

Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca

2021

AZTI

ura

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



ELISKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

TIPO DE DOCUMENTO:	Informe
TÍTULO DEL DOCUMENTO:	Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2021
ELABORADO POR:	AZTI
AUTORES:	Oihana Solaun, Joana Larreta, Ester López-García, Elena Martínez, Bozo Zonja, Miren López de Alda, Damià Barceló, Ángel Borja y Alberto Manzanos
FECHA:	Noviembre 2022

Índice

Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca.

Informe 2021

1. Antecedentes	4
2. Diseño del trabajo	5
2.1. Puntos de control.....	5
2.2. Sustancias objeto de control.....	6
2.3. Método analítico desarrollado.....	7
2.4. Límites de cuantificación y PNEC	8
2.5. Frecuencia de control	10
2.6. Criterios para la evaluación de resultados	11
3. Evaluación de resultados	13
3.1. Distribución espacial (2021).....	13
3.2. Evolución temporal (2017-2021).....	14
3.3. Evaluación del riesgo.....	16
3.4. Estimación de cargas	18
3.5. Discusión general	19
4. Conclusiones	21

1.

Antecedentes

En el Real Decreto 817/2015¹ se define **lista de observación** como el conjunto de sustancias seleccionadas entre aquellas de las que la información disponible indique que pueden suponer un riesgo significativo para el medio acuático o a través de él y para las que los datos de seguimiento son insuficientes, por lo que deben recabarse datos a nivel de la Unión Europea.

La Comisión Europea es la que adopta actos de ejecución para elaborar y actualizar esta lista de observación. La primera lista de observación se formuló en 2015 (Decisión de Ejecución 2015/49²), la segunda lista de observación se dictó en 2018 (Decisión de Ejecución 2018/840³) y la tercera lista de observación se publicó en 2020 (Decisión de Ejecución 2020/1161⁴).

El seguimiento de las sustancias de la lista de observación debe generar datos sobre sus concentraciones en el medio acuático que permitan determinar las medidas adecuadas para afrontar el riesgo que suponen esas sustancias.

El trabajo denominado **Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca** sobre el cual se redacta este informe, forma parte de los trabajos asociados al Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa suscrito con fecha 4 de enero de 2021 (Ref. interna de AZTI: IM21EMERGENTES).

En el presente informe se presenta el método desarrollado por el CSIC para la determinación conjunta de las sustancias de la tercera lista de observación, así como los resultados correspondientes a la campaña de 2021 y la evolución de las concentraciones de las sustancias estudiadas entre 2017 y 2021 en la masa de agua de transición del Nerbioi interior y en la masa de agua costera de Mompas-Pasaia.

¹ Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

² Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión, de 20 de marzo de 2015, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas.

³ Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y se deroga la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión.

⁴ Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión de 5 de junio de 2018 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

2.

Diseño del trabajo

2.1. PUNTOS DE CONTROL

A lo largo de 2021 se han controlado las sustancias de la lista de observación actual (Decisión UE 2020/1161) en dos estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), en Galindo y Loiola (estación Uliia), y en tres puntos en el medio receptor próximos a puntos de vertido de estas depuradoras. Los puntos de inmisión coinciden con estaciones de control del proyecto “Red de Seguimiento del Estado Ecológico de las Aguas de Transición y Costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco” (RSEETyC) en la masa de agua de transición Nerbioi interior y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia (Tabla 1 y Figura 1).

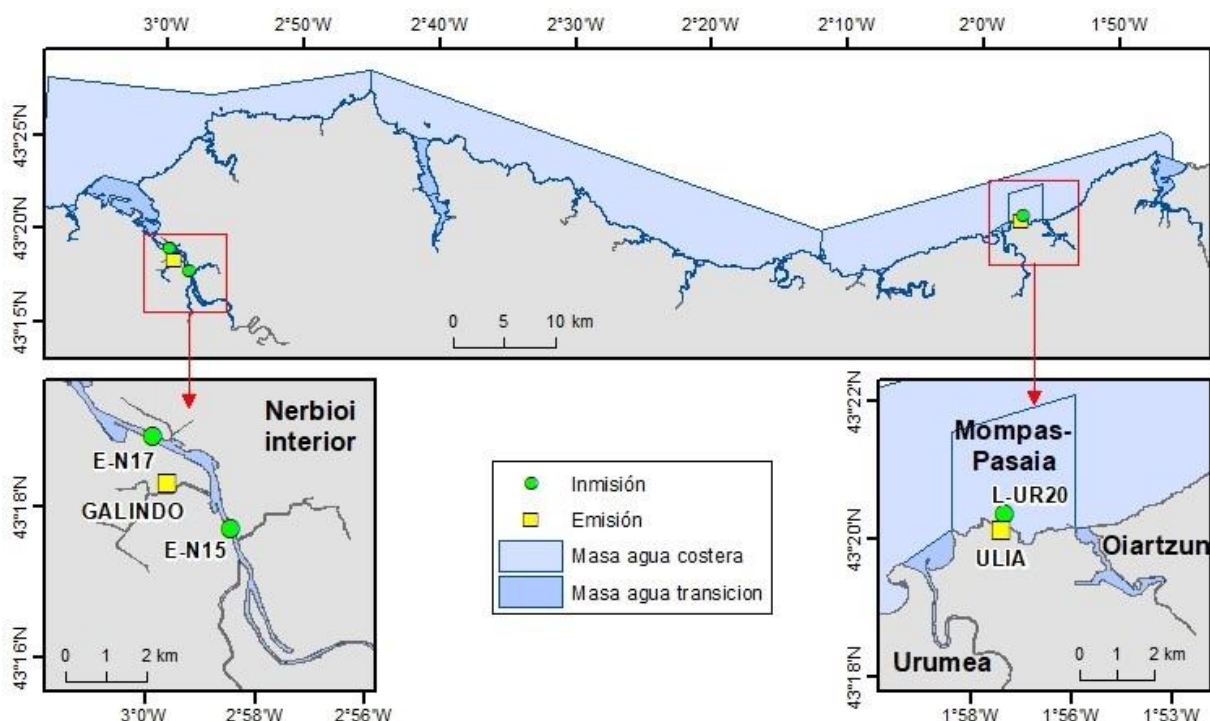


Figura 1 Localización de las estaciones de muestreo en aguas en emisión ligadas a estaciones depuradoras de aguas residuales (Galindo y Uliia), en amarillo, y en inmisión o medio receptor (E-N15, E-N17 y L-UR20), en verde.

Tabla 1 Descripción de las estaciones de muestreo en aguas del estuario del Ibaizabal (Nerbioi interior), y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia.

Masa de agua	Código estación	Estación	UTMX ETRS89	UTMY ETRS89
Nerbioi Interior	GALINDO	EDAR de Galindo (Consortio de Aguas Bilbao Bizkaia)	500067	4794579
	E-N15	Barakaldo (puente de Rontegi)	502111	4793583
	E-N17	Leioa (Lamiako)	500185	4795862
Mompas-Pasaia	ULIA	Estación Ulia de la EDAR de Loiola (Mancomunidad de Aguas del Añarbe)	584628	4798540
	L-UR20	Litoral de Mompas-Pasaia	584725	4798981

2.2. SUSTANCIAS OBJETO DE CONTROL

De conformidad con el artículo 8, apartado 1, de la Directiva 2008/105/CE, la Comisión ha indicado en la Decisión (UE) 2020/1161 los posibles métodos de análisis de las sustancias propuestas y establece los límites máximos aceptables de detección del método (Tabla 2). Estos límites máximos aceptables de detección del método deben ser al menos tan bajos como la concentración prevista sin efecto (PNEC) específica para cada sustancia en la matriz correspondiente.

Tabla 2 Sustancias de la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161. Métodos analíticos indicativos y límite máximo aceptable de detección (LD) del método según la decisión correspondiente. PPP: productos para la protección de plantas.

Tipo de Sustancias		Sustancia	Nº CAS	Método analítico indicativo	LD (ng·L ⁻¹) Decisión UE 2020/1161
PPP	Herbicida	Metaflumizona	139968-49-3	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65
	Fungicida	Dimoxistrobina	149961-52-4	SPE, LC-MS-MS	32
		Famoxadona	131807-57-3	SPE, LC-MS-MS	8,5
	Fungicidas azólicos	Imazalil	35554-44-0	SPE, LC-MS-MS	800
		Ipconazol	125225-28-7		44
		Metconazol	125116-23-6		29
		Penconazol	66246-88-6		1700
		Procloraz	67747-09-5		161
		Tebuconazol	107534-96-3		240
FARMACOS	Antibióticos	Tetraconazol	112281-77-3	1900	
		Amoxicilina	26787-78-0	78	
		Ciprofloxacina	85721-33-1	89	
		Sulfametoxazol	723-46-6	100	
	Antidepresivos	Trimetoprim	738-70-5	100	
		Venlafaxina	93413-69-5	SPE, LC-MS-MS	6
	Productos farmacéuticos azólicos	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	SPE, LC-MS-MS	6
		Clotrimazol	23593-75-1	SPE, LC-MS-MS	20
		Fluconazol	86386-73-4		250
Miconazol	22916-47-8	200			

LLE: extracción líquido-líquido.

LC-MS-MS: cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem.

SPE: extracción en fase sólida.

