

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



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

INFORME PERIODO 2019

Dr. Pedro Carriquiriborde^{1,2}

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

RESUMEN EJECUTIVO

En el presente informe se presentan los resultados y conclusiones de la Campaña 2019 del Subprograma “Relevamiento de Residuos de Contaminantes en Peces del Río Uruguay” que se desarrolla en el marco de las actividades de la Subcomisión de Pesca y Otros Recursos Vivos de la Secretaría Técnica de la CARU.

El objetivo de este relevamiento es proporcionar información sobre la acumulación de contaminantes de relevancia ambiental en especies de peces de interés pesquero del Río Uruguay de forma tal que el conocimiento generado permita realizar recomendaciones que faciliten la toma de decisiones en relación a la gestión del recurso, basadas sobre información robusta obtenida en base a metodologías científicamente validadas.

Los muestreos se han realizado en coordinación con el programa de “Relevamiento de la Ictiofauna” durante la primavera de 2019 colectando ejemplares de 4 especies de peces de interés pesquero (sábalo, boga, dorado, surubí) en 3 localidades (Villa Paranacito, Puerto Yerúa, Bella unión) distribuidas a lo largo del tramo compartido del Río Uruguay, bajo jurisdicción de la CARU. Se analizó la concentración de 120 sustancias, 40 congéneres de PCBs (bifenilos policlorados), 9 congéneres de PBDEs (difeníl-éteres polibromados), 20 POCs (plaguicidas organoclorados), 31 insecticidas, 9 herbicidas, 17 fungicidas y 4 metales pesados, en el músculo de las 4 especies y en el hígado de la especie con mayor número de capturas (boga). El total de muestras analizadas de músculo fueron 52 y 16 de hígado.

De los 120 analitos analizados, 88% de los congéneres de los PCBs, 89% de los congéneres de PBDEs, 74 % de los POCs, 42% de los insecticidas, 44% de los herbicidas, 59% de los fungicidas y 75% de los metales analizados fueron detectados en alguna de las muestras de músculo, mientras que 83% de los congéneres de los PCBs, 44% de los congéneres de PBDEs, 63 % de los POCs, 32% de los insecticidas, 22% de los herbicidas, 47% de los fungicidas y 100% de los metales analizados fueron detectados en alguna de las muestras de hígado.

Las concentraciones promedio de PCBs totales en músculo e hígado fueron de 7,77 y 9,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h., respectivamente, con frecuencias del 100% en ambos tejidos. Según la USEPA, dichos valores requerirían de recomendaciones para el consumo de los peces limitado a 12 porciones de pescado al mes para puntos finales no carcinogénicos y 3 porciones al mes considerando puntos finales carcinogénicos. El incremento de las concentraciones de PCBs observado en los relevamientos de la CARU desde 2014 reafirma su persistencia y se podría asociar al incremento de las actividades de dragado realizadas para el mantenimiento de la hidrovía, actividad que estaría movilizando y biodisponibilizando remanentes de dichos compuestos que habrían quedado retenidos en los sedimentos. Un hallazgo en la campaña de 2019, que refuerza esta hipótesis, es que los peces aguas debajo de la represa (zona de dragado) mostraron valores mayores que los peces colectados aguas arriba de la misma. Afortunadamente, las concentraciones medidas en el músculo de los peces parecen haber alcanzado su máximo, mostrando un leve descenso en la última campaña, aunque se aconseja continuar su seguimiento en futuros relevamientos para seguir su evolución.

Las concentraciones medias de PBDEs en los mismos tejidos fueron de 0.09 y 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y frecuencias del 65% y 50%, no representando aún un riesgo significativo para el

consumo. Dada las fuentes típicamente urbano/industriales de estos contaminantes, las mayores concentraciones detectadas en los peces colectados en la zona de Puerto Yeruá podrían indicar posibles aportes desde las ciudades de Concordia y Salto. Dada su persistencia, debieran continuarse su monitoreo a fin de seguir su evolución.

En el caso de los POCs totales las concentraciones medias fueron de 2,75 y 4,35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. con frecuencias de 100% en ambos tejidos. Únicamente los HCHs totales (hexaclorociclohexanos, lindano) excedieron el MLR, pero sólo en 4 de las 93 muestras analizadas. Pese a la prohibición de la mayoría de los POCs, aún siguen mostrando porcentajes altos de detección en los peces. Sin embargo, sus concentraciones fueron relativamente bajas, sin exceder durante el relevamiento de 2019 los MRLs establecidos para dichas sustancias. El patrón temporal de acumulación de los POCs en el músculo de los peces mostró desde 2014 un incremento similar al de los PCBs, pero en el relevamiento de 2019 evidenció una baja sustancial en las concentraciones respecto a 2018. Ello probablemente indicaría que su prohibición y menor persistencia, respecto a los PCBs, esté conduciendo a una eliminación más rápida del sistema y posiblemente esta tendencia se continúe viendo reflejada en las próximas campañas, lo cual indicaría un riesgo cada vez menor asociado a esta familia de contaminantes.

Entre las otras familias de plaguicidas estudiadas las frecuencias de detección fueron menores que para los POCs, pero las concentraciones promedio fueron por lo general mayores. De los insecticidas, los piretroides se detectaron λ -cialotrina, cipermetrina, deltametrina, fenvalerato, permetrina y bifentrina con una concentración promedio de piretroides totales en el músculo y el hígado de 9,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 10,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con frecuencias del 73% y del 75%, respectivamente. En el caso de los OPs (órganofosforados) se detectaron clorpirifós, clorpirifós-metil en el músculo y clorpirifós, malatión y malaoxón en el hígado, con una concentración promedio de OPs totales de 2,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 7,92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una frecuencia del 8% y 13%, en el músculo e hígado respectivamente. Los carbamatos aldicarb, carbaril y carbofurán se detectaron en el músculo, pero no en el hígado a concentraciones promedio de carbamatos totales de 0,64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y frecuencias del 6%. No se detectaron neonicotinoides, pero dentro de los insecticidas de nueva generación se detectaron metoxifenocida y triflumurón en el músculo y, además, hexitiazox en el hígado. Las concentraciones promedio de insecticidas de nueva generación totales en el músculo y el hígado fueron 1,64 y 4,52 con frecuencias de 24% y 44%, respectivamente. Se confirma el comportamiento estacional de las concentraciones de los insecticidas en el tiempo, con los mayores picos por lo general, aunque no siempre, asociados a muestreos de primavera. Sólo una muestra de dorado excedió los MRL establecidos para el clorpirifós en carnes de aves, indicando un riesgo muy bajo respecto a estas sustancias para el consumo humano. Menos se conoce respecto a sus posibles efectos sobre los propios peces y resultaría deseable poder evaluar si tales niveles de acumulación de insecticidas podrían vincularse a efectos neurotóxicos o hepatotóxicos en los peces capturados.

Entre los herbicidas se detectaron la atrazina, el acetoclor, el Imazetapir y el metsulfurón en el músculo y sólo los dos primeros en el hígado. Las concentraciones promedio de herbicidas totales fueron de 31,27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 25,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ con frecuencias de 88% y 69%, para el músculo y el hígado. Las concentraciones promedio de los herbicidas variaron significativamente con la localidad mostrando un aumento de los valores de norte a sur, probablemente reflejando una

mayor actividad agrícola en esa dirección o un efecto acumulativo de la misma río abajo. La serie temporal mostró un incremento de las concentraciones halladas en el músculo respecto a la campaña de 2018, pero con valores aún inferiores a los de 2014. Entre los herbicidas, la atrazina y el acetoclor fueron los más frecuentes y de mayores concentraciones, pero el primero sin dudas fue el de mayor relevancia, en especial considerando que el acetoclor nunca superó los MRL, mientras que 22 de 52 peces excedieron el MRL establecido por Health Canada para la atrazina. Como se ha recomendado previamente, la atrazina es un compuesto que debería seguirse muy de cerca no sólo por las concentraciones encontradas año a año, sino también por los efectos adversos (ej. disrupción endocrina) que se han descrito sobre la salud humana, estimada mediante diferentes especies modelo de mamífero (ej. conejo, rata, ratón), y la de los peces y otros vertebrados acuáticos.

De los 17 fungicidas analizados, se detectaron 10 en el músculo y 8 en el hígado, los tres más frecuentes fueron el tebuconazol, el metalaxil y el penconazole. Las concentraciones promedio de fungicidas totales en músculo e hígado fueron 12,45 µg/kg y 11,49 µg/kg y las frecuencias de 84 y 94%, respectivamente. Si bien las concentraciones promedio de fungicidas totales en el músculo se redujeron respecto a la campaña de 2018, varios fungicidas superaron los MRL establecidos para otras carnes y cereales, lo cual indicaría la necesidad de continuar evaluando la evolución de esta familia de compuestos. Muy poco es lo que se conoce respecto a los efectos adversos de estas sustancias sobre los peces, pero algunos fungicidas han sido reportados como hepatotóxicos y disruptores endocrinos.

En cuanto a los metales, sólo el Cd no fue detectado en alguna muestra de músculo. El valor promedio de Cd en el hígado fue de 264,2 µg/kg p.h., con una frecuencia del 100%. En el caso del Cr, los valores promedio en el músculo y el hígado fueron, respectivamente, de 107,2 y 397,3 µg/kg p.h. con frecuencias de 92 y 69% en cada tejido. El Hg se detectó con concentraciones promedio de 161,1 y 60,44 µg/kg p.h. en el músculo e hígado, y con frecuencias de 73 y 81%, respectivamente. Las concentraciones promedio de Pb fueron de 63,52 y 66,69 µg/kg p.h. en el músculo y el hígado con frecuencias de 59 y 88% en cada caso. El Hg fue el único metal que mostró diferencias significativas entre especies con mayores concentraciones en las especies ictiófagas, confirmando el patrón de biomagnificación descrito en detalle en 2018. Por otra parte, el Cr y el Pb mostraron diferencias de acumulación entre sitios, con niveles significativamente mayores en los peces capturados aguas arriba de la represa. Tal patrón no resulta fácil de explicar y debieran realizarse nuevos muestreos para poder confirmarlo e intentar explicarlo. El seguimiento en el tiempo de la acumulación de esos cuatro metales muestra patrones temporales de acumulación diferentes para cada uno, con el Cr y el Cd fluctuando entre años, presentando concentraciones relativamente elevadas y luego niveles no detectables. El Hg presentó un patrón estable en el tiempo con concentraciones rondando los 100 µg/kg. Finalmente, el Pb mostró un incremento sostenido desde 2014, con un comportamiento similar al de los PCBs, pero que en 2019 aún mostró su mayor valor. Tanto el Cr, el Hg y el Pb superaron en algún caso los MRL establecidos, pero con frecuencias muy bajas, siendo el Cr con el 19% de los casos la más elevada. Ello indicaría un bajo riesgo para el consumo humano, aunque los niveles hallados en el músculo e hígado podría causar algún efecto sobre la salud de los propios peces, aunque ello debiera contrastarse contra indicadores

de salud. Por ejemplo, los niveles de Cr, reconocido carcinógeno, podrían contrastarse contra indicadores de genotoxicidad.

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 concentración halladas en los tejidos y posibles efectos adversos sobre los peces. 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 MRLs suele ser baja, sin embargo, para determinados compuestos y especies se podrían elaborar desde la CARU simples recomendaciones de consumo que minimicen tales riesgos.

1. INTRODUCCIÓN

La Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU) posee dentro de sus propósitos el de “Conservar y preservar los recursos vivos del Río a fin de asegurar el uso sustentable de los mismos” (Digesto sobre el Uso y Aprovechamiento del Río Uruguay, CARU). En consecuencia, desde 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 de Relevancia Pesquera para el 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.

Dadas las actividades antrópicas más importantes en la cuenca (agropecuarias y urbano-industriales) y las características de los contaminantes (persistencia, bioacumulación, toxicidad), las familias de contaminantes que se han seleccionado para su relevamiento han sido los PCBs (bifenilos policlorados), los PBDEs (éteres de difenilo polibromados), plaguicidas organoclorados (POCs), otros plaguicidas (insecticidas, herbicidas y fungicidas) y metales.

Los PCBs, son una familia de compuestos organoclorados (bifenilos policlorados) conformada por 209 congéneres que por sus propiedades fisicoquímicas han sido ampliamente utilizados hasta mediados de la década del 1970 en aceites dieléctricos para equipos con alto riesgo de incendio en la industria y el transporte. Si bien su producción y uso han sido prohibidos en casi todo el mundo, en Argentina y Uruguay desde principios de los 2000, su alta persistencia y lipofiliidad hacen que reservorios de estas sustancias remanentes en los sedimentos puedan representar aún un potencial riesgo para bioacumularse y causar efectos adversos sobre los peces y otros organismos acuáticos.

Los PBDEs son una familia de compuestos organobromados (éter de difenilos polibromados) que también posee 209 congéneres diferentes. Son ampliamente utilizados como retardantes de llama en plásticos y espumas. Son sustancias altamente persistentes y bioacumulables y de allí su relevancia ambiental.

Los POCs, son moléculas orgánicas con un elevado número de átomos de cloro que han sido utilizadas principalmente como insecticidas dada su acción neurotóxica. El ejemplo clásico ha sido el DDT, aunque el más recientemente utilizado y prohibido ha sido el endosulfán. Por su persistencia y capacidad de bioacumularse han sido prohibidas en la mayoría de los países, aunque aún su presencia en el ambiente puede representar un riesgo para los peces y otros organismos acuáticos.

A partir de 2013, se ha incorporado el relevamiento de otros plaguicidas que incluyen insecticidas, herbicidas y fungicidas de difundido uso agrícola en la región. Estos plaguicidas por lo general son menos persistentes y con menor capacidad de bioacumularse, pero dado su amplio uso podrían representar en determinados momentos un riesgo para los peces y otros organismos acuáticos debido a una acumulación transitoria y la toxicidad que puedan desplegar.

También, a partir de 2013, se han incorporado en el relevamiento el análisis de residuos de metales pesados como el Cd, Cr, Hg y Pb. Los metales suelen acumularse y ser tóxicos para los peces y otros organismos acuáticos. En particular, es ampliamente conocida la capacidad del Hg de biomagnificarse a través de la cadena trófica como ha quedado demostrado en el informe CARU 2017-2018 en el que se realizó en el marco de esta actividad un estudio “ad-hoc” para analizar la biomagnificación de este metal en las cadenas tróficas del Río Uruguay.

Por lo anteriormente planteado, sumado a los resultados volcados en los informes de años anteriores, se ha planteado continuar durante 2019 con la actividad de relevamiento de los niveles de acumulación de los contaminantes mencionados en especies de interés pesquero, sábalo, boga y dorado. Además, en esta etapa no sólo se ha incorporado el análisis de los residuos de tales contaminantes en el músculo, sino también en el hígado de aquella especie con mayor número de capturas. Si bien el hígado no es típicamente consumido por la población, es un tejido en el que los contaminantes suelen acumularse en mayor grado y su disfunción podría afectar la salud de los peces y por tanto del recurso.

2. OBJETIVO

Presentar los resultados obtenidos del relevamiento realizado en 2019 sobre las concentraciones de 120 sustancias químicas de relevancia ambiental, incluyendo diferentes congéneres de PCBs y PBDEs, plaguicidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, herbicidas y fungicidas, y metales pesados (Cd, Cr, Hg y Pb) en el músculo de 3 especies peces del Río Uruguay (sábalo, boga y dorado) y el hígado de aquella más abundante (boga).

3. METODOLOGÍA

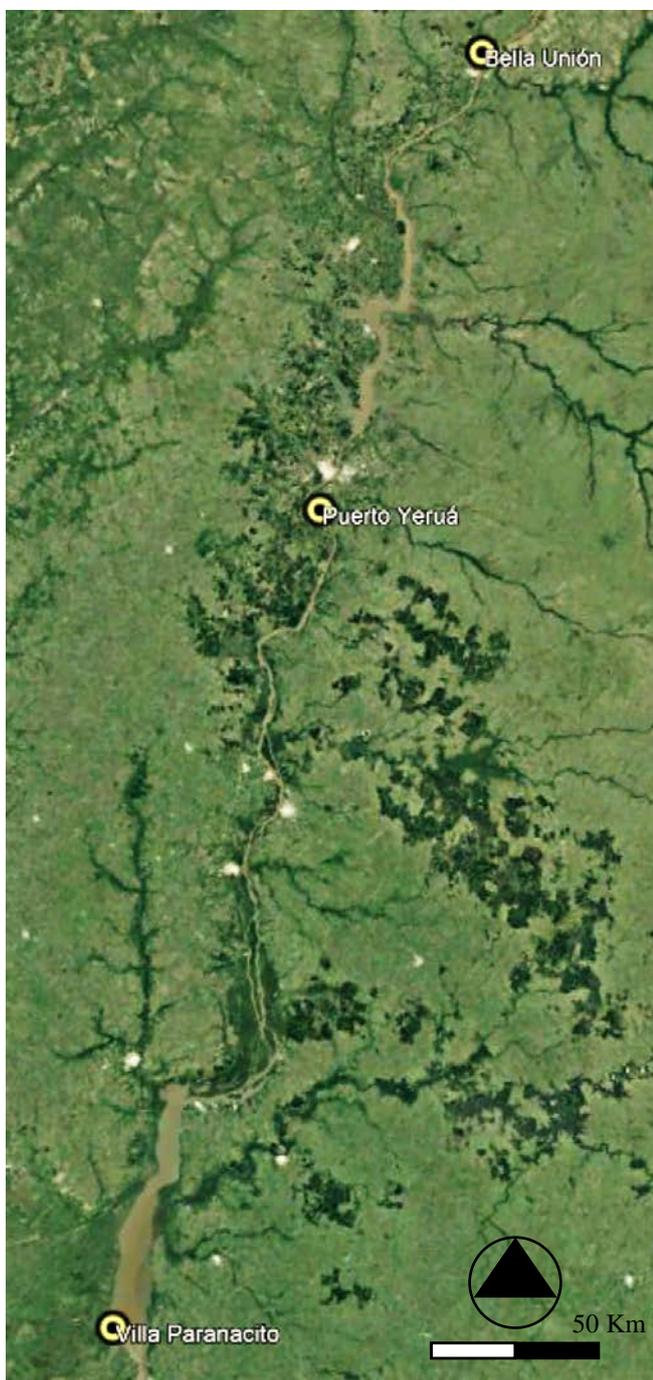
El muestreo de los peces para el análisis de residuos de contaminantes fue realizado en coordinación con el Programa de Relevamiento de la Ictiofauna” de la CARU. Las localidades de muestreo del Programa de Ictiofauna se indican en el mapa de la Figura 3.1. Las 3 localidades (Bella Unión, Puerto Yerúa y Villa Paranacito) fueron seleccionadas con el fin de cubrir diferentes sectores del tramo del Río Uruguay bajo jurisdicción de la CARU. El muestreo fue realizado en primavera, del 1 al 4 de octubre de 2019.

