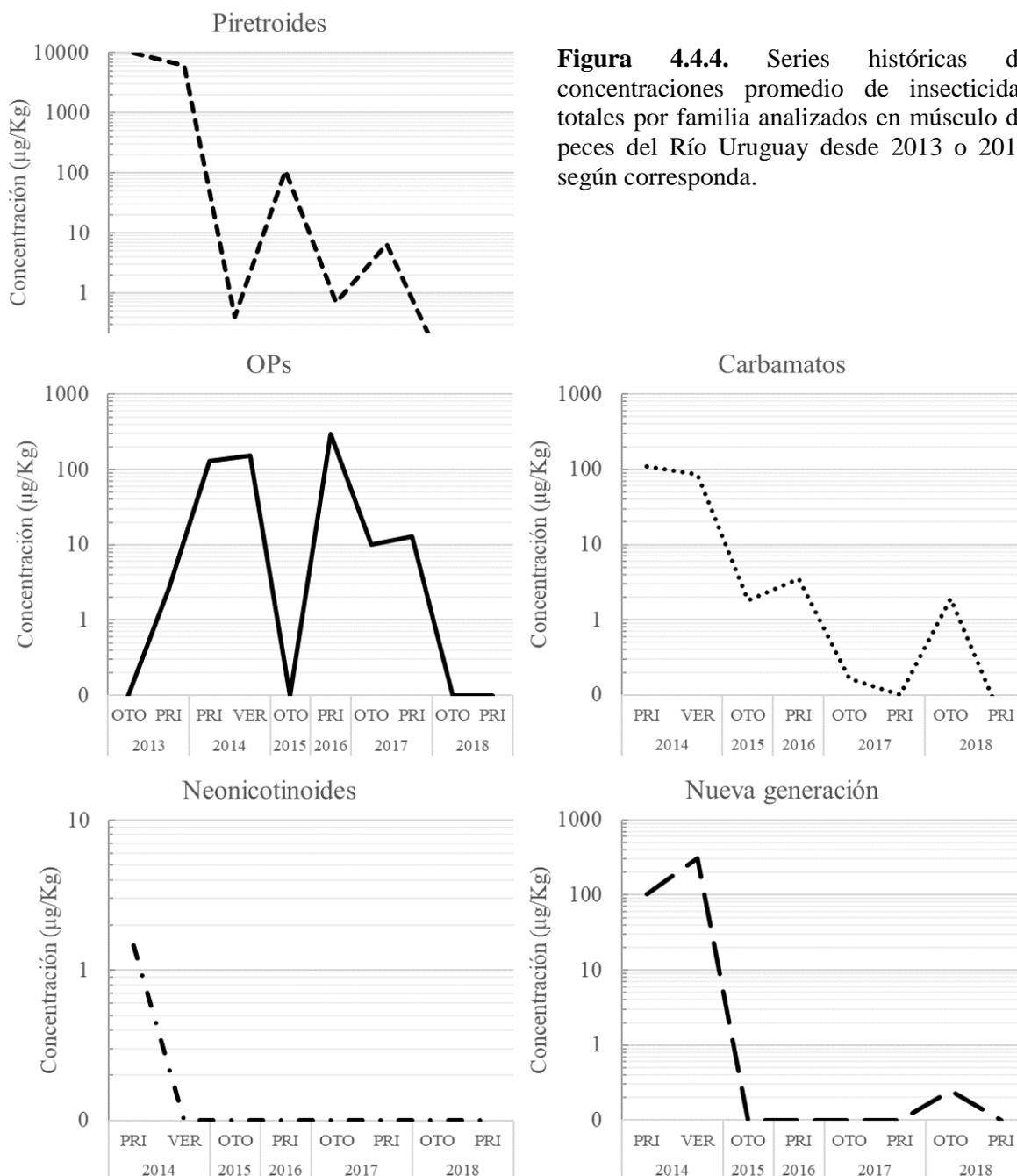


Figura 4.4.4. Series históricas de concentraciones promedio de insecticidas totales por familia analizadas en músculo de peces del Río Uruguay desde 2013 o 2014 según corresponda.

Respecto a los residuos de los insecticidas estudiados en el músculo de peces del Río Uruguay y la aptitud para el consumo humano, debe destacarse que no existen LMRs establecidos en el *Codex Alimentarius* establecidos por la FAO para peces. Si se toman como referencia los LMRs en otras carnes, como aves o mamíferos, se observa que ninguna de las muestras excedió los MRLs para los piretroides cipermetrina y permetrina en carne aves (100 µg/kg) o en carne de mamíferos (1000 y 2000 µg/kg). En el caso de los organofosforados, un porcentaje bajo de las muestras excedieron los LMRs para clorpirifós-metil (el 6% de las muestras excedió los 10 µg/kg en carne de aves) y malatión (el 3% de las muestras excedió los 10 µg/kg en vegetales), pero nunca el LMR de clorpirifós-metil establecido para carne de mamíferos (1000 µg/kg).

Para los carbamatos, los LMR son 10 µg/kg en carne de mamífero para aldicarb y 50 µg/kg en carne de aves o mamíferos para carbaril y carbofurán. En consecuencia, sólo una muestra de las 93 excedió el límite para aldicarb.

En conjunto, los resultados muestran que existe una gran variación en las concentraciones de los insecticidas en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay, dependiendo del momento de muestreo, localidad y especies. Tomando como referencia los LMRs establecidos para otros tipos de carnes, en el peor escenario evaluado sólo clorpirifós-metil y malatión excedieron esos valores, pero de manera muy poco frecuente. Si bien las fluctuaciones observadas en las concentraciones de este grupo de contaminantes entre años ameritan continuar con los relevamientos para comprender el comportamiento y asociarlo a algún factor vinculado al uso o aspectos ambientales, los niveles no parecieran representar un riesgo constante para la población en la región. Otros estudios serán necesarios para comprender las posibles consecuencias de los residuos hallados en los tejidos sobre la propia salud de los peces.

4.5. *Herbicidas y fungicidas*

Los herbicidas y fungicidas son otros grupos de biocidas importantes utilizados en la región para combatir a las malezas y los hongos perjudiciales para los cultivos. En términos generales su toxicidad para los animales suele ser menor que la de los insecticidas y suelen ser moléculas menos propensas a acumularse. En los relevamientos de 2017 y 2018 se analizaron 8 herbicidas y 15 fungicidas, detectándose, respectivamente en cada campaña, 2 y 3 herbicidas (2 en común) y 6 y 10 fungicidas (5 en común) (Figura 4.5.1). La frecuencia de detección de los herbicidas fue similar en 2017 (39% de las muestras) y en 2018 (30% de las muestras). En cambio, para los fungicidas la frecuencia de detección fue más alta en las muestras analizadas en 2018 (85% de las muestras) que en 2017 (30% de las muestras). Las concentraciones promedio y máximas de herbicidas totales encontrada en 2017 fueron $22,5 \pm 9,60$ y $329,2$ µg/kg y de $2,82 \pm 6,45$ y $18,49$ µg/kg en 2017 y 2018, respectivamente, siendo significativamente mayores (ANOVA, $p=0,036$) en 2017. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas (ANOVA, $p=0,446$) entre las concentraciones de fungicidas medidas en 2017 y 2018, siendo los valores promedio y máximos de $10,51 \pm 0,82$ y $222,9$ µg/kg y $15,93 \pm 0,82$ y $135,0$ µg/kg, respectivamente.

En relación a las variaciones de las concentraciones de herbicidas y fungicidas entre diferentes estaciones del año, se observó que sólo las concentraciones promedio de los residuos totales de herbicidas fueron significativamente mayores (ANOVA, $p=0,000$) en primavera ($22,45 \pm 6,79$ µg/kg) que en otoño ($3,18 \pm 6,57$ µg/kg). Para los residuos totales de fungicidas, no hubo diferencias estacionales (ANOVA, $p=0,739$), siendo los promedios $14 \pm 5,13$ µg/kg y $12 \pm 4,96$ µg/kg para primavera y otoño, respectivamente.

En cuanto a las diferencias entre especies (Figura 4.5.2.), dada la gran variabilidad, las diferencias no fueron estadísticamente significativas ni para los herbicidas (ANOVA, $p=0,906$) ni para los fungicidas (ANOVA, $p=0,184$). Sin embargo, el sábalo presentó concentraciones promedio ($23,01 \pm 8,85$ µg/kg) más del doble de la hallada en las demás especies y no se detectaron residuos de herbicidas en muestras de surubí. Para los fungicidas, las mayores concentraciones promedio se detectaron en Tararira ($56,71 \pm 9,2$ µg/kg) y dorado ($24,5 \pm 7,6$ µg/kg), siendo las más bajas la obtenidas en muestras de Sábalo ($6,17 \pm 6,29$ µg/kg) y Surubí pintado ($7,86 \pm 23,5$ µg/kg).

Figura 4.5.1. Comparación de las frecuencias y concentraciones de residuos totales de herbicidas y fungicidas en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay entre las campañas de 2017 y 2018.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de detección.

