



**Estudio de sustancias de la
lista de observación
(Decisión UE 2015/495 y
Decisión UE 2018/840) en la
costa vasca
Periodo 2017- 2019**

AZTI

TIPO DE DOCUMENTO: Informe FINAL

TÍTULO DEL DOCUMENTO: Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en la costa vasca. Periodo 2017- 2019

ELABORADO POR: AZTI

AUTORES: Oihana Solaun, Joana Larreta, Iratxe Menchaca, José Germán Rodríguez, Ester López-García, Elena Martínez, Bozo Zonja, Miren López de Alda, Damià Barceló, Ángel Borja y Alberto Manzanos.

FECHA: abril 2020.

Índice

Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en la costa vasca

Informe. Periodo 2017-2019

1. Antecedentes	4
2. Diseño del trabajo	5
2.1. Puntos de control	5
2.2. Sustancias objeto de control	6
2.3. Métodos analíticos.....	9
2.4. Frecuencia de control.....	10
2.5. Criterios para la evaluación de resultados	11
3. Resultados	12
3.1. Nerbioi interior	13
3.2. Oka interior.....	16
3.3. Oiartzun	18
3.4. Mompas-Pasaia.....	20
4. Discusión general.....	23
4.1. Presencia y frecuencia de detección.....	23
4.2. Distribución espacio-temporal.....	27
4.3. Evaluación del riesgo (RQ) en el medio receptor	30
4.4. Estimación de cargas en emisión.....	33
5. Conclusiones	34

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), y la segunda lista de observación se dictó en 2018 (Decisión de Ejecución 2018/840³).

El trabajo denominado **Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en la costa vasca** sobre el cual se redacta este informe, se ha llevado a cabo dentro del proyecto de “Red de Seguimiento del Estado Ecológico de las Aguas de Transición y Costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco” (RSEETyC), que se integra en la quinta prórroga del Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa, suscrito con fecha 7 de octubre de 2008.

Este trabajo se inició en 2016 con el muestreo exploratorio mediante dos controles en la masa de agua de transición del Oiartzun y la masa de agua costera Mompas-Pasaia. En el presente informe se presentan los resultados correspondientes a las campañas de 2017 a 2019 en tres masas de agua de transición (Nerbioi Interior, Oka interior y Oiartzun) y una masa de agua costera (Mompas-Pasaia).

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

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.

2.

Diseño del trabajo

2.1. PUNTOS DE CONTROL

Desde mayo de 2017 a noviembre de 2019 se han controlado sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en tres estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), en Galindo, Gernika y Loiola (estación Ulia), y en cinco puntos en el medio receptor próximos a puntos de vertido de estas depuradoras. Los puntos de inmisión coinciden con estaciones de control del proyecto RSEETyC en tres masas de agua de transición (Nerbioi interior, Oka interior y Oiartzun) y una masa de agua costera (Mompas-Pasaia) (Tabla 1 y Figura 1). La estación E-OI15 se seleccionó por estar en una zona de baja tasa de renovación que recibe vertidos urbano-industriales.

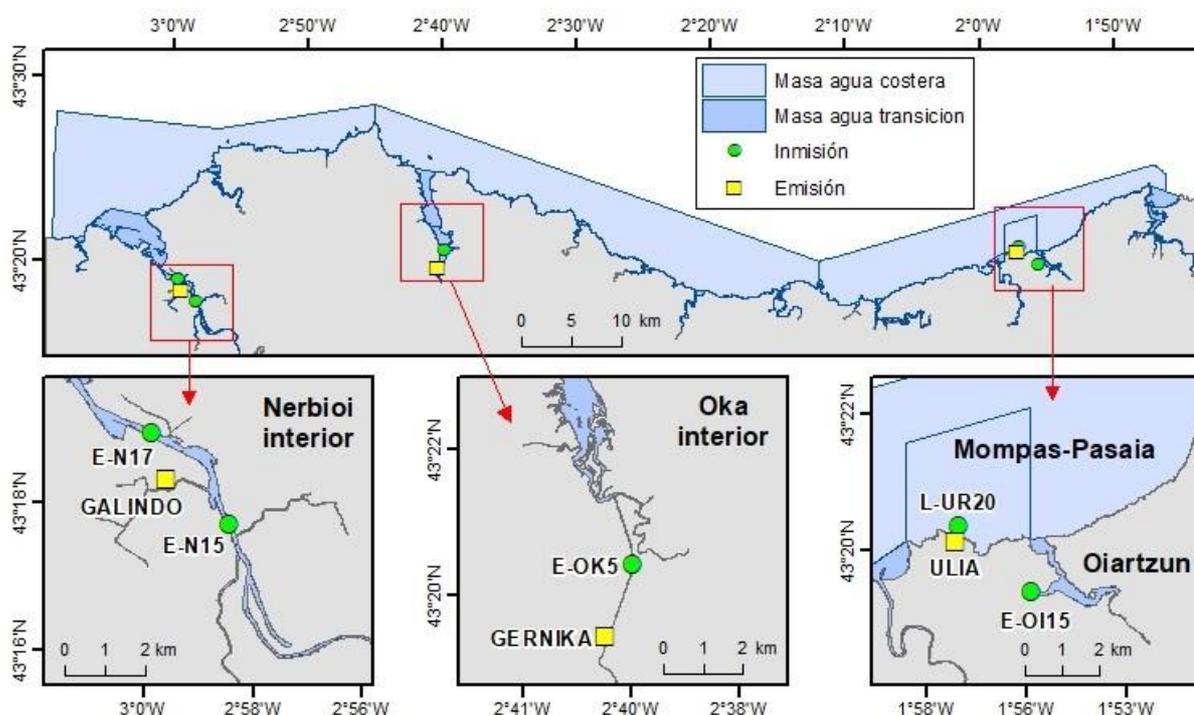


Figura 1 Localización de las estaciones de muestreo en aguas en emisión ligadas a estaciones depuradoras de aguas residuales (Galindo, Gernika y Ulia), en amarillo, y en inmisión o medio receptor (E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15 y L-UR20), en verde.

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

Masa de agua	Código estación	UTMX ETRS89	UTMY ETRS89	Estación
Nerbioi Interior	GALINDO	500067	4794579	EDAR de Galindo (Consortio de Aguas Bilbao Bizkaia)
	E-N15	502111	4793583	Barakaldo (puente de Rontegi)
	E-N17	500185	4795862	Leioa (Lamiako)
Oka interior	E-OK5	527059	4798683	Gernika (salida de la depuradora)
	GERNIKA	526407	4796855	EDAR de Gernika (Consortio de Aguas de Busturialdea)
Oiartzun	E-OI15	586667	4797168	Pasaia – San Pedro (Dársena de Herrera)
Mompas-Pasaia	ULIA	584628	4798540	Estación Ulia de la EDAR de Loiola (Mancomunidad de Aguas del Añarbe)
	L-UR20	584725	4798981	Litoral de Mompas-Pasaia

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 (EU) 2015/495 y en la Decisión (EU) 2018/840 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 (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840. Métodos analíticos indicativos y límite máximo aceptable de detección (LD) del método según la decisión correspondiente.

Tipo de sustancia	Sustancia	Nº CAS	Método analítico indicativo	LD (ng/l)	
				Decisión 2015/495	Decisión 2018/840
Antiinflamatorio	Diclofenaco	15307-86-5	SPE-LC-MS-MS	10	-
Estrógenos	17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	57-63-6	SPE, LC-MS-MS en grandes volúmenes	0,035	0,035
	17-beta-Estradiol (E2)	50-28-2	SPE, LC-MS-MS	0,4	0,4
	Estrona (E1)	53-16-7	SPE, LC-MS-MS	0,4	0,4
Antioxidante	2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH)	128-37-0	SPE-GC-MS	3160	-
Crema solar/ Filtro UV	4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)	5466-77-3	SPE-LC-MS-MS o GC-MS	6000	-
Antibióticos	Eritromicina	114-07-8	SPE-LC-MS-MS	90	19
	Claritromicina	81103-11-9	SPE-LC-MS-MS	90	19
	Azitromicina	83905-01-5	SPE-LC-MS-MS	90	19
	Amoxicilina	26787-78-0	SPE, LC-MS-MS	-	78
	Ciprofloxacina	85721-33-1	SPE, LC-MS-MS	-	89
Pesticidas y herbicidas	Metiocarb	2032-65-7	SPE-LC-MS-MS o GC-MS	10	2
	Imidacloprid	105827-78-9 /138261-41-3	SPE-LC-MS-MS	9	8,3
	Tiacloprid	111988-49-9	SPE-LC-MS-MS	9	8,3
	Tiametoxam	153719-23-4	SPE-LC-MS-MS	9	8,3
	Clotianidina	210880-92-5	SPE-LC-MS-MS	9	8,3
	Acetamiprid	135410-20-7/160430-64-8	SPE-LC-MS-MS	9	8,3
	Oxadiazón	19666-30-9	LLE/SPE-GC-MS	88	-
	Trialato	2303-17-5	LLE/SPE-GC-MS o LC-MS-MS	670	-
Metaflumizona	139968-49-3	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	-	65	

Al revisar la primera lista de observación, la Comisión identificó nueva información ecotoxicológica relativa a los antibióticos macrólidos Claritromicina y Azitromicina, el Metiocarb y los neonicotinoides

Imidacloprid, Tiacloprid y Tiametoxam, lo que le llevó a revisar las concentraciones previstas sin efecto para dichas sustancias. Los límites máximos aceptables de detección del método establecidos en la lista de observación para estas sustancias y grupos de sustancias se actualizaron en consecuencia y se redujeron algunos límites máximos aceptables de detección del método (Tabla 2).

El **Diclofenaco** es un antiinflamatorio no esteroideo ampliamente utilizado y detectado frecuentemente en las aguas de emisión de las EDARs, ya que, al ser poco biodegradable, presenta bajas tasas de eliminación durante el tratamiento biológico de aguas residuales urbanas (Barbosa et al., 2016; Tiedeken et al., 2017), y puede provocar desde alteraciones en el ADN o alteraciones en la actividad catalítica en bivalvos a partir de $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Bonfille et al., 2018), a cambios a nivel citológico en hígado y riñones en peces y crustáceos en exposiciones de un mes a concentraciones de $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Santos et al., 2010).

En las listas de observación se incluyen hormonas estrogénicas como el **17-alfa-Etinilestradiol (EE2)**; y dos estrógenos naturales **Estrona (E1)** y **17-beta-Estradiol (E2)**. Estos estrógenos, como muchas otras sustancias, son disruptores endocrinos que entre las muchas alteraciones hormonales que pueden causar en los diferentes organismos del medio acuático está la intersexualidad en los peces machos (Bolong et al., 2009, Santos et al., 2010).

- El **17-alfa-Etinilestradiol (EE2)** se encuadra dentro del grupo de estrógenos de origen sintético; se obtiene a partir de la estrona, y constituye el principal ingrediente activo de la píldora anticonceptiva, utilizándose también ampliamente en las terapias de reemplazamiento estrogénico y en el tratamiento del cáncer de pecho.
- El **estradiol (E2 o 17-beta-estradiol)** es un estrógeno natural que es alrededor de 10 veces más potente que la estrona y alrededor de 80 veces más potente que el estriol en sus efectos estrogénicos, siendo el estrógeno predominante durante los años reproductivos tanto en los niveles séricos absolutos como también en la actividad estrogénica. Los niveles de estradiol en los hombres son más o menos comparables a los de una mujer posmenopáusica. El estradiol "en vivo" es inconvertible con estrona; siendo favorecida la conversión del estradiol a estrona.
- La **estrona (E1)** es uno de los tres estrógenos naturales, junto con el estradiol y el estriol. La estrona es la menos abundante de las tres hormonas siendo el estrógeno predominante en las mujeres posmenopáusicas. La estrona (E1) tiene estrecha analogía química con el 17-beta-estradiol, del que constituye un producto de degradación.

La primera lista de observación incluye al **2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BHT)**, un antioxidante altamente activo aplicado como aditivo alimentario, sin un riesgo aparente directo para el medio ambiente. Sin embargo, se biodegrada a su metabolito 3,5-di-terc-butil hidroxibenzaldehído, que puede inducir daño en el ADN celular.

La primera lista de observación también incluye al **4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)**, un filtro UV orgánico utilizado como ingrediente en protectores solares, así como agente de fotoestabilización en pinturas o materiales poliméricos. Los filtros UV orgánicos son normalmente resistentes a la degradación durante los procesos de tratamiento del agua y, por su naturaleza lipofílica, promueve la bioacumulación en los organismos acuáticos y humanos.