Figura 3.1. Localidades en las que se realizaron los muestreos durante las campañas de octubre de 2019.

Las especies de peces seleccionadas para realizar los análisis de residuos de contaminantes fueron el sábalo (*Prochilodus lineatus*), la boga (*Megaleporinus obtusidens*) y el dorado (*Salminus brasiliensis*) debido a ser de relevancia pesquera, abundantes y sensibles a la selectividad de las artes de pesca utilizadas. Adicionalmente, se incluyeron dos ejemplares de surubí (*Pseudoplatystoma corruscans*) debido a que es una especie de interés que pocas veces es capturada con las artes de pesca utilizada y de la que se dispone de poca información.

Las artes de pesca utilizadas para la captura fueron dos trenes de agalleras de 350 m conformados por paños de 105, 110, 120, 140, 160 y 180 mm entre nudos, acoplados a un paño de trasmallo (tres telas) de 120 mm de distancia entre nudos. Los trenes se tendieron a última hora de la tarde y el virado se realizó a primera hora de la mañana.

La longitud total, longitud estándar y longitud de la cabeza se obtuvieron utilizando un ictiómetro y fueron expresadas en milímetros, con una precisión de $\pm 0,5$ mm. Los pesos de los peces se obtuvieron con una balanza de 30 Kg con una precisión de ± 5 gr. Los ejemplares se



disectaron sobre tablas de plástico utilizando instrumental de acero inoxidable. Los hígados y las gónadas se pesaron en una balanza de 200 gr con una precisión de $\pm 0,1$ gr, Las muestras de músculo (sin piel) se extrajeron de cada uno de los flancos a la altura del lomo. Tanto las muestras de hígado como de músculo se envolvieron en papel aluminio y se colocaron en bolsas tipo Ziploc. Las muestras se conservaron primero en hielo y luego a -20°C hasta su arribo al laboratorio. El número de muestras por especie y sitio de muestreo (Tabla 3.1.) varió dependiendo de la captura obtenida, no siendo siempre posible obtener muestra de todas las especies y en igual número para cada localidad. En el laboratorio, las muestras de hígado y músculo fueron homogenizadas y divididas en cuatro submuestras, 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. Por primera vez desde 2013, las disecciones a campo fueron realizadas por un equipo de dos técnicos entrenado y dedicados específicamente para ejecutar dicha tarea.

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 (UNCOR).

Tabla 3.1. Muestras analizadas por especie y localidad

Especie	Tejido	Localidad			Total
		Bella Unión	Puerto Yerúa	Villa Paranacito	
Boga	Hígado	4	5	7	16
	Músculo	4	5	7	16
Dorado	Músculo	1	6	8	15
Sábalo	Músculo	2	6	10	18
Surubí pintado	Músculo	1		1	2
Total		12	22	33	67

Las determinaciones realizadas por el Laboratorio de Ecotoxicología y Contaminación Ambiental incluyeron el análisis de 40 congéneres de PCBs, 9 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 µg/kg y para el resto de los plaguicidas organoclorados 0,04 µg/kg. Para los PCBs y PBDEs los límites fueron de 0,08 y 0,01 µg/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%.

Aquellas determinaciones realizadas por el Laboratorio de Contaminantes Químicos del INTA incluyeron el análisis de 58 analitos comprendiendo insecticidas organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides y benzoilureas, además de herbicidas y fungicidas. Determinación y cuantificación por HPLC MS-MS y GC-MS de las muestras recibidas 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 son: Límite de Detección (LD) 0,1 o 0,2 µg/kg y Límite de Cuantificación (LC) 0,3 o 0,5 µg/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), mercurio (Hg) 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 µg/kg: 2,19 y 6,64, 3,20 y 9,70 y 0,88 y 2,67, respectivamente.

Las concentraciones de los contaminantes analizados se expresan, salvo se indique otra cosa, como µg/kg músculo peso húmedo (p.h.), presentándose como el promedio ± error estándar. Las diferencias estadísticas entre localidades y especies se evaluaron mediante la prueba de ANOVA. El valor de significancia escogido fue de un $p < 0,05$.

En cada caso los resultados obtenidos se analizaron comparativamente con los resultados de las campañas previas y publicados oportunamente en los informes de la Subcomisión de Pesca y Otros Recursos Vivos de la CARU (CARU, 2013; CARU, 2014; CARU, 2016; CARU, 2018).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PCBs

El número promedio de congéneres detectados por especie y por localidad se muestra en la Tabla 4.1.1. De los 40 congéneres analizados, el número promedio detectado en cada ejemplar osciló entre 15 y 26. No observándose en el promedio grandes diferencias entre tejidos, especies o localidades. El número mínimo y máximo de congéneres detectados en el músculo de un ejemplar fue de 4 y 27 en una boga capturada en Villa Paranacito y en una boga y un dorado capturados en Puerto Yerúa, respectivamente. En cambio, el mínimo y máximo detectado en el hígado de las bogas fue de 16 y 27 en Bella Unión y Villa Paranacito, respectivamente. Estos números indicarían que, si bien el máximo es similar entre tejidos, el número mínimo de congéneres en el hígado sería, mayor que el músculo.

Tabla 4.1.1. Número promedio de congéneres de PCBs detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	17 ± 1		4	20 ± 2		5	22 ± 4		7
	Músculo	16 ± 3		4	22 ± 3		5	17 ± 7		7
Sábalo	Músculo	15 ± 0		2	20 ± 2		6	16 ± 4		10
Dorado	Músculo	15	---	1	24 ± 3		6	18 ± 5		8
Surubí	Músculo	26	---	1	---	---	0	22	---	1

DE: desviación estándar

En la Figura 4.1.1 y la Figura 4.1.2 se muestran las concentraciones promedio y máximas, junto a las frecuencias de detección, para los diferentes congéneres de PCBs analizados en el músculo e hígado, respectivamente, de las especies seleccionadas. En cuanto a la frecuencia de detección, se observó que al menos uno de los congéneres fue siempre detectado en alguna de las muestras, tanto de músculo como de hígado. Los congéneres detectados con una frecuencia mayor al 90% en el músculo fueron el PCB28+31, PCB153, PCB97, PCB138, PCB101 y PCB8. En el hígado las frecuencias mayores al 90% las presentaron los congéneres PCB28+31, PCB52, PCB97, PCB101, PCB138, y PCB56+60. Puede observarse que la mayoría de ellos son comunes en ambos tejidos. En particular respecto a los PCBs tipo dioxinas, la frecuencia del coplanar, PCB81, fue del 25 y 81 % en músculo e hígado, respectivamente y la de los mono-orto sustituidos, PCBs 105, 118, 123, y 156, fueron de 0 %, 45 %, 75 % y 0 %, respectivamente, en el músculo y de 0 %, 44 %, 88 % y 0%, respectivamente, en el hígado.

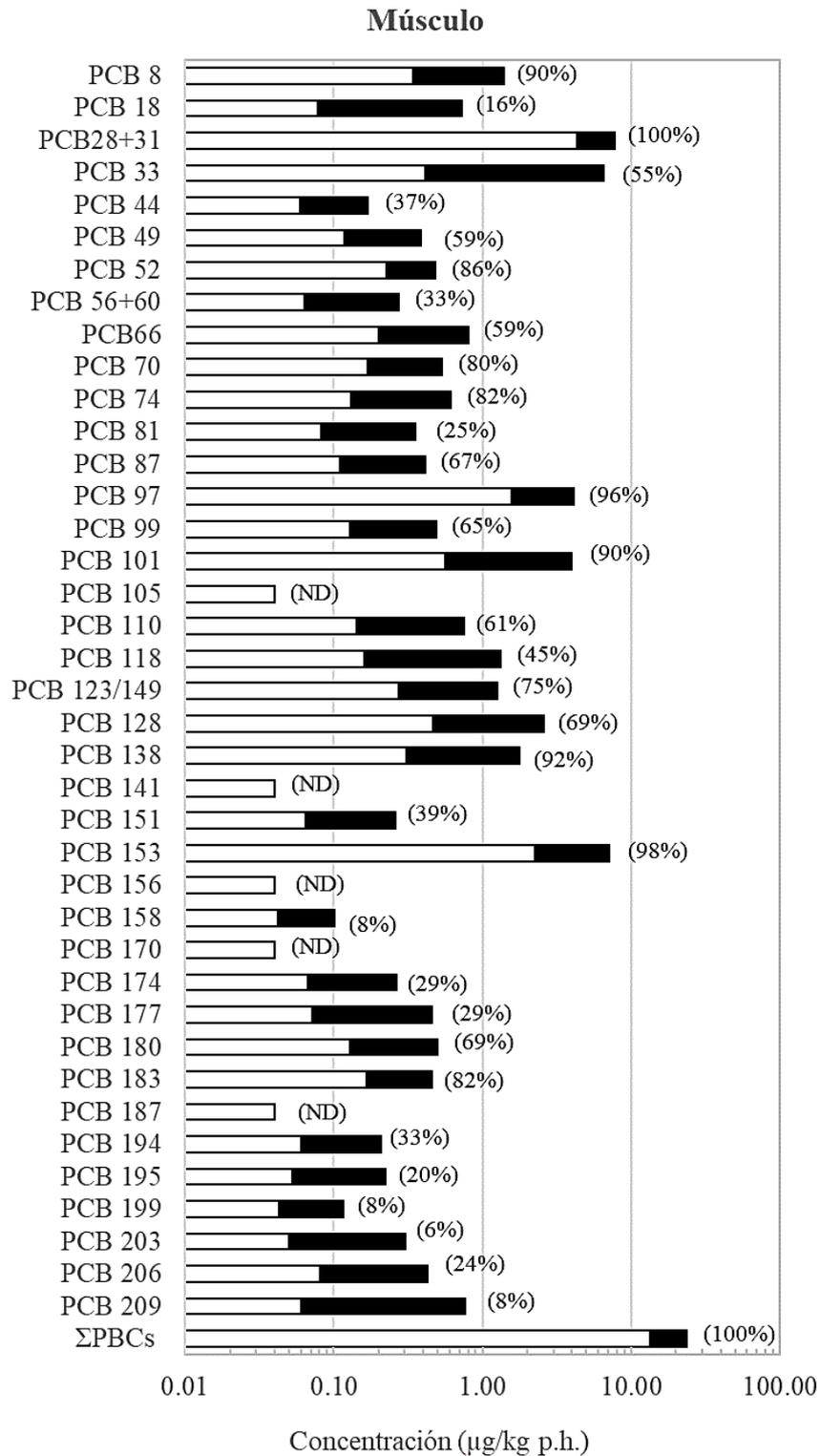


Figura 4.1.1. Concentraciones promedio y frecuencia de detección de los diferentes congéneres de PCBs en músculo de peces del Río Uruguay en 2019.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

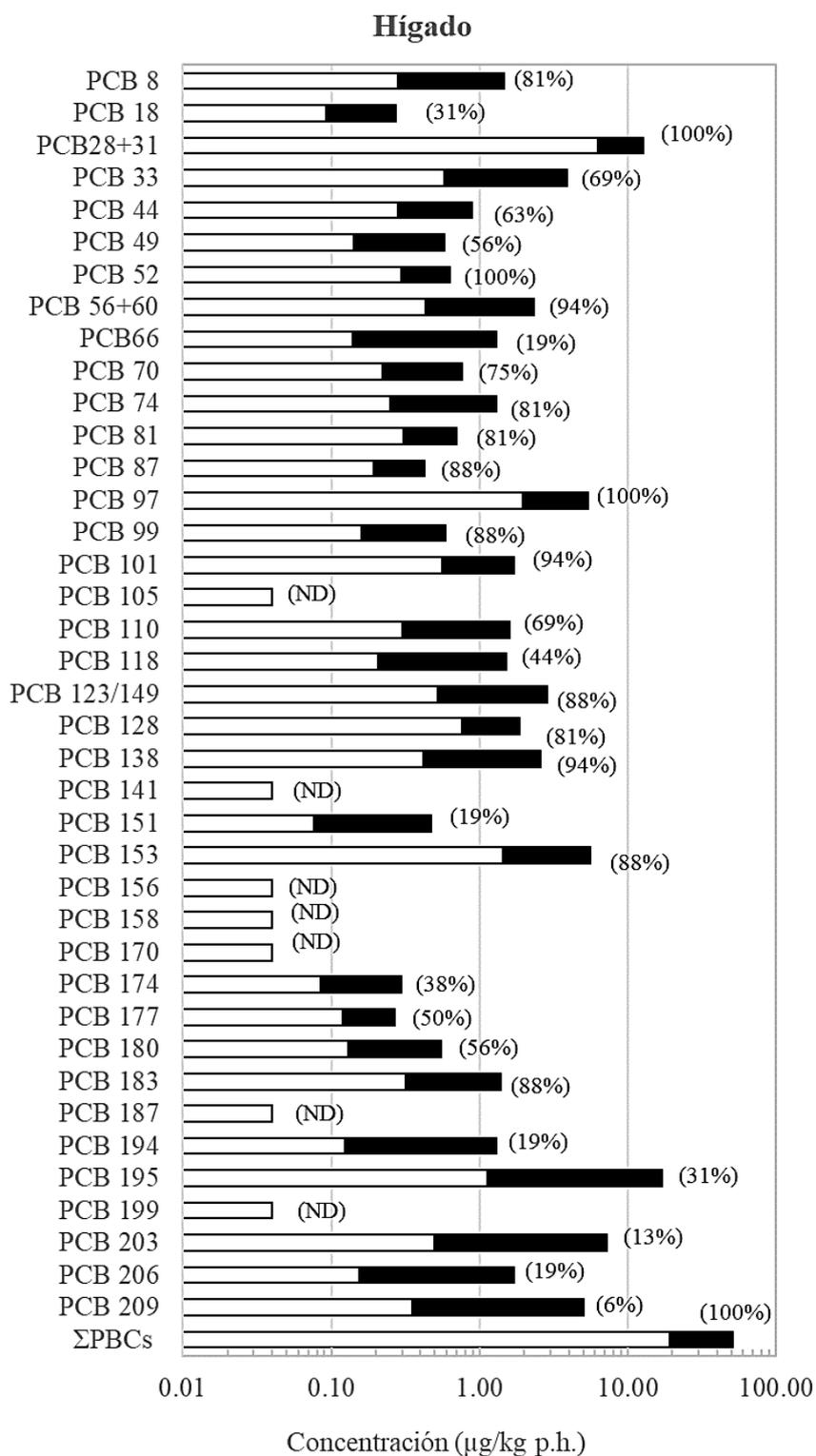


Figura 4.1.2. Concentraciones promedio y frecuencia de detección de los diferentes congéneres de PCBs en hígado de bogas del Río Uruguay en 2019.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

Las concentraciones máximas y promedio (\pm desvío estándar) de PCBs totales encontradas en el músculo fueron, respectivamente, 23,9 y $13,4 \pm 4,6$ $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.). En el hígado de las bogas las mismas fueron 50,8 y $19,3 \pm 10,5$ $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.). Ninguno de los congéneres individuales analizados en el musculo superó los 10 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.) mientras que sí lo hicieron en el hígado el congénere PCB28+31 y PCB95. En el músculo los congéneres que, en promedio, superaron 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.) fueron el PCB128+31, el PCB97 y el PCB153. Luego los PCBs 33, 101, 118, 123+14, 128 y 138 los excedieron, pero sólo en sus concentraciones máximas. En el hígado, los congéneres cuyas concentraciones promedio superaron 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.) fueron el PCB28+31, el PCB97, PCB153 y PCB195. Los que lo hicieron en sus concentraciones máximas fueron los PCBs 8, 33, 56+60, 66, 74, 101, 110, 118, 123+49, 128, 138, 183, 194, 203, 206 y 209.

La concentración de PCBs totales en el músculo y el hígado de las bogas fue significativamente mayor en el hígado (Prueba T de Student, $p=0,02$). Por otra parte, no se observó una correlación significativa entre las concentraciones de PCBs totales en el músculo y en el hígado ($r^2=0.179$; $p=0.102$) y sólo algunos congéneres como el PCB110 ($r^2=0.884$; $p=0.000$), el PCB99 ($r^2=0.520$; $p=0.001$) y el mono-orto sustituido PCB123 ($r^2=0.316$; $p=0.014$) mostraron una correlación positiva.

En relación a la acumulación de los PCBs totales entre las especies estudiadas (Figura 4.1.3.), no se observaron diferencias significativas entre ellas (ANOVA, $p=0,170$) debido a la gran variabilidad intra-especie y el tamaño muestral relativamente pequeño. Sin embargo, se pudo observar una tendencia a concentraciones más elevadas en las especies piscívoras como el dorado y el surubí, patrón que no se había observado tan claramente en años previos. Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) para la boga, el sábalo, el dorado y el surubí, fueron $11,34 \pm 1,12$, $13,89 \pm 1,06$, $14,86 \pm 1,16$ y $14,05 \pm 3,17$ $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (p.h.), respectivamente.

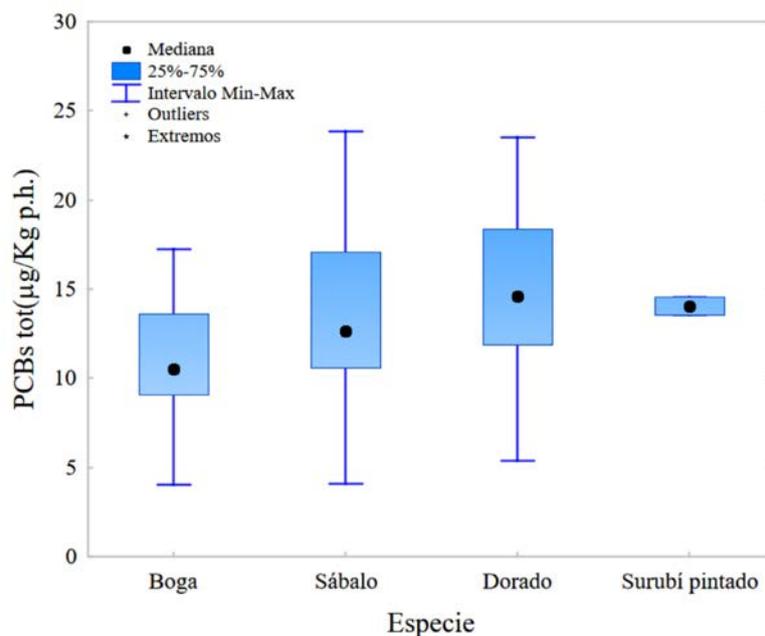


Figura 4.1.3. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

Cuando se analizan las diferencias entre las concentraciones halladas en los músculos de los peces colectados en las diferentes localidades de muestreo (Figura 4.1.4), se encontró que existen diferencias estadísticamente significativas respecto a dicho factor (ANOVA, $p=0,001$). Se observó que las concentraciones en las localidades aguas debajo de la represa de Salto Grande fueron mayores al de la localidad aguas arriba. Esto fue semejante a lo observado en años previos y podría estar vinculado a las actividades de dragado del canal aguas debajo de la represa.