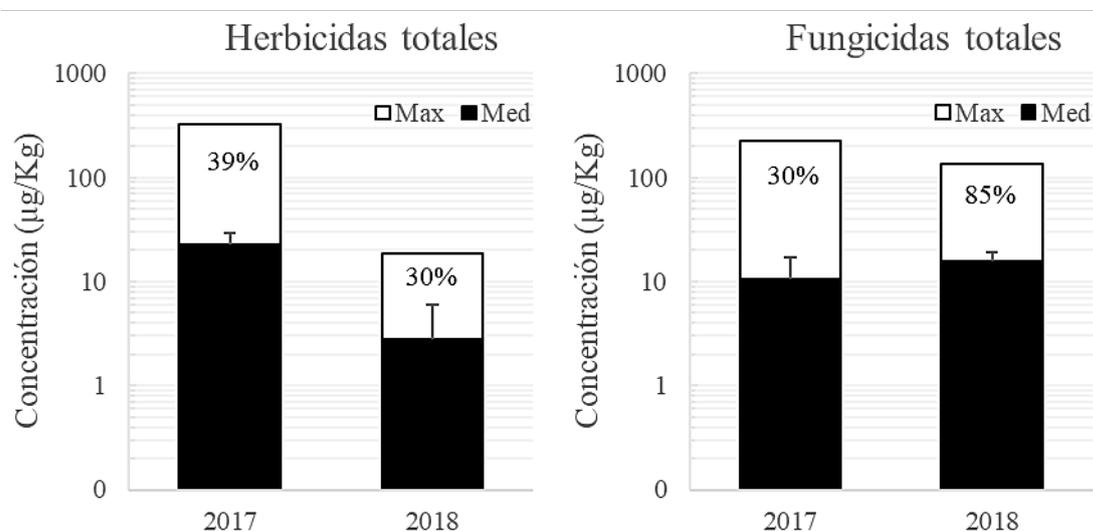
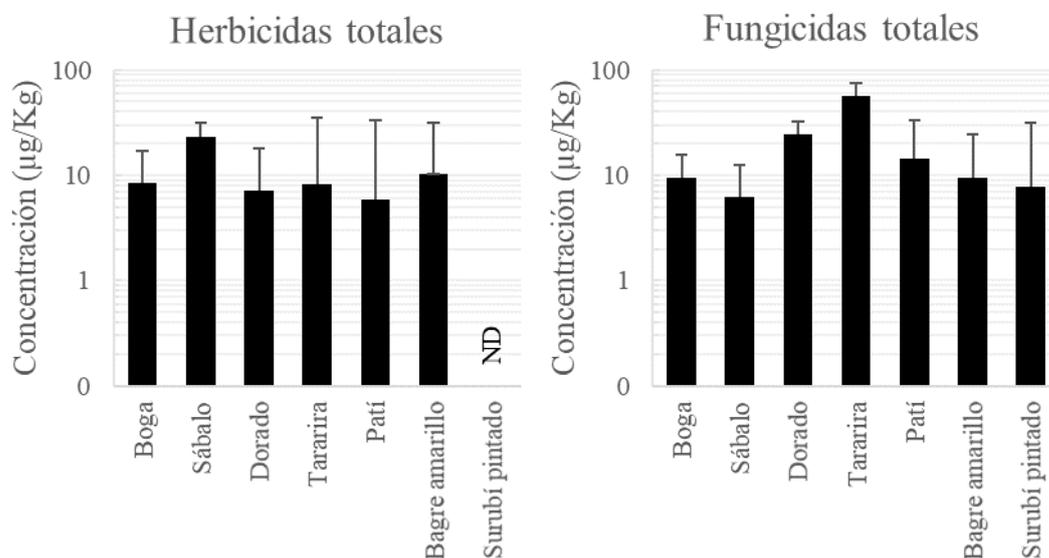


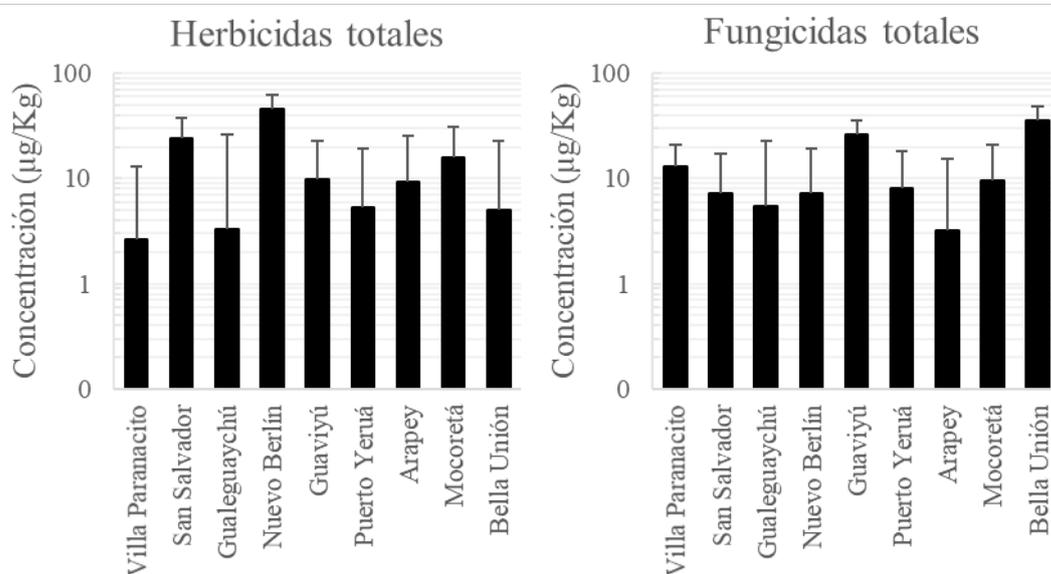
Figura 4.5.2. Comparación de las concentraciones promedio de residuos totales de herbicidas y fungicidas medidas en el músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay.



En relación a las diferencias en las concentraciones promedio halladas entre localidades (Figura 4.5.3.), tampoco se encontraron diferencias estadísticamente significativas ni para los herbicidas (ANOVA, $p=0,582$) ni para los fungicidas (ANOVA, $p=0,571$), debido a la gran variabilidad observada entre muestras. Para los residuos totales de herbicidas, las mayores concentraciones se encontraron en las localidades de Nuevo Berlín ($46,37 \pm 16,33 \mu\text{g/kg}$) y San Salvador ($23,79 \pm 13,92 \mu\text{g/kg}$) y las menores en Villa Paranacito ($2,627 \pm 10,33 \mu\text{g/kg}$) y Galeguaychú ($3,3 \pm 23,10 \mu\text{g/kg}$). Para el caso de los fungicidas, las mayores concentraciones promedio se obtuvieron en muestras de las localidades de Bella Unión ($36,95 \pm 12,89 \mu\text{g/kg}$) y

Guaviyú ($25,8 \pm 9,45 \mu\text{g/kg}$) mientras que las menores en la localidad de Arapey ($3,21 \pm 12,06 \mu\text{g/kg}$).

Figura 4.5.3. Comparación de las concentraciones promedio de residuos totales de herbicidas y fungicidas medidas en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay para las diferentes localidades de muestreo.



En cuanto a los compuestos analizados individualmente (Figura 4.5.4.) se halló que, entre los herbicidas, la atrazina es el que se encontró en ambas campañas con mayor frecuencia (21-36%) y en mayores concentraciones ($18,77 \pm 0,94 \mu\text{g/kg}$ y $1,76 \pm 0,58 \mu\text{g/kg}$). La mayor concentración en 2017 se halló en una muestra de sábalo de Nuevo Berlín ($329,2 \mu\text{g/kg}$) y en 2018 en una muestra de Bagre Amarillo de Arapey ($14,75 \mu\text{g/kg}$). El otro herbicida que se detectó en ambas campañas, pero con menor frecuencia (6-14%) fue el acetoclor con concentraciones promedio de ($4,08 \pm 0,42 \mu\text{g/kg}$ y $0,53 \pm 0,35 \mu\text{g/kg}$). El metsulfurón-metilo fue sólo detectado en la campaña de 2018 con una frecuencia de sólo el 9% y una concentración promedio y máxima de $0,53 \pm 0,40$ y $18,3 \mu\text{g/kg}$.