En las listas de observación se ha prestado especial atención a los antibióticos (p.e., Macrólidos), debido, entre otros, a su papel potencial en el desarrollo de mecanismos resistentes a bacterias. La **Azitromicina** y la **Claritromicina** son dos antibióticos macrólidos ampliamente utilizados en medicina humana cuya presencia en aguas de emisión de depuradoras y en las aguas del medio receptor se ha

detectado en numerosos estudios llevados a cabo en diferentes países (i.e.: Barbosa et al., 2016, Moreno-González et al., 2015). Los antibióticos se clasifican como tóxicos para microorganismos y muy tóxicos para algas (Santos et al., 2010), siendo la **Eritromicina**, entre los antibióticos macrólidos, la más tóxica (Santos et al., 2010). Además, como también se usan en veterinaria, pueden generar problemas en los ecosistemas terrestres, como la nitrificación de bacterias, y llegan al medio acuático por escorrentía. También son tóxicos para seis de las bacterias utilizadas en los procesos de algunos tratamientos biológicos de las EDARs, pudiendo alterar los procesos o tratamientos de estos sistemas y causar efectos tóxicos a diferentes niveles tróficos (Santos et al., 2010). La inclusión de la **Amoxicilina** (antibiótico semisintético derivado de la penicilina) y la **Ciprofloxacina** (antibiótico del grupo de las fluoroquinolonas) es coherente con el Plan de Acción europeo «Una sola salud» para luchar contra la resistencia a los antimicrobianos⁴, que apoya el uso de la lista de observación para «mejorar el conocimiento de la aparición y propagación de los antimicrobianos en el medioambiente».

En lo que respecta a los pesticidas, la lista de observación también incluye cinco pesticidas neonicotinoides (**Acetamiprid**, **Clotianidina**, **Imidacloprid**, **Tiacloprid**, **Tiametoxam**), un carbamato (**Metiocarb**) y los dos herbicidas (**Oxadiazón** y **Trialato**). En la segunda lista de observación se ha incluido el insecticida semicarbazona **Metaflumizona** (efectivo en el control de plagas domésticas y agrícolas).

Los neonicotinoides son una familia de insecticidas que actúan en el sistema nervioso central de los insectos y, con menor toxicidad, en vertebrados (aves y mamíferos). Los neonicotinoides están entre los insecticidas más usados a nivel mundial y, debido a su solubilidad en agua y persistencia en el suelo, los neonicotinoides pueden suponer un problema de contaminación del agua. Estos insecticidas suelen aplicarse como aerosoles pudiendo llegar al medio receptor por la escorrentía de áreas agrícolas y la lixiviación en aguas subterráneas. Estudios recientes en varios países han confirmado la presencia de este grupo de pesticidas en los ecosistemas acuáticos, sin embargo, no hay estudios centrados en la eliminación de estas sustancias (Barbosa et al., 2016). El uso concreto de Clotianidina, Imidacloprid y Tiametoxam en productos fitosanitarios para tratamiento de semillas y suelos de cultivo atractivo para abejas está siendo restringido debido a posibles efectos subletales de estos en las abejas⁵.

El **Trialato** es un herbicida ampliamente utilizado para controlar pastos anuales y perennes de trigo, cebada, legumbres y otros cultivos. Esta sustancia es muy hidrófoba, por lo que no es fácilmente soluble en agua, pero existe muy poca información sobre su presencia en el medio (Barbosa et al., 2016, Sousa et al., 2018).

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 (DeLorenzo and Fleming, 2008).

⁴ Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo «Plan de Acción europeo «Una sola salud» para luchar contra la resistencia a los antimicrobianos» [COM (2017) 339 final].

⁵ Reglamento de Ejecución (UE) nº 485/2013 de la Comisión, de 24 de mayo de 2013, por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) nº 540/2011 en lo relativo a las condiciones de aprobación de las sustancias activas clotianidina, tiametoxam e imidacloprid, y se prohíben el uso y la venta de semillas tratadas con productos fitosanitarios que las contengan.

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

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).

Debido a la amplia variedad de las propiedades físico-químicas de las sustancias objeto de análisis y, en algunos casos, a los estrictos requerimientos analíticos exigidos por la legislación vigente en términos de sensibilidad, resultó necesaria la aplicación de metodologías analíticas independientes para determinar la lista de sustancias descritas:

- Extracción líquido-líquido (LLE) seguida de cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS). Se aplicó para la determinación de **2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo**. Las muestras (50 mL) fueron acidificadas a pH 3 con ácido acético y extraídas 3 veces con n-pentano (10 mL). La fase orgánica se pasó a través de un cartucho de sulfato sódico para eliminar el agua y el extracto resultante se preconcentró bajo una corriente suave de nitrógeno y se reconstituyó en 0,5 mL de hexano. La determinación se realizó con un GC-MS/MS de Agilent (7000AQQQ) de tipo triple cuadrupolo (QqQ).
- Extracción en fase sólida (SPE) acoplada en línea con cromatografía de líquidos-espectrometría de masas en tándem (online SPE-LC-MS/MS) y cuantificación mediante el método de dilución isotópica. Se aplicó para la determinación de **17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1), 17-alfa-etinilestradiol (EE2) y Diclofenaco**. Se usó un sistema de preparación de muestra Prospekt-2 (Spark Holland) acoplado en línea con un instrumento de LC-QqQ-MS/MS Xevo (Waters), un volumen de muestra de 50 mL (diluído a 100 mL con agua de grado HPLC y filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7 µm), cartuchos PLRP-s (polímero de estireno reticulado divinilbenceno) para online-SPE, una columna analítica de tipo Purospher STAR RP-18 (100 mm x 2 mm, 5 µm, de Merck) para la separación cromatográfica, una fase móvil compuesta por acetonitrilo y agua, para la cromatografía líquida, una fuente de ionización de tipo electrospray en modo negativo (ESI-), para la detección por MS/MS.
- En el caso de Eritromicina, Claritromicina, Azitromicina, Metiocarb, Imidacloprid, Tiacloprid, Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Amoxicilina, Ciprofloxacina, Metiocarb y Metaflumizona Oxadiazón y Trialato, se analizaron en las mismas condiciones que el método anteriormente descrito, a excepción del volumen de muestra utilizado, que fue de 15 mL (diluído a 30 mL con agua HPLC y filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7 µm), la fase móvil, que consiste en agua y acetonitrilo, ambos acidificados con 0,1% de ácido fórmico, y el modo de ionización, que fue positivo (ESI+), para la detección por MS/MS.

Los límites de detección alcanzados con los métodos empleados (Tabla 3) fueron entre una (para 17-alfa-etinilestradiol (EE2)) y 20.000 (para el Trialato) veces inferiores los límites máximos aceptables de detección de los métodos establecidos Tabla 2.

Por otro lado, la **Amoxicilina**, antibiótico que se incorporó a la lista de observación en la Decisión (EU) 2018/840, y ha sido considerada a partir de mayo de 2018, no se ha podido determinar por problemas metodológicos en su análisis.

En el informe técnico “Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List” del Joint Research Center (JRC) (Loos et al., 2018) se estudian los resultados obtenidos a nivel europeo de las sustancias de la primera lista de observación y se da una idea inicial de la segunda lista de observación. Adicionalmente, en este informe del JRC se hace mención a las concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) para estas sustancias (Tabla 3).

Tabla 3 Sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840. Concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) propuestas por el JRC. Se incluyen los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) (ng·L⁻¹) utilizados en este estudio.

	Sustancia	LD (ng·L ⁻¹)	LC (ng·L ⁻¹)	PNEC (ng·L ⁻¹)
Antiinflamatorio	Diclofenaco	1	3,3	50 ^(4,6)
Estrógenos	17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	0,035-0,5	0,116-1	0,035 ⁽¹⁾
	17-beta-Estradiol (E2)	0,035-0,4	0,116-1	0,4 ⁽¹⁾
	Estrona (E1)	0,035	0,116	3,6 ⁽¹⁾
Antioxidante	2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH)	60	180	3160 ⁽²⁾
Crema solar/ Filtro UV	4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)	100	270	6000 ⁽²⁾ 200 µg/kg ⁽³⁾ (sedimento)
Antibióticos	Eritromicina	0,024-0,035	0,08-5	200 ⁽²⁾
	Claritromicina	0,05	0,1-2,5	120 ⁽⁵⁾
	Azitromicina	0,05	0,17-15	19 ⁽⁵⁾
	Amoxicilina	-	-	78 ⁽⁸⁾
	Ciprofloxacina	0,5	1-1,67	89 ⁽⁵⁾
Pesticidas y herbicidas	Metiocarb	0,5-5	2-16,5	2 ^(4,7)
	Imidacloprid	0,05	0,17	8,3 ⁽⁴⁾
	Tiacloprid	0,05	0,17	10 ⁽⁴⁾
	Tiametoxam	0,035	0,116	42 ⁽⁵⁾
	Clotianidina	0,05-1	0,17-5	130 ⁽²⁾
	Acetamiprid	0,015-0,035	0,05-0,1	500 ⁽²⁾
	Oxadiazón	0,05	0,17	88 ⁽²⁾
	Triatato	0,035	0,17	410 ⁽⁴⁾
	Metaflumizona	1	3,3	65,4 ⁽⁸⁾

Los valores PNEC se han tomado de:

¹European Commission (2011) Proposal for a directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM (2011) 876 final.

²Carvalho et al. (2015).

³Sedimento PNEC (Carvalho et al., 2015).

⁴Monitoring-based prioritisation report (Carvalho et al., 2016).

⁵Oekotoxzentrum Centre Ecotox (2016). EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für: Thiamethoxam.

⁶EQS Datasheet, Environmental Quality Standard, Diclofenac, German Environment Agency (UBA), 2017.

⁷Ctgb (The Netherlands), 2010. SEC Adviesrapport 12707A01, Methiocarb, Afleiding van het MTR-water. Scheepmaker JWA. 24478-MTR. October 2010.

⁸Loos et al. (2018).

2.4. FRECUENCIA DE CONTROL

En el periodo desde mayo de 2017 a noviembre de 2019 se realizaron muestreos trimestrales-estacionales (invierno, primavera, verano y otoño), coincidiendo con los muestreos del proyecto de “Red de Seguimiento del Estado Ecológico de las Aguas de Transición y Costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco” (RSEETyC).

En las muestras de agua de 2017 (mayo, agosto y noviembre) y febrero del 2018 se analizaron las 17 sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, y en las muestras de primavera, verano y otoño del 2018 y en las de 2019 se analizaron las 15 sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2018/840 (Tabla 4).

Tabla 4 Sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/ con 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 EU 2015/495	Decisión EU 2018/840	2017	2018	2019
Antiinflamatorio	Diclofenaco	15307-86-5	X	-	24	8	-
Estrógenos	17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	57-63-6	X	X	24	32	32
	17-beta-Estradiol (E2)	50-28-2	X	X	24	32	32
	Estrona (E1)	53-16-7	X	X	24	32	32
Antioxidante	2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH)	128-37-0	X	-	24	8	-
Crema solar/ Filtro UV	4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)	5466-77-3	X	-	24	8	-
Antibióticos	Eritromicina	114-07-8	X	X	24	32	32
	Claritromicina	81103-11-9	X	X	24	32	32
	Azitromicina	83905-01-5	X	X	24	32	32
	Amoxicilina	26787-78-0	-	X	0	24	32
	Ciprofloxacina	85721-33-1	-	X	0	22	32
Pesticidas y herbicidas	Metiocarb	2032-65-7	X	X	24	32	32
	Imidacloprid	105827-78-9 /138261-41-3	X	X	24	32	32
	Tiacloprid	111988-49-9	X	X	24	32	32
	Tiametoxam	153719-23-4	X	X	24	32	32
	Clotianidina	210880-92-5	X	X	24	32	32
	Acetamiprid	135410-20-7/ 160430-64-8	X	X	24	32	32
	Oxadiazón	19666-30-9	X	-	24	8	-
	Triatato	2303-17-5	X	-	24	8	-
	Metaflumizona	139968-49-3	-	X	0	24	32

2.5. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo se propone la evaluación de estas sustancias según:

- **frecuencia de detección, F (%)**, es decir, el 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)** de las sustancias, calculados como la ratio de la concentración observada en el medio y el PNEC de la sustancia correspondiente (Tabla 3). Los RQ se clasifican en tres niveles: $RQ < 0,1$ nivel de riesgo bajo; $0,1 \leq RQ \leq 1$, nivel de riesgo medio, y $RQ > 1$ nivel de riesgo alto (Gusmaroli et al., 2019, Sousa et al., 2018, Sousa et al., 2019). El nivel de riesgo se ha considerado bajo para las concentraciones inferiores al límite de cuantificación correspondiente, excepto si el límite de cuantificación es superior al PNEC, en cuyo caso no se ha calculado el nivel de riesgo (por ejemplo, para 17-alfa-Etinilestradiol, 17-beta-Estradiol y Metiocarb). Esta ratio sólo se ha calculado en las estaciones de inmisión para estimar el riesgo ambiental que estas sustancias pueden suponer en el medio.