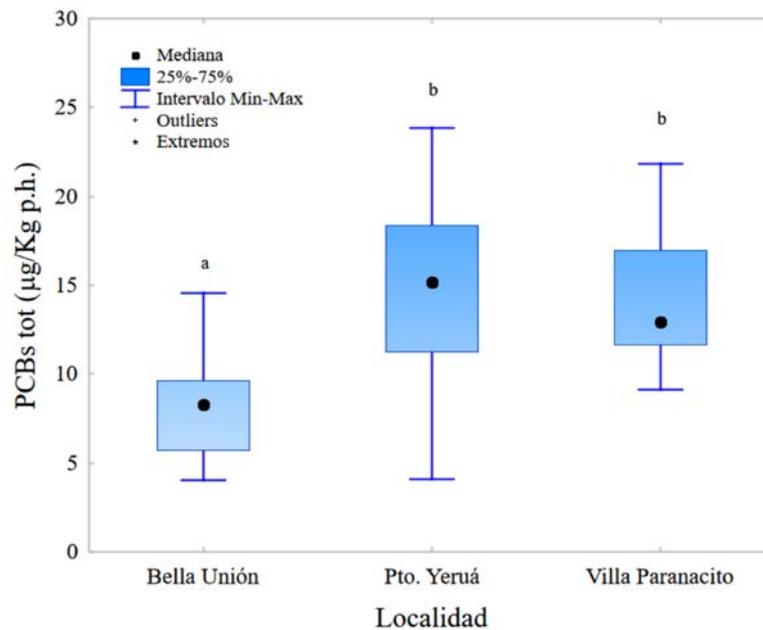


Figura 4.1.4. Comparación de las concentraciones de PCBs totales en músculo de peces colectados en diferentes localidades a del Río Uruguay.

Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas ($p<0,05$).

Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) en las localidades de Villa Paranacito, Puerto Yeruá y Bella Unión fueron: $13,91\pm 0,79$, $14,99\pm 0,98$, y $8,24\pm 1,43$ $\mu\text{g/Kg}$ (p.h.), respectivamente.

Respecto a las concentraciones de PCBs halladas en el músculo de los peces y la aptitud para el consumo respecto a los límites de consumo recomendados por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) basado en análisis de riesgo para puntos finales carcinogénicos y no-carcinogénicos (USEPA, 2000) que se muestran en la Tabla 4.1.2., puede observarse que si se considera el valor máximo de concentración de PCBs totales hallado en el músculo de un dorado de Puerto Yeruá ($23,5$ $\mu\text{g/kg}$ p.h.) se podrían consumir hasta 4 comidas al mes o una comida al mes considerando puntos finales no carcinogénicos o carcinogénicos, respectivamente. Si se toma la mediana (valor central: $12,9$ $\mu\text{g/kg}$) se podrían comer hasta 12 raciones al mes, para puntos finales no carcinogénicos y 3 veces al mes, para puntos finales carcinogénicos.

Tabla 4.1.2. 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) es de 6,5 pg/g (ng/Kg) y 125 ng/g (µg/Kg) respectivamente. El valor de concentración total hallados en las especies del Río Uruguay para los PCBs tipo dioxina (PCB81, PCB105, PCB118, PCB123 y PCB156 multiplicados por el valor de toxicidad equivalente de 0,0003) fue de 0,88 pg/g, encontrándose bien por debajo del límite. De igual manera, la suma de las concentraciones de los PCBs de tipo no dioxinas establecidos en la norma (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 y PCB180) fue de 13,59 ng/g muy por debajo del valor fijado por la norma. 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 4.1.5.) muestra un incremento sostenido en la acumulación de estos compuestos en el músculo de los peces desde 2014 en adelante, sin

embargo, las concentraciones en 2019 parecieran haber llegado a un “plateau”, puesto que fueron muy semejantes, e incluso, levemente inferiores a las obtenidas en 2017 y 2018.

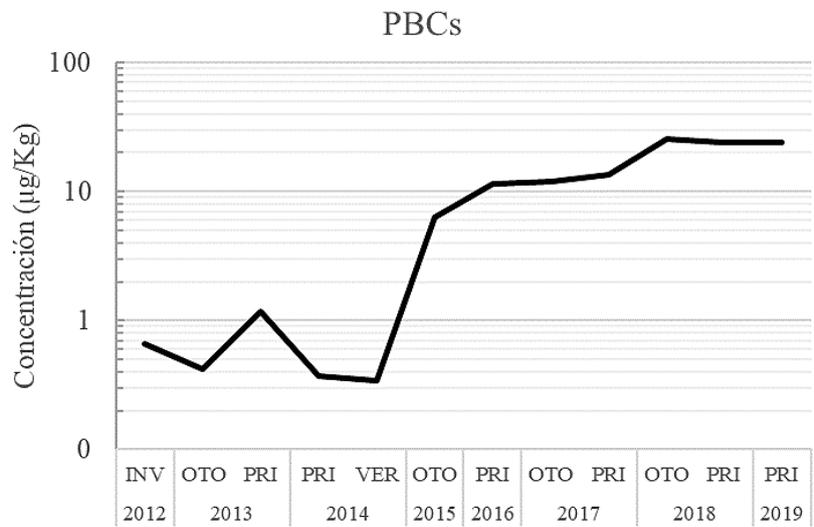


Figura 4.1.5. Serie histórica de valores de concentración promedio de PCBs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

Como se ha mencionado en el informe anterior, 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, confirmado nuevamente en el relevamiento de 2019, podrían ser asociadas con las actividades de dragado en el río retomadas en los últimos años para el mantenimiento de la hidrovía. Tal actividad resuspende los sedimentos y ello podría estar biodisponibilizando los PCBs acumulados allí durante décadas. Es importante notar que las concentraciones en los peces parecieran haber alcanzado su valor máximo y sin haber sobrepasado los límites máximos establecidos en la legislación internacional. Sin embargo, sería apropiado, informar sobre los niveles de consumo recomendables en función de los valores promedio hallados y la tabla propuesta por la USEPA.

4.2. PBDEs

De los 9 congéneres de PBDEs analizados, el número promedio encontrado tanto en el músculo como en el hígado en los peces durante el muestreo de 2019 osciló entre ninguno y 1 (Tabla 4.2.1.), con un máximo de 3 en el músculo de una boga de Puerto Yerúa y 2 en el hígado de dos bogas de Villa Paranacito.

Tabla 4.2.1. Número promedio de congéneres de PBDEs detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	0 ± 0		4	0 ± 0		5	1 ± 1		7
	Músculo	0 ± 0		4	1 ± 1		5	0 ± 0		7
Sábalo	Músculo	0 ± 0		2	1 ± 1		6	1 ± 1		10
Dorado	Músculo	0	---	1	1 ± 1		6	0 ± 0		8
Surubí	Músculo	0	---	1	---	---	0	0	---	1

DE: desviación estándar

La frecuencia de detección y la concentración promedio y máxima de los diferentes congéneres de PBDEs analizados en el músculo y el hígado se muestran en la Figura 4.2.1 y Figura 4.2.2., respectivamente. En el músculo frecuencia osciló entre 0 y 35% siendo el PBDE66 no detectado en ninguna muestra y el PBDE99 el de mayor ocurrencia. El PBDE28 se detectó en el 33% y el PBDE47 en el 18% de las muestras. Luego los demás tuvieron una ocurrencia menor al 10%. El 65% de los peces presentaron al menos un congénere detectable en el músculo. En el hígado, el patrón de congéneres detectados fue claramente diferente al del músculo. La frecuencia de detección osciló entre 0 y 31%, pero sólo 4 de los 9 congéneres fueron detectados en algún pez. El congénere con mayor ocurrencia fue el PBDE28, seguido por el PBDE47, el PBDE99 y el PBDE100. El 50% de los peces presentaron algún congénere detectable en el hígado.

Las concentraciones promedio y máximas de PBDEs totales estuvieron siempre por debajo de 1 µg/kg p.h. y fueron 0,09 y 0,49 µg/kg p.h. en el músculo y 0,10 y 0,76 µg/kg p.h. en el hígado, no siendo, las concentraciones promedio, significativamente diferentes.

Al analizar las diferencias en las concentraciones de PBDEs en el músculo de las diferentes especies (Figura 4.2.3.), se observó que las diferencias no fueron estadísticamente significativas (ANOVA, $p= 0,276$). Este resultado fue diferente al encontrado en los relevamientos de 2017 y 2018, donde sí se habían encontrado diferencias significativas entre especie, pero en aquella oportunidad la mayor diferencia la explicaba el patí, especie que no fue analizada en 2019. Los valores de concentraciones promedio de PBDE totales por especie fueron: boga 0.068 ± 0.022 , sábalo 0.125 ± 0.021 µg/kg p.h., dorado 0.088 ± 0.023 µg/kg p.h. y surubí 0.053 ± 0.062 µg/kg p.h. El valor máximo lo presentó un sábalo de Puerto Yerúa con 0,49 µg/kg p.h.

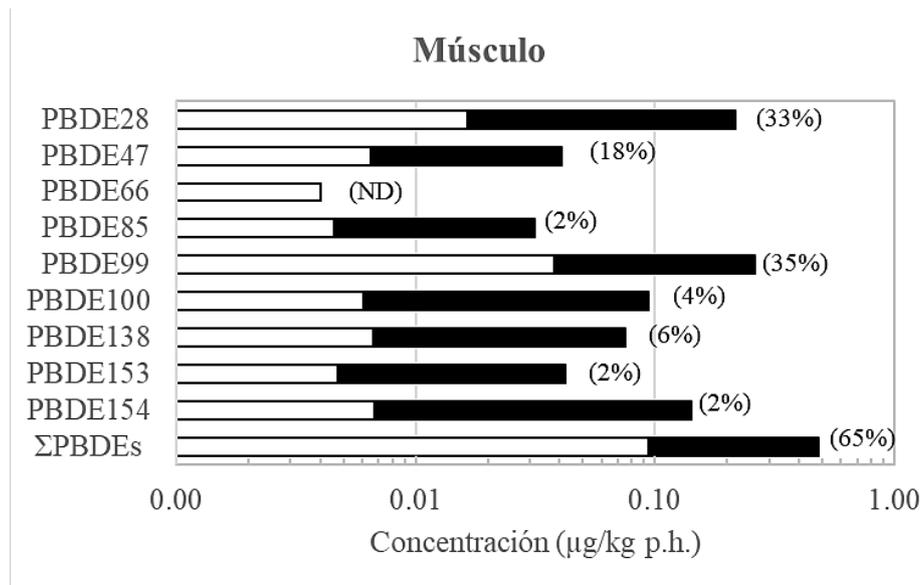


Figura 4.2.1. Concentraciones y frecuencia de detección de PBDEs en músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

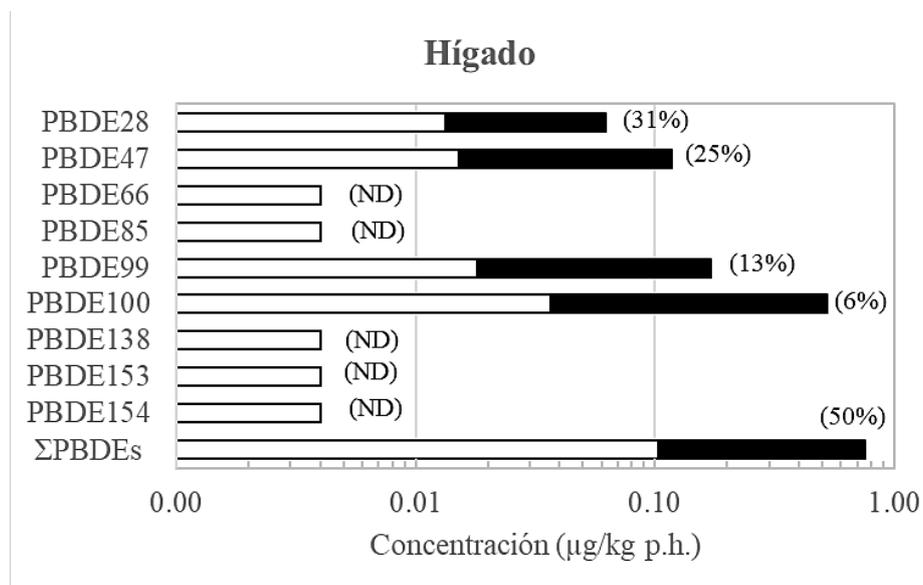


Figura 4.2.2. Concentraciones y frecuencia de detección de PBDEs en hígado de bogas del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

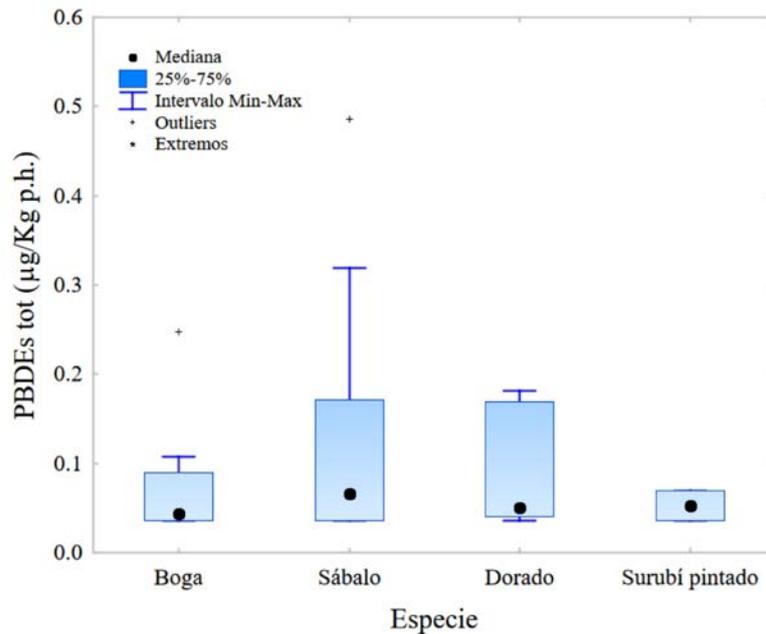


Figura 4.2.3. Comparación de las concentraciones de PBDEs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

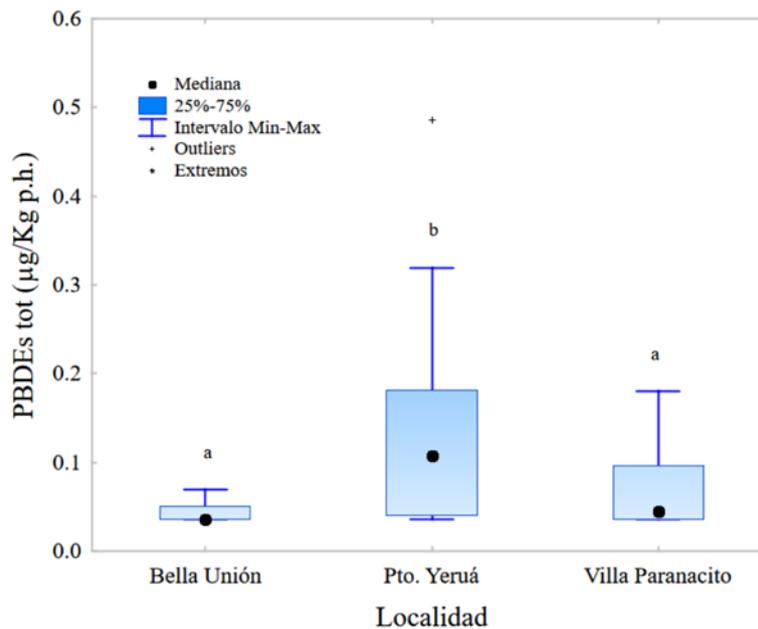


Figura 4.2.4. Comparación de las concentraciones de PBDEs totales en músculo de los peces colectados en diferentes localidades del Río Uruguay.

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

En relación a la localidad de muestreo (Figura 4.2.4.) se encontraron diferencias significativas en relación a dicho factor, siendo las concentraciones promedio de PBDEs totales en los peces colectados en Puerto Yerúa mayores (ANOVA, $p = 0,006$) que las de las otras dos localidades.

Los valores promedio (\pm desvío estándar) obtenidos para cada localidad fueron: Bella Unión, $0.044\pm 0.029 \mu\text{g/kg p.h.}$, Puerto Yerúa $0.146\pm 0.020 \mu\text{g/kg p.h.}$ y Villa Paranacito $0.074\pm 0.016 \mu\text{g/kg p.h.}$

Si bien, de acuerdo a nuestro conocimiento, no se disponen aún de límites de residuos máximos para estas sustancias, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, European Food Safety Authority), en función de estudios de neuro-comportamiento en modelo ratón, ha establecido dosis de referencia para los congéneres PBDE47, PBDE99, PBDE153 y PBDE209 de 172, 4,2, 9,6, y 1700000 ng/Kg de masa corporal/d, respectivamente (EFSA, 2011). Sobre esta base el residuo crítico que produce tal efecto sobre los roedores fue de 232, 9, 62 y 425 $\mu\text{g/Kg/masa corporal}$. De esto puede verse que el PBDE99 es el más tóxico y que en ningún caso las concentraciones de PBDEs totales halladas en los peces alcanzan este valor, estando por lo general más de un orden de magnitud por debajo. Asumiendo una sensibilidad similar entre peces y roedores, las concentraciones halladas no generarían efectos neuro-comportamentales en los peces. Por otra parte, de acuerdo a la concentración máxima hallada en el músculo de los peces ($0,49 \mu\text{g/Kg}$) y la dosis de referencia del PBDE99 ($4,2 \text{ ng/Kg}$) un niño de 14 Kg no debiera consumir más de 58,8 ng/d, ello equivale a 120 g del pez más contaminado/d. Si se consideran las concentraciones promedio ($0,09 \mu\text{g/Kg}$) la ración diaria aumentaría a 653 g, valor que muy probablemente supera la ración de pescado que consume un niño de la zona.