Respecto a listas de observación previas, en la tercera lista de observación (Decisión UE 2020/1161) se mantienen la metaflumizona, la amoxicilina y la ciprofloxacina, procedentes de la segunda lista (Decisión UE 2018/840), al considerar que los datos de seguimiento obtenidos por la Comisión no eran suficientes, y se han incorporado 16 sustancias.

Así, en la tercera lista de observación las sustancias incluidas son:

- cuatro antibióticos: amoxicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol y trimetoprim. La amoxicilina y la ciprofloxacina proceden de la segunda lista (Decisión UE 2018/840).
- diez fungicidas azólicos: tres utilizados como productos farmacéuticos (clotrimazol, fluconazol y miconazol) y el resto como productos fitosanitarios (imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz, tetraconazol, tebuconazol).
- el antidepresivo venlafaxina y su metabolito O-desmetilvenlafaxina, muy usados en los tratamientos por trastornos por ansiedad.
- dos pesticidas muy utilizados como fungicidas, la famoxadona y la dimoxistrobina.
- el herbicida semicarbazona metaflumizona, que se mantiene de la segunda lista de observación.

2.3. MÉTODO ANALÍTICO DESARROLLADO

Las determinaciones analíticas de las aguas se han realizado en los laboratorios de la Unidad de Química del Agua, Medio Ambiente y Alimentos (ENFOCHEM) del departamento de Química Ambiental del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

En la tercera lista de observación, aunque se siguen estudiando los grandes grupos de fármacos, pesticidas y fungicidas, las familias de sustancias han cambiado con respecto a las listas anteriores, por lo que se ha tenido que desarrollar un nuevo método para la determinación de estas sustancias.

Así, el objetivo para el desarrollo del método fue la determinación conjunta de todas las sustancias descritas en la Tabla 2, cubriendo así las recomendaciones de la Decisión UE 2020/1161 sobre la determinación conjunta de la sulfametoxazol y el trimetoprim por tener efectos sinérgicos, la venlafaxina y su metabolito (O-desmetilvenlafaxina) por sus efectos aditivos, las sustancias azólicas por sus efectos aditivos y por último los fungicidas dimoxistrobina y famoxadona.

A las muestras recogidas por AZTI se les adicionaron estándares deuterados de los compuestos a determinar como estándares internos y de control en los laboratorios de AZTI en Pasaia y fueron almacenados a -20°C hasta su posterior determinación. Para la adición de estándares se recogieron 500 ml de muestra en un matraz aforado y se añadieron 500 µl de estándar isotópico para conseguir una concentración final de 50 ng l⁻¹. Posteriormente la muestra se filtró por filtros de fibra de vidrio (Whatman, GF/C, 1,2 µm, 47 mm de diámetro) y se conservaron congelados a -20°C en envases PET ámbar.

Antes de la determinación analítica, las muestras de las aguas residuales de las EDAR (emisión) se diluyeron a 1:4 (v/v) para minimizar el efecto de la matriz y evitar la saturación del sistema en línea de extracción por fase sólida (SPE, solid phase extraction), pero las muestras de agua del medio receptor (inmisión) no se diluyeron. Posteriormente se añadió un 0,05% de ácido fórmico a cada una de las alícuotas para estabilizar los compuestos de pH lábil y se prepararon directamente en viales para su análisis basado en la extracción en línea en fase sólida acoplada a cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (SPE-LC-MS/MS).

Utilizando un sistema E-Quan™ acoplado a un sistema de cromatografía líquida (LC) Aria Mx equipado

con dos bombas cuaternarias Transcend (presión máxima de 600 bares) conectadas en serie con un espectrómetro de masas (MS) TSQ Quantiva de triple cuádruplo, e interconectado con una fuente de ionización por electrospray calentado (HESI) (Thermo Fisher Scientific Inc.) se realizó una preconcentración en línea totalmente automatizada de las muestras, los estándares acuosos y los blancos. Se cargaron 5 mL de muestra en el sistema a través de un automuestreador CTC PAL. A continuación, una unidad de dispositivo de conmutación de tres válvulas con seis puertos controló la carga al cartucho SPE en línea (Isolute® ENV+ On-line SPE cartridge 30 x 2,1 mm, Biotage, Uppsala, Suecia) y la elución a la columna LC (columna Purospher STAR RP-18e, 150 × 2,1 mm, 2 µm de diámetro de partícula, Merck, Darmstadt, Alemania). Desde 0 min hasta 4,67 min, la muestra se cargó en el cartucho SPE online con ayuda de la bomba de carga. A continuación, se conmutó la válvula y las fases móviles bombeadas por la bomba de elución pasaron, en sentido inverso, a través del cartucho SPE online, eluyendo los compuestos retenidos y llevándolos a la columna LC y al analizador MS. A los 24,17 minutos se volvió a conmutar la válvula y, mientras se reequilibraba la columna de LC para otra separación de muestras (bomba de elución), se limpió y reequilibró el cartucho SPE online (bomba de carga).

Para la adquisición de MS/MS se utilizó la monitorización de reacción seleccionada (SRM). Se eligieron dos transiciones SRM para cada compuesto objetivo (una para la cuantificación y otra para la confirmación), y una transición SRM para cada estándar sustituto, basándose en la intensidad y selectividad de los fragmentos. Se alternaron los modos de ionización positiva y negativa, lo que permitió la determinación de todos los plaguicidas objetivo en una sola medida. Con respecto a las condiciones generales de detección del MS, el voltaje de pulverización de iones se fijó en 3500 V en el modo de iones positivos, y en -2500 V en el modo de iones negativos, la temperatura del tubo de transferencia de iones fue de 350 °C, y la temperatura del vaporizador de 280 °C. Se utilizó nitrógeno como gas de barrido y gas auxiliar para la etapa de nebulización en el HESI, y argón como gas de colisión a una presión de 2,5 mTorr. La configuración y el control del instrumento, así como la adquisición y la cuantificación de los datos se realizaron con el software Xcalibur v.4.1.31.9 (Thermo Fisher Scientific Inc.).

Aunque el fungicida famoxadona y el antibiótico amoxicilina también se incluyeron en la lista de analitos a determinar, no pudieron determinarse debido a complicaciones analíticas derivadas de problemas de solubilidad o eficiencia de ionización. Por razones similares, las concentraciones de ciprofloxacina reportadas sólo pueden considerarse como aproximaciones a los valores reales, por lo que no se consideran válidas para la evaluación y por tanto no se consideran en este informe.

Además de las sustancias incluidas en la tercera lista de observación, el método permitió la determinación de azitromicina, claritromicina, eritromicina, imidacloprid y diclofenaco, incluidas en listas de observación anteriores, así como de diclorvos, bentazona, MCPA, diuron e irgarol. En el presente informe no se presenta evaluación de los resultados de estas cinco últimas sustancias ni del diclofenaco, aunque se presentan los resultados obtenidos en 2021 en la Tabla A3 del Anexo.

2.4. LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN Y PNEC

Las Decisiones relacionadas con la lista de observación (Decisión (UE) 2015/495, 2018/840 y 2020/1161) hacen referencia al método analítico indicativo para cada sustancia, así como al límite máximo aceptable de detección del método.

Por otro lado, en el informe técnico “*Selection of substances for the 3 Watch List under the Water Framework Directive*” del *Joint Research Center* (JRC) (Cortes et al., 2020) se estudian los resultados obtenidos a nivel europeo de las sustancias para la tercera lista de observación y se hace mención a

las concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) para estas sustancias (Tabla 3).

En 2021, los límites de detección del método desarrollado por el CSIC cumplen con los límites de detección de las sustancias de la tercera lista de observación, excepto para el imidacloprid y la venlafaxina en emisión, y la O-desmetilvenlafaxina tanto en emisión como en inmisión (Tabla 3).

En lo que respecta a los límites de cuantificación, es decir, los que se consideran para evaluar los resultados obtenidos, en ocasiones superan el valor del PNEC correspondiente en emisión. Sin embargo, en ningún caso han superado en inmisión los valores de PNEC establecidos (Tabla 4), por lo que permitirían realizar la evaluación del riesgo en el medio receptor (inmisión) de esas sustancias.

En el periodo 2017-2020, todos los límites de cuantificación manejados para las sustancias objeto de control en este estudio han sido inferiores al correspondiente valor PNEC (Solaun et al., 2020; Solaun et al., 2021a).

Tabla 3 Sustancias determinadas en este trabajo (lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161 y lista de observación según la Decisión (UE) 2018/840*) y límites de detección (LD) (ng·L⁻¹) obtenidos en la determinación de las muestras en cada trimestre (I: Invierno; P: Primavera; V: Verano; O: Otoño). En fondo azul se muestran los límites obtenidos en la validación de método. Concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) propuestas por el JRC. Se señalan en rojo los límites de detección superiores al LD máximo aceptable según las Decisiones (UE) 2020/1161 y 2018/840.