3.

Resultados

En este apartado se presenta la siguiente información estructurada por masa de agua:

- Tablas con valores medio y máximo para cada sustancia de la lista de observación por punto de muestreo, entre 2017 y 2019 (Tabla 5, Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8).
 - Según lo descrito en el RD 817/2015, si los valores son inferiores al límite de cuantificación (LC) correspondiente, para el cálculo de la media se ha considerado la mitad del valor de dicho límite de cuantificación.
 - Si el valor de la media calculado es inferior al límite de cuantificación (considerando el máximo de los límites de cuantificación obtenidos a lo largo del periodo de estudio), el valor se considera como “inferior al límite de cuantificación”.
 - Además, se presenta la frecuencia de detección (F) para cada sustancia en cada una de las estaciones consideradas y en las estaciones de inmisión, además, la frecuencia de riesgo alto, medio y bajo correspondiente.
- Representaciones gráficas del rango de concentraciones, frecuencia de detección (%) y valores medios, para cada sustancia en cada estación de muestreo (Figura 2, Figura 3, Figura 4 y Figura 5).
- La Amoxicilina, considerada a partir de mayo de 2018, no se ha podido determinar por problemas metodológicos en su análisis. Por lo tanto, no se hace referencia a ella en este apartado.

3.1. NERBIOI INTERIOR

Los resultados obtenidos en las campañas de 2017 a 2019 en las aguas muestreadas en las estaciones del estuario del Ibaizabal (Nerbioi Interior; Galindo, E-N15 y E-N17) se presentan en la Tabla 5 y en la Figura 2.

El antiinflamatorio Diclofenaco se ha detectado en todos los controles realizados salvo en una ocasión (en febrero de 2018 en la estación E-N17). En las estaciones de inmisión (puntos E-N15 y E-N17), aunque no se supera el PNEC, el riesgo es bajo o medio.

En relación con los estrógenos, ni 17-beta-Estradiol (E2) ni 17-alfa-Etinilestradiol (EE2) se han detectado en ninguna de las campañas realizadas; y la Estrona (E1) solo se ha detectado una vez, en la estación E-N17 en febrero de 2018, con un valor cercano al límite de cuantificación correspondiente y muy por debajo de su PNEC.

El antioxidante 2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH) se ha detectado en un 25% de las ocasiones en los tres puntos de control y en concentraciones que suponen riesgo bajo o medio en inmisión.

El 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC) no se ha detectado en la estación E-N15 y en las otras dos estaciones se detecta en un 25% de las ocasiones. Los valores en inmisión suponen riesgo bajo o medio.

En relación con los antibióticos, los valores registrados de Eritromicina, Claritromicina, Azitromicina y Ciprofloxacina son notablemente más altos en el punto de control de la EDAR de Galindo respecto a los otros dos puntos de control en inmisión, especialmente en el caso de Azitromicina y de Ciprofloxacina.

- Eritromicina se da con una frecuencia de detección de entre 73 y 91%, pero en concentraciones que suponen riesgo bajo en las estaciones de inmisión.
- Claritromicina presenta una frecuencia de detección de entre 82 y 100%, pero en ocasiones con concentraciones que suponen riesgo alto en E-N17 (9%). En la estación de la EDAR de Galindo las concentraciones de Claritromicina han ido disminuyendo a lo largo del tiempo, observándose, en noviembre de 2019, una concentración ($110 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) casi 5 veces inferior a la concentración máxima ($535 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, mayo del 2017).
- Azitromicina tiene una frecuencia de detección de entre 91 y 100% y con valores en las estaciones de inmisión que frecuentemente superan el correspondiente PNEC, y por lo tanto suponen riesgo alto.
- Ciprofloxacina presenta una frecuencia de detección de entre 43 y 86%, con niveles en inmisión que suponen un riesgo alto en el 14% de los casos de la estación E-N17.

Tabla 5 Resultados analíticos (ng·L⁻¹), valores estadísticos (media y máximo (Max)) y frecuencia de detección (F (%)), de riesgo bajo (RQ<0,1 (%)), medio (0,1<RQ<1 (%)) y alto (RQ>1 (%)), y de límite de detección superior al PNEC (Sin determinar (%)) para cada sustancia de la lista de observación (Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840); Datos de 2017 a 2019 de la estación EDAR de Galindo y del estuario del Ibaizabal (E-N15 y E-N17). En las estaciones de inmisión las celdas se colorean según el siguiente criterio: resultados superiores al límite de cuantificación asociados a nivel de riesgo alto: rojo; medio: amarillo y bajo: verde; y en naranja los límites de cuantificación que no permiten realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC establecidos. "-": no determinado.

	Fecha Índice	Diclofenaco	17-beta-Estradiol	17-alfa-Etilestradiol	Estrona (E1)	BTH	EHMC	Eritromicina	Clarithromicina	Azitromicina	Ciprofloxacina	Metiocarb	Imidacloprid	Tiacloprid	Tiametoxam	Clofianidina	Acetamiprid	Oxadiazón	Triatolo	Metaflumizona	
	PNEC	50	0,4	0,035	3,6	3160	6000	200	120	19	89	2	8,3	10	42	130	500	88	410	65,4	
Galindo	05-17	139	<0,116	<0,116	<0,116	<180	330	26	535	517	-	<16,5	58,8	<0,17	0,89	<0,17	52,4	<0,17	0,36	-	
	08-17	101	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	6	373	549	-	<16,5	35,6	<0,17	5,4	<0,17	314	<0,17	0,22	-	
	11-17	95,9	<0,116	<0,116	<0,116	620	<270	17,4	96,6	310	-	<16,5	7,3	<0,17	0,18	<0,17	12,7	<0,17	<0,17	-	
	02-18	78	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	27	90,2	198	-	<16,5	6,4	<0,17	1,5	<0,17	0,9	0,6	4,7	-	
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	14,5	58,7	261,7	58,5	<16,5	19,9	<0,17	1,4	0,9	2,2	-	-	<3,3	
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	50	79	424	512	<2	172	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	42	72	407	802	<2	20	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	22	90	338	156	<2	57	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	29	123	522	<1	<2	114	0,4	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	27	187	161	<2	40	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	27	110	375	118	<2	25	<0,17	<0,116	<5	2,2	-	-	<3,3		
	Max	139	<1	<1	<0,116	620	330	50	535	549	802	<16,5	172	0,4	5,4	<5	314	0,6	4,7	<3,3	
	Media	103	<1	<1	<0,116	223	<270	24	150,4	372	258,29	<16,5	50,55	<0,17	0,883	<5	35	0,21	1,34	<3,3	
	F (%)	100	0	0	0	25	25	91	100	100	86	0	100	9	45	9	55	25	75	0	
E-N15	05-17	6,2	<0,116	<0,116	<0,116	630	<270	3,3	6,5	66,2	-	<16,5	3,1	<0,17	<0,116	<0,17	0,5	0,22	0,21	-	
	08-17	5,8	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	1,3	0,33	8,8	-	<16,5	1,5	<0,17	0,15	<0,17	9,1	<0,17	<0,17	-	
	11-17	3,4	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	0,26	1,6	10,7	-	<16,5	0,63	<0,17	<0,116	<0,17	0,16	<0,17	<0,17	-	
	02-18	7,4	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	0,2	0,7	0,8	-	<16,5	<0,17	<0,17	<0,116	<0,17	<0,05	<0,17	0,4	-	
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	0,2	1	3,3	<1,67	<16,5	1,1	<0,17	<0,116	0,2	0,1	-	-	<3,3	
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	<15	<1,67	<2	2,5	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	50	<1,67	<2	1,5	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	0,6	2,4	7,4	62	<2	5,6	<0,17	<0,116	<5	0,8	-	-	<3,3	
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	2,2	6,6	21	46	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	0,6	-	-	<3,3	
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	0,7	3,2	25	<1	<2	6,8	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	2,2	4	31	14	<2	3,4	<0,17	<0,116	<5	0,6	-	-	<3,3	
		Max	7,4	<1	<1	<0,116	630	<270	<5	6,6	66,2	62	<16,5	6,8	<0,17	0,15	<5	9,1	0,22	0,4	<3,3
		Media	6,0	<1	<1	<0,116	225	<270	<5	2,6	21,0	17,86	<16,5	2,4	<0,17	<0,116	<5	1,1	<0,17	0,2	<3,3
	F (%)	100	0	0	0	25	0	82	82	91	43	0	82	0	9	9	64	25	50	0	
	RQ>1(%)	0	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0,1<RQ<1 (%)	75	0	0	0	25	0	0	0	36	43	0	73	0	0	0	0	0	0	0	
	RQ<0,1 (%)	25	45	0	100	75	100	100	100	18	57	55	27	100	100	100	100	100	100	100	
	Sin determinar (%)	0	55	100	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	
E-N17	05-17	40,4	<0,116	<0,116	<0,116	<180	820	5,4	18	190	-	<16,5	6,9	<0,17	<0,116	<0,17	0,67	0,17	<0,17	-	
	08-17	13,7	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	2,8	176	38,1	-	<16,5	18,2	<0,17	0,45	<0,17	0,3	<0,17	<0,17	-	
	11-17	16,8	<0,116	<0,116	<0,116	180	<270	0,88	15,8	10	-	<16,5	0,85	<0,17	<0,116	<0,17	0,32	<0,17	<0,17	-	
	02-18	<3,3	<0,116	<0,116	0,242	<180	<270	0,3	1,1	0,9	-	<16,5	0,2	<0,17	<0,116	<0,17	<0,05	<0,17	0,4	-	
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	1,2	4,4	12	2,9	<16,5	1,3	<0,17	<0,116	<0,17	0,2	-	-	<3,3	
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	43	<1,67	<2	7,7	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	10	<15	<1,67	<2	2,5	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	1,8	7,2	29	104	<2	7,6	2,4	<0,116	<5	0,8	-	-	<3,3	
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	3	11	48	61	<2	16	<0,17	<0,116	<5	0,6	-	-	<3,3	
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	4,6	47	<1	<2	10	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	9,2	27	213	9,9	<2	11	<0,17	<0,116	<5	1,4	-	-	<3,3	
		Max	40,4	<1	<1	0,242	<180	820	9,2	176	213	104	<16,5	18,2	2,4	0,45	<5	1,4	<0,17	0,4	<3,3
		Media	18	<1	<1	<0,116	<180	306	<5	25,1	58	25,71	<16,5	7,48	0,3	<0,116	<5	0,4	<0,17	<0,17	<3,3
	F (%)	75	0	0	9	25	25	73	91	91	57	0	100	9	9	0	64	25	25	0	
	RQ>1(%)	0	0	0	0	0	0	0	9	64	14	0	36	0	0	0	0	0	0	0	
	0,1<RQ<1 (%)	75	0	0	0	25	0	27	18	29	0	55	9	91	100	100	100	100	100	100	
	RQ<0,1 (%)	25	45	0	100	100	75	100	64	18	57	55	9	91	100	100	100	100	100	100	
	Sin determinar (%)	0	55	100	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	