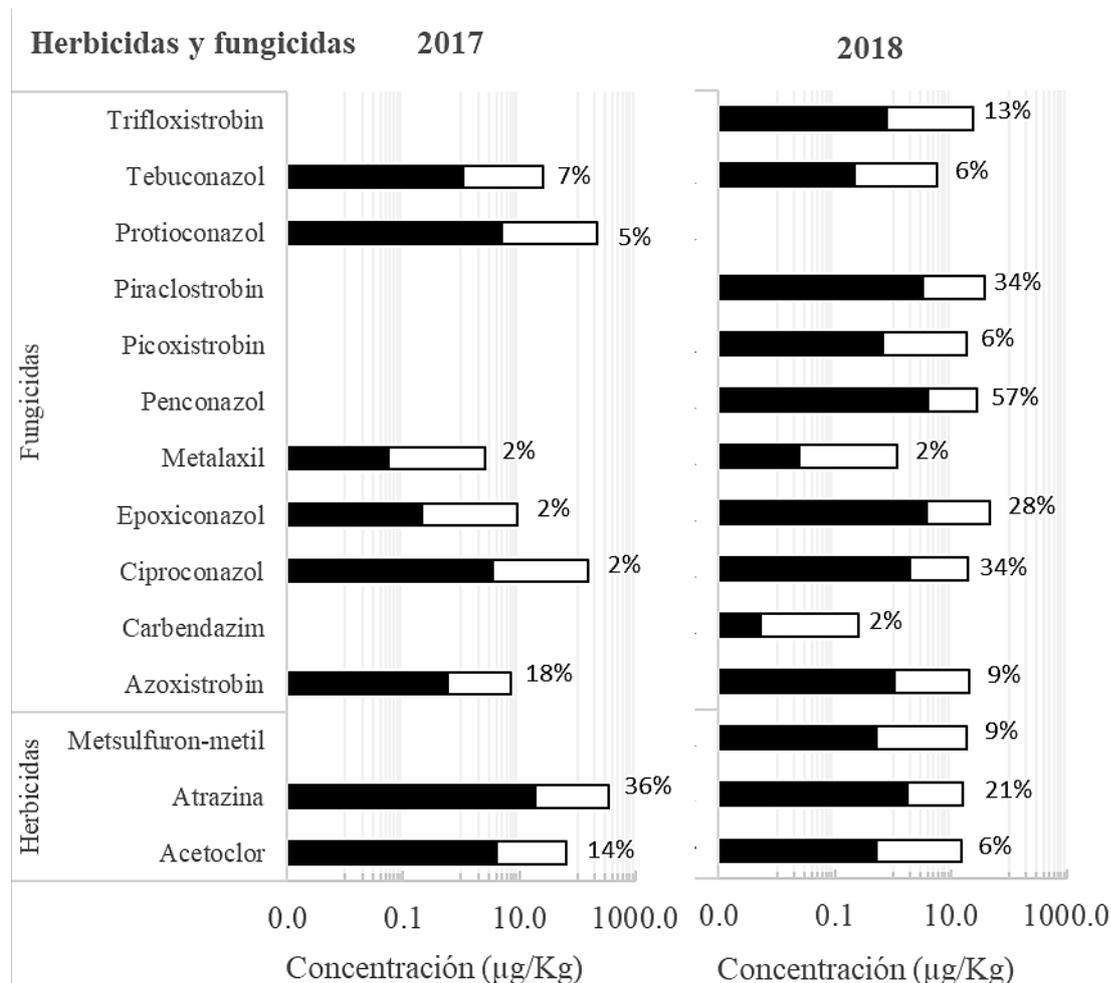
Entre los fungicidas, sólo 5 se detectaron en ambas campañas y por lo general con frecuencias menores al 10%, a excepción del azoxistrobin que en 2017 se encontró con una frecuencia de 18%, y el ciproconazol y epoxiconazol que en 2018 presentaron frecuencias del 34 y 28%. Otros como el penconazol, el piraclostrobín y el trifloxistrobin presentaron frecuencias del 57, 34 y 13%, respectivamente, pero sólo fueron detectados en 2018. Los que presentaron mayores concentraciones promedio en 2017 fueron el protioconazol ($5,05 \pm 4,95 \mu\text{g/kg}$) y el ciproconazol ($3,50 \pm 3,46 \mu\text{g/kg}$) mientras que en 2018 fueron el penconazol ($3,98 \pm 0,89 \mu\text{g/kg}$), el epoxiconazol ($3,80 \pm 1,23 \mu\text{g/kg}$) y el piraclostrobín ($3,33 \pm 1,03 \mu\text{g/kg}$). Las máxima concentraciones halladas se correspondieron con estos mismos fungicidas. La máxima de protioconazol ($220,4 \mu\text{g/kg}$) fue hallada en una muestra de dorado de Bella Unión, la de ciproconazol ($154,0 \mu\text{g/kg}$) en dorado de Guaviyú, la de epoxiconazol ($44,44 \mu\text{g/kg}$) en Boga de Guaviyú, la de piraclostrobín ($34,61 \mu\text{g/kg}$) y penconazol ($24,44 \mu\text{g/kg}$) en tararira de Villa Paranacito.

Como se desprende de estos resultados, no es posible hallar un patrón definido respecto a la predominancia de un compuesto sobre otro o alguna relación vinculada a una especie y localidad dadas. La atrazina sigue siendo el compuesto con la frecuencia de detección entre

años más constante, aunque las concentraciones difirieron casi un orden de magnitud entre una campaña y la otra.

Figura 4.5.4. Frecuencias de detección y concentraciones promedio y máximas de residuos totales de herbicidas y fungicidas halladas en diferentes especies de peces del Río Uruguay.

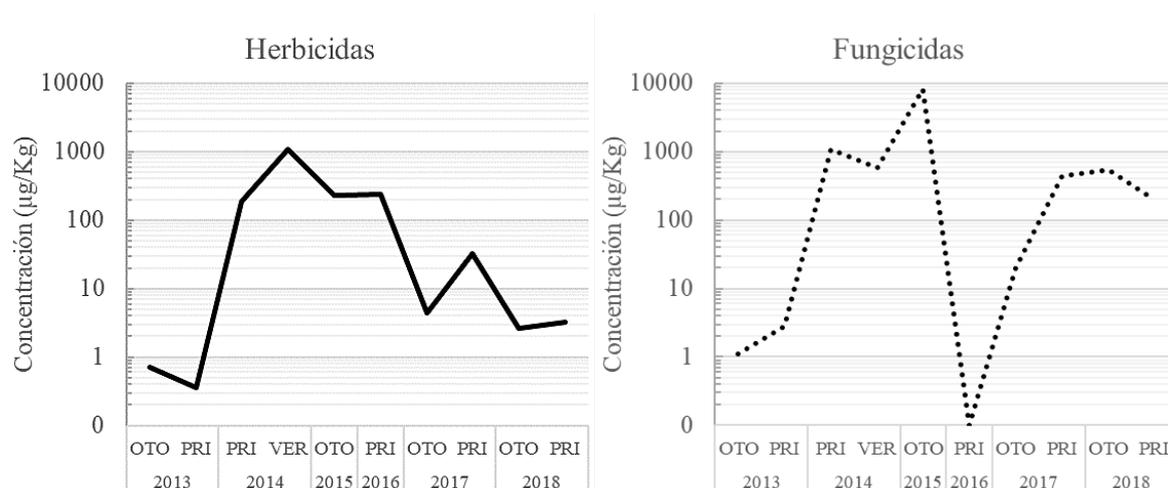
Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de detección.



Cuando los resultados obtenidos en la campaña 2017 y 2018 se comparan con las concentraciones promedio de herbicidas y fungicidas que la CARU viene relevando desde 2013 (Figura 4.5.5), se observa que de 2013 a 2014 las concentraciones para ambas familias de plaguicidas se incrementaron fuertemente (3 órdenes de magnitud). Luego para los herbicidas se observa un paulatino descenso desde 2014 hasta 2018 de más de dos órdenes de magnitud. En el caso de los fungicidas, las concentraciones siguieron incrementándose hasta 2015 y luego mostraron un fuerte descenso en 2016, año particularmente atípico en el que no fueron detectados en ninguna de las muestras, y luego una recuperación hasta 2018, aunque sin alcanzar los valores de 2015. Las explicaciones en relación al comportamiento de las concentraciones observadas en función de los años, probablemente estén asociadas a la dinámica del uso de estos productos, aunque no se observan claras diferencias estacionales. En tal sentido, resultaría importante disponer de información sobre volúmenes anuales utilizados

de dichos productos en la región de modo tal de poder evaluar la existencia de alguna relación que permita predecir los niveles de los residuos en el músculo de los peces.

Figura 4.5.5. Serie histórica de valores de concentración promedio de herbicidas y fungicidas totales en músculos de peces del Río Uruguay.



Cuando se analizan las concentraciones de los residuos de herbicidas y fungicidas hallados en músculo de peces del Río Uruguay en relación a la aptitud para el consumo, nuevamente encontramos que los LMRs establecidos en el *Codex Alimentarius* por la FAO para estas familias de plaguicidas no aplican para carne de pescado, por lo que se han tomado como referencia los LMRs para otras carnes (ej. carnes de aves y mamíferos). Resulta particularmente llamativo que no exista un LMR en carnes para atrazina. Al comparar con los LMRs mencionados, observamos que para ninguno de los compuestos detectados las concentraciones promedio los excedieron en alguna de las muestras analizadas tanto en 2017 como en 2018. Luego, si se comparan las concentraciones en cada muestra compuesta individual, se observa que de las 93 muestras sólo 4 excedieron el límite para acetoclor (todas en 2017), 3 muestras excedieron el límite más bajo (carne de aves) para picoxistrobin (todas en 2018) y una excedió los límites de azoxistrobin, ciproconazol y protioconazol, indicando que las frecuencias de excedencia de dichos límites, cuando ocurren son muy bajas.