Sustancias		LD								LD Máximo aceptable
		Inmisión				Emisión				
		I	P	V	O	I	P	V	O	
PPP	Metaflumizona	0,4	0,4	0,4	0,4	11,6	11,6	11,6	11,6	65
	Dimoxistrobina	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	32
	Imidacloprid*	0,7	2,3	2,3	0,7	2,8	10,7	10,7	1,8	8,3
	Enilconazol (Imazalil)	0,3	0,3	0,3	0,3	13,7	13,7	13,7	13,7	800
	Ipconazol	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1	1,1	1,1	1,1	44
	Metconazol	0,6	0,6	0,6	0,6	1,4	1,4	1,4	1,4	29
	Penconazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,2	0,2	0,6	1700
	Procloraz	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	1,2	1,2	1,2	161
	Tebuconazol	0,3	0,6	0,9	0,1	3,2	4,2	4,2	3,2	240
	Tetraconazol	0,1	0,2	0,2	0,2	1,7	0,6	0,6	0,1	1900
FARMACOS	Sulfametoxazol	2	2	2	1,99	2	7,6	7,6	7,6	100
	Trimetoprim	0,3	0,3	0,3	0,18	2,3	8,5	8,5	5	100
	Azitromicina*	0,7	1,4	1,4	0,18	4,6	7,7	7,7	1,7	19
	Eritromicina*	0,1	0,1	0,1	0,1	11,2	17,6	17,6	17,6	19
	Claritromicina*	0,2	0,3	0,3	0,11	0,5	1,6	1,6	4	19
	Venlafaxina	1,6	2,7	2,7	0,79	8,4	10,6	10,6	7,3	6
	O-desmetilvenlafaxina	3,9	9,7	9,7	1,61	51	124,1	124,1	17,3	6
	Clotrimazol	0,6	0,6	0,6	0,6	5,3	5,3	5,3	5,3	20
	Fluconazol	3,4	2,7	2,7	0,58	4,7	12,4	12,4	5,4	250
	Miconazol	0,4	0,4	0,4	0,4	1,4	1,2	1,2	1,4	200

Tabla 4 Sustancias determinadas en este trabajo (lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161 y lista de observación según la Decisión (UE) 2018/840*) y cuantificación (LC) (ng-L-1) obtenidos en la determinación de las muestras en cada trimestre (I: Invierno; P: Primavera; V: Verano; O: Otoño). En fondo azul se muestran los límites obtenidos en la validación de método. Concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) propuestas por el JRC. Se señalan en rojo y subrayado los límites de cuantificación superiores al PNEC correspondiente.

Sustancias	LC								PNEC ⁵	
	Inmisión				Emisión					
	I	P	V	O	I	P	V	O		
PPP	Metaflumizona	1,5	1,5	1,5	1,5	55,1	55,1	55,1	55,1	65,4
	Dimoxistrobina	1,2	1,2	1,2	1,2	7,5	7,5	7,5	7,5	316 ¹⁰
	Imidacloprid*	2,2	7,5	7,5	2,2	9,1	35,3	35,3	6,1	8,3
	Enilconazol (Imazalil)	0,9	0,9	0,9	0,9	49,6	49,6	49,6	49,6	800 ¹
	Ipconazol	0,8	0,8	0,8	0,8	3,8	3,8	3,8	3,8	44 ⁴
	Metconazol	2	2	2	2	4,7	4,7	4,7	4,7	58,2 ⁵
	Penconazol	0,4	0,4	0,4	0,4	1,9	0,8	0,8	1,9	6000 ⁴
	Procloraz	2,1	2,1	2,1	2,1	28	28	28	28	161 ⁷
	Tebuconazol	1	1,9	3,1	0,4	18	13,8	13,8	18	1000 ⁸
Tetraconazol	0,3	0,5	0,5	0,5	5,6	2	2	0,4	1900 ⁵	
FARMACOS	Sulfametoxazol	6,6	6,6	6,6	6,55	6,6	25,2	25,2	25,2	100 ¹
	Trimetoprim	0,9	1,2	1,2	0,6	7,6	28,2	28,2	16,6	16000 ⁹
	Azitromicina*	2,9	4,6	4,6	0,61	15,1	25,6	25,6	9,3	19
	Eritromicina*	0,4	0,4	0,4	0,4	37,1	58	58	58	200
	Claritromicina*	0,7	1,7	1,7	0,37	1,5	5,2	5,2	13,4	120
	Venlafaxina	5,2	8,8	8,8	2,62	27,7	34,9	34,9	24,1	38,35 ¹
	O-desmetilvenlafaxina	13	32,1	32,1	5,32	168,3	409,4	409,4	57	650 ¹¹
	Clotrimazol	1,9	1,9	1,9	1,9	24,9	24,9	24,9	24,9	20 ¹
	Fluconazol	11,1	8,9	8,9	1,93	15,6	41	41	18	250 ²
Miconazol	1,2	1,2	1,2	1,2	4,8	3,9	3,9	4,8	200 ⁶	

2.5. FRECUENCIA DE CONTROL

En 2021 se realizaron muestreos trimestrales-estacionales (invierno, primavera, verano y otoño), coincidiendo con los muestreos del proyecto de RSEETyC.

En las muestras de agua se analizaron 17 de las 19 sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2020/1161 (Tabla 5), no pudiendo determinar amoxicilina, famoxadona ni ciprofloxacina debido a problemas analíticos.

Por otro lado, el método de determinación desarrollado permite determinar además los antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina) y el pesticida imidacloprid, sustancias incluidas en las listas de observación anteriores (Decisiones (UE) 2015/495 y 2018/840) (Tabla 6).

Los valores PNEC se han tomado de:

¹JRC derivation, 2019.

²AMR Industry Alliance Antibiotic Discharge Targets. Listo f Predicted No-Effects Concentration (PNEC) (2018).

³INERIS, 2015. Validation groupe d'experts. Juillet 2014. Version 1: 21/12/2015. DRC-15-136849-12775A. <https://substances.ineris.fr/fr/substance/nom/imazalil>

⁴AGRITOX-Database on active pinat protection substances. ANSES. <https://www.agritox.anses.fr/php/data-criteria.php>

⁵Lettieri, T. et al. Modelling-based strategy for the prioritisation exercise under the Water Framework Directive. <https://circabc.europa.eu/w/browse/85b46283-9353-4e67-bf56-e4d18b32cbaf> (2016).

⁶Vestel et al., 2019.

⁷Zhou, S. et al. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants. The case of pharmaceuticals in European surface waters. Environment International 128, pp. 1-10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034> (2019).

⁸DK, Assessment Report. Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Assessment Report Tebuconazole (2013). <https://echa.europa.eu/documents/10162/b02f4de6-574e-6ba3-7f80-af8ea03df463>

⁹RIVM, 2011. N.G.F.M. van der Aa et al. Assessment of potential risks of 11 pharmaceuticals for the environment Using environmental information from public databases RIVM Letter Report 601711003/2011. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601711003.pdf>

¹⁰ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets, UBA.

¹¹Wielens Becker et al 2020.

La metaflumizona, al estar incluida en la lista de observación desde la Decisión (EU) 2018/840, se viene determinando desde 2018 (Tabla 5).

Tabla 5 Sustancias de la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161 indicación del tipo de sustancia, su correspondiente número CAS, en qué Decisión se incluyen en lista de observación y número de ensayos realizados por año.

Tipo de sustancia	Sustancia	Nº CAS	Decisión UE 2018/840	Decisión UE 2020/1161	2018	2019	2020	2021
Pesticidas y herbicidas	Metaflumizona	139968-49-3	x	x	24	32	20	20
Fungicidas	Dimoxistrobina	149961-52-4	-	x	-	-	-	20
Fungicidas azólicos	Imazalil	35554-44-0	-	x	-	-	-	20
	Ipconazol	125225-28-7	-	x	-	-	-	20
	Metconazol	125116-23-6	-	x	-	-	-	20
	Penconazol	66246-88-6	-	x	-	-	-	20
	Procloraz	67747-09-5	-	x	-	-	-	20
	Tebuconazol	107534-96-3	-	x	-	-	-	20
	Tetraconazol	112281-77-3	-	x	-	-	-	20
Antibióticos	Sulfametoxazol	723-46-6	-	x	-	-	-	20
	Trimetoprim	738-70-5	-	x	-	-	-	20
Antidepresivos	Venlafaxina	93413-69-5	-	x	-	-	-	20
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	-	x	-	-	-	20
Productos farmacéuticos azólicos	Clotrimazol	23593-75-1	-	x	-	-	-	20
	Fluconazol	86386-73-4	-	x	-	-	-	20
	Miconazol	22916-47-8	-	x	-	-	-	20

Tabla 6 Sustancias de la lista de observación según las Decisiones (UE) 2015/495 y 2018/840, indicación del tipo de sustancia, su correspondiente número CAS, en qué Decisión se incluyen en lista de observación y número de ensayos realizados por año.

Tipo de sustancia	Sustancia	Nº CAS	Decisión UE 2015/495	Decisión UE 2018/840	2017	2018	2019	2020	2021
Antibióticos	Eritromicina	114-07-8	X	X	24	32	32	20	20
	Claritromicina	81103-11-9	X	X	24	32	32	20	20
	Azitromicina	83905-01-5	X	X	24	32	32	20	20
Insecticida neonicotinoide	Imidacloprid	105827-78-9 /138261-41-3	X	X	24	32	32	20	20

2.6. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo se propone la evaluación de estas sustancias varios indicadores: Frecuencia de presencia, F (%), Nivel del riesgo, RQ (risk quotient), Ratio de riesgo optimizado, RQ_f, y se han estimado las cargas totales.