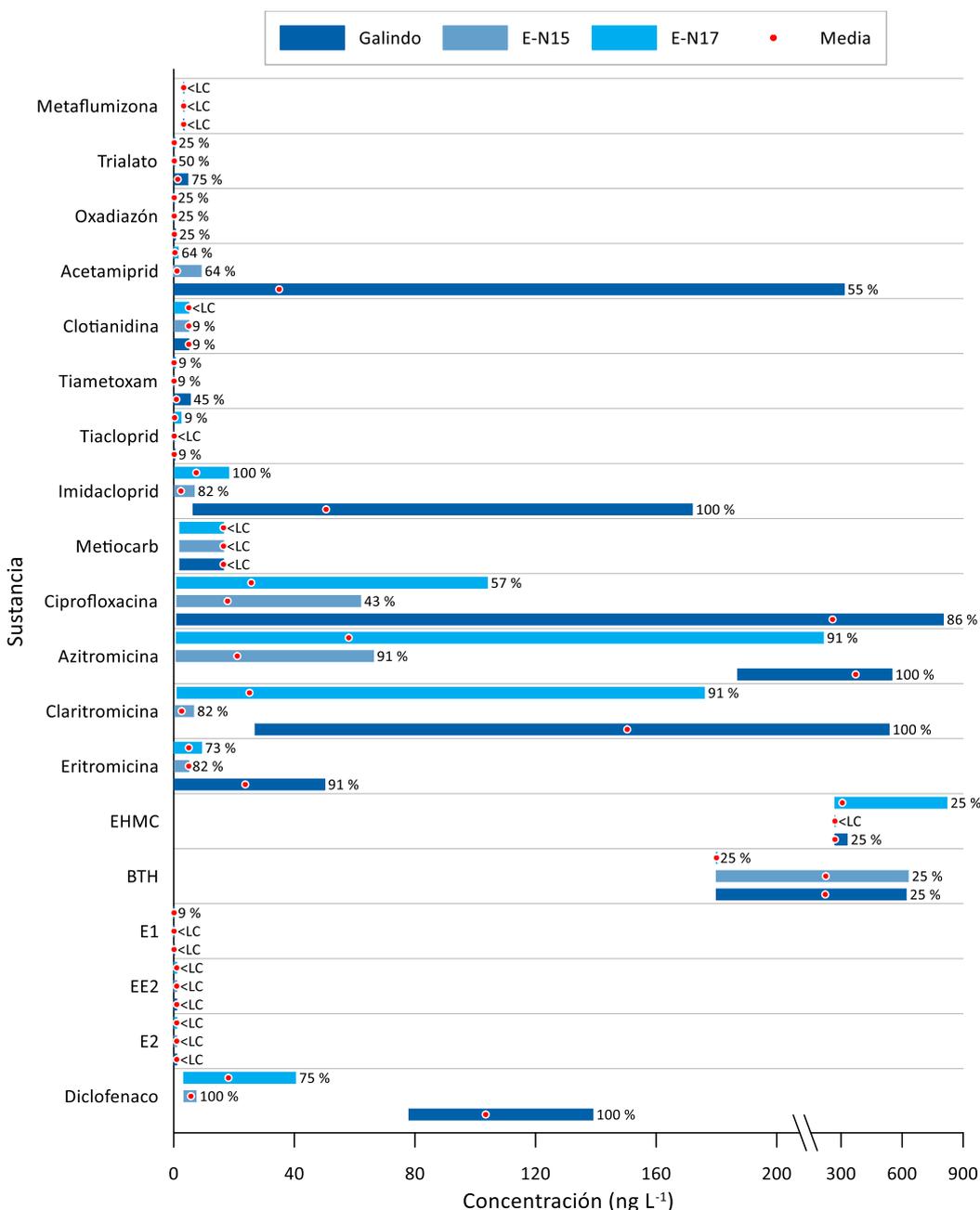


Figura 2 Rango de concentraciones (ng·L⁻¹), frecuencia de detección (%) y media, de las sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/4959 y Decisión (EU) 2018/848 para las estaciones EDAR de Galindo, E-N15 y E-N17 entre 2017 y 2019. BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo; <LC: inferior al límite de cuantificación.

En relación con los pesticidas y herbicidas (Metiocarb, Imidacloprid, Tiacloprid, Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Oxadiazón, Trialato, Metaflumizona) se puede destacar lo siguiente:

- En E-N15, Imidacloprid es el que tiene un mayor valor de frecuencia de detección, 82%, con un porcentaje de resultados que supone un riesgo medio del 73%. En el resto de los casos (Tiacloprid, Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Oxadiazón, Trialato, Metaflumizona), aun dándose valores superiores al límite de cuantificación, el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos.
- En E-N17, también Imidacloprid es el que tiene un mayor valor de frecuencia de detección,

100%, con un porcentaje de resultados que supone un riesgo alto del 36% y riesgo medio del 55%. Para el resto de los pesticidas y herbicidas, aun dándose valores superiores al límite de cuantificación, el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos, excepto para el Tiacloprid, que presenta un riesgo bajo del 91% y riesgo medio del 9%.

- En el punto de control de la EDAR de Galindo también Imidacloprid es el que tiene un mayor valor de frecuencia de detección, 100%, aunque, en general, en el resto de los pesticidas y herbicidas se dan con frecuencia valores superiores al límite de cuantificación.
- Debido a que el límite de cuantificación de Metiocarb es superior (hasta mayo de 2018) o igual (desde agosto de 2018) al PNEC propuesto para esta sustancia ($2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), dificulta la evaluación en relación a dicho PNEC. De todos modos, en el Nerbioi Interior todas las analíticas realizadas han sido inferiores al límite de cuantificación de esta sustancia.

3.2. OKA INTERIOR

Los resultados obtenidos en las campañas de 2017 a 2019 en las aguas muestreadas en las estaciones del estuario del Oka (Oka interior (E-OK5) y EDAR de Gernika) se presentan en la Tabla 6 y en la Figura 3.

El antiinflamatorio Diclofenaco se ha detectado en todos los controles realizados, excepto en uno en la estación de Gernika. En la estación de inmisión, E-OK5, se observan valores de riesgo medio.

En relación con los estrógenos, 17-alfa-Etinilestradiol (EE2) y Estrona (E1) no se han detectado en ninguna de las campañas realizadas; y 17-beta-Estradiol (E2) solo se ha detectado una vez, en la estación E-OK5 en enero de 2018, con valor superior a su PNEC.

El antioxidante 2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH) se ha detectado entre un 50% y 25% de las ocasiones en las estaciones Gernika y E-OK5, respectivamente, en concentraciones que suponen riesgo medio-bajo en inmisión.

El 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC) no se ha detectado en la estación Gernika y en E-OK5 se ha detectado en una de las cuatro ocasiones analizadas, con un valor que supone riesgo bajo.

En relación con los antibióticos, los valores registrados de Eritromicina, Claritromicina y Azitromicina son notablemente más altos en el punto de control de la EDAR de Gernika respecto al punto de inmisión (E-OK5), no dándose la misma circunstancia para Ciprofloxacina:

- La Eritromicina se da con una frecuencia de detección del 82 y 73% en Gernika y E-OI5, respectivamente, y en concentraciones que suponen riesgo bajo en E-OK5, inmisión.
- La Claritromicina se da con una frecuencia de detección de 91% en ambas estaciones y en ocasiones con concentraciones que suponen riesgo medio en inmisión.
- La Azitromicina tiene una frecuencia de detección del 91 y 100% en Gernika y E-OI5, respectivamente, y con valores que frecuentemente superan el correspondiente PNEC en E-OK5, llegando al 64%, lo que supone un riesgo alto en inmisión.
- La Ciprofloxacina tiene una frecuencia de detección de entre 67 y 57%, con concentraciones en E-OK5 que superan el correspondiente PNEC en un 29% de los casos, lo que implica un riesgo alto en inmisión.

En relación con el pesticida neonicotinoide Imidacloprid se puede destacar su alta frecuencia de detección (82% en ambas estaciones) y con valores que indican un riesgo alto (36%) en E-OK5.

Para el resto de pesticidas y herbicidas (Tiacloprid, Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Oxadiazón, Trialato y Metaflumizona), aun dándose valores superiores al límite de cuantificación con cierta frecuencia, el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos en inmisión, excepto para el Tiacloprid, que presenta un riesgo bajo del 91% y medio del 9%.

Debido a que el límite de cuantificación de Metiocarb es superior o igual al PNEC propuesto para esta sustancia, dificulta la evaluación en relación a dicho PNEC. De todos modos, en el Oka interior todas las analíticas realizadas han sido inferiores al límite de cuantificación de esta sustancia.

Tabla 6 Resultados analíticos (ng·L⁻¹) y valores estadísticos (media y máximo (Max)) y frecuencia de detección (F (%)), de riesgo bajo (RQ<0,1 (%)), medio (0,1<RQ<1 (%)) y alto (RQ>1 (%)), y de límite de detección superior al PNEC (Sin determinar (%)) para cada sustancia de la lista de observación (Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840). Datos de 2017 a 2019 de la estación EDAR de Gernika y del estuario del Oka (E-OK5). En la estación de inmisión las celdas se colorean según el siguiente criterio: resultados superiores al límite de cuantificación asociados a nivel del riesgo alto: rojo; medio: amarillo y bajo: verde; y en naranja los límites de cuantificación que no permiten realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC establecidos. "-": no determinado.

	Fecha Índice	Diclofenaco	17-beta-Estradiol	17-alfa-Etimestradiol	Estrona (E1)	BTH	EHMC	Eritromicina	Claritromicina	Azitromicina	Ciprofloxacina	Metiocarb	Imidacloprid	Tiacloprid	Tiametoxam	Clotianidina	Acetamiprid	Oxadiazón	Trialato	Metaflumizona
	PNEC	50	0,4	0,035	3,6	3160	6000	200	120	19	89	2	8,3	10	42	130	500	88	410	65,4
Gernika	05-17	<3,3	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	26	24,6	270	-	<16,5	5	<0,17	0,54	<0,17	0,47	0,79	5,3	-
	08-17	43,5	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	<0,08	8,4	19,4	-	<16,5	2	<0,17	0,32	<0,17	12,3	<0,17	<0,17	-
	11-17	26,1	<0,116	<0,116	<0,116	650	<270	62,2	475	51,8	-	<16,5	8,6	<0,17	0,25	<0,17	0,97	<0,17	<0,17	-
	01-18	134,1	<0,116	<0,116	<0,116	570	<270	21,1	81	470,2	-	<16,5	3,1	0,2	<0,116	3,6	29,1	<0,17	<0,17	-
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	21,3	26,9	69,9	41,7	<16,5	9,9	0,6	0,8	<0,17	1	-	-	<3,3
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	299	-	<2	65	<0,17	<0,116	<5	0,2	-	-	<3,3
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	37	61	130	<1,67	<2	13	<0,17	<0,116	<5	2	-	-	<3,3
	3-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	37	106	340	187	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	13	52	207	<1	<2	41	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	9-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	2,8	22	186	117	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	7	49	<3,9	4,8	<2	9,2	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
Max	134,1	<1	<1	<0,116	650	<270	62,2	475	470,2	187	<16,5	65	0,6	0,8	<5	29,1	0,79	5,3	<3,3	
Media	51	<1	<1	<0,116	350	<270	21	82,5	186	58,64	<16,5	14,27	<0,17	0,211	<5	4,2	0,26	1,39	<3,3	
F (%)	75	0	0	0	50	0	82	91	91	67	0	82	18	36	9	64	25	25	0	
E-OK5	05-17	26,2	<0,116	<0,116	<0,116	<180	330	3,4	16,9	31,1	-	<16,5	5,2	<0,17	1,6	<0,17	0,58	0,63	9,5	-
	08-17	13,7	<0,116	<0,116	<0,116	2370	<270	1,4	5,4	68,7	-	<16,5	4,6	<0,17	0,27	<0,17	0,7	3,1	11,1	-
	11-17	16,7	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	3,9	13,6	1,5	-	<16,5	0,73	<0,17	<0,116	<0,17	0,1	<0,17	<0,17	-
	01-18	6,1	0,662	<0,116	<0,116	<180	<270	1,8	2,4	5,2	-	<16,5	0,3	<0,17	<0,116	<0,17	1,8	<0,17	0,4	-
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	15,9	53,3	25,2	17,6	<16,5	46,9	<0,17	<0,116	<0,17	1,9	-	-	<3,3
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	29	<1,67	<2	7,5	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	12	17	<1,67	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	3-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	5,4	22	66	236	<2	9,8	1,8	<0,116	<5	1,2	-	-	<3,3
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	2,6	11	32	111	<2	14	0,6	<0,116	<5	0,6	-	-	<3,3
	9-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	1,1	9,2	70	66	<2	12	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	2	6,6	<1	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
Max	26,2	<1	<1	<0,116	2370	330	15,9	53,3	70	236	<16,5	46,9	1,8	1,6	<5	1,9	3,1	11,1	<3,3	
Media	16	<1	<1	<0,116	660	<270	<5	13,6	32	61,8	<16,5	9,2	0,29	0,217	<5	0,6	0,98	5,27	<3,3	
F (%)	100	9	0	0	25	25	73	91	100	57	0	82	18	18	0	64	50	75	0	
RQ>1 (%)	0	9	0	0	0	0	0	0	64	29	0	36	0	0	0	0	0	0	0	
0,1<RQ<1 (%)	100	0	0	0	25	0	0	36	27	29	0	27	9	0	0	0	0	0	0	
RQ<0,1 (%)	0	36	0	100	75	100	100	64	9	43	55	36	91	100	100	100	100	100	100	
Sin determinar (%)	0	55	100	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	