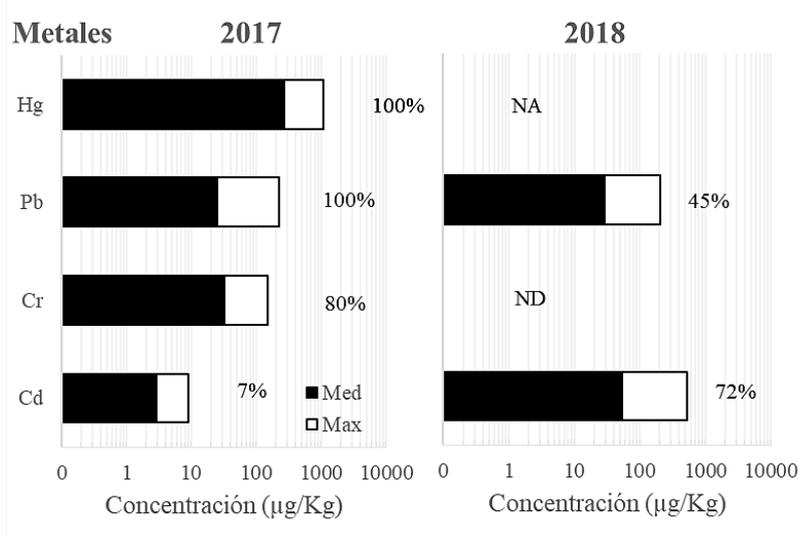
4.6. Metales

Los denominados metales pesados, como el Cd, Cr, Pb y Hg, son elementos que se encuentran naturalmente en la corteza terrestre pero cuyos ciclos biogeoquímicos suelen verse fuertemente alterados producto de las actividades antrópicas, transformándose en muchos casos en contaminantes de relevancia ambiental. Casos emblemáticos de contaminación de alimentos por metales pesados han sido la enfermedad de Itai-itai y de Minamata, producto de la contaminación de arroz por Cd y pescado por Hg, respectivamente. Por tal motivo desde 2013 se ha propuesto la incorporación de las mediciones de las concentraciones de Cd, Cr, Pb y Hg al relevamiento de residuo de contaminantes en músculo de peces del Río Uruguay.

Las concentraciones promedio y máximas de Cd, Cr, Pb y Hg (THg), así como el número de muestras con niveles detectables respecto al número total de muestras, en músculo de peces del Río Uruguay obtenidas durante las campañas 2017 y 2018 se muestran en la [Figura 4.6.1](#).

Figura 4.6.1. Comparación de las frecuencias y concentraciones de residuos de Cd, Cr, Pb y Hg en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay entre las campañas de 2017 y 2018.

Barras negras: concentraciones promedio, barras blancas: concentraciones máximas, porcentajes: frecuencia de detección, NA: no analizado, ND: no detectado



De los metales analizados puede verse que Hg siempre se encontró por sobre los límites de detección y presentó las concentraciones más elevadas con valores promedio de $270,1 \pm 2,76$ $\mu\text{g/Kg}$ y máximo de 1087 $\mu\text{g/Kg}$ (peso húmedo). Dado que en 2017 se realizó un estudio de detalle sobre la especiación y biomagnificación de este metal, sólo se cuenta con datos ese año. Luego el Pb presentó concentraciones semejantes en 2017 y 2018 con valores promedio de $25,04 \pm 0,74$ y $29,44 \pm 0,69$ $\mu\text{g/Kg}$ y máximas de 225 y 203 $\mu\text{g/Kg}$, respectivamente. Sin embargo, la frecuencia de detección fue casi el doble en 2017 respecto a 2018. El Cr, sólo fue detectado en 2017 con valores promedio de $32,7 \pm 0,87$ $\mu\text{g/Kg}$ y máximo de 152 $\mu\text{g/Kg}$ y con una frecuencia relativamente alta (80%). El Cd presentó concentraciones significativamente más bajas (ANOVA, $p=0,000$) en 2017 que en 2018 con valores promedio de $2,87 \pm 0,03$ y $53,7 \pm 1,90$ $\mu\text{g/Kg}$ y máximas de 9,10 y 520 $\mu\text{g/Kg}$, respectivamente. Lo mismo ocurrió con la frecuencia de detección que fue mucho menor en 2017.

Los resultados del análisis de las diferencias entre especies, estaciones del año y localidades de muestreo se presentan sólo para Cd, Cr y Pb dado que, para Hg, en este periodo los muestreos estuvieron diseñados para responder otros interrogantes.

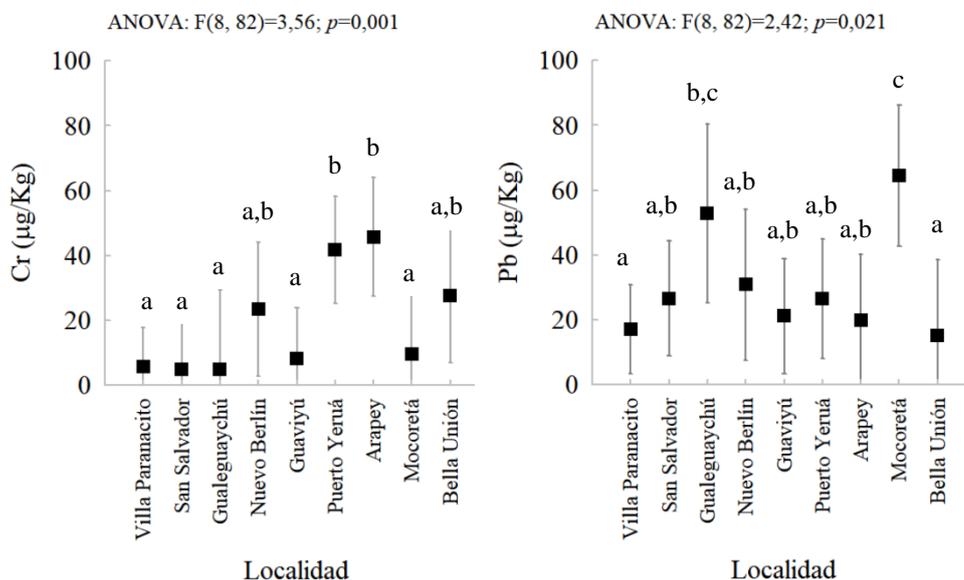
En el caso de las diferencias estacionales, sólo Cd presentó concentraciones significativamente ($p=0,036$) más elevadas en los ejemplares capturados en otoño ($43,7 \pm 9,93$ $\mu\text{g/Kg}$) respecto a los ejemplares capturados en primavera ($13,7 \pm 10,3$ $\mu\text{g/Kg}$).

Ninguno de los tres metales presentó diferencias estadísticamente significativas entre especies, sin embargo, las especies que presentaron mayores y menores concentraciones promedio de Cd fueron la tararira ($135,5 \pm 39,24$ $\mu\text{g/Kg}$) y el dorado ($9,29 \pm 15,19$ $\mu\text{g/Kg}$), respectivamente. Para el Cr, el dorado presentó la mayor concentración ($30,8 \pm 6,78$ $\mu\text{g/Kg}$) no siendo detectado en la tararira, el bagre amarillo, el patí y el surubí pintado. Para el Pb, la especie que presentó la mayor concentración fue el sábalo ($41,0 \pm 6,00$ $\mu\text{g/Kg}$), no siendo detectado en el patí ni en el surubí pintado.

Respecto a las localidades de muestreo (Figura 4.6.2.) se observaron diferencias significativas para el Cr (ANOVA, $p=0,001$) y para el Pb (ANOVA, $p=0,021$). En el caso del Cr las localidades de Arapey ($45,8\pm 9,17 \mu\text{g/Kg}$) y Puerto Yeruá ($41,6\pm 8,29 \mu\text{g/Kg}$) presentaron las concentraciones más elevadas, mientras que Villa Paranacito ($5,71\pm 6,14 \mu\text{g/Kg}$) y San Salvador ($5,04\pm 7,94 \mu\text{g/Kg}$) las menores. En el caso del Pb, las mayores concentraciones se observaron en los ejemplares capturados en Gualeguaychú ($52,80\pm 13,81 \mu\text{g/Kg}$) y Mocoretá ($64,46\pm 10,91 \mu\text{g/Kg}$) y las menores en Villa Paranacito ($17,04\pm 6,90 \mu\text{g/Kg}$) y Bella Unión ($15,20\pm 11,67 \mu\text{g/Kg}$).

Figura 4.6.2. Concentraciones promedio de Cr y Pb en las diferentes localidades de muestreo.

Cuadrado negro: concentraciones promedio, barras grises: intervalo de confianza del 95%, letras diferentes: diferencias significativas (LSD; $p<0,05$).