La serie histórica de concentraciones promedio de PBDEs totales en músculos de peces del Río Uruguay (Figura 4.2.5.) 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 descenso sostenido hasta 2019.

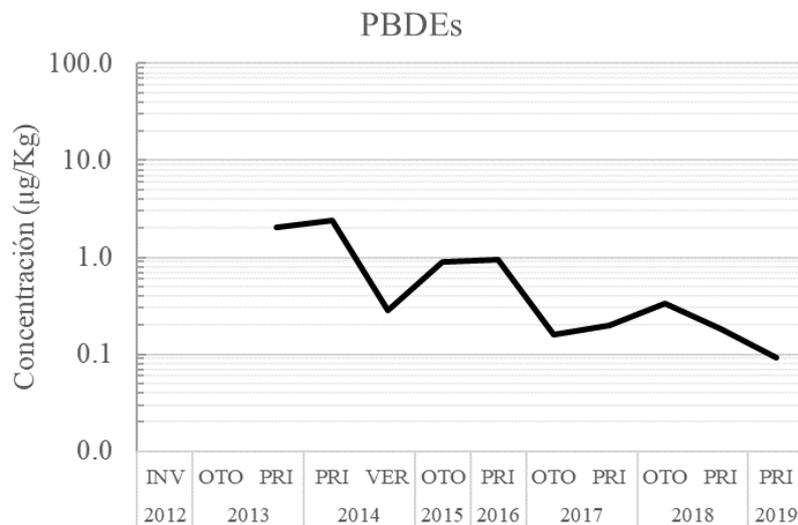


Figura 4.2.5. Serie histórica de valores de concentración promedio de PBDEs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

4.3. Plaguicidas organoclorados

De los 19 plaguicidas organoclorados (POCs), incluyendo isómeros y metabolitos, evaluados durante el relevamiento de 2019 el número de dichas sustancias detectadas en promedio en el músculo y el hígado de los peces osciló ente 6 y 10, ambos extremos hallados en el surubí (Tabla 4.3.1.). En el hígado de las bogas el número de detecciones promedio fue de 9 y en el músculo osciló entre 7 y 9, no mostrando grandes diferencias. Algo similar ocurre con el número de compuestos hallados en el músculo de las diferentes especies que con valores extremos de 7 a 9 en la boga y el dorado, 7 a 8 en el sábalo y 6 a 10 en el surubí, mostrando un número similar entre la mismas. Respecto a los sitios, los peces de Bella Unión tuvieron en el músculo entre 8 y 10 compuestos, los de Puerto Yerúa entre 7 y 8 y los de Villa Paranacito entre 6 y 7, pareciendo existir una tendencia a la disminución del número de POCs detectados norte a sur. El número máximo de POCs detectados en el músculo de un ejemplar fue de 11 en dos bogas, una de Bella Unión y otra de Puerto Yerúa y en un sábalo de Villa Paranacito. El mismo número máximo de POCs fue detectado en el hígado de dos bogas, ambas de Bella Unión.

Tabla 4.3.1. Número promedio de POCs detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	9 ± 2		4	9 ± 2		5	9 ± 1		7
	Músculo	9 ± 1		4	8 ± 2		5	7 ± 2		7
Sábalo	Músculo	8 ± 1		2	7 ± 1		6	7 ± 3		10
Dorado	Músculo	9	---	1	7 ± 1		6	7 ± 2		8
Surubí	Músculo	10	---	1	---	---	0	6	---	1

DE: desviación estándar

Las concentraciones promedio y máximas (frecuencias de detección) observadas para los POCs en el músculo y el hígado de los peces capturados durante el relevamiento de 2019 se muestran en la Figura 4.3.1. y Figura 4.3.2. En cuanto a las frecuencias, en el 100 % de las muestras de músculo e hígado se detectó al menos uno de los POCs analizados. De los 19 analitos, sólo 5 no fueron detectados en ninguna muestra. Los DDTs fueron los POCs con mayor frecuencia de detección en el músculo, seguido por los endosulfanes, los hexaclorociclohexanos (HCHs) y el dieldrín, los clordanos, los heptacloros y el endrín, todos con frecuencias mayores al 50%. Dentro de cada familia, el DDE y DDD fueron los más frecuentes en la familia de los DDTs, el α -endosulfán en la de los endosulfanes, el γ y β -HCH en la de los HCHs, el γ -clordano en la de los clordanos y heptacloro-epóxido en la de los heptacloros. El patrón de ocurrencia en el hígado de las bogas fue similar al observado en los músculos, aunque hubo dos compuestos más que no fueron detectados. Por otro lado, los DDTs, los endosulfanes y clordanos fueron detectados en el 100% de los hígados. Luego le siguieron el dieldrín, los HCHs, el endrín y los heptacloros, todos con frecuencias iguales o mayores al 75%. Dentro de cada familia, los isómeros más frecuentes fueron los mismos que para el músculo.

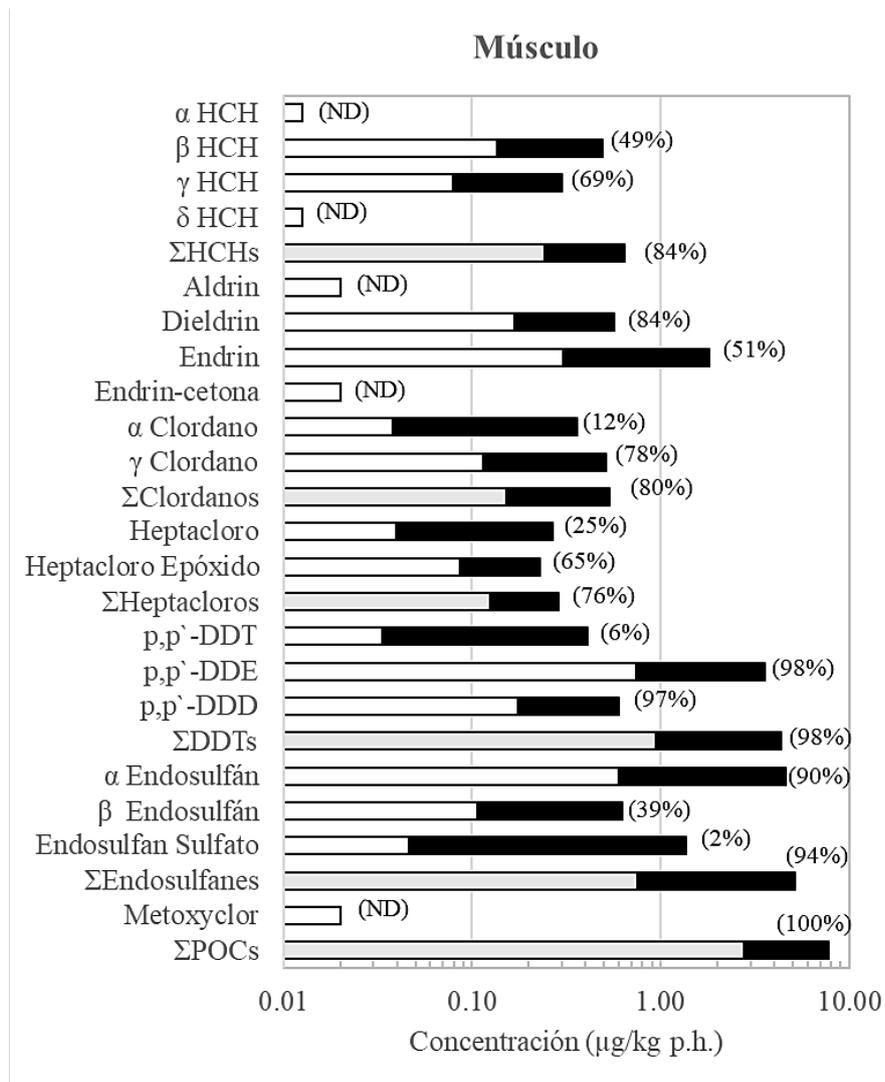


Figura 4.3.1. Concentraciones y frecuencias de detección de los POCs detectados en el músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

La concentración promedio (\pm desvío estándar) de POCs totales en el músculo fue de $2,75 \pm 1,45 \mu\text{g/kg p.h.}$ y la máxima de $7,77 \mu\text{g/kg p.h.}$ en una boga de Puerto Yerúa. La concentración promedio de POCs totales en el hígado de las bogas (med: $4,16 \pm 1,67$ max: $7,72$) fue significativamente mayor que en el músculo (med: $2,62 \pm 1,92$ max: $7,77$). En el músculo, la concentración promedio de ningún compuesto superó $1 \mu\text{g/kg p.h.}$ y sólo las máximas de endosulfanes ($5,12 \mu\text{g/kg p.h.}$), DDTs ($4,36 \mu\text{g/kg p.h.}$) y endrín ($1,80 \mu\text{g/kg p.h.}$) superaron dicho valor. En el hígado, sólo las concentraciones de DDTs ($1,44 \mu\text{g/kg p.h.}$) superaron el $1 \mu\text{g/kg p.h.}$ Además, las máximas de DDTs ($2,75 \mu\text{g/kg p.h.}$), endosulfanes ($2,50 \mu\text{g/kg p.h.}$) HCHs ($2,09 \mu\text{g/kg p.h.}$), endrín ($1,50 \mu\text{g/kg p.h.}$) y dieldrín ($1,23 \mu\text{g/kg p.h.}$) superaron dicho valor. No se encontró una correlación estadísticamente significativa entre las concentraciones de POCs totales en el hígado y en el músculo ($r^2=0,041$; $p=0,452$), sólo correlacionaron

significativamente las concentraciones de dieldrín ($r^2=0,419$; $p=0,007$), clordanos ($r^2=0,409$; $p=0,008$) y DDTs, ($r^2=0,377$; $p=0,011$), mostrando una relación positiva en todos los casos.

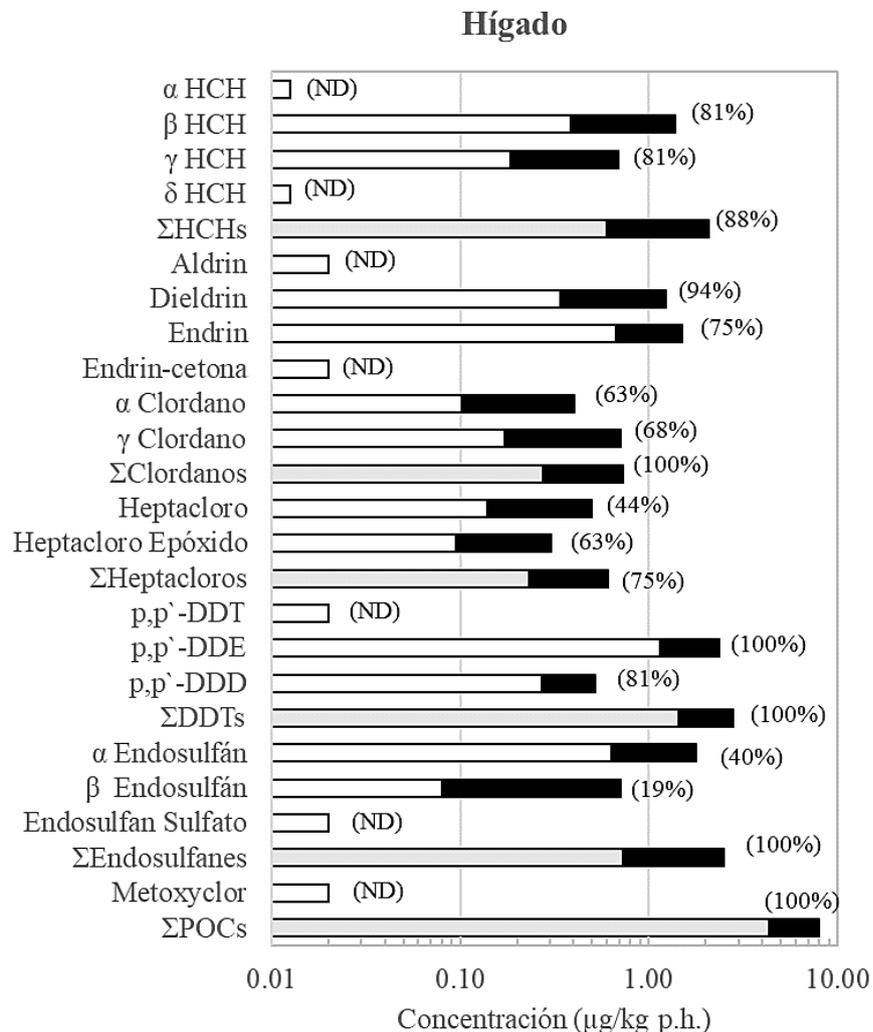


Figura 4.3.2. Concentraciones y frecuencias de detección de los POCs detectados en el hígado de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

Las concentraciones promedio de POCs totales en músculo, no mostraron diferencias significativas (ANOVA, $p=0,458$) entre las especies estudiadas (Figura 4.3.3.). Los valores promedio (\pm desvío estándar) hallados en boga fueron 2.82 ± 0.36 µg/kg p.h., en sábalo 2.38 ± 0.34 µg/kg p.h., en dorado 3.17 ± 0.38 µg/kg p.h. y en surubí 2.28 ± 1.03 µg/kg p.h. En cuanto a las concentraciones promedio de POCs observado en los peces capturados en diferentes localidades (Figura 4.3.4.), tampoco se observaron diferencias significativas entre ellas (ANOVA, $p=0,167$). Los valores promedio (\pm desvío estándar) hallados en Bella Unión

fueron de $2.43 \pm 0.50 \mu\text{g/kg p.h.}$, en Puerto Yerúa de $3.29 \pm 0.35 \mu\text{g/kg p.h.}$ en Villa Paranacito de $2.49 \pm 0.28 \mu\text{g/kg p.h.}$

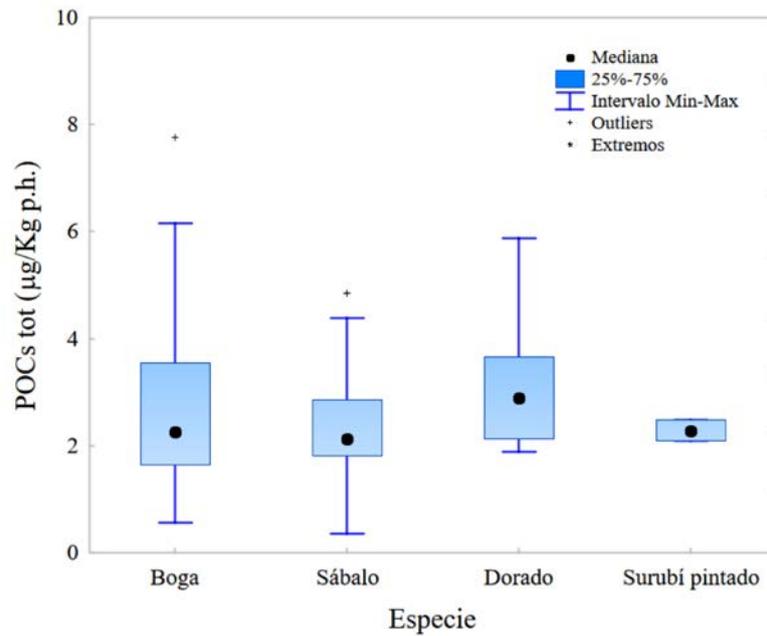


Figura 4.3.3. Comparación de las concentraciones de POCs totales en músculo para diferentes especies de peces del Río Uruguay.

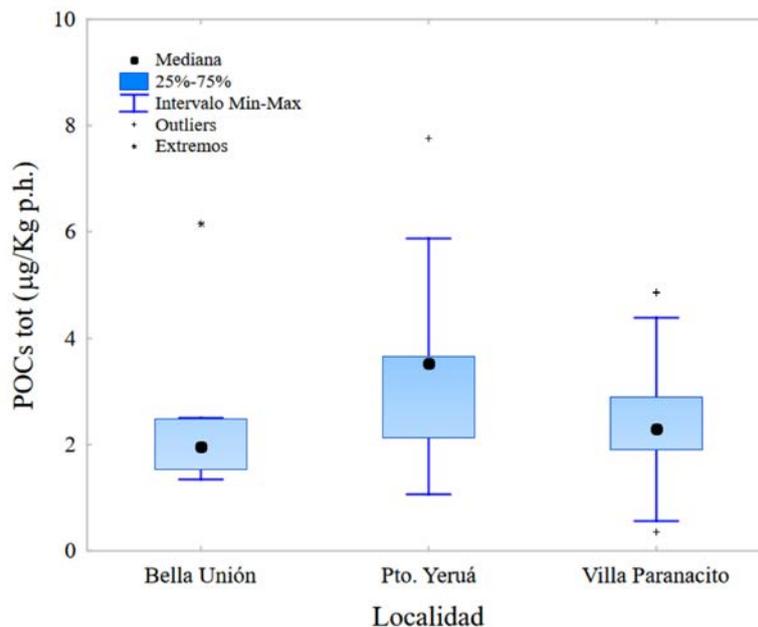


Figura 4.3.4. Comparación de las concentraciones de POCs totales en músculo de peces capturados en diferentes localidades del Río Uruguay.

Al comparar las concentraciones promedio de POCs totales en el músculo de los peces del Río Uruguay colectados durante la campaña de 2019 con los datos históricos (Figura 4.3.5.), se observa que el valor obtenido es el menor desde 2015. Sin embargo, dada las fluctuaciones observadas en la serie temporal, aún resulta prematuro poder concluir que se trata de un descenso sostenido y se deberá continuar observando el comportamiento de las concentraciones de esta familia de plaguicidas.