Frecuencia de presencia, F (%), o porcentaje de casos que superan el límite de cuantificación frente al número total de casos analizados,

$$F(\%) = \frac{N^{\circ} \text{ Muestras con resultado } > LC}{N^{\circ} \text{ Muestras analizadas}} \times 100$$

Nivel del riesgo, RQ (risk quotient), calculado como la ratio de la concentración observada en el medio y el PNEC de la sustancia correspondiente (Tabla 3).

$$RQ = \frac{\text{Concentración observada}}{PNEC}$$

El RQ como estima de riesgo ambiental en el medio receptor sólo se calcula en puntos de control de inmisión; y se clasifican en tres niveles (Gusmaroli et al., 2019; Sousa et al., 2018; Sousa et al., 2019): nivel de riesgo bajo (RQ<0,1), nivel de riesgo medio (0,1≤RQ<1) y nivel de riesgo alto (RQ≥1).

Ratio de riesgo optimizado, RQ_f, basado en el valor de RQ medio y la frecuencia de concentraciones superiores al PNEC (F_{PNEC}).

$$RQ_f = RQ_{medio} \cdot F_{PNEC} = \frac{\text{Concentración media}}{PNEC} \cdot \frac{N^{\circ} \text{muestras que superan el PNEC}}{N^{\circ} \text{muestras analizadas}}$$

Los RQf se clasifican en cinco grupos (Zhou et al., 2019):

- $RQ_f \geq 1$. Riesgo ambiental alto (rojo en tablas);
- $1 > RQ_f \geq 0,1$. Riesgo ambiental moderado (naranja en tablas);
- $0,1 > RQ_f \geq 0,01$. efecto adverso a pequeña escala soportable (amarillo en tablas);
- $0,01 > RQ_f > 0$, efecto bastante limitado o insignificante (verde en tablas); y
- $RQ_f = 0$, sin riesgo (azul en tablas).

En las tablas donde se representan estos valores se presentan en gris los casos no evaluables por disponer de límite de cuantificación superior al PNEC.

El criterio RQ caracteriza la toxicidad según las concentraciones medidas, pero ignora la posibilidad de que los organismos acuáticos estén expuestos a niveles potencialmente peligrosos. Ciertas sustancias están presentes en el agua a largo plazo y tienen un impacto mayor que los contaminantes presentes a corto plazo, por lo que el riesgo de las sustancias que se cuantifican con frecuencia y los que se cuantifican ocasionalmente deben ser diferentes. Por ello, también se considera la ratio de riesgo optimizado (RQf).

En general, hay que tener en cuenta que la mayoría de los estudios de toxicidad para la evaluación de riesgos se hacen para los compuestos de manera individual, pero estas sustancias no aparecen solas en el medio, aparecen en familias de sustancias cuya toxicidad conjunta está menos estudiada (Santos et al., 2010).

Varios estudios han demostrado que las concentraciones de estas familias, y en concreto los fármacos, tienen efectos acumulativos, de manera que las concentraciones individuales de las sustancias son menores a las esperadas para causar efectos, pero la presencia mixta de estas sustancias en el medio puede causar efectos tóxicos, aunque todavía queda mucho por estudiar en este ámbito (Branchet et al., 2021; DeLorenzo and Fleming, 2008).

Por otro lado, para aquellas sustancias que podrían suponer un riesgo en el medio receptor, a partir de los valores medios de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá), entre 2017 y 2021, y los volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA o por las EDARs) y los habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 7), se han **estimado las cargas** totales y específicas por habitante equivalente en las estaciones de emisión utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Carga (kg \cdot \text{año}^{-1}) = \frac{\text{Concentración media (ng} \cdot L^{-1}) \times \text{Volumen anual vertido (Hm}^3 \cdot \text{año}^{-1})}{10^3}$$

$$Carga específica (\cdot h. e.^{-1}) = \frac{Carga (kg \cdot \text{año}^{-1})}{\text{Miles Habitantes Equivalentes (h. e.)}} \times 10^3$$

Tabla 7 Volumen anual vertido y miles de habitantes equivalentes de las EDAR evaluadas en este estudio entre 2017 y 2021, a partir de los datos facilitados por URA. *Datos facilitados por el Consorcio de Aguas de Bilbao Bizkaia.

EDAR	Habitantes equivalentes	Volumen anual vertido (Hm ³ año ⁻¹)				
		2017	2018	2019	2020	2021
Galindo	1.211.500	82,58*	85,55*	82,1	78,64	81,61
Loiola	553.000	37,8	38,98	39,09	36,06	36,42

3.

Evaluación de resultados

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos estructurando la información por grupo de compuestos: productos para la protección de plantas (PPP; incluyen pesticidas, herbicidas y fungicidas) y fármacos (antibióticos, antidepresivos y productos farmacéuticos azólicos). Los resultados detallados para cada analítica realizada se presentan en el Anexo (Tabla A 1 y Tabla A2).

3.1. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL (2021)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en 2021 en las estaciones muestreadas en la costa vasca (Tabla A 1 del Anexo), los PPP que presentan valores de frecuencia de presencia, F (%), mayores son tebuconazol, tetraconazol e imidacloprid; el resto de sustancias de este grupo presentan concentraciones inferiores a los límites de cuantificación correspondientes (Tabla 8).

Tabla 8 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), y frecuencia de cuantificación (F (%)) para los productos para la protección de plantas (PPP) y los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en la costa vasca, en las estaciones de emisión (Galindo y Ullia) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20), en 2021. Se incluyen también los resultados de imidacloprid, eritromicina, claritromicina y azitromicina.

	Sustancia	Unidad	Min-Max	Media	F (%)	Emisión		Inmisión	
						Min-Max	F (%)	Min-Max	F (%)
PPP	Imidacloprid	ng/l	<2,2-60,3	<35,3	35	<6,1-60,3	75	<2,2-23,4	8
	Metaflumizona	ng/l	<55,1	<55,1	0	<55,1	0	<1,5	0
	Dimoxistrobina	ng/l	<7,5	<7,5	0	<7,5	0	<1,2	0
	Imazalil	ng/l	<49,6	<49,6	0	<49,6	0	<0,9	0
	Ipconazol	ng/l	<3,8	<3,8	0	<3,8	0	<0,8	0
	Metconazol	ng/l	<4,7	<4,7	0	<4,7	0	<2,0	0
	Penconazol	ng/l	<1,9	<1,9	0	<1,9	0	<0,4	0
	Procloraz	ng/l	<28,0	<28,0	0	<28,0	0	<2,1	0
	Tebuconazol	ng/l	<0,36-245,1	19,3	40	14-245,1	50	<0,4-13,7	33
Tetraconazol	ng/l	<0,3-48,2	<5,6	40	0,8-<5,6	50	<0,3-48,2	33	
FARMACOS	Eritromicina	ng/l	<58,0	<58,0	5	<58,0	13	<0,4	0
	Claritromicina	ng/l	0,9-306,3	50,6	90	19,9-306,3	100	0,9-78,5	83
	Azitromicina	ng/l	0,1-298,4	58,7	70	38,5-298,4	100	0,61-74,7	50
	Sulfametoxazol	ng/l	<6,6-238,6	31,3	30	<6,6-238,6	38	<6,6-210,1	25
	Trimetoprim	ng/l	0,6-399,9	79,6	75	24-399,9	100	0,6-91,3	58
	Venlafaxina	ng/l	<2,6-558,5	119,7	70	53,3-558,5	100	<2,6-192,9	50
	O-desmetilvenlafaxina	ng/l	<5,3-2293	488,3	70	106,4-2293	100	<5,3-1008	50
	Clotrimazol	ng/l	<24,9	<24,9	0	<24,9	0	<1,9	0
	Fluconazol	ng/l	<1,9-1304	163,4	60	<15,6-1304	88	<1,9-421,9	42
	Miconazol	ng/l	<4,8	<4,8	0	<4,8	0	<1,2	0

En los que respecta a los fármacos estudiados (Tabla A2 del Anexo), los valores de frecuencia de presencia, F (%), de clotrimazol y de miconazol son 0 y el resto de sustancias de este grupo presentan frecuencias de cuantificación entre el 5% (eritromicina) y el 90% (claritromicina) (Tabla 8).

Al considerar las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) y las de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) por separado (Tabla 8), se observa que la frecuencia de presencia, F (%), y la concentración máxima es mayor en emisión, excepto para tetraconazol, que presenta la concentración máxima ($48,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) en la estación de inmisión E-N15, en mayo de 2021 (Tabla A 1 del Anexo).

3.2. EVOLUCIÓN TEMPORAL (2017-2021)

Se puede presentar una evolución temporal del periodo 2017 a 2021 de algunas sustancias de la lista de observación:

- Ciprofloxacina. Con resultados desde mayo de 2018 a noviembre de 2020 (Figura 2 y Figura 3).
- Eritromicina, claritromicina y azitromicina. Con resultados desde mayo de 2017 (Figura 2 y Figura 3) (Solaun et al., 2022; Solaun et al., 2021b).
- Imidacloprid y metaflumizona: Con resultados desde 2017 y mayo del 2018, respectivamente, (Figura 2 y Figura 3).