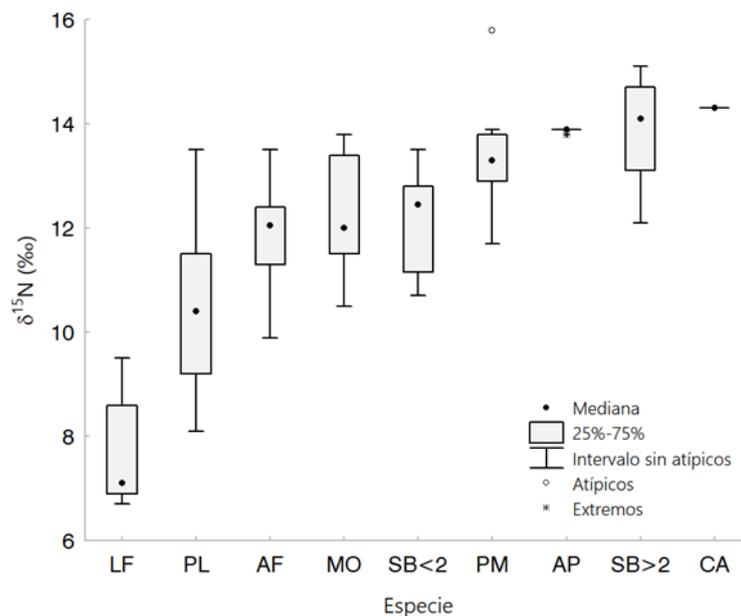
En el caso del Cd, no se observaron diferencias significativas entre localidades, pero de un modo similar al Pb, las mayores concentraciones se observaron en los ejemplares colectados en Gualeguaychú ($106,7\pm 30,44 \mu\text{g/Kg}$) y las menores en los colectados en Bella Unión ($3,78\pm 25,72 \mu\text{g/Kg}$).

En el caso particular del mercurio, como se ha mencionado en la metodología, se realizó un estudio de detalle para comprobar el grado de biomagnificación de este metal a través de los niveles tróficos del ecosistema del Río Uruguay. En primer lugar, se realizó el análisis de la relación isotópica del $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ expresada como $\delta^{15}\text{N}$ para determinar la posición trófica de las especies estudiadas, mostrando que la misma fue similar a la hipotetizada a partir de los hábitos tróficos descritos en la bibliografía (Figura 4.6.3). El mejillón dorado (*L. fortunei*), presentó nivel trófico más bajo con un valor promedio de $\delta^{15}\text{N}$ de $7,7\pm 0,4\text{‰}$. Ello fue consistente con su hábito filtrador. Luego, en un segundo nivel, le siguió el sábalo (*P. lineatus*) con valores promedios de $10,4\pm 0,5\text{‰}$. El sábalo es un reconocido pez detritívoro que se alimenta tanto de material particulado en suspensión como de perifiton que le confiere una amplia dispersión de los valores de $\delta^{15}\text{N}$. En un tercer nivel, con valores próximos a 12‰ , se ubicaron tres especies con hábitos alimenticios diferentes, la mojarra (*A. fasciatus*), los dorados (*S. brasiliensis*)

pequeños (<2Kg) y la boga (*M. obtusidens*). Las mojarra del género *Astyanax*, suelen ser generalistas y alimentarse principalmente de materia vegetal, microcrustáceos e insectos (Silveira-Vilella et al., 2002). Por otra parte, la boga es omnívora y se alimenta también de materia vegetal e invertebrados, entre ellos *L. fortunei* (García and Protogino, 2005). Los dorados pequeños son ictiófagos, pero también suelen alimentarse de insectos. En una posición algo superior se ubicó el bagre amarillo (*P. maculatus*) con un promedio de $13,4 \pm 0,4\%$. Esta especie es también omnívora, alimentándose de restos vegetales e insectos, pero mayoritariamente de los moluscos invasores *Corbicula fluminea* y *L. fortunei* (García and Protogino, 2005). Finalmente, en el nivel más elevado se encontraron los dorados grandes (>2 Kg) y otras dos especies ictiófagas, los dientudos, paraguayo (*Acestrorhynchus pantaneiro*) y jorobado (*Cynopotamus argenteus*). Los dorados son generalmente descritos como ictiófagos, pero suelen presentar un amplio espectro de ítems alimentarios, desde otras especies ictiófagas como *Hoplias* sp. hasta insectos e incluso se le han encontrado restos vegetales en el contenido estomacal (de Almeida et al., 1997; Luz-Agostinho et al., 2008). Ello explicaría la gran dispersión de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ observados en esta especie. En el caso de los dientudos, también se trata de especies ictiófagas (Ferriz et al., 2016), pero por la baja dispersión de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ parecieran tener una dieta muchos más estricta.

Figura 4.6.3. Niveles tróficos dados por la relación de isótopos estables de nitrógeno en las especies de peces estudiadas.

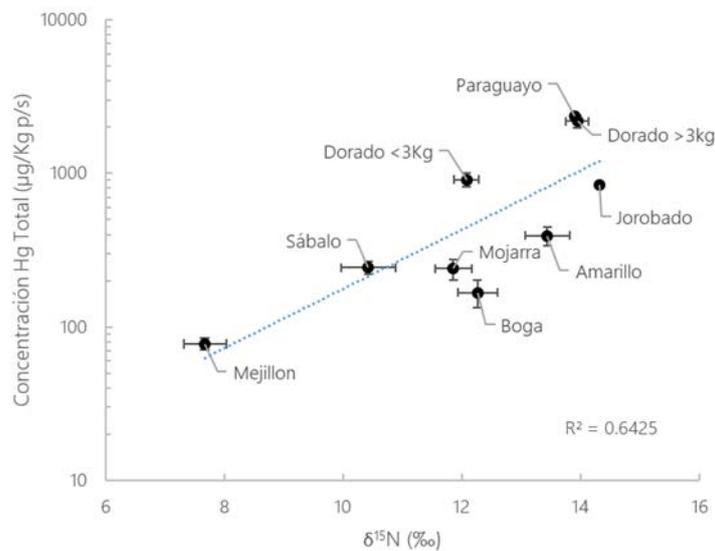
LF: *Limnoperna fortunei*, PL: *Prochilodus lineatus*, AF: *Astyanax fasciatus*, MO: *Megaleporinus obtusidens*, SB<2: *Salminus brasiliensis* <2Kg, PM: *Pimelodus maculatus*, AP: *Acestrorhynchus pantaneiro*, SB>2: *Salminus brasiliensis* >2Kg, CA: *Cynopotamus argenteus*.



Existen muy pocos trabajos previos que describan las redes tróficas de la cuenca del Río Uruguay utilizando isótopos estables. En el trabajo realizado por Burress et al. (2013) en el Río Cuareim, se midieron valores de $\delta^{15}\text{N}$ para sedimentos, hojarasca, macrófitas y algas filamentosas con valores próximos a 2,2, 3,0, 6,5 y 7,7 ‰, respectivamente. Además, posiciona al sábalo (*P. lineatus*) como única especie del clan de los detritívoros con valores promedios de $\delta^{15}\text{N}$ de 8,3 ‰ y valores máximos nunca mayores a 9 ‰, algo inferiores a los hallados en el

presente estudio. Luego el rango de los omnívoros lo sitúan con valores entre 9 y 12 ‰, ubicando en el mismo grupo a las mojarras del género *Astyanax* sp. con un valor promedio de 10,8 ‰, también algo menor a los 11,8 ‰ encontrados en el presente estudio. Luego establece un clan de insectívoros con valores mayores a 10 y menores a 13 ‰ y finalmente a el de los piscívoros con valores mayores a 11 y menores a 16, en el cual la Tararira (*Hoplias lacerdae*) presentó el mayor valor promedio de 14,1 ‰. El intervalo de valores asignado por estos autores al gremio de los piscívoros, el mismo comprendió perfectamente los valores de $\delta^{15}\text{N}$ hallados para las especies piscívoras aquí estudiadas (dorado y dientudos).

Figura 4.6.4. Relación entre el nivel trófico indicado por $\delta^{15}\text{N}$ y la concentración de mercurio total medida en el músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay estudiadas.