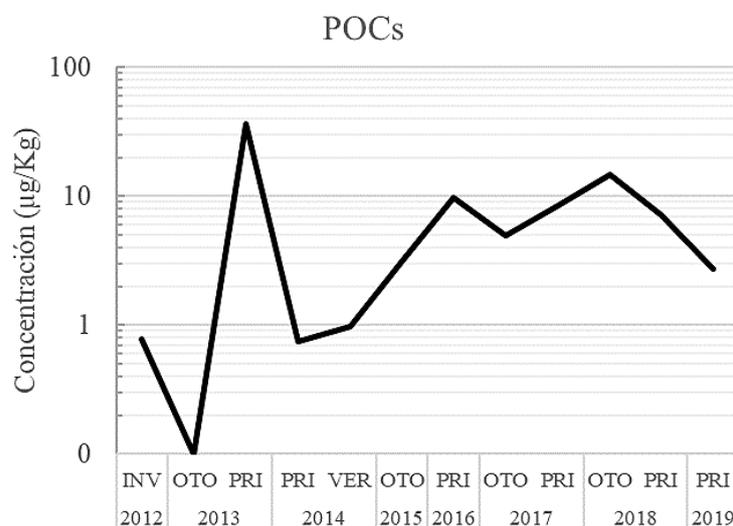


Figura 4.3.5. Serie histórica de valores de concentración promedio de POCs totales en músculos de peces del Río Uruguay.

Tomando 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 en el apartado especial para plaguicidas que posee el *Codex Alimentarius* de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), se observa que, en particular para carne de peces, sólo el Lindano (γ -hexaclorociclohexano) se encuentra listado y su Límite de Residuo Máximo (MRL) es de 10 µg/kg. Las concentraciones promedio y máximas de HCHs totales fueron de $0,24 \pm 0,17$ y $0,65$ µg/kg y una frecuencia de 84%, no encontrándose ninguna muestra que exceda dicho límite.

Para el resto de los plaguicidas organoclorados no existen MRLs regulados para carne de peces, pero si se toma como referencia los MRLs 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 52 muestras analizadas en el relevamiento de 2019 ninguna de ella excedió los MRLs 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 o la comercialización internacional del recurso.

4.4. Otros Insecticidas

El número de insecticidas promedio por ejemplar encontrado en el músculo y el hígado de las especies de peces del Río Uruguay durante el relevamiento de 2019 se muestra en la Tabla 4.4.1. El número detectado fue relativamente bajo, oscilando entre 0 y 2. Los números promedio fueron muy semejantes entre tejidos, especies y localidades. El número máximo de insecticidas detectados en el músculo de un único pez fue de 5 en un dorado de Puerto Yerúa y el mismo número en el hígado de una boga de Villa Paranacito.

Tabla 4.4.1. Número promedio de insecticidas detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	2 ± 1		4	1 ± 1		5	2 ± 2		7
	Músculo	2 ± 1		4	1 ± 1		5	1 ± 1		7
Sábalo	Músculo	2 ± 1		2	1 ± 1		6	1 ± 1		10
Dorado	Músculo	0	---	1	2 ± 2		6	1 ± 1		8
Surubí	Músculo	2	---	1	---	---	0	1	---	1

DE: desviación estándar

Las frecuencias de detección y las concentraciones promedio y máximas de residuos de insecticidas analizados en el músculo y el hígado de los peces colectados en las diferentes localidades durante la campaña de 2019 se muestran en la Figura 4.4.1. y Figura 4.4.2., respectivamente. De los 31 insecticidas analizados, en el músculo sólo 13 fueron detectados, en su mayoría piretroides (6 de 7), y carbamatos (3 de 3), con sólo dos organofosforados de 16, y dos de 3 bioracionales. No se detectaron neonicotinoides. En el hígado de las bogas, se detectaron 10 de los 31 insecticidas analizados, 5 piretroides, ningún carbamato, tres organofosforados, ningún neonicotinoide y los dos bioracionales. La frecuencia de detección de insecticidas totales en el músculo y en el hígado fue de 84% y 81%, respectivamente, siendo en términos generales menores que la de los plaguicidas organoclorados. Como puede observarse, el patrón de acumulación del hígado y del músculo fue levemente diferente, en particular por la falta de detección de carbamatos y neonicotinoides en el hígado, probablemente por su metabolización, y la presencia de diferentes organofosforados. La frecuencia de los piretroides fue similar, pero la de los organofosforados y de nueva generación fue alrededor del doble en el hígado que en el músculo.

Las concentraciones promedio de insecticidas totales en el músculo superó los 10 µg/kg p.h. y las máximas estuvieron próximas a los 100 µg/kg p.h. La mayor contribución en concentración la tuvieron los piretroides con valores promedio y máximos cercanos 10 y 100 µg/kg p.h., respectivamente, seguido por los organofosforados, de nueva generación y carbamatos. En el hígado la concentración promedio y máxima de insecticidas totales estuvieron en el mismo orden de magnitud, aunque fueron algo mayores que en el músculo. Para las bogas, esas diferencias no llegando a ser estadísticamente significativamente (Prueba T de Student, $p=0,066$). En este tejido la contribución de los piretroides y los organofosforados fue semejante, seguidos de los de nueva generación. No se observó una correlación significativa entre la concentración promedio de insecticidas totales en el hígado y en el

músculo ($r^2= 0,226$; $p= 0,063$), pero si para las concentraciones promedio de los piretroides totales ($r^2= 0,315$; $p= 0,024$).

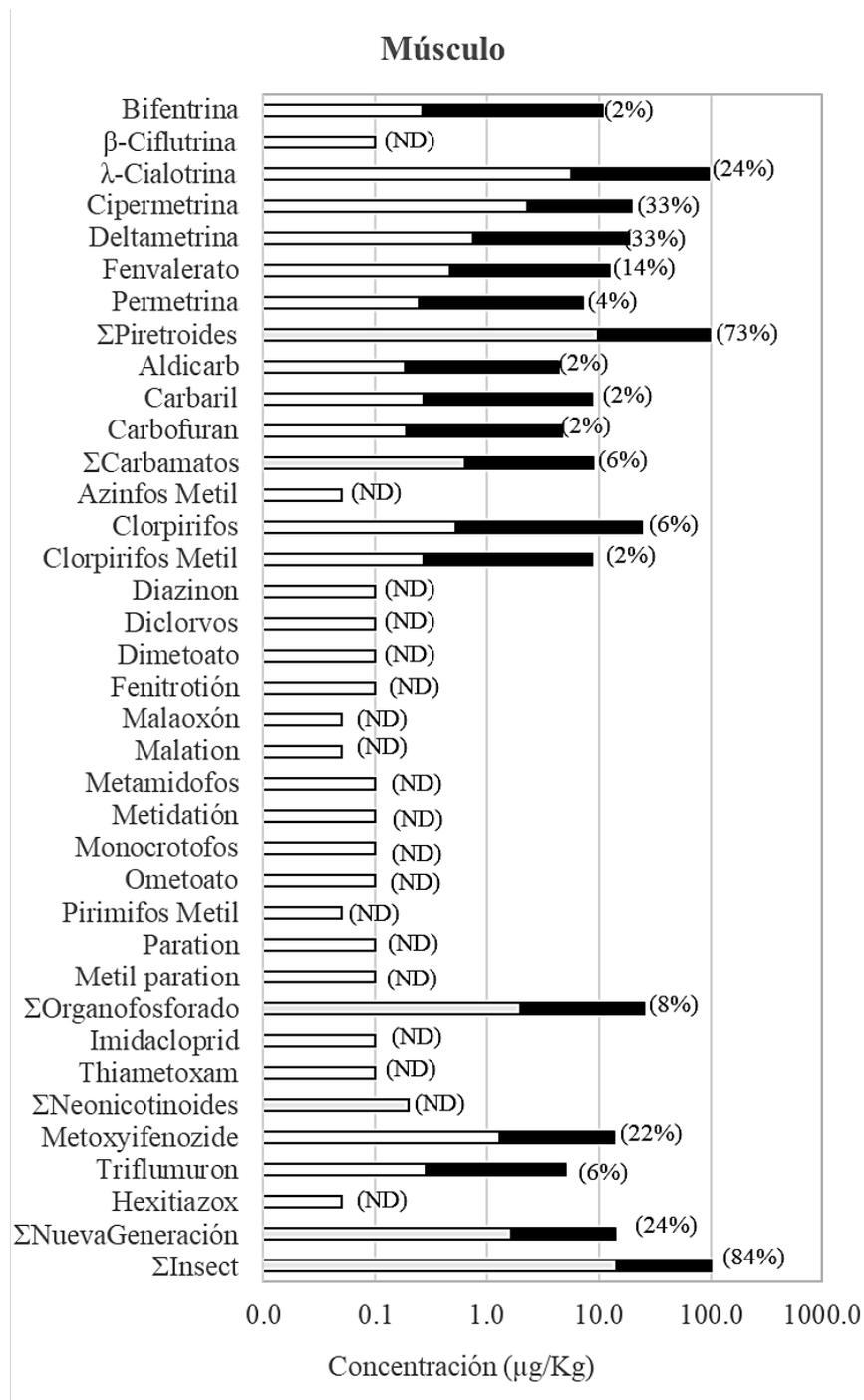


Figura 4.4.1. Concentraciones y frecuencia de detección de residuos de insecticidas en el músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

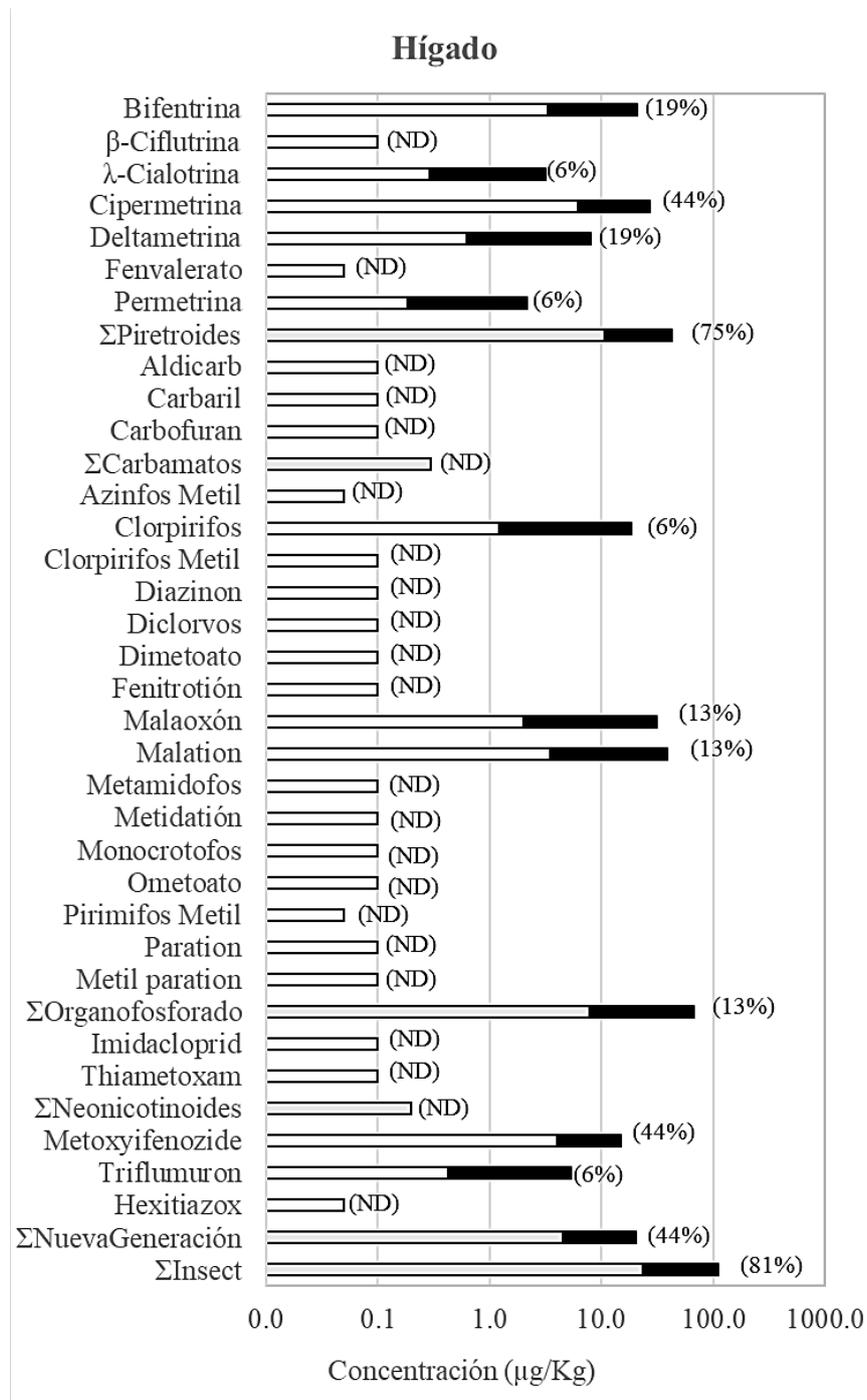


Figura 4.4.2. Concentraciones y frecuencia de detección de residuos de insecticidas en el hígado de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

Al comparar las concentraciones de insecticidas entre las diferentes especies estudiadas (Figura 4.4.3.), se observó que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre ellas (ANOVA, $p=0,663$). El valor promedio (\pm desvío estándar) obtenido para la boga fue de $9.71\pm 4.79 \mu\text{g/kg p.h.}$, para el sábalo de $16.14\pm 4.52 \mu\text{g/kg p.h.}$, para el dorado de 17.44 ± 4.95

$\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y para el surubí de $9.78 \pm 13.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. Puede observarse que existen algunos ejemplares con valores de acumulación muy altos, señalados como atípicos o extremos.

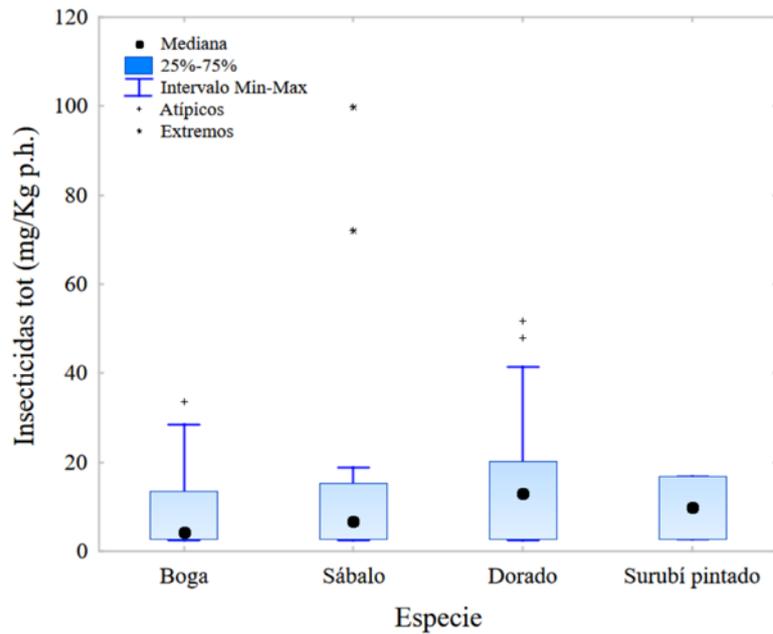


Figura 4.4.3. Concentraciones promedio de los insecticidas detectados en músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay.

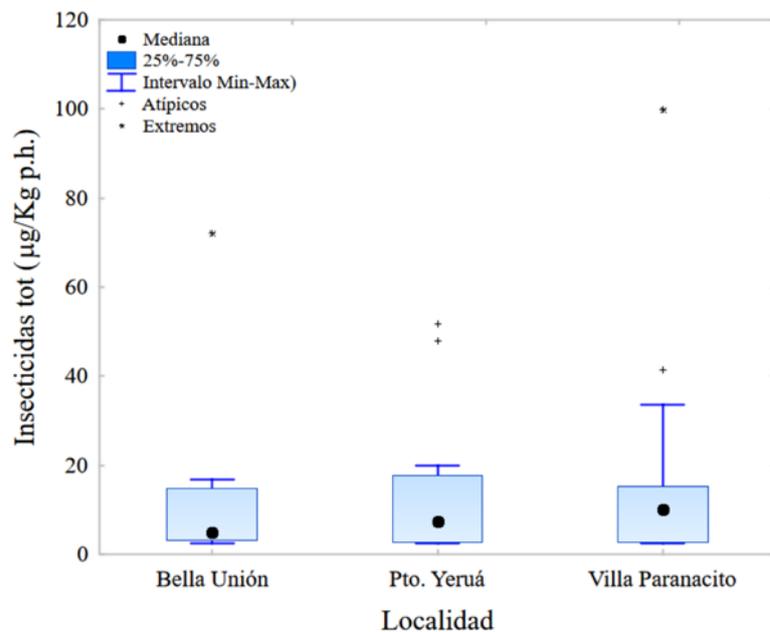


Figura 4.4.4. Concentraciones promedio de los insecticidas detectados en músculo de los peces colectados en las diferentes localidades del Río Uruguay.

La comparación de las concentraciones de insecticidas totales en el músculo de los peces colectados en diferentes localidades, no mostró diferencias significativas (ANOVA, $p=0,977$) entre sitios de muestreo (Figura 4.4.4.). El valor de concentración promedio (\pm desvío estándar) para Bella Unión fue de 15.04 ± 6.82 $\mu\text{g/kg p.h.}$, para Puerto Yeruá de 13.47 ± 4.68 $\mu\text{g/kg p.h.}$ y para Villa Paranacito de 14.53 ± 3.78 $\mu\text{g/kg p.h.}$ Pueden observarse ejemplares con valores de concentración atípica y/o extremadamente elevada en todas las localidades.