En la masa de agua de transición del **Nerbioi interior**, en el periodo 2017-2021, los antibióticos claritromicina y azitromicina muestran valores superiores al PNEC en numerosas ocasiones. La eritromicina, sin embargo, no supera el PNEC correspondiente en ninguna ocasión (Figura 2). Las concentraciones observadas son, en general, superiores en la estación de Galindo (emisión) que en las estaciones de inmisión (E-N15 y E-N17). Sin embargo, la azitromicina en Galindo muestra en 2020 concentraciones inferiores al límite de cuantificación, mientras que en 2021 presenta concentraciones similares a las de 2017-2019.

La metaflumizona presenta concentraciones inferiores a los límites de cuantificación, aunque en 2021 este límite es de $56,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ para las muestras de emisión, próximo al PNEC correspondiente ($65,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). En cuanto al imidacloprid, presenta valores en emisión (Galindo: $6,4\text{-}172 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) un orden de magnitud superiores a los de inmisión (E-N15 y E-N17: $<0,17\text{-}23,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 2).

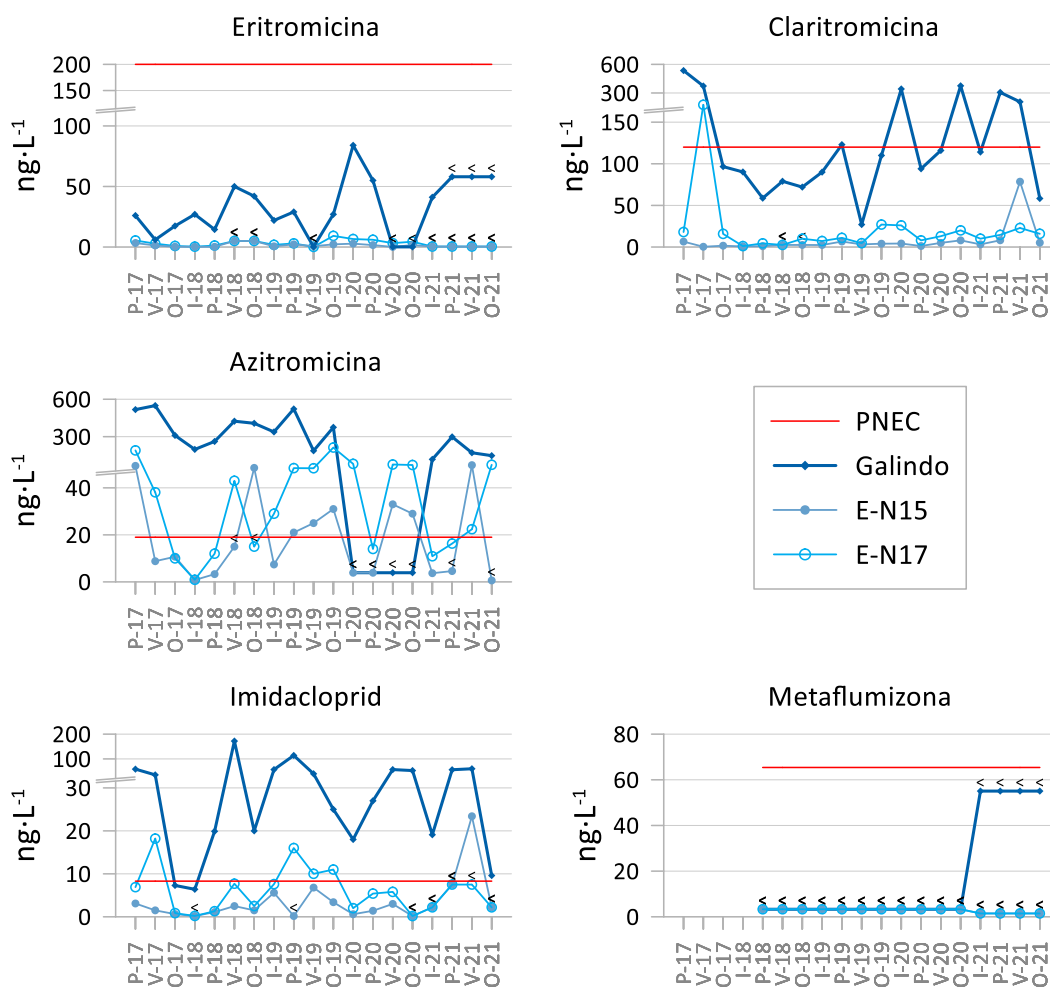


Figura 2 Concentraciones (ng·L⁻¹) de antibióticos macrólidos, imidacloprid y metaflumizona en las estaciones de emisión (Galindo) e inmisión (E-N15 y E-N17) correspondientes a la masa de agua de transición del Nerbio interior, entre 2017 y 2021. <: inferior al límite de cuantificación. PNEC: concentración prevista sin efecto.

En el ámbito de la masa de agua costera Mompas-Pasaia la eritromicina y claritromicina muestran concentraciones inferiores al PNEC correspondiente a lo largo del periodo de estudio (Figura 3). Las concentraciones de estos antibióticos son, en general, superiores en la estación de Ulia (punto de emisión de la EDAR de Loiola) que en la estación L-UR20 (inmisión).

Al igual que en la estación de la EDAR de Galindo, la concentración de azitromicina en la estación de Ulia en 2020 está por debajo del límite de cuantificación, mientras que en 2021 presenta concentraciones similares a las de 2017-2019.

En el ámbito de esta masa de agua costera, tampoco se ha cuantificado metaflumizona entre 2017 y 2021 y las observadas se deben al cambio en el límite de determinación (Figura 3). El imidacloprid presenta concentraciones superiores en emisión (Ulia: <0,17-76 ng·L⁻¹) que en inmisión (L-UR20: <0,17-4,4 ng·L⁻¹). Cabe señalar que en invierno de 2021 no se determina imidacloprid en Ulia, pero el límite de cuantificación correspondiente (9,1 ng·L⁻¹) es mayor que el PNEC (8.3 ng·L⁻¹).

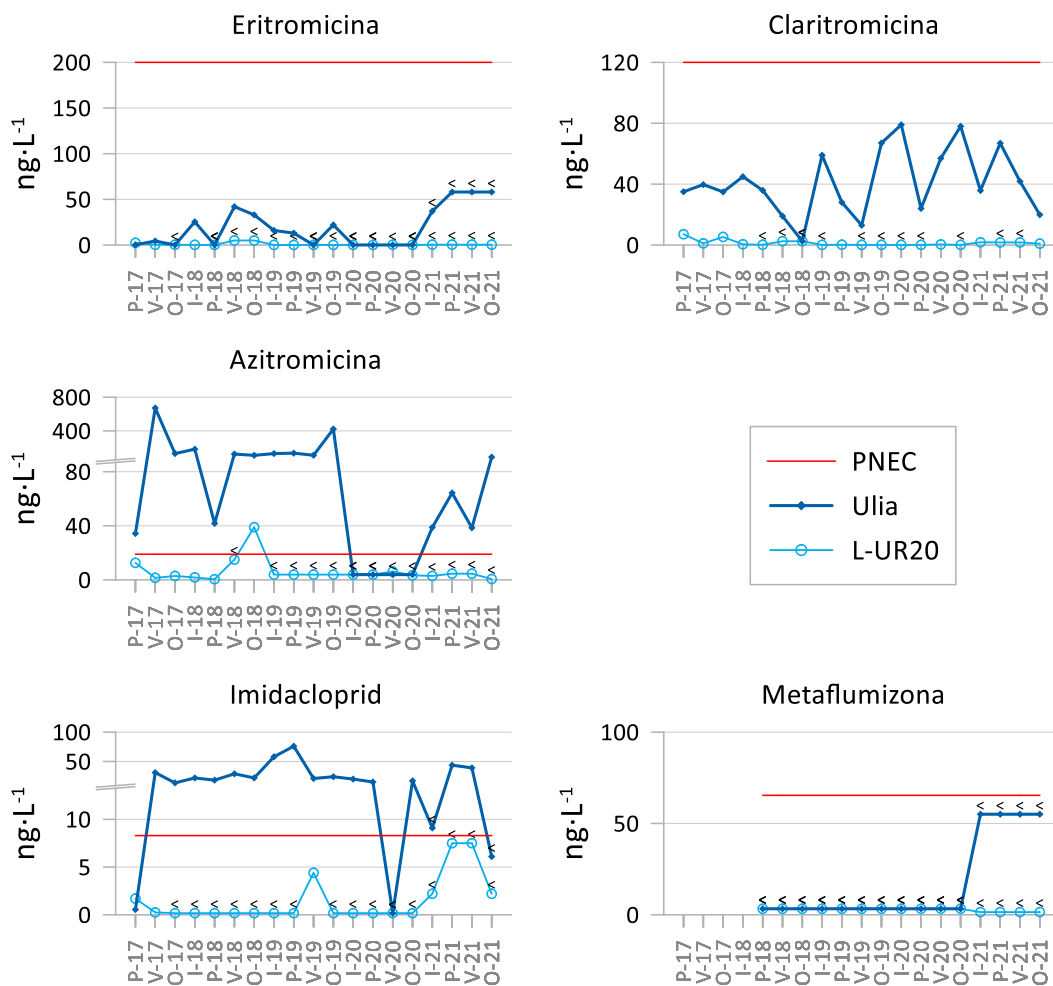


Figura 3 Concentraciones (ng·L⁻¹) de antibióticos macrólidos, imidacloprid y metaflumizona en las estaciones de emisión (Ulía) e inmisión (L-UR20) correspondientes a la masa de agua costera Mompas-Pasaia, entre 2017 y 2021. <: inferior al límite de cuantificación. PNEC: concentración prevista sin efecto.