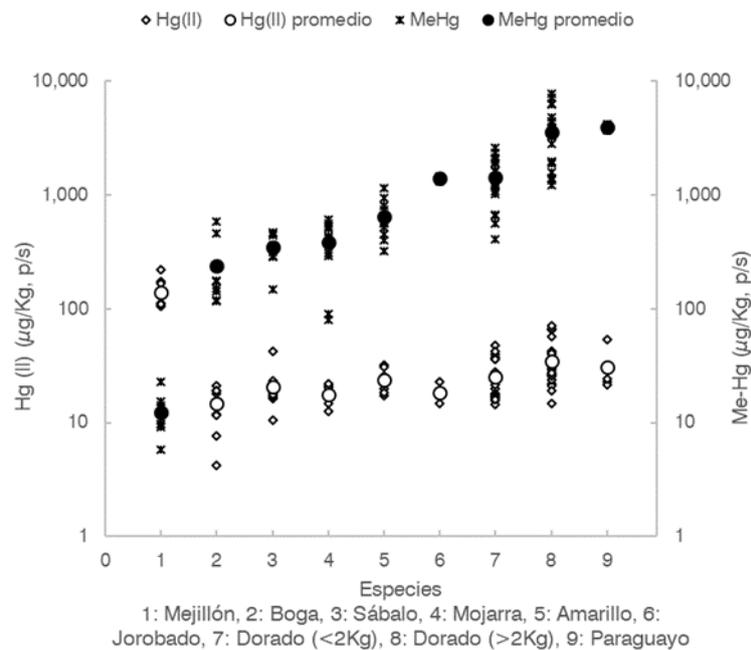


La relación entre el nivel trófico indicado por $\delta^{15}\text{N}$ y la concentración de THg en el músculo guardó una buena correlación (Figura 4.6.4.). Sin embargo, algunas especies como la Boga presentaron, en promedio, concentraciones de mercurio menores que las se esperaría por su posición trófica, y otras como los dorados >2 kg, presentaron el comportamiento inverso. Algo similar ocurrió con los dientudos. El Dientudo Paraguayo presentó mayores concentraciones que el Jorobado, cuando su huella isotópica los ubicaba en un orden inverso. Ello podría indicar que, si bien la posición trófica es importante en relación a la acumulación del mercurio, también habría otros factores que promoverían en mayor o menor grado la acumulación del metal. El factor de biomagnificación hallado entre la especie con mayor (dientudo paraguayo) y menor (mejillón) concentración de THg fue de 30,6, indicando un fuerte incremento de las concentraciones de mercurio a través de la vía trófica. Por otra parte, la pendiente de biomagnificación encontrada fue de 0,193, valor comprendido en el intervalo de pendientes (0,11 – 0,23) reportado por otros autores para lagos de Canadá (Kidd et al., 2012). De acuerdo a la interpretación de los valores de factor de biomagnificación trófica (TMF) dada a por Borgå et al. (2012), el TMF estimado en el presente estudio sería de 1,5 y por ser > 1, indicaría que el Hg está siendo biomagnificado a través de la red trófica del Río Uruguay.

En cuanto a la comparación de las concentraciones de las especies químicas del mercurio analizadas en las diferentes especies estudiadas (Figura 4.6.5.), se observó que las concentraciones de MeHg crecieron en el siguiente orden: *L. fortunei* (12.3 µg/Kg p.s) < *M.*

obtusidens (237,6 µg/Kg p.s) < *P. lineatus* (345,9 µg/Kg p.s) < *A. fasciatus* (381,0 µg/Kg p.s) < *P. maculatus* (644,4 µg/Kg p.s) < *C. argenteus* (1392,8 µg/Kg p.s) < *S. brasiliensis* menor a 2 Kg (1411,3 µg/Kg p.s) < *S. brasiliensis* mayor a 2 Kg (3548,7 µg/Kg p.s) < *A. pantaneiro* (3897,7 µg/Kg p.s), mientras las concentraciones de Hg(II) se incrementaron en el siguiente orden: *M. obtusidens* (14,7 µg/Kg p.s) < *A. fasciatus* (17,8 µg/Kg p.s) < *C. argenteus* (18,5 µg/Kg p.s) < *P. lineatus* (20,6 µg/Kg p.s) < *P. maculatus* (23,6 µg/Kg p.s) < *S. brasiliensis* menor a 2 Kg (25,4 µg/Kg p.s) < *A. pantaneiro* (30,5 µg/Kg p.s) < *S. brasiliensis* mayor a 2 Kg (34,9 µg/Kg p.s) < *L. fortunei* (140,5 µg/Kg p.s). Como puede observarse, mientras que algunas pequeñas diferencias se observaron entre las especies de peces, el molusco invirtió completamente el orden. Esto se ve claramente reflejado al observar la relación MeHg/Hg(II), donde el molusco filtrador (*L. fortunei*) presentó un valor mucho menor a la unidad: 0,087, mientras que en todos los peces la relación siempre fue mayor a la unidad, incluso en la especie detritívora (*P. lineatus*). Ello indicaría que la vía de exposición y/o la asimilación del mercurio es marcadamente diferente en entre el invertebrado y los peces. Además, esa diferencia se vio incrementada a medida que el nivel trófico del pez, dado por el $\delta^{15}\text{N}$, fue mayor, pasando de una relación MeHg/Hg(II) próxima a 16 en la Boga a 127 en el Dientudo Paraguayo.

Figura 4.6.5. Concentración de las especies químicas de mercurio analizadas (Hg(II) y MeHg) en el mejillón amarillo y el músculo de las especies de peces del Río Uruguay estudiadas.

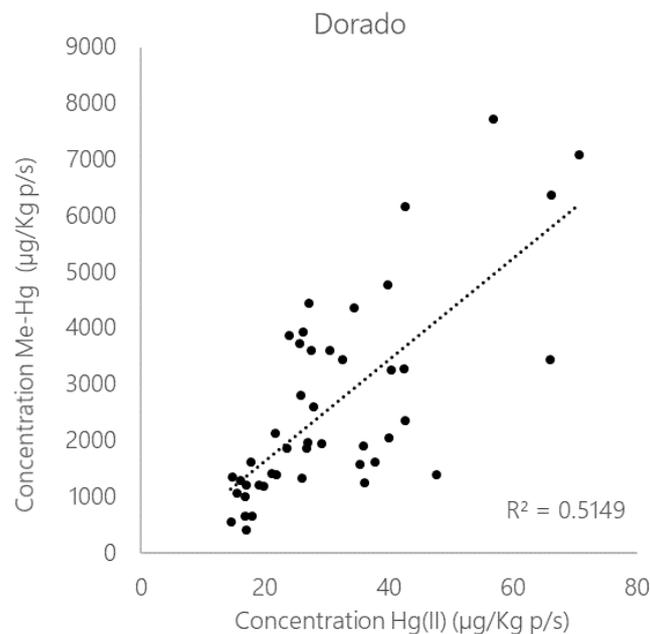


En los peces el MeHg representó entre el 95 % (*P. lineatus*) y el 99 % (*A. pantaneiro*) del mercurio total medido en el músculo. Además, tomando como ejemplo el dorado, puede verse que existe una correlación significativa entre ambas especies químicas (Figura 4.6.6.).

En cuanto a las diferencias de concentración de Hg(II) y MeHg en el músculo del dorado (*S. brasiliensis*) capturados en diferentes localidades distribuidas a lo largo del tramo compartido del Río Uruguay entre Argentina y Uruguay, no se observaron variaciones significativas para

ninguna de las dos especies químicas entre localidades ni una correlación con la latitud (Figura 4.6.7.). Tampoco se evidenciaron diferencia en los ejemplares colectados aguas arriba o aguas debajo de la presa de Salto Grande. Los niveles de mercurio observados parecieran indicar un origen del mercurio asociado más a fuentes difusas que a fuentes puntuales localizadas en algún sector específico del Río. La homogeneidad en las concentraciones también podría ser explicada por la gran movilidad que tiene esta especie migratoria, pero pese a que la presa suele representar una restricción para el libre movimiento de los peces aguas arriba y abajo, ello no se ha traducido en diferencias de la concentración del metal. Otra característica importante detectada es que la variabilidad de las concentraciones en ejemplares capturados en un mismo sitio ha sido en general bastante grande con valores promedio del coeficiente de variación del 52 %, mostrando una relativa heterogeneidad dentro de los propios cardúmenes que son capturados. Si bien, podría deberse a las diferencias de tamaño, también podría deberse a cierta diversidad en la dieta como se infiere de la dispersión de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ dentro de la misma especie.

Figura 4.6.6. Correlación entre las concentraciones de Hg(II) y MeHg en el músculo del dorado (*S. brasiliensis*).



El análisis de la dependencia de las concentraciones de Hg(II) y MeHg con el tamaño de los ejemplares de dorado (*S. brasiliensis*) (Figura 4.6.8.), mostró que, si bien ambas especies de mercurio presentan un grado de relación con el peso de los peces, la correlación fue mucho más fuerte para MeHg que para Hg(II).

Figure 4.6.7. Concentraciones de Hg(II) y MeHg en el músculo de ejemplares de dorado (*S. brasiliensis*) colectados en diferentes localidades a lo largo del tramo compartido del Río Uruguay entre Argentina y Uruguay.