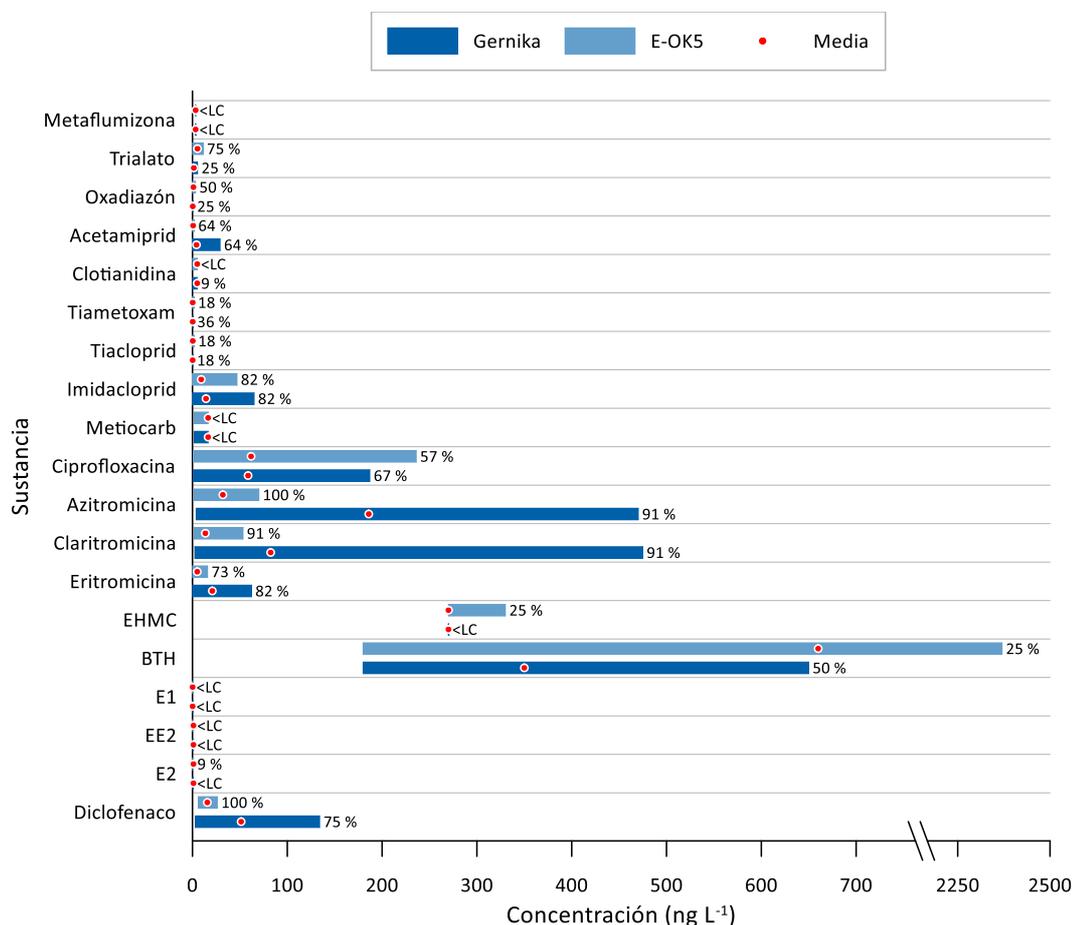


Figura 3 Rango de concentraciones (ng·L⁻¹), frecuencia de detección (%) y media, de las sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/4959 y Decisión (EU) 2018/848 para la estación EDAR de Gernika y E-OK5 entre 2017 y 2019. BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo; <LC: inferior al límite de cuantificación.

3.3. OIARTZUN

Los resultados obtenidos en las campañas de 2017 a 2019 en las aguas muestreadas en la estación E-OI15 del estuario del Oiartzun se presentan en la Tabla 7 y en la Figura 4.

El antiinflamatorio Diclofenaco se ha detectado en tres de los cuatro controles realizados, mostrando valores de riesgo medio, mientras que, en mayo de 2017, al superar el valor PNEC, indica riesgo alto.

En relación con los estrógenos, 17-alfa-Etinilestradiol (EE2) y Estrona (E1) no se han detectado en ninguna de las campañas realizadas; y 17-beta-Estradiol (E2) solo se ha detectado en mayo de 2018 con valor superior a su PNEC, lo que supone un riesgo alto.

El antioxidante 2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH) se ha detectado en un 50% de las ocasiones en concentraciones que suponen riesgo medio.

El 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC) no se ha detectado.

Tabla 7 Resultados analíticos (ng·L⁻¹) y valores estadísticos (media y máximo (Max)) y frecuencia de detección (F (%)), de riesgo bajo (RQ<0,1 (%)), medio (0,1<RQ<1 (%)) y alto (RQ>1 (%)), y de límite de detección superior al PNEC (Sin determinar (%)) para cada sustancia de la lista de observación (Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840). Datos de 2017 a 2019 de la estación del estuario del Oiartzun (E-OI15). Las celdas se colorean según el siguiente criterio: resultados superiores al límite de cuantificación asociados a nivel del riesgo alto: rojo; medio: amarillo y bajo: verde; y en naranja los límites de cuantificación que no permiten realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC establecidos. "-": no determinado.

	Fecha Índice	Diclofenaco	17-beta-Estradiol	17-alfa-Etinilestradiol	Estrona (E1)	BTH	EHMC	Eritromicina	Claritromicina	Azitromicina	Ciprofloxacina	Metiocarb	Imidacloprid	Tiacloprid	Tiametoxam	Clotianidina	Acetamiprid	Oxadiazón	Triatolo	Metaflumizona	
	PNEC	50	0,4	0,035	3,6	3160	6000	200	120	19	89	2	8,3	10	42	130	500	88	410	65,4	
E-OI15	05-17	103	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	32,7	166	649	-	<16,5	33	0,67	<0,116	<0,17	2,2	0,18	0,49	-	
	08-17	5,6	<0,116	<0,116	<0,116	490	<270	0,71	0,24	1,7	-	<16,5	<0,17	<0,17	1,3	<0,17	0,05	0,51	2,8	-	
	11-17	<3,3	<0,116	<0,116	<0,116	2160	<270	1	3,1	6	-	<16,5	0,27	<0,17	0,93	0,28	<0,05	<0,17	<0,17	-	
	02-18	7,1	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	0,9	9,3	24,6	-	<16,5	0,2	<0,17	<0,116	0,2	<0,05	<0,17	0,6	-	
	05-18	-	0,456	<0,116	<0,116	-	-	1,1	5,8	8,5	<1,67	<16,5	0,3	<0,17	<0,116	0,3	<0,05	-	-	<3,3	
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	<15	<1,67	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	<15	<1,67	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	0,2	5,8	0,6	143	<2	3	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	2,6	<3,9	<1	<2	16	7	<0,116	38	1,4	-	-	<3,3	
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	1,4	5,2	<0,1	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3	
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	0,4	3,6	8,8	<1	<2	2,4	<0,17	<0,116	<5	1	-	-	<3,3	
	Max		103	<1	<1	<0,116	2160	<270	32,7	166	649	143	<16,5	33	7	1,3	38	2,2	0,51	2,8	<3,3
	Media		29	<1	<1	<0,116	708	<270	<5	18,2	66	20,94	<16,5	5,05	0,77	0,25	<5	0,4	0,22	0,99	<3,3
F (%)		75	9	0	0	50	0	64	82	73	14	0	64	18	18	36	36	50	75	0	
RQ>1(%)		25	9	0	0	0	0	0	9	18	14	0	18	0	0	0	0	0	0	0	
0,1<RQ<1 (%)		50	0	0	0	50	0	9	0	36	0	0	18	9	0	9	0	0	0	0	
RQ<0,1 (%)		25	36	0	100	50	100	91	91	45	86	55	64	91	100	91	100	100	100	100	
Sin determinar (%)		0	55	100	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	

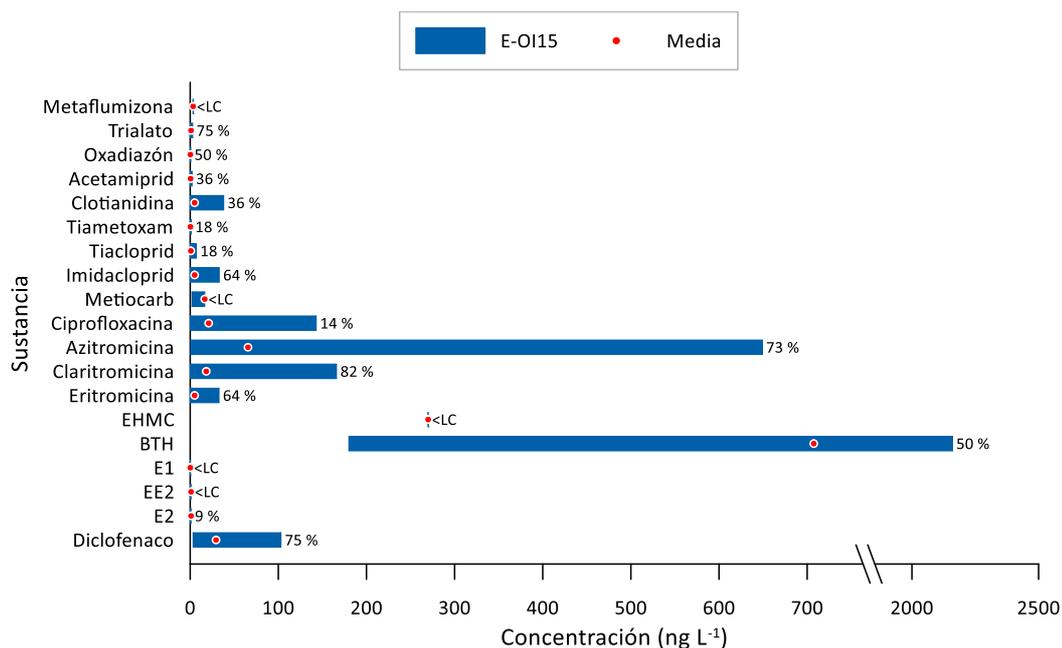


Figura 4 Rango de concentraciones (ng·L⁻¹), frecuencia de detección (%) y media, de las sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/4959 y Decisión (EU) 2018/848 para la estación E-OI15 entre 2017 y 2019. BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo; <LC: inferior al límite de cuantificación.

La Eritromicina se da con una frecuencia de detección de 64%, pero en concentraciones que suponen riesgo principalmente bajo (91%), dándose el valor más alto en el primer muestreo (mayo-2017).

La Claritromicina se da con una frecuencia de detección de 82% y en ocasiones con concentraciones que suponen riesgo alto (9%), que se corresponde con el valor más alto en el primer muestreo (mayo-2017).

La Azitromicina tiene una frecuencia de detección del 73%, con un 18% de los valores que indican un riesgo alto y un 36%, riesgo medio.

La Ciprofloxacina tiene una frecuencia de detección más baja (14%), con resultados que indican principalmente un riesgo bajo (86%), aunque en un 14% de los casos el riesgo es alto.

En relación con los pesticidas y herbicidas, el neonicotinoide Imidacloprid es el único que registra un valor que implica riesgo alto (18%). En el resto de los casos (Tiacloprid, Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Oxadiazón, Trialato y Metaflumizona), aun dándose valores superiores al límite de cuantificación con cierta frecuencia, el nivel de riesgo es, en general, bajo en el 100% de los casos, y para el Tiacloprid y la Clotianidina, el riesgo es bajo (91%) y medio (9%).

Debido a que el límite de cuantificación de Metiocarb es superior o igual al PNEC propuesto para esta sustancia, dificulta la evaluación en relación a dicho PNEC. De todos modos, todas las analíticas realizadas han sido inferiores a límite de cuantificación de esta sustancia.

3.4. MOMPAS-PASAIA

En el ámbito de la masa de agua costera Mompas-Pasaia, los resultados obtenidos en las campañas de 2017 a 2019 en las aguas muestreadas en las estaciones Ulia y L-UR20 se presentan en la Tabla 8 y en la Figura 5.