3.3. EVALUACIÓN DEL RIESGO

Para poder evaluar la intensidad de los impactos locales en el medio receptor se han determinado los RQ de cada una de las PPP consideradas en cada uno de los muestreos llevados a cabo en 2021, por estación de muestreo de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) y se han calculado las frecuencias de riesgo bajo, medio y alto correspondientes (Figura 4).

En general, los posibles riesgos ambientales asociados a la presencia de PPP en el medio receptor (RQ) se consideran bajos (Figura 4), aunque el imidacloprid presentó en agosto una concentración (23,4 ng·L⁻¹) casi tres veces superior al PNEC correspondiente (8,3 ng·L⁻¹), lo que puntualmente podría suponer un riesgo alto.

Para los fármacos considerados en 2021, los límites de cuantificación permiten el análisis del nivel del riesgo según el índice RQ. Los resultados obtenidos en las estaciones de inmisión del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17) indican que el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos para eritromicina, trimetoprim, clotrimazol y miconazol. El resto de sustancias podrían llegar a suponer un riesgo medio o alto según las concentraciones obtenidas en 2021 (Figura 4).

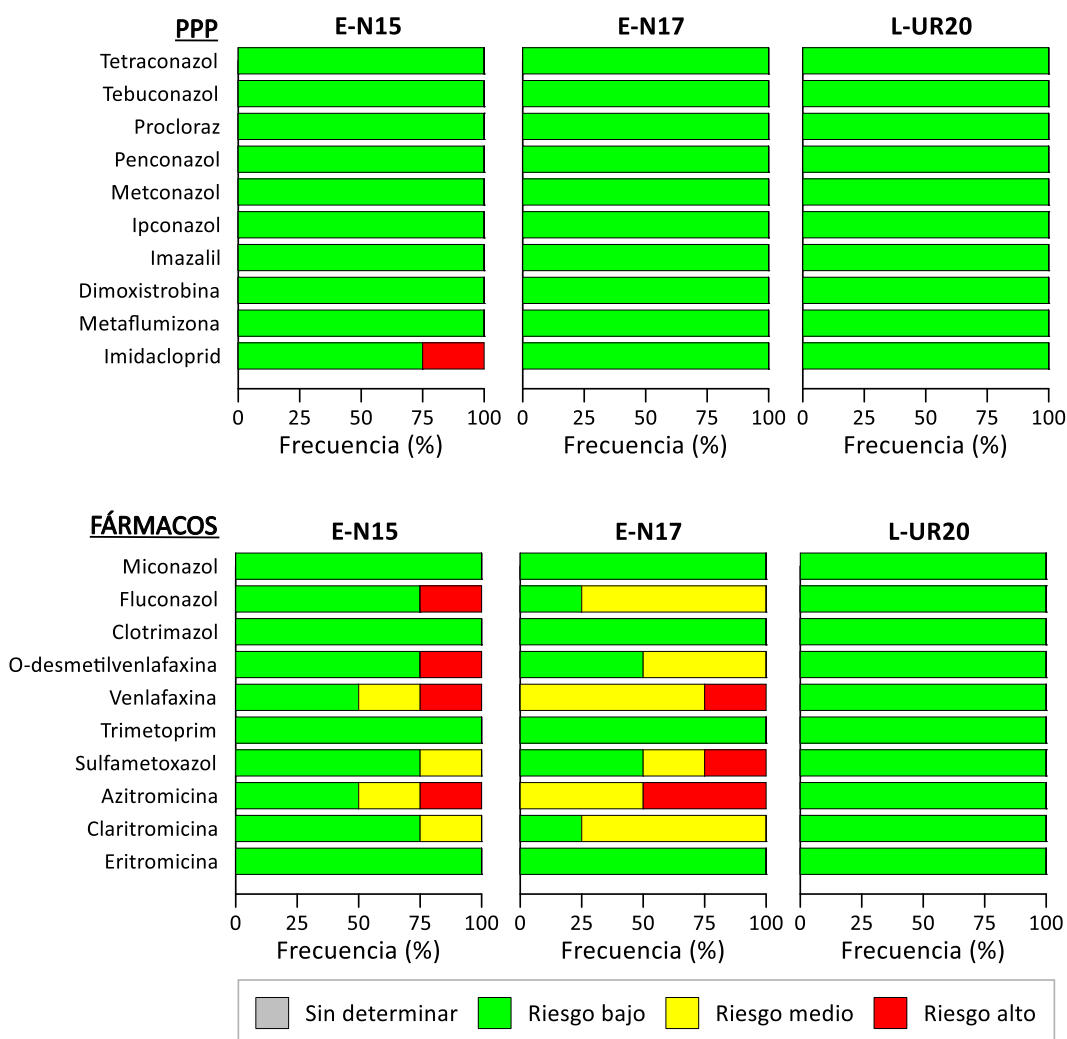


Figura 4 Frecuencia de nivel de riesgo (RQ) de los productos para la protección de plantas (PPP) y los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de inmisión de la costa vasca, en 2021. Se incluyen también los resultados de imidacloprid, eritromicina, claritromicina y azitromicina.

Para conocer cómo ha evolucionado el riesgo de estas sustancias, se han calculado el RQ teniendo en cuenta la media anual en cada una de las estaciones de inmisión y el RQ_f correspondiente (Tabla 9).

Los RQ anuales considerando las concentraciones medias muestran que, en 2021, imidacloprid es el único PPP considerado en el estudio que podría suponer un riesgo moderado, concretamente en la estación E-N15, incluso teniendo en cuenta la frecuencia de superación del PNEC ($RQ_f=0,22$) (Tabla 9). En las otras dos estaciones de inmisión (E-N17 y L-UR20) tanto el RQ considerando la media anual como el RQ_f indican que el imidacloprid no supone riesgo en 2021. Sin embargo, en el periodo 2017-2020 esta sustancia ha podido suponer un riesgo en la estación E-N17 considerando la media anual, y un riesgo moderado en 2017 y alto en 2019 teniendo en cuenta la frecuencia de superación del PNEC ($RQ_f=0,35$ y $1,01$, respectivamente) (Tabla 9).

La evaluación de riesgo según el índice RQ_f indica que, en 2021, azitromicina, sulfametoxazol, venlafaxina y fluconazol son fármacos que podrían suponer un riesgo moderado en las estaciones E-N15 y/o E-N17 (Tabla 9). Entre 2017 y 2020, el riesgo anual de azitromicina teniendo en cuenta la frecuencia de superación del PNEC ha sido alta o moderada en las estaciones del Nerbioi interior, y sólo en 2018 ha podido suponer un riesgo moderado en la estación L-UR20.

Tabla 9 Imidacloprid, metaflumizona y fármacos. Periodo 2017-2021. Ratio de riesgo considerando la concentración media anual (RQ (media anual)), y ratio de riesgo optimizado (RQ_f) en estaciones de inmisión. Para RQ_f, en rojo alto riesgo (RQ_f≥1); en naranja, riesgo moderado (1>RQ_f≥0,1); en amarillo, riesgo soportable (0,1>RQ_f≥0,01); en verde, riesgo insignificante (0,01>RQ_f>0); y en azul, sin riesgo (RQ_f=0). Para RQ, en rojo riesgo alto (RQ≥1), en amarillo riesgo medio (1>RQ≥0,1) y en verde sin riesgo (RQ<0,1). En gris casos no evaluables por disponer de límite de cuantificación superior al PNEC.

Sustancia	Estación	RQ (media anual)					RQ _f					
		2017	2018	2019	2020	2021	2017	2018	2019	2020	2021	
PPP	Imidacloprid	E-N15	0,21	0,16	0,48	0,15	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
		E-N17	1,04	0,35	1,34	0,40	0,00	0,35	0,00	1,01	0,00	0,00
		L-UR20	0,08	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metaflumizona	E-N15		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
		E-N17		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
FÁRMACOS	Eritromicina	E-N15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		E-N17	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Claritromicina	E-N15	0,02	0,01	0,03	0,04	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		E-N17	0,58	0,03	0,10	0,14	0,13	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Azitromicina	E-N15	1,50	0,81	1,11	0,87	1,03	0,50	0,20	0,83	0,43	0,26
		E-N17	4,18	0,83	4,43	3,24	1,64	2,78	0,21	4,43	2,43	0,82
		L-UR20	0,30	0,64	0,00	0,18	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
	Sulfametoxazol	E-N15					0,06					0,00
		E-N17					0,58					0,15
		L-UR20					0,00					0,00
	Trimetoprim	E-N15					0,00					0,00
		E-N17					0,00					0,00
		L-UR20					0,00					0,00
	Venlafaxacina	E-N15					1,37					0,34
		E-N17					0,79					0,20
		L-UR20					0,00					0,00
	O-desmatil venlafaxacina	E-N15					0,41					0,10
		E-N17					0,18					0,00
		L-UR20					0,00					0,00
	Clotrimazol	E-N15					0,00					0,00
		E-N17					0,00					0,00
		L-UR20					0,00					0,00
Fluconazol	E-N15					0,44					0,11	
	E-N17					0,22					0,00	
	L-UR20					0,00					0,00	
Miconazol	E-N15					0,00					0,00	
	E-N17					0,00					0,00	
	L-UR20					0,00					0,00	

3.4. ESTIMACIÓN DE CARGAS

Teniendo en cuenta las sustancias estudiadas que podrían suponer un riesgo en el medio receptor (imidacloprid, claritromicina y azitromicina), se han estimado las cargas totales y específicas por habitante equivalente (Tabla 10) a partir de los valores medios de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia), entre 2017 y 2021, y los datos sobre volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA o por las EDARs) y habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 7).