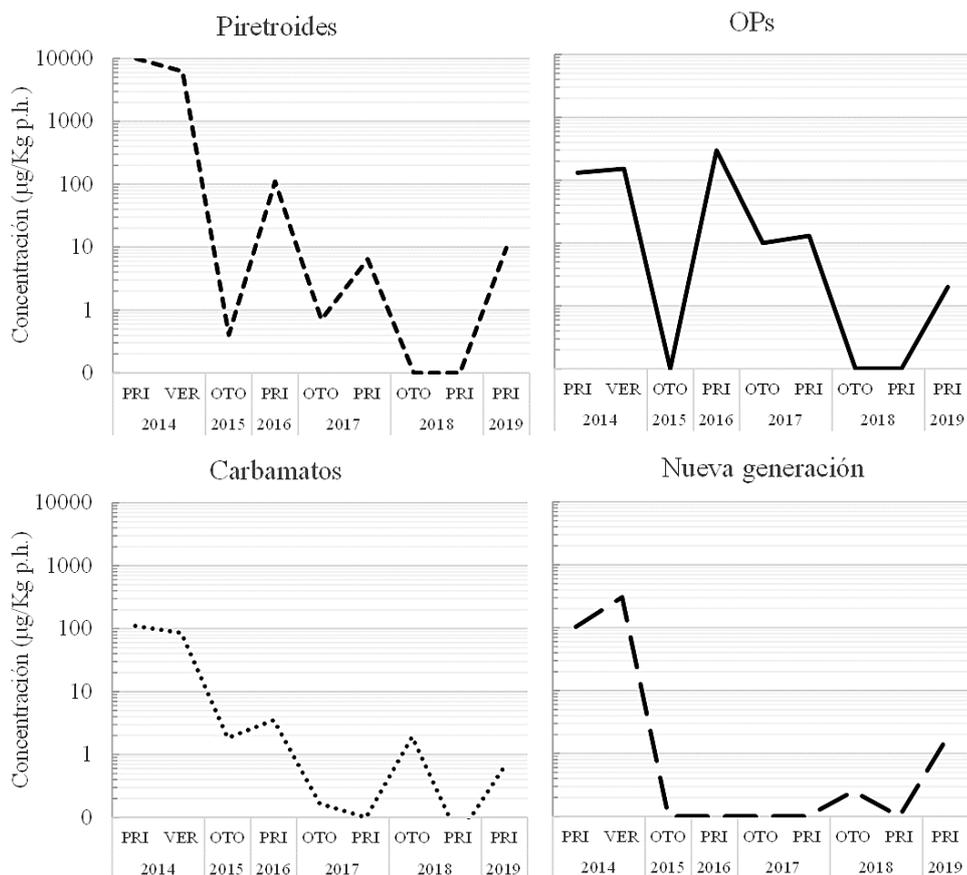


Figura 4.4.5. Series históricas de concentraciones promedio de insecticidas totales por familia analizadas en músculo de peces del Río Uruguay desde 2014.

Las series temporales de la concentración de insecticidas totales en músculo de peces del Río Uruguay (Figura 4.4.5.) muestran un comportamiento fluctuante para estas sustancias con valores comúnmente, pero no siempre, mayores en los peces capturados en las campañas de primavera o verano. Para todos los insecticidas, los mayores valores se han observado en 2014 con tendencias decrecientes hacia 2018 y un repunte en 2019. El comportamiento de la acumulación de estas sustancias podría deberse al uso estacional de las mismas (mayor concentración en época de aplicación) y a su mayor tasa de metabolización y rápida eliminación (concentración disminuye rápidamente en periodo de no aplicación), resultando más complejo

la predicción de su comportamiento. Los neonicotinoides no han sido detectados nuevamente luego de 2014 (gráfico no mostrado).

En relación a los residuos de los insecticidas encontrados en el músculo de peces del Río Uruguay y su aptitud para el consumo humano, debe destacarse que no existen MRLs establecidos en el *Codex Alimentarius* establecidos por la FAO para estas sustancias en músculo de peces. Si se toman como referencia los MRLs 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, los MRLs para clorpirifós y clorpirifós-metil son 10 µg/kg para carne de aves y 1000 µg/kg. Sólo una muestra de dorado de Puerto Yerúa con 24,32 µg/kg de clorpirifós excedió el límite para carne de ave. Para los carbamatos, los MRL 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, ninguna de las muestras excedió dichos valores.

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 MRLs establecidos para otros tipos de carnes, en el peor escenario evaluado sólo clorpirifós excedió el límite, pero de manera aislada. 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 complementarios 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

El número de herbicidas detectados en el músculo y el hígado de los peces colectados durante la campaña de 2019 (Tabla 4.5.1.) fue relativamente bajo con un promedio de 1 herbicida por ejemplar para ambos tejidos, salvo en el músculo de un surubí de Villa Paranacito en el que no se detectó ningún herbicida. No se observaron diferencias entre especies ni entre sitios.

Tabla 4.5.1. Número promedio de herbicidas detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	1 ± 1		4	1 ± 1		5	1 ± 1		7
	Músculo	1 ± 1		4	1 ± 1		5	1 ± 1		7
Sábalo	Músculo	1 ± 1		2	1 ± 1		6	1 ± 1		10
Dorado	Músculo	1	---	1	1 ± 1		6	1 ± 1		8
Surubí	Músculo	1	---	1	---	---	0	0	---	1

DE: desviación estándar

Por otra parte, el número de fungicidas detectados en el músculo y el hígado de los peces colectados durante la campaña de 2019 (Tabla 4.5.2.) osciló en promedio entre 1 y 4 compuestos por ejemplar. En las bogas el número promedio en el hígado fue de 2 y en el músculo varió entre 1 y 4, indicando que no pareciera haber una acumulación diferencial en los tejidos estudiados. Para las otras especies en número detectado varió entre 1 y 2 compuestos, por lo que no se observa una acumulación preferencial en ninguna de ellas. Algo similar ocurrió con las localidades, en las que el número promedio para Bella Unión varió entre 1 y 4, para Puerto Yerúa entre 1 y 2 y en Villa Paranacito fue de 2 fungicidas por ejemplar.

Tabla 4.5.2. Número promedio de fungicidas detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	2 ± 1		4	2 ± 1		5	2 ± 2		7
	Músculo	4 ± 3		4	1 ± 1		5	2 ± 1		7
Sábalo	Músculo	2 ± 1		2	1 ± 1		6	2 ± 1		10
Dorado	Músculo	1	---	1	2 ± 1		6	2 ± 2		8
Surubí	Músculo	1	---	1	---	---	0	2	---	1

DE: desviación estándar

Las frecuencias y concentraciones de los herbicidas y fungicidas analizados en los músculos e hígados de las especies estudiadas en las tres localidades de muestreo se muestran en la Figura 4.5.1. y la Figura 4.5.2., respectivamente. De los 9 herbicidas analizados, se detectaron 4 en el músculo y sólo 2 en el hígado, mientras que de los 17 fungicidas se detectaron 10 en el músculo

y 8 en el hígado. La frecuencia de detección de los herbicidas en el músculo fue de 88% y en el hígado de 69% y de los fungicidas 84% y 94% en cada tejido. El herbicida y fungicida más frecuentes en ambos tejidos fueron la atrazina y el tebuconazol con frecuencias claramente superiores al 50%. La detección de algunos herbicidas en el hígado, pero no en el músculo podría interpretarse como la metabolización de los mismos en el hígado y su transformación a metabolitos no analizados. Por otro lado, la mayor frecuencia de algunos compuestos en un tejido u en otro es indicadora de la mayor afinidad de la misma por cada uno. Así, los fungicidas penconazole y el tebuconazol parecieran ser más afines al hígado, mientras que el herbicida atrazina lo es más al musculo.

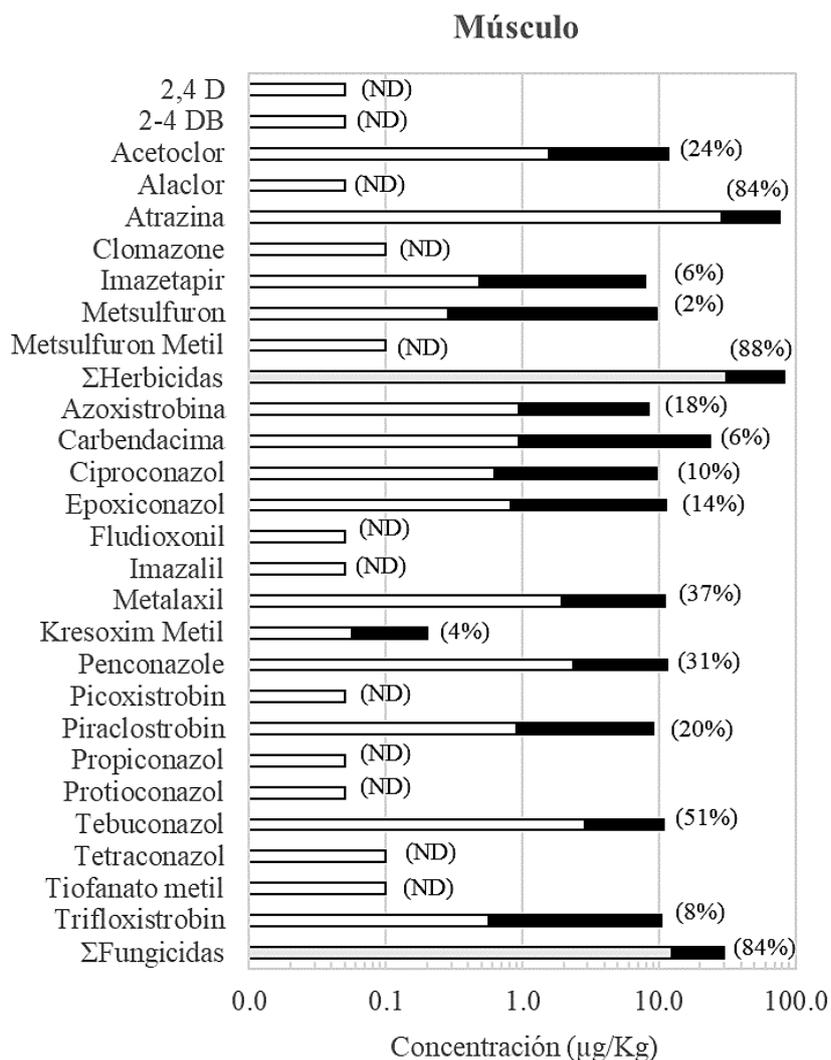


Figura 4.5.1. Concentraciones y frecuencia de detección de residuos de herbicidas y fungicidas en el músculo de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

En cuanto a las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) y máximas de los herbicidas totales fueron $31,27\pm 27,38$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y $82,34$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. el músculo y $25,50\pm 20,11$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y $55,96$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en el hígado. Para los fungicidas totales las mismas fueron, $12,45\pm 8,54$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y $29,99$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en el músculo y $11,49\pm 7,74$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y $29,33$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en el hígado. Para ambos grupos de compuestos, tanto las concentraciones promedio como máximas se mantuvieron entre 10 y 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. y las diferencias entre las concentraciones promedio entre tejidos no fueron estadísticamente significativas. Pese a que ambos tejidos presentaron un patrón de acumulación similar, no se observó una correlación significativa entre ellos para las concentraciones promedios de herbicidas ($r^2= 0,002$; $p= 0,878$) y fungicidas ($r^2= 0,004$; $p= 0,818$) totales, ni para los compuestos individuales.

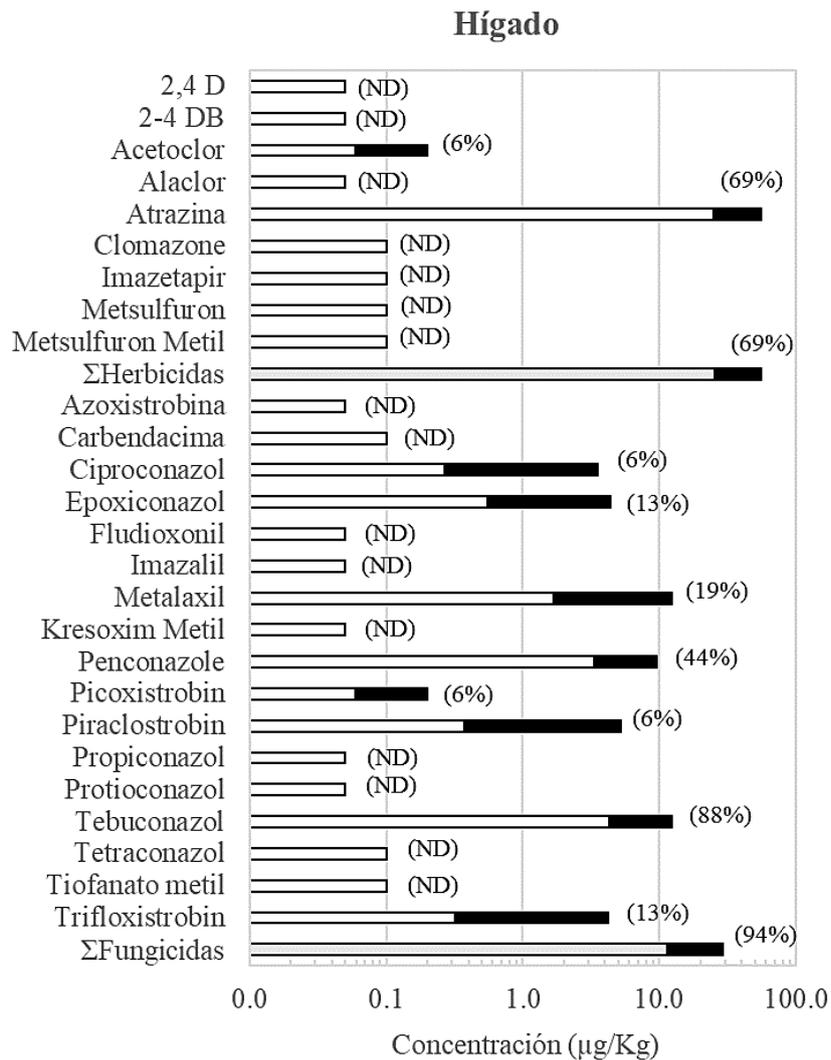


Figura 4.5.2. Concentraciones y frecuencia de detección de residuos de herbicidas y fungicidas en el hígado de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

La comparación de la concentración promedio en el músculo de las diferentes especies (Figura 5.4.3.) mostró que no hay diferencias significativas en la acumulación de herbicidas (ANOVA, $p=0,420$) y fungicidas (ANOVA, $p=0,840$) entre una especie y otra. Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) de herbicidas totales fueron por especie $29,55\pm 6,85$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para boga, $33,51\pm 6,46$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para sábalo, $34,48\pm 7,08$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para dorado y $0,72\pm 19,39$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para surubí. Las de fungicidas fueron $11,22\pm 2,18$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para boga, $12,29\pm 2,06$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para sábalo, $14,05\pm 2,25$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para dorado y $11,78\pm 6,17$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. para surubí.

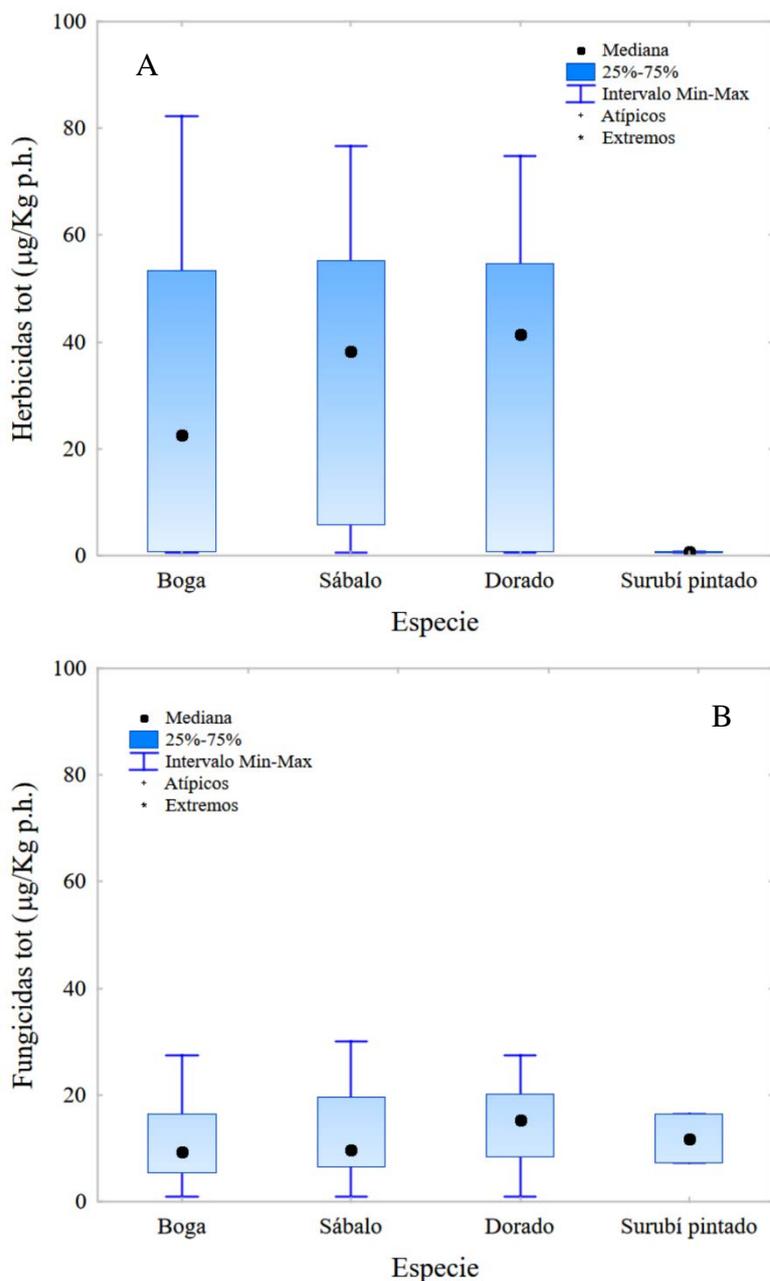


Figura 4.5.3. Concentraciones promedio de herbicidas (A) y fungicidas (B) detectados en músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay.

Al comparar las concentraciones promedio entre los peces colectados en las diferentes localidades (Figura 4.5.4.), se observaron diferencias significativas para los herbicidas totales (ANOVA, $p=0,000$), con un aumento de norte a sur, pero no para los fungicidas (ANOVA, $p=0,792$). Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) de herbicidas totales en el músculo de los peces de colectados en las diferentes localidades fueron de $7,67\pm7,99$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Bella Unión, $19,09\pm5,48$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Puerto Yeruá y de $46,48\pm4,43$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Villa Paranacito. Las de los fungicidas fueron de $13,53\pm3,06$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Bella Unión, de $11,32\pm2,10$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Puerto Yeruá, y de $12,86\pm1,70$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.h. en Villa Paranacito.