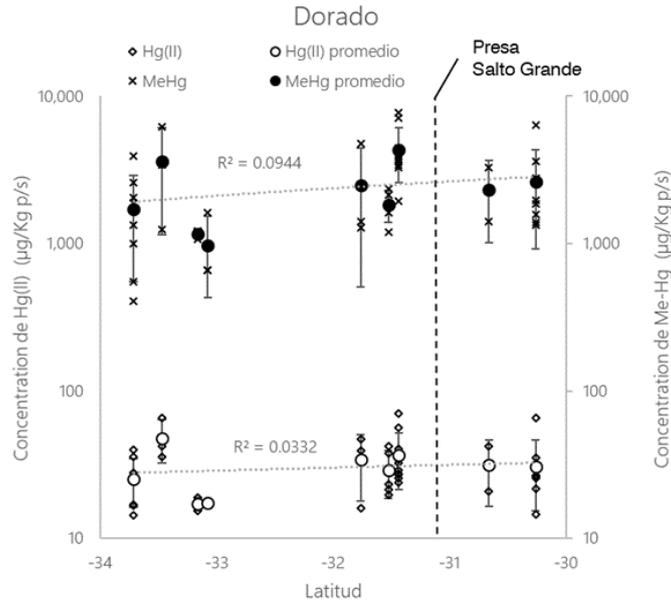
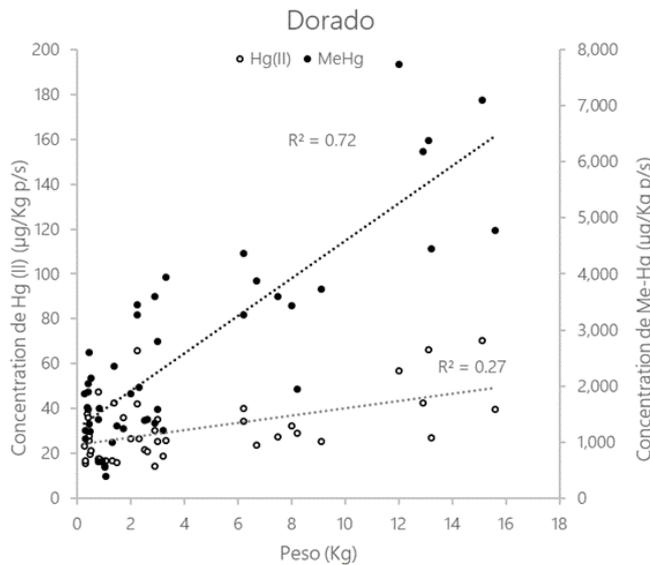


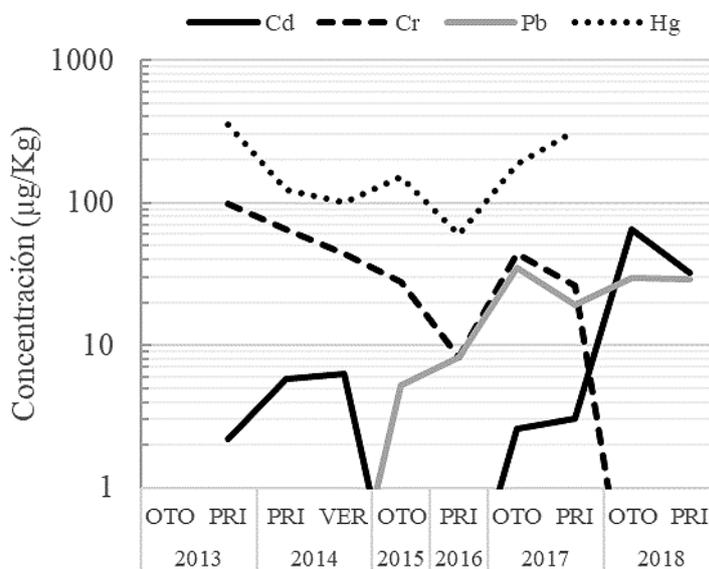
Figura 4.6.8. Dependencia entre el tamaño de los ejemplares de dorado (*S. brasiliensis*) y las concentraciones de Hg(II) y MeHg en el músculo.



La serie temporal de las concentraciones promedio de los metales en músculo de peces del Río Uruguay analizado por el “Programa de Conservación de la Fauna Íctica y los Recursos Pesqueros del Río Uruguay” de la CARU desde 2013 se muestra en la [Figura 4.6.9](#). Se observa una tendencia general para el Cd, Cr y Hg en la cual los menores valores se obtuvieron en el periodo 2015-2016, aunque algunos metales como el Cr y el Hg descendieron claramente hacia ese periodo, otros como el Cd aumentaron y luego disminuyeron. El Pb sólo comenzó a ser detectado recién de dicho periodo. Luego del periodo 2015-2016, algunos metales como el Hg, Cd y Pb incrementaron sus concentraciones sostenidamente, mientras que el Cr aumentó en 2017 y luego volvió a disminuir hasta no ser detectado en 2018. El incremento luego de 2015 y 2016 observado para el Cd, Hg y el Pb, es coincidente con el incremento de las

concentraciones observadas para los contaminantes persistentes y que puede ser asociado con la intensificación de las actividades de dragado del canal principal del Río Uruguay en el tramo compartido, por lo que al menos en parte podría ser explicado por la resuspensión de metales desde los sedimentos. El comportamiento de las concentraciones medidas en las diferentes estaciones del año, no indicaría la existencia de estacionalidad en la acumulación de los metales en el músculo de las especies de peces del Río Uruguay estudiadas.

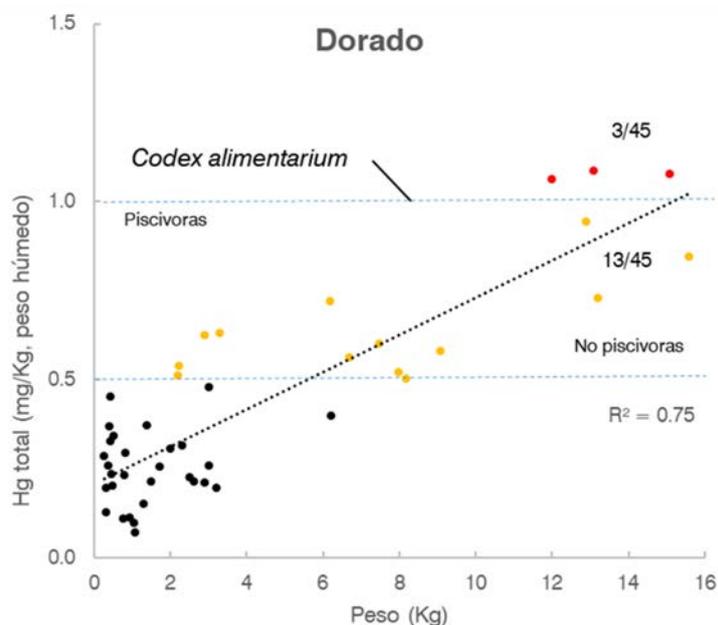
Figura 4.6.9. Serie temporal de las concentraciones promedio de los metales en el músculo de los peces del Río Uruguay analizadas por el Programa de la CARU desde 2013.



En cuanto a la aptitud para el consumo, el *Codex Alimentarius* sólo incluye el LMR para mercurio en peces, siendo 500 o 1000 µg/Kg para especies no ictiófagas, o ictiófagas, respectivamente. Luego para luego Cd y Pb sólo establece límites en vegetales u otras carnes. Por otra parte, la Comunidad Económica Europea se establecen LMRs para Cd, Pb y Hg (CE 1881/2006 y CE 629/2008). Los LMRs para carne de peces establecidos para Cd van de 50 a 200 µg/Kg dependiendo de las especies, para Pb es de 300 µg/Kg y para mercurio 500 o 1000 µg/Kg si se trata de especies no ictiófagas o ictiófagas, respectivamente. Para Cr sólo establece un límite la legislación australiana y neozelandesa con un LMR de 100 µg/Kg.

De acuerdo a estos LMRs, las concentraciones promedio de Cd sólo en 2018 ha superado el LMR de 50 µg/Kg (30% de las muestras del 2018) pero no el de 200 µg/Kg. Para el resto de los metales las concentraciones promedio no han superado los LMRs establecidos por la CE. El límite para Cr, sólo se vio superado en 2017 por un 5 % de las muestras, pero luego en 2018 no fue detectado. En el caso del Pb, ninguna de las muestras superó el LMR en 2017 ni en 2018. Para el caso del mercurio, ninguna de las muestras de especies no ictiófagas superó el LMR, mientras que sólo un 5% de las muestras de especies ictiófagas lo superaron. En particular se correspondieron siempre con muestras de dorados de más de 10 Kg de peso. La relación entre el peso de los ejemplares y la concentración de mercurio total, expresada en peso húmedo se muestra en la [Figura 4.6.10](#).

Figura 4.6.10. Relación entre el peso de los ejemplares de dorado (*S. brasiliensis*) y las concentraciones de THg en músculo expresado en peso húmedo y su relación con los residuos máximos permitidos por el *Codex Alimentarius* para especies ictiófagas y no ictiófagas.



5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los relevamientos realizados por la CARU durante 2017 y 2018 han aportado información sobre la concentración de 120 analitos diferentes en músculo de 7 especies de peces del Río Uruguay colectadas en 9 localidades. Además, se ha realizado un estudio específico para evaluar la biomagnificación del mercurio a través de los diferentes niveles tróficos del ecosistema del Río Uruguay. Las principales conclusiones que se desprenden de este relevamiento son:

- Si bien la producción, comercialización de compuestos persistentes como los PCBs, PBDEs, y Plaguicidas Organoclorados, han sido prohibidas desde hace muchos años, el relevamiento de las concentraciones de estos compuestos continúa siendo relevante dado que los remanentes acumulados en los sedimentos pueden ser movilizados por diferentes acciones naturales y/o antrópicas haciéndolos biodisponibles para los peces y otros organismos acuáticos en los que son capaces de acumularse a niveles que puedan representar un riesgo para la salud de los propios organismos o de las poblaciones humanas que los consuman. En particular desde 2015 se ha observado un incremento sostenido de las concentraciones de PCBs alcanzando niveles que requieren cierto nivel de restricción para el consumo humano. Tal incremento de los niveles de PCBs en el músculo de los peces es coincidente con la intensificación de las actividades de dragado realizadas por la propia CARU para el mantenimiento de la hidrovía. Dado que tal actividad es fundamental para el transporte de cargas por el Río Uruguay, la misma debería nutrirse de la información obtenida de los relevamientos de modo tal de ir regulando su intensidad en función de los resultados obtenidos y así minimizar los impactos que pudieran ocurrir sobre la salud de los peces y otros organismos acuáticos. Además, la información aquí generada podría ser

utilizada por la CARU para establecer recomendaciones sobre el consumo de los peces durante los períodos que se realicen dichas actividades.