En estas estaciones de emisión, las cargas de imidacloprid son inferiores a 5 kg·año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 4 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹ (Tabla 10), con valores máximos estimados en Galindo, en 2019. Las cargas totales estimadas de los antibióticos que pueden suponer un riesgo (claritromicina y azitromicina) son inferiores a 38 kg·año⁻¹ (Tabla 10), mientras las cargas específicas son inferiores a 32 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹. Los valores máximos estimados corresponden a la azitromicina en Galindo, en 2017.

Tabla 10 Concentración media anual ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) en las estaciones ligadas a las EDARs de Galindo y Loiola (Ulia), y estimación de cargas totales ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$) y específicas por habitante equivalente ($\text{mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$) para imidacloprid, claritromicina y azitromicina.

Estación		Galindo					Ulia				
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2017	2018	2019	2020	2021
Media ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Imidacloprid	33,9	54,6	59	38,8	36,3	15,1	22,8	44,8	13	22,6
	Claritromicina	334,9	75	87,5	231,8	171,4	36,5	25,3	41,8	59,5	41,1
	Azitromicina	458,7	322,7	355,5	2	184	278,8	114,2	199,3	2	57,4
Carga ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$)	Imidacloprid	2,8	4,67	4,84	3,05	2,96	0,57	0,89	1,75	0,47	0,82
	Claritromicina	27,65	6,41	7,18	18,22	13,99	1,38	0,98	1,63	2,15	1,5
	Azitromicina	37,88	27,6	29,19	0,15	15,01	10,54	4,45	7,79	0,07	2,09
Carga específica ($\text{mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$)	Imidacloprid	2,31	3,85	4	2,52	2,45	1,03	1,61	3,16	0,85	1,45
	Claritromicina	22,83	5,29	5,93	15,04	11,55	2,5	1,78	2,95	3,88	2,71
	Azitromicina	31,26	22,78	24,09	0,13	12,39	19,06	8,05	14,08	0,13	3,78

3.5. DISCUSIÓN GENERAL

Las listas de observación de sustancias se articulan a través de las decisiones de ejecución que determina la Comisión cada dos años. Así la primera lista se publicó en 2015 (Decisión EU 2015/495), la segunda en 2018 (Decisión EU 2018/840), la tercera en 2020 (Decisión EU 2020/1161) y en 2022 se ha publicado la cuarta lista (Decisión EU 2022/1307). La duración de un periodo de seguimiento continuado de cada sustancia incluida en la lista de observación no debe superar los cuatro años. Muchas de estas sustancias, entre las que se encuentran herbicidas, pesticidas, fungicidas, productos farmacéuticos de cuidado personal, fármacos como los antibióticos, antidepresivos y fungicidas entre otros, son sustancias de uso cotidiano, pero sus efectos en el medio ambiente están poco o nada estudiados. La decisión indica que con el seguimiento de las sustancias se deben obtener datos de alta calidad sobre sus concentraciones en el medio acuático, lo que implica tener métodos validados y consolidados. En este sentido, la Directiva 2013/39/UE sobre las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas indica cuáles son los requisitos mínimos que tiene que cumplir un método para que sea válido y produzca datos fiables para su evaluación.

Cada vez que se ha publicado una lista nueva se han tenido que buscar métodos para poder determinar las sustancias descritas en cada una de ellas y cuando no estaban disponibles, se han tenido que desarrollar. Además, según los criterios establecidos en la Directiva 2013/39/UE (RD 817/2015) los métodos tienen que ser validados. Por lo tanto, el trabajo metodológico que implican los cambios en las listas de observación ha supuesto un esfuerzo de investigación ligado al seguimiento de estas sustancias.

En lo que respecta a las sustancias de la tercera lista de observación, en la que se presentan diferentes familias de sustancias, se aconseja su determinación conjunta por familias. Sin embargo, encontrar métodos rutinarios y consolidados para las matrices marinas es muy complicado. En este estudio se ha desarrollado un nuevo método analítico para la determinación conjunta de todas las sustancias de la tercera lista. Al no ser un método rutinario aplicado en el ámbito marino, implica falta de robustez, obteniendo datos con un grado de incertidumbre grande.

Este método es capaz de determinar las sustancias de la tercera lista tanto de aguas marinas como de aguas residuales urbanas, además de algunas sustancias de la segunda lista de observación (Decisión EU 2018/840; claritromicina, azitromicina, eritromicina e imidacloprid) y diclofenaco, incluido en la primera lista de observación (Decisión EU 2015/495). Sin embargo, no es un método adecuado para la determinación de amoxicilina y famoxacina, y da problemas con la ciprofloxacina.

Por otro lado, para una misma sustancia se pueden obtener diferentes límites de detección/cuantificación en función de la matriz (aguas residuales/aguas marinas) y del bloque de análisis (invierno/primavera/verano/otoño). Esto da lugar a que determinadas sustancias (por ejemplo, (imidacloprid, azitromicina, eritromicina, venlafaxina, O-desmetilvenlafaxina y clotrimazol) presenten puntualmente límites de cuantificación superiores a los PNEC propuestos, dificultando la evaluación del riesgo que estas sustancias pueden suponer en el medio.

Además, las estimaciones de riesgo que se hacen hay que tomarlas con precaución ya que los PNEC son valores estimados a partir de datos observados a nivel europeo, sobre todo en aguas y sedimentos continentales, habiendo pocos datos para aguas marinas. Por otro lado, el nivel de confianza de la evaluación de riesgo es bajo debido a que el número de datos por estación y sustancia es muy limitado (cuatro por año) y que la evaluación se hace anualmente. A nivel de la costa vasca, si se considerasen todos los datos de las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) en conjunto, en el periodo 2017-2021 para las cuatro sustancias muestreadas a lo largo de todo este periodo: azitromicina, claritromicina, eritromicina e imidacloprid (Tabla 6), los datos obtenidos muestran que azitromicina podría suponer un riesgo alto en el 37% de los casos, mientras imidacloprid y claritromicina lo hacen en el 9% y 2% de los casos, respectivamente; eritromicina parece mostrar un riesgo bajo en todo el periodo de estudio.

4.

Conclusiones

Entre 2017 y 2021 se han llevado a cabo muestreos trimestrales en dos estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) y en tres puntos de control de inmisión asociados a una masa de agua de transición (Nerbioi interior) y una masa de agua costera (Mompas-Pasaia) para analizar aquellas sustancias o grupos de sustancias incluidas en la lista de observación según las Decisiones (UE) 2015/495, 2018/840 y 2020/1161, conforme a la Directiva 2008/105/EC.

En la lista de observación actualmente vigente (Decisión (UE) 2020/1161) sólo se mantienen las sustancias metaflumizona, amoxicilina y ciprofloxacina de listas anteriores. Para abordar gran parte de las sustancias descritas en la Decisión vigente se ha desarrollado un método analítico para la determinación conjunta de las sustancias de la tercera lista, y además, los antibióticos macrólidos y el imidacloprid, sustancias de listas anteriores.

Por otro lado, la obtención de diferentes límites de detección/cuantificación en función de la matriz (aguas residuales/aguas marinas) y del bloque de análisis (invierno/primavera/verano/otoño) puede dar lugar a que puntualmente los límites de cuantificación sean superiores a los PNEC propuestos, dificultando la evaluación del riesgo que estas sustancias pueden suponer en el medio.

Las sustancias más frecuentemente **cuantificadas** en 2021 son claritromicina (90%), trimetoprim (75%), azitromicina, venlafaxina y O-desmetilvenlafaxina (70%) y fluconazol (60%), con frecuencias de presencia en emisión (estaciones Galindo y Ulia) de entre 88-100% y en inmisión (estaciones E-N15, E-N17 y L-UR20) de entre 42-83%.

En lo que respecta a las concentraciones de las sustancias estudiadas, en general, las obtenidas en emisión son superiores a las de inmisión, lo que podría indicar la dilución desde los puntos de vertidos de las EDARs. Sin embargo, para tetraconazol las concentraciones máximas observadas en inmisión son superiores.

Seis de las sustancias consideradas (azitromicina, sulfametoxazol, venlafaxina, O-desmetilvenlafaxina, fluconazol e imidacloprid) superan puntualmente los PNEC propuestos en inmisión, por lo que podrían representar un daño en el medio ambiente. De hecho, el nivel de riesgo (RQ) de estas sustancias en el medio se ha evaluado como alto entre el 8% y el 25% de los casos.

Se estima que las cargas de estas sustancias que podrían entrar en el medio a través de las EDAR de estudio serían inferiores a 38 kg año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 32 mg año⁻¹ h.e.⁻¹.