En general, la estación de Ulia, correspondiente a la EDAR de Loiola, presenta concentraciones más altas de las sustancias de la lista de observación que la estación L-UR20, situada en el medio receptor.

El antiinflamatorio Diclofenaco se ha detectado en tres de los cuatro controles realizados en Ulia. En el caso de L-UR20 solo se ha detectado en una ocasión, mostrando valores de riesgo medio en inmisión.

En relación con los estrógenos, 17-alfa-Etinilestradiol (EE2) y Estrona (E1) no se han detectado en ninguna de las campañas realizadas; y 17-beta-Estradiol (E2) solo se ha detectado en una ocasión en L-UR20 (en agosto de 2017), con valor superior a su PNEC.

El antioxidante 2,6-di-terc-Butil-4-Metilfenol (BTH) se ha detectado en una ocasión en Ulia.

El 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC) se ha detectado en Ulia en dos ocasiones, con valores cercanos al límite de cuantificación, y en una ocasión en L-UR20, lo que supone riesgo medio en inmisión.

La Eritromicina se da con una frecuencia de detección del 73% en Ulia. En L-UR20 se detecta en 36% de las ocasiones, aunque supone un riesgo bajo en inmisión.

La Claritromicina se da con una frecuencia de detección de 91% en Ulia. En L-UR20 se detecta en 45% de las ocasiones que suponen un riesgo bajo en inmisión.

Tabla 8 Resultados analíticos (ng·L⁻¹) y valores estadísticos (media y máximo (Max)) y frecuencia de detección (F (%)), de riesgo bajo (RQ<0,1 (%)), medio (0,1<RQ<1 (%)) y alto (RQ>1 (%)), y de límite de detección superior al PNEC (Sin determinar (%)) para cada sustancia de la lista de observación (Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840). Datos de 2017 a 2019, en la estación de la EDAR de Loiola, en Ullia, y la estación L-UR20 de la masa de agua costera Mompas-Pasaia. En la estación de inmisión las celdas se colorean según el siguiente criterio: resultados superiores al límite de cuantificación asociados a nivel del riesgo alto: rojo; medio: amarillo y bajo: verde; y en naranja los límites de cuantificación que no permiten realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC establecidos. “-“: no determinado.

	Fecha índice	Diclofenaco	17-beta-Estradiol	17-alfa-Etínilestradiol	Estrona (E-1)	BTH	EHMC	Eritromicina	Clartromicina	Azitromicina	Ciprofloxacina	Metiocarb	Imidacloprid	Tiacloprid	Tiametoxam	Clotianidina	Acetaminiprid	Oxadiazón	Triatolo	Metaflumizona
	PNEC	50	0,4	0,035	3,6	3160	6000	200	120	19	89	2	8,3	10	42	130	500	88	410	65,4
Ullia	05-17	4,5	<0,116	<0,116	<0,116	<180	280	0,27	35	34,3	-	<16,5	0,55	<0,17	<0,116	<0,17	0,06	<0,17	<0,17	-
	08-17	72,8	<0,116	<0,116	<0,116	3000	350	4,4	39,7	672	-	<16,5	31,1	0,88	1,5	<0,17	5,3	0,41	16,3	-
	11-17	<3,3	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	<0,08	34,9	130	-	<16,5	13,5	<0,17	0,4	<0,17	2,2	0,39	0,34	-
	02-18	94,2	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	25,4	44,9	182,1	-	<16,5	21,9	2	5,2	<0,17	1,4	<0,17	<0,17	-
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	<0,08	35,9	41,8	24,4	<16,5	18,2	0,7	1	<0,17	2,8	-	-	<3,3
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	42	19	124	-	<2	29	<0,17	<0,116	<5	3,6	-	-	<3,3
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	33	<2,5	109	<1,67	<2	22	<0,17	<0,116	<5	2,2	-	-	<3,3
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	16	59	130	<1	<2	58	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	13	28	135	<1	<2	76	<0,17	<0,116	<5	4,6	-	-	<3,3
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	13	110	<1	<2	21	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	22	67	422	<1	<2	24	<0,17	<0,116	<5	10	-	-	<3,3
Max	94,2	<1	<1	<0,116	3000	350	42	67	672	24,4	<16,5	76	2	5,2	<5	10	0,41	16,3	<3,3	
Media	43	<1	<1	<0,116	818	<270	14	34,3	190	4,54	<16,5	28,66	0,39	0,773	<5	2,9	0,24	4,2	<3,3	
F (%)	75	0	0	0	25	50	73	91	100	17	0	100	27	36	82	82	50	50	0	
L-UR20	05-17	<3,3	<0,116	<0,116	<0,116	<180	1520	2,4	7,1	12,6	-	<16,5	1,7	<0,17	<0,116	<0,17	<0,05	<0,17	<0,17	-
	08-17	<3,3	1,15	<0,116	<0,116	<180	<270	0,26	1,1	1,5	-	<16,5	0,25	<0,17	<0,116	0,94	<0,05	0,87	3	-
	11-17	<3,3	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	0,28	5,3	2,9	-	<16,5	<0,17	<0,17	0,71	<0,17	<0,05	<0,17	<0,17	-
	02-18	15,3	<0,116	<0,116	<0,116	<180	<270	0,2	0,5	1,8	-	<16,5	<0,17	<0,17	<0,116	<0,17	<0,05	<0,17	0,3	-
	05-18	-	<0,116	<0,116	<0,116	-	-	<0,08	<0,17	0,5	<1,67	<16,5	<0,17	<0,17	<0,116	<0,17	<0,05	-	-	<3,3
	08-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	<15	<1,67	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-18	-	<1	<1	<0,116	-	-	<5	<2,5	39	165	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	2-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	<0,1	<3,9	50	<2	<0,17	1,4	<0,116	<5	0,4	-	-	<3,3
	5-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	0,2	<3,9	58	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	8-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	<0,1	<3,9	11	<2	4,4	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
	11-19	-	<0,5	<0,5	<0,116	-	-	<0,1	<0,1	<3,9	<1	<2	<0,17	<0,17	<0,116	<5	<0,1	-	-	<3,3
Max	15,3	1,15	<1	<0,116	<180	1520	<5	7,1	39	165	<16,5	4,4	1,4	0,71	<5	0,4	0,87	3	<3,3	
Media	5	<1	<1	<0,116	<180	481	<5	<2,5	<15	40,88	<16,5	0,64	0,2	0,117	<5	<0,1	0,28	0,87	<3,3	
F (%)	25	9	0	0	0	25	36	45	55	57	0	27	9	9	9	9	25	50	0	
RQ>1(%)	0	9	0	0	0	0	0	0	9	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,1<RQ<1 (%)	25	0	0	0	0	25	0	0	18	43	0	18	9	0	0	0	0	0	0	
RQ<0,1 (%)	75	36	0	100	100	75	100	100	73	43	55	82	91	100	100	100	100	100	100	
Sin determinar (%)	0	55	100	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	

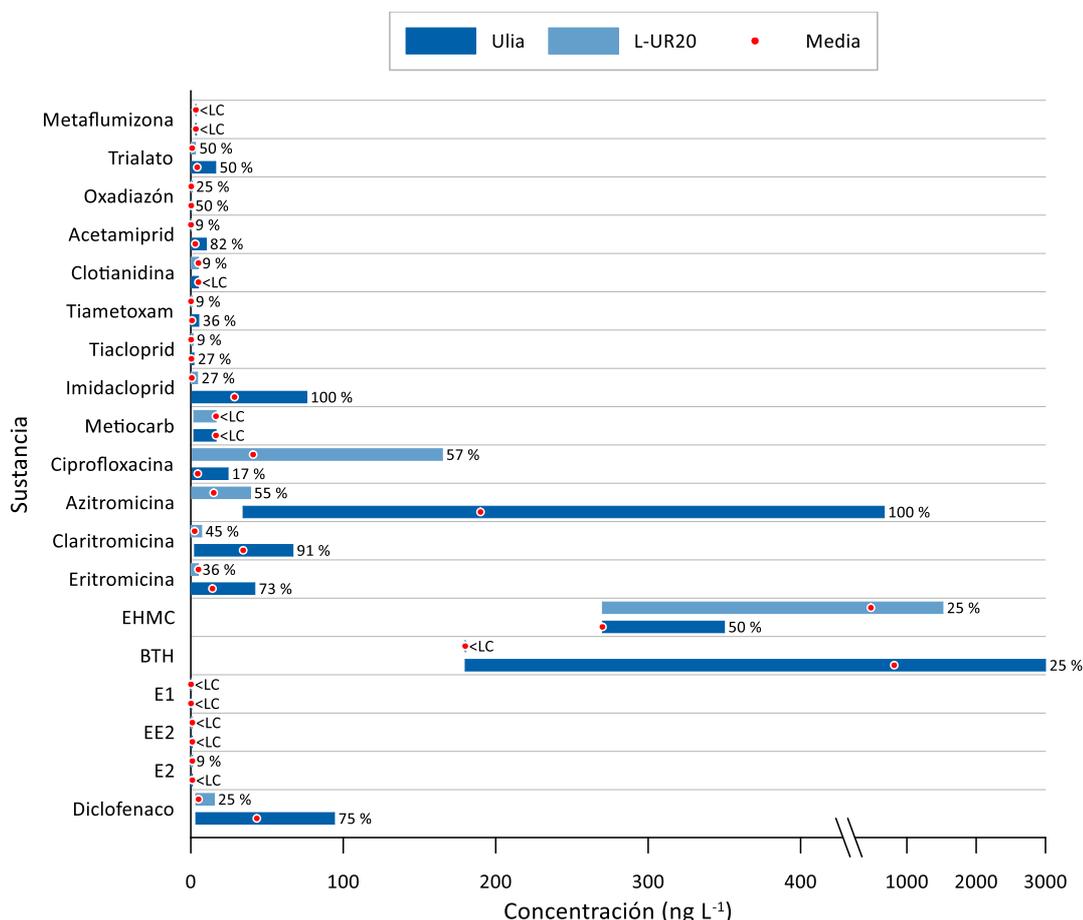


Figura 5 Rango de concentraciones (ng·L⁻¹), frecuencia de detección (%) y media, de las sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/4959 y Decisión (EU) 2018/848 para las estaciones Ulia y L-UR20 entre 2017 y 2019. BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo; <LC: inferior al límite de cuantificación.

La Azitromicina tiene una frecuencia de detección del 100% en Ulia. En L-UR20 se detecta en el 55% de las ocasiones que suponen un riesgo bajo (73%), medio (18%) o alto (9%) en el medio receptor.

La Ciprofloxacina tiene una frecuencia de detección inferior al resto de antibióticos en emisión (17%) y del 57% en inmisión, con resultados que indican un riesgo medio o bajo en L-UR20, salvo en una ocasión cuya concentración de 165 ng·L⁻¹ supone un riesgo alto en inmisión.

En relación con los pesticidas y herbicidas, el neonicotinoide Imidacloprid y el Tiacloprid son los únicos que registran valores que implica riesgo medio (18 y 9%, respectivamente) en inmisión. En el resto de los casos (Tiametoxam, Clotianidina, Acetamiprid, Oxadiazón, Trialato y Metaflumizona), aun dándose valores superiores al límite de cuantificación con cierta frecuencia, el nivel de riesgo es bajo.

Debido a que el límite de cuantificación de Metiocarb es superior o igual al PNEC propuesto para esta sustancia, dificulta la evaluación en relación a dicho PNEC. De todos modos, todas las analíticas realizadas han sido inferiores al límite de cuantificación de esta sustancia.

4.

Discusión general

La presencia y distribución espacio-temporal de las sustancias de preocupación emergentes, recogidas en las listas de observación según la Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840, depende de muchos factores, entre los que se encuentran las variaciones en su uso, las variaciones estacionales (asociadas a cambios en precipitación, temperatura, etc.), las propiedades físico-químicas del agua en el medio receptor, la biodegradación y la fotodegradación, entre otros (Sousa et al., 2018).

Las sustancias objeto de estudio son compuestos orgánicos que entran al medio receptor principalmente a través de los efluentes de las EDARs urbanas (Sousa et al., 2018), aunque en el caso de herbicidas e insecticidas las fuentes difusas de contaminación también pueden ser relevantes (Gusmaroli et al., 2019).