- Otros contaminantes persistentes como los PBDEs, no parecieran representar por el momento un inconveniente, ni muestran tendencias a incrementar sus concentraciones de forma sostenida. Sin embargo, dada su persistencia, debiera continuarse su monitoreo a fin de confirmar su estatus.
- Respecto a los POCs, pese a la prohibición de muchos de ellos, aún siguen siendo detectados en los peces y su comportamiento en el tiempo fue semejante a la observada para los PCBs (presentando un aumento de 2014 a 2016). Si bien, las concentraciones halladas en el músculo sólo muy ocasionalmente exceden los LMRs, y por tanto no representarían un riesgo para el consumo, aún se cuenta con información insuficiente sobre el potencial riesgo ecológico sobre los peces y otros organismos acuáticos del ecosistema. Por tanto, no sólo debiera continuarse su relevamiento, sino que además sería recomendable complementar el mismo con indicadores de salud, tales como el análisis de biomarcadores de exposición y efecto.
- A diferencia de los compuestos orgánicos persistentes, cuya ocurrencia ha sido relativamente estable entre los años relevados, las otras familias de plaguicidas analizadas mostraron un comportamiento bien diferente caracterizado por frecuencias de detección y concentraciones muy elevadas durante algún año y luego bajando o incluso no detectándose en otros momentos. Ello tiene sentido en relación a la menor persistencia de este grupo de compuestos y el uso estacional de los mismos. De todos los compuestos analizados, sólo una fracción menor fue detectada y otra menor aún presentó concentraciones relevantes para el consumo humano, siempre con frecuencias muy bajas. En cuanto a los efectos sobre los peces y otros organismos vivos, resulta importante contar con los valores de acumulación encontrados como referencia de valores compatibles con la vida de los peces (no causan mortandades masivas), aunque resultaría importante conocer si pudieran tener consecuencias a largo plazo sobre el normal desempeño de los organismos (ej. reproducción, sistema inmune, etc.). Las fluctuaciones estacionales observadas sugieren continuar su relevamiento para poder vincularlos con eventos de mortandad u otros efectos sobre la biota observados en el Río.
- En relación a los metales relevados, las concentraciones de Cd y Pb en el músculo han mostrado un incremento en los últimos años semejante a lo ya comentado para los PCBs y POCs. El Cd llegó a exceder el LMR para consumo en un 30% de las muestras del 2018, requiriendo de atención durante los próximos años para seguir su evolución y definir si se trató de un año peculiar o la tendencia continúa y se requiere de alguna recomendación particular. La interpretación de las concentraciones de Cr suele ser controversial, dado que para muchos autores se trata de un elemento esencial. Si bien el Cr se encuentra normado su LMR en Australia y Nueva Zelanda y algunos pocos peces excedieron dicho valor, las concentraciones observadas no parecieran representar un riesgo para el consumo o la salud de los peces. En particular, en relación a tendencia observada durante 2017 y 2018 que evidenció un descenso de las concentraciones siendo no detectado en 2018 en ninguna de las muestras, fenómeno que resulta difícil de explicar sólo con la información que se cuenta.
- El caso del mercurio merece una mención aparte dado el estudio específico realizado sobre este metal. Las principales conclusiones de tal estudio indican que i) el Hg se está biomagnificando a través de los niveles tróficos del ecosistema del Río Uruguay a tasas comparables a los de otras regiones del mundo y que por tanto los predadores tope

(especies ictiófagas) de la cadena alimentaria serán las especies donde se encontrará en mayor concentración y por tanto resultan más vulnerables y representan un mayor riesgo para el consumo; ii) no se evidencian diferencias entre las diferentes localidades a lo largo del tramo compartido del Río, indicando que la fuente de mercurio no sería puntual, sino que más probablemente su origen en la cuenca sea producto de la dinámica global que posee este elemento; iii) en especies de interés comercial y deportivo de gran porte como el dorado, la concentración de Hg guarda una estrecha relación con el tamaño del ejemplar pudiendo superar los niveles de aptitud para el consumo en los ejemplares de mayor tamaño, como se ha visto aquí por ejemplo para ejemplares de más de 10 Kg. Para otras especies de interés comercial como el sábalo y la boga no ictiófagas, no representa un riesgo para el consumo. Se requiere de mayor información para especies como el surubí que debiera ser foco de futuros estudios. Continuar con los relevamientos de las concentraciones de Hg resultará fundamental para el cumplimiento, por parte de los países miembros, del convenio de Minamata, adoptado en Kumamoto (Japón) en 2013 y puesto en vigor el 16 de agosto de 2017.

A modo de mensaje final, se desprende del presente informe que, como es de esperar, los peces reflejan a través de la acumulación de las diferentes sustancias estudiadas en el músculo, el uso que los seres humanos hacemos tanto de compuestos de origen antrópico (xenobióticos) como de las modificaciones de los ciclos biogeoquímicos de los elementos naturales (ej. metales). En tal sentido, el relevamiento que realiza la CARU resulta de gran importancia para monitorear lo que está ocurriendo con dichas sustancias en el ecosistema del Río Uruguay. La información generada por estos relevamientos es útil para la toma de decisiones y la elaboración de recomendaciones. Por ejemplo, sobre la regulación de alguna de las actividades que particularmente señala el presente informe como son la remoción de los sedimentos (ej. PCBs, POCs, Pb) y el uso de plaguicidas (ej. atrazina). En cuanto al Hg, el origen de este elemento es más complejo (ej. transporte atmosférico a nivel global) y en tal caso actuar sobre la elaboración de recomendaciones para el consumo para poblaciones que basen su dieta fuertemente en el consumo de pescado, sería una alternativa aconsejable.

Finalmente, poder complementar el relevamiento de las concentraciones de contaminantes en músculo con el relevamiento de indicadores biológicos de la salud de los peces resultaría de gran ayuda para conocer la relación entre los niveles de acumulación de dichas sustancias y el desempeño biológico de los peces del Río Uruguay.

En términos generales la aptitud para el consumo de los peces del Río Uruguay es aceptable ya que la frecuencia con la que se exceden los LMRs suele ser baja, sin embargo, para determinados compuestos y especies se podrían elaborar desde la CARU recomendaciones de consumo que minimicen los riesgos.

6. REFERENCIAS

- Borgå K., Kidd K.A., Muir D.C., Berglund O., Conder J.M., Gobas F.A., et al., 2012. Trophic magnification factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integrated environmental assessment and management*; 8: 64-84.
- Burrell E.D., Duarte A., Gangloff M.M., Siefferman L., 2013. Isotopic trophic guild structure of a diverse subtropical South American fish community. *Ecology of Freshwater Fish*; 22: 66-72.
- de Almeida V.L.L., Hahn N.S., Vazzoler A.E.A.d.M., 1997. Feeding patterns in five predatory fishes of the high Paraná River floodplain (PR, Brazil). *Ecology of Freshwater Fish*; 6: 123-133.
- FDA, 2001. Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance. Fourth Edition. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, Gainesville, pp. 476.
- Ferriz R.A., Arrieta P.M., Dománico A., 2016. Caracterización trófica de nueve. Especies de peces en los tramos. Medio y bajo del Río Uruguay. *Historia Natural*; 6: 41-53.
- García M.L., Protogino L.C., 2005. Invasive freshwater molluscs are consumed by native fishes in South America. *Journal of Applied Ichthyology*; 21: 34-38.
- Kidd K.A., Muir D.C.G., Evans M.S., Wang X., Whittle M., Swanson H.K., et al., 2012. Biomagnification of mercury through lake trout (*Salvelinus namaycush*) food webs of lakes with different physical, chemical and biological characteristics. *Sci. Total Environ.*; 438: 135-143.
- Luz-Agostinho K.D.G., Agostinho A.A., Gomes L.C., Júlio H.F., 2008. Influence of flood pulses on diet composition and trophic relationships among piscivorous fish in the upper Paraná River floodplain. *Hydrobiologia*; 607: 187.
- Metcalf T.L., Metcalfe C.D., 1997. The trophodynamics of PCBs, including mono- and non-ortho congeners, in the food web of North-Central Lake Ontario. *Sci. Total Environ.*; 201: 245-272.
- Miglioranza K.S.B., Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., 2003. Dynamics of organochlorine pesticides in soils from a southeastern region of Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.*; 22: 712-717.
- Silveira-Vilella F., Gertum Becker F., Hartz S.M., 2002. Diet of *Astyanax* species (Teleostei, Characidae) in an Atlantic Forest River in Southern Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*; 45: 223-232.
- USEPA, 2000. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Volume 2, Third edition. Risk Assessment and Fish Consumption Limits. Office of Water. EPA 823-B-99-008, Washington, DC.