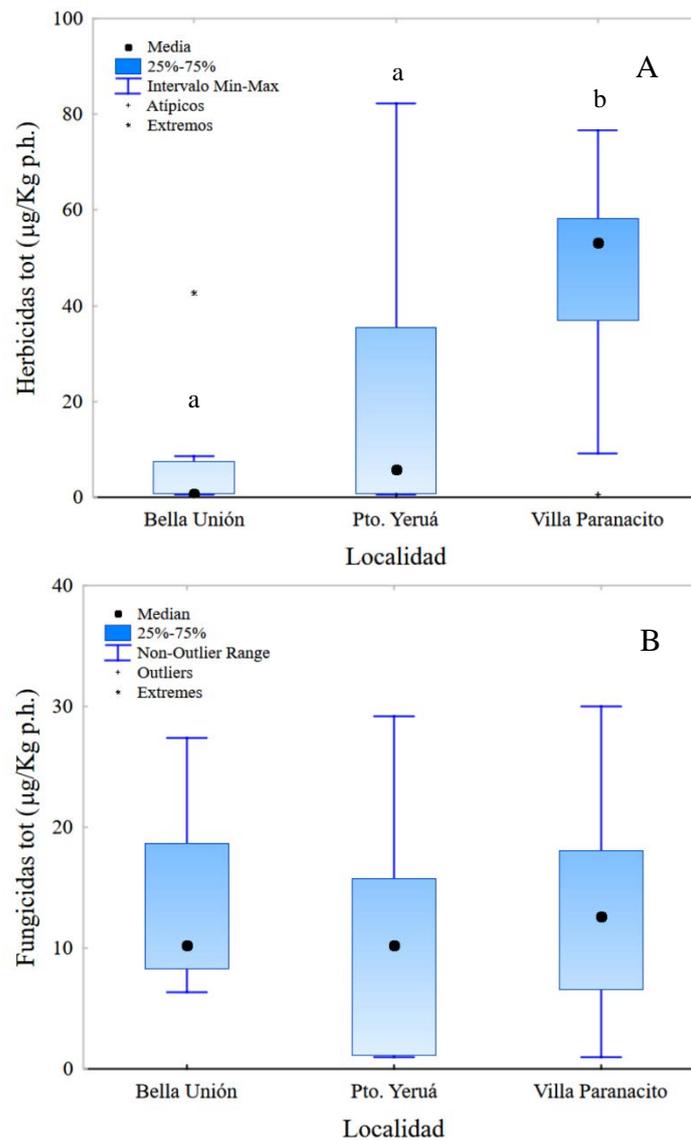


Figura 4.5.4. Comparación de las concentraciones promedio de residuos totales de herbicidas (A) y fungicidas (B) medidas en el músculo de peces colectados en diferentes localidades a lo largo del Río Uruguay.

Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas entre localidades ($p<0,05$).

La comparación de las concentraciones promedio de herbicidas y fungicidas de la campaña 2019 con las que la CARU viene relevando desde 2014 se muestra en la Figura 4.5.5. El

comportamiento de los herbicidas fue en cierto modo semejante al de los insecticidas, con un descenso aserruchado desde 2014 a 2018 y un repunte en 2019, con picos que por lo general se observan en las campañas de primavera. El comportamiento de los fungicidas fue algo diferente, si bien descendieron de 2014 a 2016, luego se incrementaron hasta 2018 y volvieron a caer en 2019 con los mayores picos por lo general, pero no siempre, en los muestreos de otoño.

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 MRLs establecidos en el *Codex Alimentarius* por la FAO para estas familias de plaguicidas no aplican para carne de pescado. Por lo tanto, se han tomado como referencia los MRLs para otras carnes (ej. carnes de aves y mamíferos).

Para los herbicidas detectados en músculo, el MRL de acetoclor en carnes de aves y mamíferos es de 20 µg/Kg. Resulta particularmente llamativo que no exista en el *Codex* un MRL para atrazina. El MRL de atrazina para diferentes carnes establecido, por ejemplo, por Health Canada (HC) es de 40 µg/Kg y en la Unión Europea (EC2016/440) y la EFSA para cereales es de 50 µg/Kg. Ninguno de los peces colectados en 2019 superó el límite para acetoclor, pero 22 de los 52 peces muestreado superaron el límite establecido por HC.

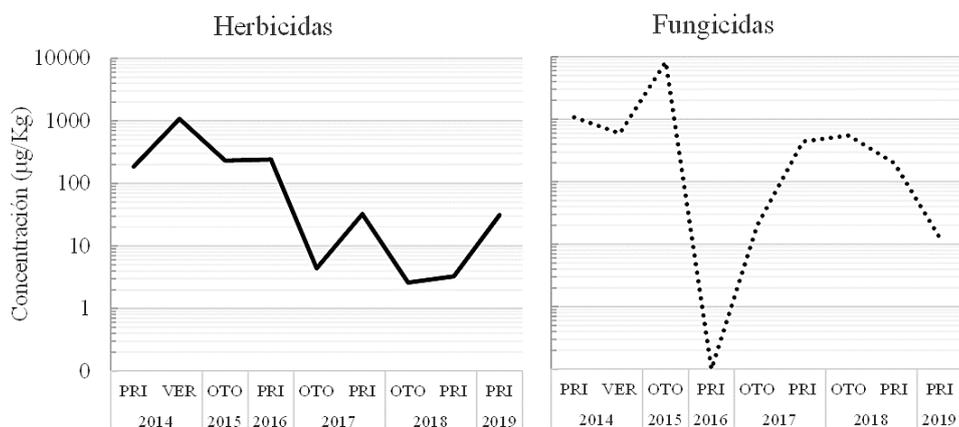


Figura 4.5.5. Serie histórica de valores de concentración promedio de herbicidas y fungicidas totales en músculos de peces del Río Uruguay.

Para los fungicidas detectados en músculo, los límites establecidos en el *Codex Alimentarius* para trifloxistrobin (4 µg/Kg en carne aves) lo superaron 4 ejemplares, para carbendazim, kresoxim metil, piraclostrobín y tebuconazol (5 µg/Kg en carne aves) lo superaron 3, 0, 5 y 16 ejemplares. Para azoxistrobina y ciproconazol (10 µg/Kg carne en aves) no los superó ningún individuo. Luego para metalaxil y penconazole (5 µg/Kg sólo para vegetales) lo superarían 11 y 13 ejemplares, respectivamente. Finalmente, no se encontró MRL para epoxiconazol, pero si se lo asocia al tebuconazol, misma familia de fungicidas, lo hubieran excedido 5 ejemplares.

Si bien como se explicó no existen en el *Codex* límites para los plaguicidas evaluados en carnes de pescado, tomando como referencia los MRL para otras materias primas, puede observarse que existe un porcentaje relativamente alto de peces que exceden los valores para herbicida atrazina y los fungicidas tebuconazol, penconazol y metalaxil, entre los más relevantes. Ello indicaría que deberían comenzar a pensarse para la cuenca restricciones de los volúmenes de uso de dichas sustancias y búsqueda de otras alternativas de manejo.

4.6. Metales

El número de metales detectados por individuo se muestra en la Tabla 4.6.1. De los cuatro metales analizados en el músculo el número promedio varió entre 3 y 2. Por otro lado, en el hígado de las bogas el número promedio varió entre 3 y 4, un número mayor, principalmente debido al Cd que sólo fue detectado en ese tejido. Entre especies el número de metales detectados en el músculo varió entre 2 y 3, siendo el surubí el que no alcanzó en ningún caso el mayor valor. Entre sitios los valores oscilaron entre 2 y 3, observándose una reducción en el número de norte a sur, con el menor número en Villa Paranacito donde el mayor número de metales promedio nunca superó los 2 por pez.

Tabla 4.6.1. Número promedio de metales detectados por ejemplar

Especie	Tejido	Bella Unión			Pto. Yerúa			Villa Paranacito		
		Media	DE	N	Media	DE	N	Media	DE	N
Boga	Hígado	4 ± 0		4	3 ± 1		5	3 ± 0		7
	Músculo	3 ± 1		4	2 ± 0		5	2 ± 1		7
Sábalo	Músculo	3 ± 0		2	2 ± 1		6	2 ± 1		10
Dorado	Músculo	3	---	1	3 ± 1		6	2 ± 1		8
Surubí	Músculo	2	---	1	---	---	0	2	---	1

Las frecuencias de detección y las concentraciones encontradas para los metales en el músculo y el hígado de los peces del Río Uruguay colectados durante la campaña de 2019 se muestran en la Figura 4.6.1. La frecuencia de detección de los metales totales en el músculo fue de 98% mientras que en el hígado fue del 100%. En el músculo el Cd no fue detectado en ningún pez, mientras que los demás metales presentaron frecuencias mayores al 50 %, siendo el Cr el detectado con mayor frecuencia. En el hígado, todos los metales analizados presentaron frecuencias mayores al 60%, siendo el Cr y el Cd los detectados con menor y mayor frecuencia, respectivamente. En cuanto a las concentraciones totales promedio y máximas en el músculo, fueron, respectivamente, mayores a 100 µg/kg p.h. y 1000 µg/kg p.h. para ambos tejidos, aunque el hígado presentó valores promedio significativamente mayores (Prueba T de Student, $p=0,006$). Las mayores concentraciones promedio y máximas en el músculo las presentaron el Cr y el Hg con valores mayores a 100 µg/kg p.h. y 1000 µg/kg p.h., en cada caso. En cambio, el Pb tuvo siempre concentraciones más bajas, con valores por debajo de dichos límites. De un modo diferente, en el hígado las mayores concentraciones las presentó el Cr, con concentraciones máximas de Cr superaron los 100 µg/kg p.h. y 1000 µg/kg p.h., respectivamente. Luego lo siguió el Cd con valores promedio y máximos ubicados ambos entre 100 µg/kg p.h. y 100 µg/kg p.h.. Luego el Hg y el Pb presentaron valores similares, con máximos y promedio levemente superiores e inferiores a 100 µg/kg p.h., respectivamente. Los resultados muestran diferentes patrones de acumulación en cada tejido para los diferentes metales. Cuando se analizaron las relaciones entre las concentraciones halladas en el hígado y en el músculo, la correlación fue significativa para el Hg ($r^2= 0,355$; $p= 0,015$) mientras que

para los demás metales y la concentración promedio de metales totales no se observó una correlación significativa.

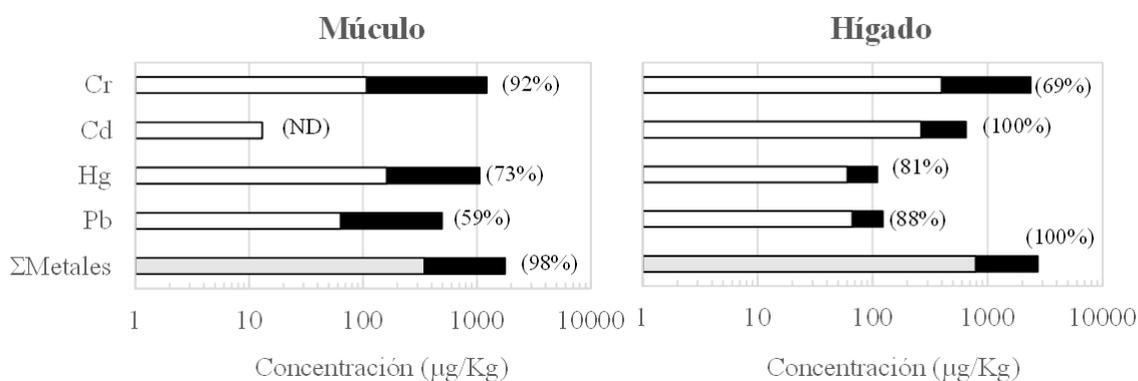


Figura 4.6.1. Concentraciones y frecuencia de detección de residuos de metales en el músculo y el hígado de peces del Río Uruguay.

Barras negras: concentraciones máximas, barras blancas: concentraciones medias, porcentajes: frecuencia de cada congénere. ND: no detectable.

En cuanto a la diferencia de acumulación de los metales en el músculo de las especies analizadas (Figura 4.6.2.), se observó una mayor acumulación de metales totales en las especies ictiófagas, pero las diferencias no fueron significativa debido a la gran dispersión de los valores. Cuando se analizó por separado cada metal se pudo determinar que dichas diferencias estaban explicadas principalmente por el Hg que mostró diferencias significativas entre especies (ANOVA, $p=0,000$) con las especies ictiófagas (dorado y surubí) presentando las concentraciones más altas. Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) para cada especie fueron 51.59 ± 26.97 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para boga, 63.08 ± 25.43 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para sábalo, 331.6 ± 27.86 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para dorado y 641.5 ± 76.29 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para surubí. Estos resultados concuerdan con los encontrados en el relevamiento de 2017 y 2018, agregando en esta ocasión datos sobre surubí de los que no se tenía información por su baja capturabilidad en las artes de pesca utilizadas. Los demás metales no presentaron diferencias de acumulación entre especies. Las concentraciones promedio (\pm desvío estándar) para el Cr halladas en las diferentes especies fueron 107.42 ± 48.84 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para la boga, 136.00 ± 46.04 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el sábalo, 83.19 ± 50.44 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el dorado y 26.50 ± 138.13 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el surubí. Las de Pb fueron 69.56 ± 20.45 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para la boga, 83.53 ± 19.28 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el sábalo, 39.60 ± 21.12 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el dorado y 14.50 ± 57.84 $\mu\text{g/kg}$ p.h. para el surubí. En términos generales, puede observarse que, salvo valores extremos encontrados en pocos ejemplares, los valores máximos de los metales no exceden los 200 $\mu\text{g/kg}$ p.h. a excepción del Hg en el dorado y el surubí donde las concentraciones se encuentran típicamente por sobre dicho valor.

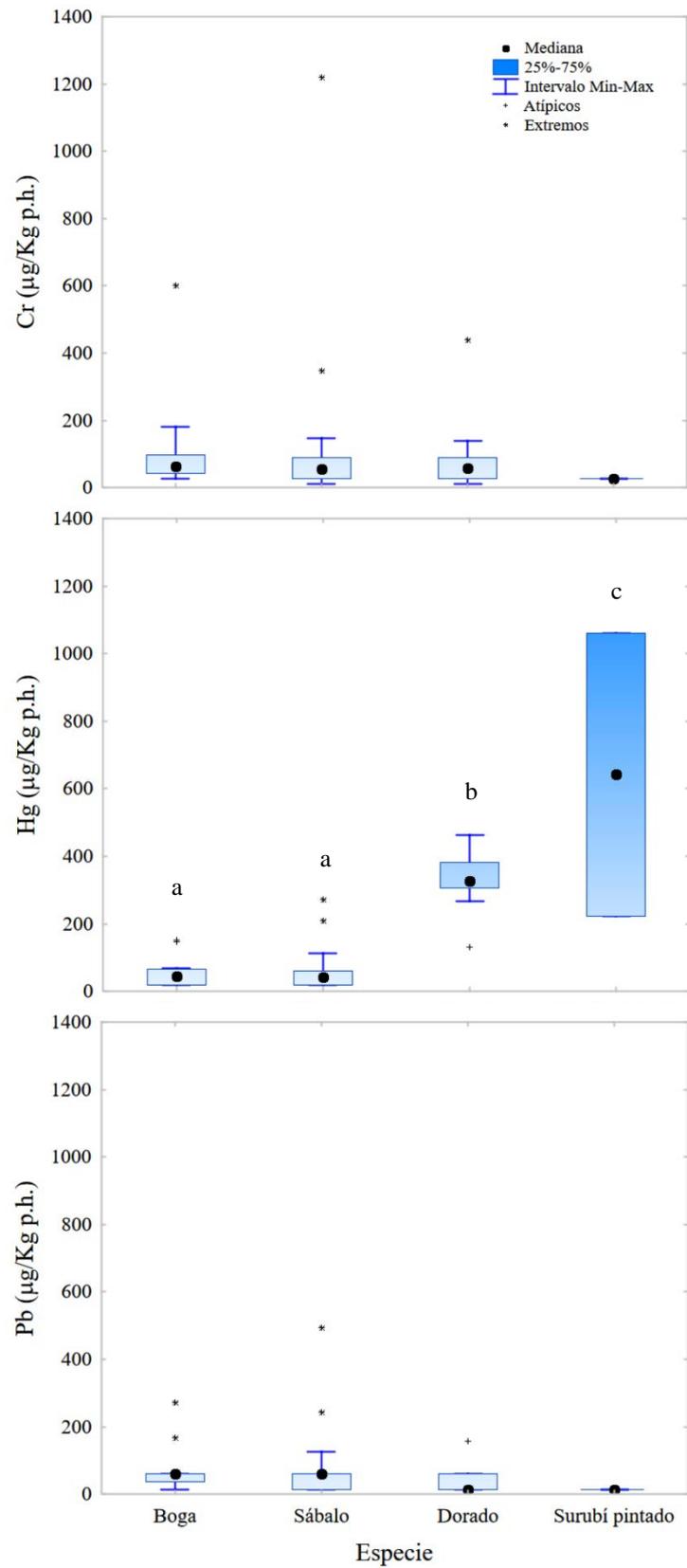


Figura 4.6.2. Concentraciones promedio de metales detectados en músculo de las diferentes especies de peces del Río Uruguay.

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

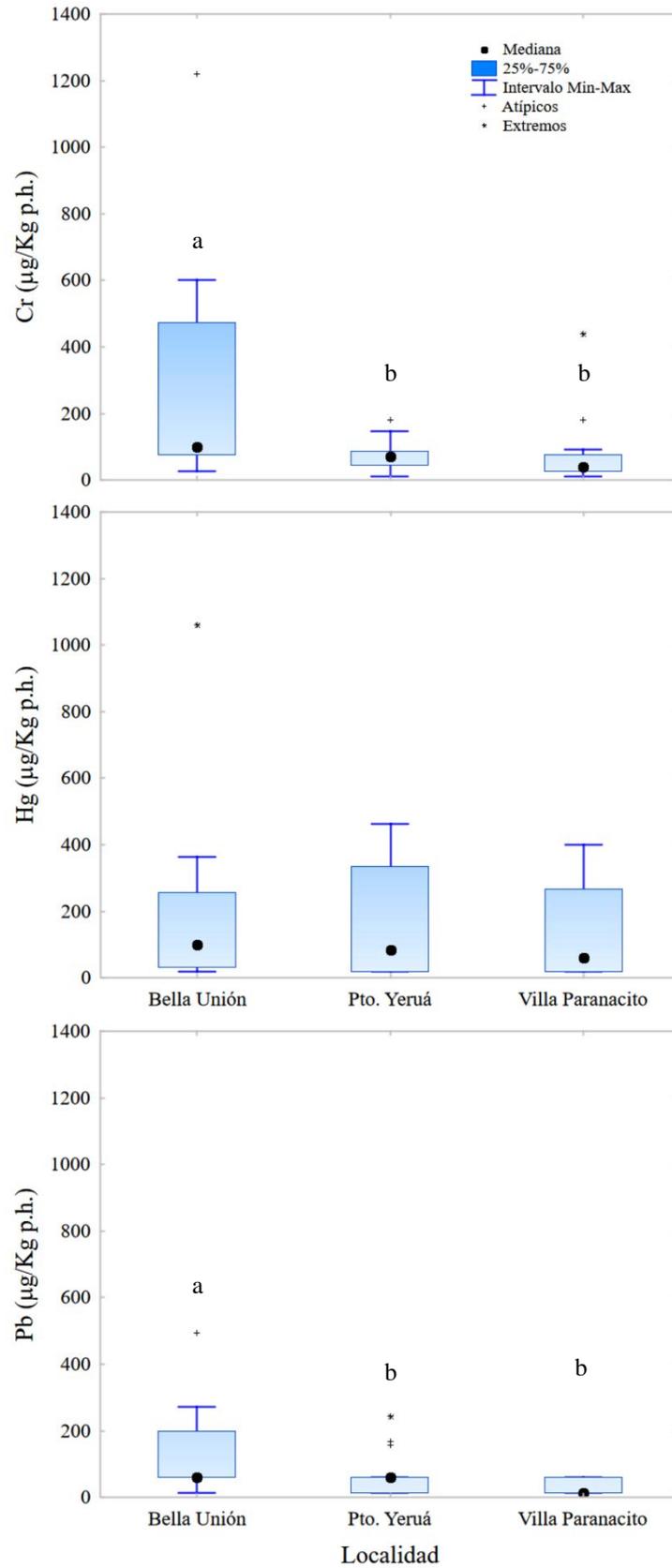


Figura 4.6.2. Concentraciones promedio de metales detectados en músculo los peces capturados en diferentes localidades del Río Uruguay.

Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas entre localidades ($p < 0,05$).

Respecto a las diferencias de concentración de los metales entre los peces colectados en diferentes localidades a lo largo del tramo compartido del Río Uruguay (Figura 4.6.2.), se observaron diferencias significativas en las concentraciones promedio de metales totales (ANOVA, $p=0,001$) con mayores valores en los peces capturados en Bella Unión respecto a Puerto Yeruá y Villa Paranacito. Estas diferencias estuvieron explicadas principalmente por las concentraciones de Cr (ANOVA, $p=0,002$) y Pb (ANOVA, $p=0,002$) que difirieron significativamente entre localidades. En el caso del Hg, si bien las concentraciones promedio fueron mayores en Bella Unión que en las localidades ubicadas debajo de la represa, las diferencias no fueron estadísticamente significativas (ANOVA, $p=0,372$). Los valores promedio (\pm desvío estándar) de Cr hallados para cada localidad fueron 318.2 ± 60.52 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Bella Unión, 74.76 ± 41.51 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Puerto Yeruá y 63.49 ± 33.56 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Villa Paranacito. En el caso de Hg las mismas fueron 231.5 ± 67.25 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Bella Unión, 178.4 ± 46.13 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Puerto Yeruá y 128.1 ± 37.30 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Villa Paranacito. Finalmente, para Pb las concentraciones fueron 144.1 ± 26.07 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Bella Unión, 70.17 ± 17.88 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Puerto Yeruá y 34.38 ± 14.46 $\mu\text{g/kg p.h.}$ para Villa Paranacito. En términos generales, puede observarse que para Cr y Pb, las concentraciones sobre la represa fueron siempre superiores a 100 mientras que por debajo de la misma, menores a dicho valor.

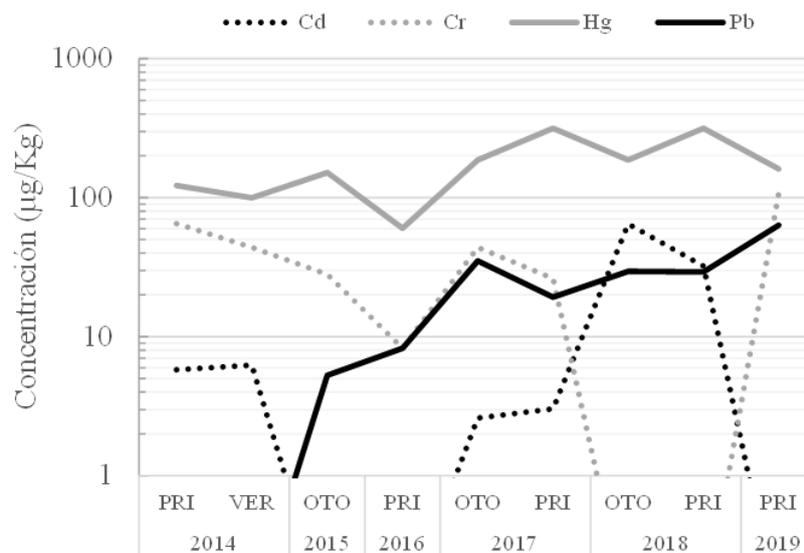


Figura 4.6.3. Serie temporal de las concentraciones promedio de los metales en el músculo de los peces del Río Uruguay analizadas por el Programa de Ictiofauna de la CARU desde 2013.

La serie temporal de las concentraciones promedio de los metales en músculo de peces del Río Uruguay analizado por el Programa de Ictiofauna de la CARU desde 2014 se muestra en la Figura 4.6.3. Se observa una tendencia propia para cada metal. En el caso del Cd, las concentraciones promedio suelen hallarse por debajo de los 10 $\mu\text{g/kg p.h.}$, salvo en 2018 que los valores superaron dicho límite, pero volviendo a ser no detectables en 2019. Para el Cr, el

comportamiento suele ser también oscilante, con años en los que las concentraciones promedio se aproximan a 100 µg/kg p.h. y luego descienden incluso por debajo de los límites de detección. El caso del Hg muestra un patrón más estable en el tiempo con concentraciones promedio próximas a los 100 µg/kg p.h. El Pb mostró un patrón similar al de los orgánicos persistentes, con un incremento sostenido desde 2014 que pese a parecer estabilizarse, en la campaña de 2019 mostró su valor más alto. Al igual que se mencionara para los PCBs, es posible que este incremento de las concentraciones de Pb estén relacionadas al incremento de las actividades de dragado en el río.

En cuanto a la aptitud para el consumo, el *Codex Alimentarius* sólo incluye el MRL para mercurio en peces, siendo 500 o 1000 µg/Kg para especies no ictiófagas, o ictiófagas, respectivamente. Luego para Cd y Pb sólo establece límites en vegetales u otras carnes. Por otra parte, la Comunidad Económica Europea se establecen MRLs para Cd, Pb y Hg (CE 1881/2006 y CE 629/2008). Los MRLs 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 se establece un límite la legislación australiana y neozelandesa con un MRL de 100 µg/Kg. De acuerdo a estos MRLs, las concentraciones promedio encontradas en la campaña de 2019 muestran que para el Cd no se han excedido los MRL ya que no ha sido detectado en el músculo. Para el Cr, el MRL se superó en 10 peces de los 53 analizados (19%), 4 colectados en Bella Unión, 4 en Puerto Yeruá y 2 en Villa Paranacito. El mercurio nunca superó el límite para especies no ictiófagas y en sólo una oportunidad, un surubí de Bella Unión, superó el límite para especies ictiófagas, lo cual representa 1 caso de 17 (6%). Para el caso del Pb, sólo un sábalo de Bella Unión supero el MRL mencionado. En términos generales puede decirse que la probabilidad de consumir un pescado con niveles de algún metal que exceda los límites permitidos es relativamente baja. Repetir comidas con peces que excedan los límites aceptables hace que la probabilidad sea mucho menor.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los relevamientos realizados en la primavera de 2019 han aportado información sobre la concentración de 120 analitos diferentes en el músculo de 4 especies de peces de interés pesquero en el Río Uruguay colectadas en 3 localidades diferentes. Además, se ha realizado un estudio específico para evaluar la acumulación de tales analitos en el hígado de la especie más capturada de las 4 seleccionadas, la boga. Las principales conclusiones que se desprenden de este relevamiento son:

- Si bien la comercialización de PCBs ha sido prohibida hace tiempo, su detección en los peces sigue siendo frecuente y a concentraciones que requieren de ciertas recomendaciones en cuanto al consumo. Considerando las concentraciones de PCBs halladas se podrían comer hasta 12 porciones de pescado al mes para puntos finales no carcinogénicos y 3 porciones al mes considerando puntos finales carcinogénicos. El incremento de las concentraciones de PCBs observado en los relevamientos de la CARU desde 2014 reafirma su persistencia y se podría asociar al incremento de las actividades de dragado realizadas para el mantenimiento de la hidrovía, actividad que estaría movilizando y biodisponibilizando remanentes de dichos compuestos que habrían quedado retenidos en los sedimentos. Un hallazgo en la campaña de 2019, que refuerza esta hipótesis, es que los peces aguas debajo de la represa (zona de dragado) mostraron valores mayores que los peces colectados aguas arriba de la misma. Afortunadamente, las concentraciones medidas en el músculo de los peces parecen haber alcanzado su máximo, mostrando un leve descenso en la última campaña, aunque se aconseja continuar su seguimiento en futuros relevamientos para seguir su evolución.
- Otros contaminantes persistentes como los PBDEs no parecieran representar por el momento un inconveniente, ni han mostrado una tendencia a incrementar sus concentraciones de forma sostenida. Dada las fuentes típicamente urbano/industriales de estos contaminantes, las mayores concentraciones detectadas en los peces colectados en la zona de Puerto Yerúa en la campaña de 2019 podrían indicar posibles aportes desde las ciudades de Concordia y Salto. Dada su persistencia, debieran continuarse su monitoreo a fin de seguir su evolución.
- Respecto a los POCs, pese a la prohibición de la mayoría de ellos, aún siguen teniendo porcentajes altos de detección en los peces, aunque sus concentraciones fueron relativamente bajas, sin exceder durante el relevamiento de 2019, los límites establecidos para dichas sustancias. Si bien el patrón temporal de acumulación en el músculo de los peces había seguido desde 2014 un incremento similar al de los PCBs, el relevamiento de 2019 muestra una baja sustancial en las concentraciones respecto a 2018. Ello probablemente indicaría que su prohibición y menor persistencia, respecto a los PCBs, esté conduciendo a una eliminación más rápida del sistema y posiblemente esta tendencia se continúe viendo reflejada en las próximas campañas, lo cual indicaría un riesgo cada vez menor asociado a esta familia de contaminantes.
- Las otras familias de plaguicidas analizadas mostraron un comportamiento bien diferente al de los POCs, caracterizado por frecuencias de detección menores, pero con

concentraciones, cuando se detectan, alrededor de un orden de magnitud superiores. Entre los insecticidas, las familias más importantes fueron las de los piretroides y los carbamatos, con una merma de los organofosforados respecto a años anteriores. La λ -cialotrina, el carbaril y el clorpirifós fueron los insecticidas más importantes de cada grupo. Un grupo que volvió a ser detectado con relativa frecuencia fue el de los insecticidas de nueva generación, particularmente el metoxifenocida. Se confirma el comportamiento estacional de las concentraciones de los insecticidas en el tiempo, con los mayores picos por lo general, aunque no siempre, asociados a muestreos de primavera. Sólo una muestra de dorado excedió los MRL establecidos para el clorpirifós en carnes de aves, indicando un riesgo muy bajo respecto a estas sustancias para el consumo humano. Menos se conoce respecto a sus posibles efectos sobre los propios peces y resultaría deseable poder evaluar si tales niveles de acumulación de insecticidas podrían vincularse a efectos neurotóxicos o hepatotóxicos en los peces capturados.

- Respecto a los herbicidas, las concentraciones variaron significativamente con la localidad mostrando un aumento de los valores de norte a sur, probablemente reflejando una mayor actividad agrícola en esa dirección o un efecto acumulativo de la misma río abajo. La serie temporal mostró un incremento de las concentraciones halladas en el músculo respecto a la campaña de 2018, pero con valores aún inferiores a los de 2014. Entre los herbicidas, la atrazina y el acetoclor fueron los más frecuentes y de mayores concentraciones, pero el primero sin dudas fue el de mayor relevancia, en especial considerando que el acetoclor nunca superó los MRL y 22 de 52 peces excedieron el MRL establecido por Health Canada para la atrazina. Como se ha recomendado previamente, la atrazina es un compuesto que debería seguirse muy de cerca no sólo por las concentraciones encontradas año a año, sino también por los efectos adversos (ej. disrupción endocrina) que se han descrito sobre la salud humana, estimada mediante diferentes especies modelo de mamífero (ej. conejo, rata, ratón), y la de los peces y otros vertebrados acuáticos.
- En cuanto a los fungicidas, un número relativamente alto fueron detectados dentro de los analizados, aunque sólo el tebuconazol tuvo frecuencias mayores al 50% y concentraciones que rondaron los 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Si bien las concentraciones promedio de fungicidas totales en el músculo se redujeron respecto a la campaña de 2018, varios fungicidas superaron los MRL establecidos para otras carnes y cereales, lo cual indicaría la necesidad de continuar evaluando la evolución de esta familia de compuestos. Muy poco es lo que se conoce respecto a los efectos adversos de estas sustancias sobre los peces, pero algunos fungicidas han sido reportados como hepatotóxicos y disruptores endocrinos.
- En relación a los metales relevados, sólo el Cd en el músculo no fue detectado en ninguna de las muestras, luego, todos se han detectado en ambos tejidos con frecuencias mayores al 50% y concentraciones individuales que van de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a más de 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con concentraciones promedio de metales totales que superan siempre los 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. El Hg fue el único metal que mostró diferencias significativas entre especies con mayores concentraciones en las especies ictiófagas, confirmando el patrón de biomagnificación descrito en detalle en 2018. Por otra parte, el Cr y el Pb mostraron diferencias de acumulación entre sitios, con niveles significativamente mayores en los peces capturados

aguas arriba de la represa. Los motivos de tal patrón no son fáciles de explicar y debieran realizarse nuevos muestreos para poder confirmarlo e intentar explicarlo. El seguimiento en el tiempo de la acumulación de esos cuatro metales muestra patrones temporales de acumulación diferentes para cada uno, con el Cr y el Cd fluctuando entre años entre concentraciones relativamente elevadas y niveles no detectables, luego el Hg con un patrón estable en el tiempo con concentraciones rondando los 100 µg/kg y finalmente el Pb con un incremento sostenido desde 2014, con un comportamiento similar al de los PCBs, pero que en 2019 aún mostró su mayor valor. Tanto el Cr, el Hg y el Pb superaron en algún caso los MRL establecidos, pero con frecuencias muy bajas, siendo el Cr con el 19% de los casos la más elevada. Ello indicaría un bajo riesgo para el consumo humano, aunque los niveles hallados en el músculo e hígado podría causar algún efecto sobre la salud de los propios peces, aspecto debiera contrastarse contra, por ejemplo, indicadores de salud. Por ejemplo, los niveles de Cr, reconocido carcinógeno, podrían contrastarse contra indicadores de genotoxicidad.

- 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 MRL 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 particular 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 MRL 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.
- Por primera vez en la campaña de 2019 se analizó conjuntamente las concentraciones de los contaminantes seleccionados en el músculo y el hígado de una de las especies, la boga. Ello ha permitido identificar la existencia de patrones de acumulación diferentes entre ambos tejidos para la mayoría de las familias de contaminantes evaluados. Los más llamativos fueron casos como el de los carbamatos, que se detectaron en el músculo, pero no en el hígado, o el del Cd, que presentó el escenario completamente opuesto. Algunos insecticidas organofosforados sólo se detectaron en el músculo y otros en el hígado. En el caso de los PCB y PBDs algunos congéneres fueron más característicos en un tejido que en el otro. Algo semejante ocurrió con algunos metales. En varios casos, el número de compuestos fue menor en el hígado pero, sin embargo, las frecuencias de detección y las concentraciones fueron mayores en ese tejido que en el músculo. Salvo casos específicos (piretroides, Hg y algunos congéneres de PCBs) no hubo buena correlación entre las concentraciones de los contaminantes analizados en el músculo y en el hígado, indicando que cada tejido brinda información complementaria. Desde el punto de vista de la salud de los peces, sería deseable seguir relevando las concentraciones en el hígado de al menos una de las especies y vincularlo con indicadores de, por ejemplo, hepatotoxicidad.

- En cuanto a aspectos metodológicos vinculados a los relevamientos, la mejor capacidad de identificar diferencias significativas en los patrones de acumulación de los contaminantes detectados entre distintas especies y localidades obtenida en la campaña de 2019 reflejaría una mejora en el diseño de muestreo y la toma de muestra respecto a campañas previas. Ello estaría vinculado con el aumento del número de réplicas por especie y por localidad asociado a la decisión de reducir el número de especies y localidades. Otro aspecto importante puede vincularse al hecho de contar con un equipo de muestreo específicamente dedicado a la toma y preservación de las muestras evitando el potencial deterioro de las mismas.

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 sus tejidos, el uso que los seres humanos hacemos tanto de compuestos de origen antrópico (xenobióticos), como así también, 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 y distribución ambiental de este elemento es más complejo y en tal caso sería una alternativa aconsejable la elaboración de recomendaciones para el consumo dirigido a poblaciones que basen su dieta fuertemente en el consumo de pescado.

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, así como las potenciales consecuencias sobre la viabilidad del recurso pesquero.

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 MRLs suele ser baja, sin embargo, para determinados compuestos y especies se podrían elaborar desde la CARU simples recomendaciones de consumo que minimicen los riesgos.

6. REFERENCIAS

- CARU, 2013. Informe Bienal 2012-2013 – PROGRAMA DE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ICTICA Y LOS RECURSOS PESQUEROS DEL RÍO URUGUAY. Subcomisión de Pesca y otros recursos vivos, Comisión Administradora del Río Uruguay, Paysandú, pp. 308.
- CARU, 2014. Informa Anual 2014 - PROGRAMA DE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ICTICA Y LOS RECURSOS PESQUEROS DEL RÍO URUGUAY. Subcomisión de Pesca y otros recursos vivos, Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU), Paysandú, pp. 208.
- CARU, 2016. Informe Bienal 2015-2016 - PROGRAMA DE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ICTICA Y LOS RECURSOS PESQUEROS DEL RÍO URUGUAY - Residuos de Contaminantes en Peces del Río Uruguay. Subcomisión de Pesca y otros recursos vivos, Comisión Administradora del Río Uruguay (CARU), Paysandú, pp. 29.
- CARU, 2018. Informe Bienal 2017-2018 - PROGRAMA DE CONSERVACIÓN DE LA FAUNA ICTICA Y LOS RECURSOS PESQUEROS DEL RÍO URUGUAY - Residuos de Contaminantes en Peces del Río Uruguay, Paysandú, pp. 43.
- EFSA, 2011. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. EFSA Journal; 9.
- 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.
- 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.
- 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.