Bibliografía

- Branchet, P., Arpin-Pont, L., Piram, A., Boissery, P., Wong-Wah-Chung, P., Doumenq, P., 2021. Pharmaceuticals in the marine environment: What are the present challenges in their monitoring? *Science of the Total Environment* 766, 142644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142644>
- Cortes, L.G., Marinov, D., Sanseverino, I., Cuenca, A.N., Niegowska, M., Rodriguez, E.P., Lettieri, T., 2020. Selection of substances for the 3rd Watch List under the Water Framework Directive. Joint Research Centre (JRC), the European Commission. Luxembourg, 239 pp. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/a2ab9f86-d140-11ea-adf7-01aa75ed71a1/language-en>
- DeLorenzo, M.E., Fleming, J., 2008. Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella tertiolecta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54, 203-210. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9032-2>
- Gusmaroli, L., Buttiglieri, G., Petrovic, M., 2019. The EU watch list compounds in the Ebro delta region: Assessment of sources, river transport, and seasonal variations. *Environmental pollution* 253, 606-615. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.052>
- Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 175, 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Solaun, O., J. Larreta, I. Menchaca, J. G. Rodríguez, E. López García, E. Martínez, B. Zonja, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2020. Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en la costa vasca Periodo 2017-2019. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA). https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/informacion/seguimiento_informes_previos/eu_def/adjuntos/01-Informe-LISTA-OBSERVACION-2019_RSEETyC.pdf
- Solaun, O., J. Larreta, I. Menchaca, J. G. Rodríguez, E. López García, B. Zonja, C. Postigo, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2021a. Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2018/840) en la costa vasca. Periodo 2017- 2020. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA). https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/sustancias_lista_observacion/eu_def/adjuntos/01-Informe-EMERGENTES-2020_RSEETyC.pdf
- Solaun, O., Rodríguez, J.G., Borja, Á., López-García, E., Zonja, B., Postigo, C., Barceló, D., López de Alda, M., Larreta, J., 2022. Antibiotics in the Basque coast (N Spain): Occurrence in waste and receiving waters, and risk assessment (2017–2020). *Science of the Total Environment* 847, 157563. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157563>
- Solaun, O., Rodríguez, J.G., Menchaca, I., López-García, E., Martínez, E., Zonja, B., Postigo, C., López de Alda, M., Barceló, D., Borja, Á., Manzanos, A., Larreta, J., 2021b. Contaminants of emerging

- concern in the Basque coast (N Spain): Occurrence and risk assessment for a better monitoring and management decisions. *Science of the Total Environment* 765, 142765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142765>
- Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2018. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials* 344, 146-162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Ribeiro, C., Tiritan, M.E., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2019. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Science of the Total Environment* 649, 1083-1095. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.309>
- Zhou, S., Di Paolo, C., Wu, X., Shao, Y., Seiler, T.-B., Hollert, H., 2019. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environment International* 128, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>

Anexo

Tabla A 1. Resultados analíticos (ng·L⁻¹) para los productos para la protección de plantas (PPP) incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2021. Se incluyen también los resultados del imidacloprid.

Estación	Fecha	Imidacloprid	Metaflumizona	Dimoxistrobina	Imazalil	Ipconazol	Metconazol	Penconazol	Procloraz	Tebuconazol	Tetraconazol
Galindo	2-21	19,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,924	<27,958	<18	<5,6
Galindo	5-21	56,3	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<0,8	<27,958	245,1	4,3
Galindo	8-21	60,3	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<0,8	<27,958	26,7	4,4
Galindo	11-21	9,6	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,924	<27,958	<18	0,8
Uliá	2-21	<9,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,924	<27,958	<18	<5,6
Uliá	5-21	43,7	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<0,8	<27,958	23,8	<2
Uliá	8-21	39,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<0,8	<27,958	14	<2
Uliá	11-21	<6,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,924	<27,958	<18	1,2
E-N15	2-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<1	<0,3
E-N15	5-21	<7,5	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	2,9	48,2
E-N15	8-21	23,4	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	13,7	1,7
E-N15	11-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,545
E-N17	2-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<1	<0,3
E-N17	5-21	<7,5	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	9,9	10,4
E-N17	8-21	<7,5	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	8,9	0,9
E-N17	11-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,545
L-UR20	2-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<1	<0,3
L-UR20	5-21	<7,5	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<1,9	<0,545
L-UR20	8-21	<7,5	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<3,1	<0,545
L-UR20	11-21	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,545

Tabla A2. Resultados analíticos (ng-L-1) para los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2021. Se incluyen también los resultados de los antibióticos macrólidos eritromicina, claritromicina y azitromicina.

Estación	Fecha	Eritromicina	Claritromicina	Azitromicina	Sulfametoxazol	Trimetoprim	Venlafaxina	O-desmetilvenlafaxina	Clotrimazol	Fluconazol	Miconazol
Galindo	2-21	41,1	114,1	118,3	50,9	64	131,7	442,2	<24,888	42,6	<4,76
Galindo	5-21	<58,04	306,3	298,4	<25,2	399,9	558,5	1915,1	<24,888	1304,1	<3,9
Galindo	8-21	<58,04	206,9	171,2	<25,2	252,4	496,5	2292,7	<24,888	980,9	<3,9
Galindo	11-21	<58,04	58,3	147,9	238,6	330,1	87,2	263,1	<24,888	107,3	<4,76
Ulia	2-21	<37,1	35,8	38,8	<6,6	41,6	103,7	361,2	<24,888	15,6	<4,76
Ulia	5-21	<58,04	66,9	64,3	<25,2	103,3	306,3	1571,5	<24,888	60,4	<3,9
Ulia	8-21	<58,04	41,8	38,5	<25,2	94,7	312,5	1235	<24,888	74,5	<3,9
Ulia	11-21	<58,04	19,9	88	<25,2	24	53,3	106,4	<24,888	<17,96	<4,76
E-N15	2-21	<0,41	3,2	3,7	<6,55	<0,9	<5,2	<13	<1,865	<11,1	<1,24
E-N15	5-21	<0,41	8,1	<4,6	<6,55	6,3	14	53,3	<1,865	11,9	<1,24
E-N15	8-21	<0,41	78,5	72	<6,55	91,3	192,9	1007,8	<1,865	421,9	<1,24
E-N15	11-21	<0,41	5,2	<0,61	12,6	4,3	<2,62	<5,32	<1,865	<1,93	<1,24
E-N17	2-21	<0,41	10	10,9	<6,55	6,1	11,6	48,2	<1,865	<11,1	<1,24
E-N17	5-21	<0,41	14,6	16,3	17,3	85,9	27,5	97,3	<1,865	58,4	<1,24
E-N17	8-21	<0,41	22,9	22,4	<6,55	23,4	59,3	280,7	<1,865	128,3	<1,24
E-N17	11-21	<0,41	15,9	74,7	210,1	62,2	22,5	41	<1,865	25,1	<1,24
L-UR20	2-21	<0,41	1,8	<2,9	<6,55	<0,9	<5,2	<13	<1,865	<11,1	<1,24
L-UR20	5-21	<0,41	<1,7	<4,6	<6,55	<1,2	<8,8	<32,1	<1,865	<8,9	<1,24
L-UR20	8-21	<0,41	<1,7	<4,6	<6,55	<1,2	<8,8	<32,1	<1,865	<8,9	<1,24
L-UR20	11-21	<0,41	0,9	<0,61	<6,55	<0,604	<2,62	<5,32	<1,865	<1,93	<1,24

Tabla A 3. Resultados analíticos (ng·L⁻¹) para diclofenaco, diclorvos, diurón, MCPA, bentazona e irgadol analizados en 2021 en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca.

Estación	Fecha	Diclofenaco	Dichlorvos	Diuron	MCPA	Bentazona	Irgadol
Galindo	feb-21	307,3	<125,3	<31,3	<129,1	<190,8	<25,6
Galindo	may-21	1289,3	<125,3	<83,4	<129,1	<190,8	<25,6
Galindo	ago-21	769,8	<125,3	205,2	<129,1	<190,8	<25,6
Galindo	nov-21	<120	<125,3	20,2	<129,1	<190,8	<25,6
Ulia	feb-21	<166,1	<125,3	84,2	<129,1	<190,8	<25,6
Ulia	may-21	583,6	<125,3	393	<129,1	<190,8	<25,6
Ulia	ago-21	772,4	<125,3	220	<129,1	<190,8	<25,6
Ulia	nov-21	128,6	<125,3	52,2	<129,1	<190,8	<25,6
E-N15	feb-21	<51	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,8
E-N15	may-21	<52,6	<11,2	<12	<33,8	<4,4	<0,4
E-N15	ago-21	207,3	<11,2	82,1	<33,8	<4,4	<0,4
E-N15	nov-21	<20,2	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,4
E-N17	feb-21	<51	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,8
E-N17	may-21	<52,6	<11,2	<12	<33,8	<4,4	<0,4
E-N17	ago-21	72,7	<11,2	<12	<33,8	<4,4	<0,4
E-N17	nov-21	<20,2	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,4
L-UR20	feb-21	<51	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,8
L-UR20	may-21	<52,6	<11,2	<12	<33,8	<4,4	<0,4
L-UR20	ago-21	<52,6	<11,2	<12	<33,8	<4,4	<0,4
L-UR20	nov-21	<20,2	<11,2	<8,9	<33,8	<4,4	<0,4