A la hora de discutir los resultados, se han comparado los valores obtenidos en las estaciones de emisión ligadas a las EDARs (Galindo, Gernika y Uliia) con los obtenidos en las estaciones de inmisión localizadas en el medio receptor (E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15, L-UR20).

4.1. PRESENCIA Y FRECUENCIA DE DETECCIÓN

En general, las concentraciones de **Diclofenaco** ligadas a las estaciones de emisión presentan mayores concentraciones que las estaciones de inmisión en el medio receptor. El rango de concentraciones medidas (Tabla 9; entre $<3,3$ y $139 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) es similar a las observadas en estuarios del Reino Unido (Thomas and Hilton, 2004) o en efluentes de EDARs de Corea del Sur (Kim et al., 2007) o Taiwan (Fang et al., 2012), pero inferior a las detectadas en la misma zona por Mijangos et al. (2018) y en efluentes de varias EDARs del Reino Unido (Ashton et al., 2004). El valor mínimo cuantificado ($3,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) es comparable a valores máximos registrados en el golfo de Cádiz (Biel-Maeso et al., 2018) o en las aguas de la playa Gola de Ter, en Girona (Gros et al., 2012) (Tabla 10).

De los tres estrógenos considerados en este estudio, **17-alfa-Etinilestradiol (EE2)** no se ha detectado en ninguna de las muestras de agua tomadas entre 2017 y 2019 (Tabla 9), al igual que en el estuario del Escalda (Noppe et al., 2007), en el estrecho de Puget (Puget Sound, Washington; Meador et al., 2016) o en efluentes de EDARs del Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019) o Japón (Isobe et al., 2003). Sin embargo, en el estudio previo llevado a cabo en 2016 en las masas de agua del Oiartzun y Mompas-Pasaia (Larreta et al., 2017), este estrógeno sintético se cuantificó en la estación E-OI15 en agosto de 2016 ($3,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta concentración es muy similar a valores encontrados en las estaciones con mayor influencia marina muestreadas en el Delta del Ebro (estaciones 11 a 14; Gusmaroli et al., 2019) o en la zona costera del sur del Mar de China (Zhang et al., 2014) (Tabla 10). Generalmente, las EDARs con tratamiento secundario aeróbico, como las de este estudio, son capaces de biodegradar eficazmente esta sustancia (Barbosa et al., 2016). El **17-beta-Estradiol (E2)** se ha cuantificado tres veces, todas

ellas en estaciones de inmisión, en concentraciones similares a las observadas en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019), pero superando el PNEC establecidos para esta sustancia. La **Estrona (E1)** sólo se ha cuantificado en una estación de inmisión, con concentración muy inferior al PNEC correspondiente.

Tabla 9 Valores mínimos, máximos y medios de concentraciones detectadas para cada sustancia de la lista de observación en emisión e inmisión en la costa vasca (ng·L⁻¹) entre 2017 y 2019.

Sustancia	Min	Max	Media	Emisión	Inmisión
Diclofenaco	<3,3	139	34	<3,3-139	<3,3-103
17-beta- Estradiol (E2)	<0,116	1,15	<1	<0,116-<1	<0,116-1,15
17-alfa- Ethinilestradiol (EE2)	<0,116	<1	<1	<0,116-<1	<0,116-<1
Estrona (E1)	<0,116	0,24	<0,116	<0,116	<0,116-0,24
2,6-di-terc-Butil- 4-metilfenol (BTH)	<180	3000	398	<180-3000	<180-2370
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)	<270	1520	<270	<270-350	<270-1520
Eritromicina	<0,08	62,2	8,91	<0,08-62,2	<0,08-32,7
Claritromicina	<0,1	535	41,03	2,5-535	<0,1-176
Azitromicina	0,5	672	116,38	<3,9-672	0,5-649
Ciprofloxacina	<1	802	62,18	<1-802	<1-236
Metiocarb	<2	<16,5	<16,5	<2-<16,5	<2-<16,5
Imidacloprid	<0,17	172	14,78	<0,17-172	<0,17-46,9
Tiacloprid	<0,17	7	0,29	<0,17-2	<0,17-7
Tiametoxam	<0,116	5,4	0,33	<0,116-5,4	<0,116-1,6
Clotianidina	<0,17	38	<5	<0,17-<5	<0,17-38
Acetamiprid	<0,05	314	5,6	0,06-314	<0,05-9,1
Oxadiazón	<0,17	3,1	0,3	<0,17-0,79	<0,17-3,1
Trialato	<0,17	16,3	1,8	<0,17-16,3	<0,17-11,1
Metaflumizona	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3

Tabla 10 Rango de concentraciones detectadas para cada sustancia de la lista de observación, en emisión (efluentes de EDARs) e inmisión (aguas estuáricas y/o costeras), de diferentes zonas europeas e internacionales (ng·L⁻¹).

Substancia	Rango	Localización	Referencia
Diclofenaco	<20 - 2349	Efluentes de EDARs (Reino Unido)	Ashton et al., 2004
	100 - 131	Efluente de la EDAR de Bali (Taiwan)	Fang et al., 2012
	8.8 - 127	Efluentes de EDARs (Corea del Sur)	Kim et al., 2007
	8 - 683	Efluente de la EDAR de Gorliz (España)	Mijangos et al., 2018
	127 - 1911	Efluente de la EDAR de Galindo (España)	
	10 - 1932	Efluente de la EDAR de Gernika (España)	
	nd - 2.5	Golfo de Cádiz (España)	Biel- Maeso et al., 2018
	4	Playa Gola de Ter, Girona (España)	Gros et al., 2012
	1 - 22	Estuario de Plentzia (España)	Mijangos et al., 2018
	2 - 35	Estuario de Urdaibai (España)	
1 - 650	Estuario de Bilbao (España)		
<8 - 195	Estuarios del Reino Unido	Thomas y Hilton, 2004	
17-Beta-estradiol (E2)	<0.46	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	0.3 - 2.5	Efluentes de EDARs deTokio y Ibaraki (Japón)	Isobe et al., 2003
	<0.15 - 1.36	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<6.09	Estrecho de Puget (Puget Sound, Washington)	Meador et al., 2016
	<0.25	Estuario del Escalda (Bélgica-Holanda)	Noope et al., 2007
17-Alfa-ethinilestradiol (EE2)	<0.1 - 3.7	Sur del Mar de China (China)	Zhang et al., 2014
	<2.28	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<0.2	Efluentes de EDARs deTokio y Ibaraki (Japón)	Isobe et al., 2003
	<0.34 - 2.88	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<6.05	Estrecho de Puget, Washington (USA)	Meador et al., 2016
	<0.25	Estuario del Escalda (Bélgica-Holanda)	Noope et al., 2007
Estrona (E1)	<0.3 - 3.99	Sur del Mar de China (China)	Zhang et al., 2014
	8.8 - 10.1	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	2.5 - 34	Efluentes de EDARs deTokio y Ibaraki (Japón)	Isobe et al., 2003
	<0.08 - 6.9	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<4.33	Estrecho de Puget, Washington USA)	Meador et al., 2016
	<0.25 - 10	Estuario del Escalda (Bélgica-Holanda)	Noope et al., 2007
2,6-Ditert-butil-4-metilfenol (BTH)	<0.05 - 11.38	Sur del Mar de China (China)	Zhang et al., 2014
	<10 - 440	Efluentes de EDARs, Jönköping (Suecia)	Remberger et al., 2004
	<200 - 251	Efluente de EDAR, Santiago de Compostela (España)	Rodil et al., 2010
	<1 - 1480	Efluentes de EDARs, Nueva York (USA)	Wang and Kannan, 2018

Substancia	Rango	Localización	Referencia
4-metoxicinamato de 2- Etilhexilo (EHMC)	<1.6 - 756.4	Playas de Gran Canaria (España)	Sánchez Rodríguez et al. 2015
	3.84 - 55.6	Sur del Mar de China (China)	Tsui et al., 2019
Eritromicina	<10 - 1842	Efluentes de EDARs (Reino Unido)	Ashton et al., 2004
	0.1 - 473.6	Efluentes de EDARs (China)	Ben et al., 2018
	29.7 - 53.7	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<1 - 294	Efluentes de EDARs (Corea del Sur)	Kim et al., 2007
	87 - 138	Efluentes de EDARs, Washington (USA)	Meador et al., 2016
	nd - 57.07	Mar de China (China)	Li et al., 2020
	<0.3 - 78.4	Mar Menor (España)	Moreno-González et a., 2015
	1.1 - 50.9	Golfo de Beibu (China)	Zheng et al., 2012
Claritromicina	1.3 - 214.6	Efluentes de EDARs (China)	Ben et al., 2018
	19 - 192	Efluentes de EDARs, Girona (España)	Gros et al., 2012
	24 - 478	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	52 - 181	Efluentes de EDARs, Washington (USA)	Meador et al., 2016
	0.2 - 9.4	Bahía de Cádiz (España)	Biel- Maeso et al., 2018
	nd - 9.7	Chesapeake Bay (USA)	He et al. 2019
	<2 - 9.6	Mar Menor (España)	Moreno-González et al., 2015
Azitromicina	nd - 138.9	Mar Amarillo (China)	Du et al. 2017
	<11.2 - 163.8	Mar Menor (España)	Moreno-González et a., 2015
Ciprofloxacina	58 - 3194	Efluente de la EDAR de Gorliz (España)	Mijangos et al., 2018
	155 - 3803	Efluente de la EDAR de Galindo (España)	
	nd - 4719	Efluente de la EDAR de Gernika (España)	
	nd - 211.7	Bahía de Cádiz (España)	Biel- Maeso et al., 2018
	nd - 17	Estuario de Urdaibai (España)	Mijangos et al., 2018
	nd - 540	Estuario de Bilbao (España)	
nd	Estuario de Plentzia (España)		
Metiocarb	nd	Estuario del Arade (Portugal)	Gonzalez-Rey et al., 2015
	<0.55	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
Imidacloprid	17 - 221	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	1 - 8	Estuario del Arade (Portugal)	Gonzalez-Rey et al., 2015
	<0.17 - 182	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	0.3 - 10	Zona belga de Mar del Norte	Vanryckeghem, et al. 2019
Tiacloprid	<0.61	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<0.06 - 3.54	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	
Tiametoxam	<0.70	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<0.18 - 1.62	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	
	<1 - 54	Zona belga de Mar del Norte	
Clotianidina	<0.77 - 25.4	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	Gusmaroli et al., 2019
	<0.16 - 9.89	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	
Acetamiprid	<0.59	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	
	<0.35 - 57.8	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	
Oxadiazón	<0.17 - 8.7	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	
	15.4 - 592	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	
Triatato	<0.28	Efluentes de EDARs, Delta del Ebro (España)	
	<0.12 - 1.85	Estaciones 11-14, Delta del Ebro (España)	

Hay gran variabilidad en las concentraciones determinadas del antioxidante **2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BTH)** (Tabla 9; entre <180 y 3000 ng·L⁻¹), siendo las concentraciones más elevadas superiores a las observadas en los efluentes de EDARs de Galicia (Rodil et al., 2010), Suecia (Remberger et al., 2004) o Estados Unidos (Wang and Kannan, 2018) (Tabla 10).

Las concentraciones registradas de **4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)** en la costa vasca son bastante dispares y no siguen un patrón; además, están por encima de lo observado en Canarias (Sánchez Rodríguez et al., 2015) y en el sur del Mar de China (Tsui et al., 2019) (Tabla 10).

Los tres antibióticos macrólidos (Eritromicina, Claritromicina, Azitromicina) muestran concentraciones elevadas en las estaciones de las EDARs (Galindo, Gernika y Uliá), siendo la **Azitromicina** la que presenta concentraciones más altas, con valores entre 0,5 y 672 ng·L⁻¹ (Tabla 9). Estas concentraciones, aun siendo del mismo orden de magnitud, son superiores a las encontrados en el Mar Menor (Moreno-González et al., 2015) y en las aguas costeras del Mar Amarillo (Du et al., 2017). Las concentraciones de **Eritromicina**, con valores entre <0,08 y 62,2 ng·L⁻¹ (Tabla 9), son inferiores a las

encontradas en los efluentes de algunas EDARs del Reino Unido (Ashton et al., 2004), China (Ben et al., 2018), Corea del Sur (Kim et al., 2007) o Washington (Meador et al., 2016), pero similares a las observadas en el golfo de Beibu (China; Zheng et al., 2012), el Mar de China (Li et al., 2020), el Mar Menor (Moreno-González et al., 2015) o en efluentes de EDARs del Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019). La **Claritromicina**, con concentraciones entre <0.1 y $535 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 9), está en el mismo orden de magnitud que lo encontrado en los efluentes de EDARs en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019), pero son superiores a los valores observados en efluentes de EDARs de China (Ben et al., 2018), Girona (Gros et al., 2012) o Washington (Meador et al., 2016), o en ambientes estuáricos y costeros de la Bahía de Cádiz (Biel-Maeso et al., 2018), del Mar Menor (Moreno-González et al., 2015) y de la Bahía de Chesapeake (He et al., 2019) (Tabla 9, Tabla 10).

En cuanto a la **Ciprofloxacina**, las concentraciones más elevadas también se observan en las estaciones de emisión (Tabla 9). Mijangos et al. (2018) también observaron concentraciones más elevadas en las EDARs de Galindo, Gorniz y Gernika con respecto a los estuarios del Nerbioi, Butroe y Oka, respectivamente, y son, además, superiores a las concentraciones de emisión del presente trabajo ($<1-802 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Tabla 9). Con respecto a las concentraciones en inmisión ($<1-236 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Tabla 9), en el estuario del Nerbioi los valores son inferiores a los obtenidos por Mijangos et al. (2018), mientras que en el Oka las concentraciones son superiores en el presente trabajo. Sin embargo, en la Bahía de Cádiz (Biel-Maeso et al., 2018) el rango de concentraciones es similar a las observadas en las estaciones de inmisión consideradas en este trabajo.

Los insecticidas y herbicidas estudiados presentan, en general, concentraciones inferiores a los límites de cuantificación o próximos a ellos, a excepción del **Imidacloprid**, con valores en emisión ($<0,17-172 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Tabla 9) similares a los observados en los efluentes de las EDARs estudiadas en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019). Sin embargo, las concentraciones en inmisión ($<0,17-46.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; Tabla 9) son inferiores a las obtenidas en las estaciones con mayor influencia marina muestreadas en el Delta del Ebro (estaciones 11 a 14; Gusmaroli et al., 2019) y mayores a las observadas en la zona belga del Mar del Norte (Vanryckeghem et al., 2019) y en el estuario del Arade (Portugal; Gonzalez-Rey et al., 2015). **Tiametoxam**, **Acetamiprid** y **Trialato**, que también presentan concentraciones superiores en emisión, no se han detectado en los efluentes de las EDARs del Delta del Ebro y presentan concentraciones superiores a las observadas en las estaciones con mayor influencia marina muestreadas en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019); sin embargo, las concentraciones de Tiametoxam son un orden de magnitud inferiores a las observadas en la zona belga del Mar del Norte (Vanryckeghem et al., 2019). Por el contrario, **Tiacloprid**, **Clotianidina** y **Oxadiazón** presentan concentraciones en inmisión superiores a las de emisión, y mientras para las dos primeras sustancias las concentraciones son similares a las observadas en el Delta del Ebro, para Oxadiazón son muy inferiores a éstas (Gusmaroli et al., 2019) (Tabla 10).

Las concentraciones de los insecticidas **Metiocarb** y **Metaflumizona** se encuentran por debajo de los límites de cuantificación correspondientes. En el caso del Metiocarb, los límites de cuantificación ($2-16,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) son iguales o superiores al PNEC propuesto para esta sustancia ($2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), lo que limita la valoración del riesgo de esta sustancia en las estaciones de inmisión. Esta sustancia tampoco se ha detectado en el estuario del Arade (Portugal; Gonzalez-Rey et al., 2015) o en los efluentes de las EDARs del Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019).

Al igual que en estudios llevados a cabo en el Mar Menor (Moreno-González et al., 2015) y en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019), las sustancias que se presentan con mayor frecuencia en este trabajo son **Azitromicina**, **Claritromicina**, **Imidacloprid** y **Diclofenaco**, con valores superiores al 83 y 71% en las estaciones de emisión e inmisión, respectivamente. Las concentraciones medias de estas sustancias son significativamente superiores ($p<0,05$) en las estaciones ligadas a las EDARs (emisión).

Así, en Galindo las concentraciones de Diclofenaco, Azitromicina, Claritromicina, Eritromicina e Imidacloprid presentan diferencias significativas respecto a las de E-N15 y E-N17. En el caso del EDAR de Gernika, Azitromicina y Eritromicina presentan diferencias significativas respecto a la estación E-OK5. En Ulia, las diferencias significativas respecto a L-UR20 son para Azitromicina, Claritromicina, Eritromicina, Imidacloprid y Acetamiprid. Cabe mencionar que, previamente, Mijangos et al. (2018) determinaron concentraciones de Diclofenaco en las EDAR de Galindo y Gernika con frecuencias de detección similares a las de este estudio.

Por el contrario, todas las concentraciones de 17-alfa-Etinilestradiol (EE2), Metiocarb y Metaflumizona están por debajo de los límites de cuantificación correspondientes, y las frecuencias de presencia de los estrógenos 17-beta-Estradiol (E2) y Estrona (E1) son inferiores al 6%.

4.2. DISTRIBUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL

En lo que respecta a la distribución espacial, la estación Galindo presenta las concentraciones máximas de Diclofenaco, Claritromicina, Ciprofloxacina, Imidacloprid, Tiametoxam y Acetamiprid. Los máximos del resto de sustancias consideradas se han observado, en general, en las otras dos estaciones de emisión estudiadas, Gernika (Eritromicina) y Ulia (2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol (BTH), Azitromicina y Trialato) (Figura 6, Tabla 11).

Sin embargo, 17-beta-Estradiol (E2) y 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC) presentan las concentraciones máximas en la estación litoral L-UR20, la estrona (E1) en la estación E-N17, el herbicida Oxadiazón en la estación E-OK5 y los pesticidas Tiacloprid y Clotianidina en la estación E-OI15.

Por otro lado, si se agrupan las concentraciones de las sustancias estudiadas por época del año (primavera, verano, otoño e invierno), diferenciando las estaciones de emisión (Galindo, Gernika y Ulia) frente a las de inmisión (E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15 y L-UR20) (Figura 6), se observa que, en términos generales, y como se ha mencionado anteriormente, las concentraciones en emisión son superiores a las de inmisión, como también se observó previamente para Diclofenaco y Ciprofloxacina en Galindo y Gernika por Mijangos et al. (2018).

Para el Diclofenaco la concentración media más alta en emisión se observa en invierno, pero en inmisión la concentración media más elevada es la de primavera (Figura 6; Tabla 11). En los estudios realizados por Mijangos et al. (2018), las concentraciones más elevadas de esta sustancia se observaron en invierno y en otoño, lo que relacionan con el aumento en su consumo y su baja degradación en estas épocas.

Puntualmente se observan en inmisión altas concentraciones de BTH, tanto en verano como en otoño. Las concentraciones de EHMC, derivados de filtros solares, destacan en primavera en el medio receptor y no entre agosto y mediados de octubre, época en la que se observaron concentraciones más elevadas de filtros-UV (entre los que se encuentra el EHMC) en la playa de Las Canteras, de Las Palmas de Gran Canaria (Sánchez Rodríguez et al., 2015).

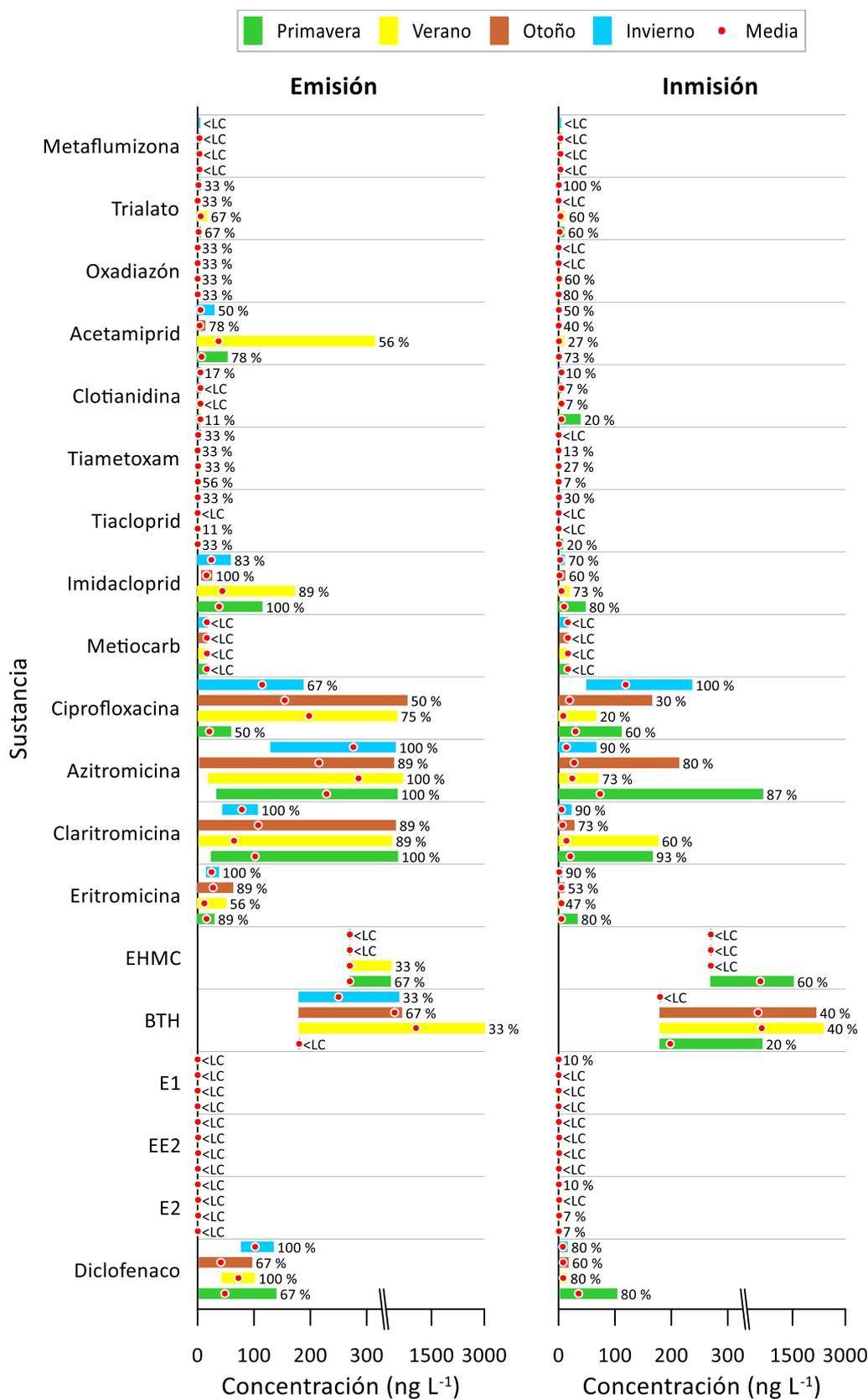


Figura 6 Rango de concentraciones (ng·L⁻¹), frecuencia de detección (%) y media, de las sustancias de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/4959 y Decisión (EU) 2018/848, en las estaciones de emisión (Galindo, Gernika y Ulia e inmisión (E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15 y L-UR20), entre 2017 y 2019, por época del año (primavera, verano, otoño, invierno). E2: 17-beta-Estradiol; EE2: 17-alfa-Etinelestradiol; E1: Estrona; BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxinamato de 2-etilhexilo; <LC: todas las concentraciones son inferiores al límite de cuantificación correspondiente.

Tabla 11 Número de análisis realizados (n), número de valores superiores al límite de cuantificación (n>LC), concentraciones (ng·L⁻¹) mínimas (Mín.), máximas (Máx.) y medias, tanto en estaciones de emisión como de inmisión, por época y en total, entre 2017 y 2019. Se incluye el número de casos (n RQ>1) y frecuencia (Frec (%) RQ>1) en las estaciones de inmisión.

SUSTANCIA	PNEC	EPOCA	Emisión				Inmisión							
			n	n>LC	Mín.	Máx.	Media	n	n>LC	Mín.	Máx.	Media	n RQ>1	Frec (%) RQ>1
Diclofenaco	50	Primavera	3	2	<3,3	139	48,38	5	4	<3,3	103	35,49	1	20
		Verano	3	3	43,5	101	72,43	5	4	<3,3	13,7	8,09	0	0
		Otoño	3	2	<3,3	95,9	41,22	5	3	<3,3	16,8	8,04	0	0
		Invierno	3	3	78	134,1	102,10	5	4	<3,3	15,3	7,51	0	0
		TOTAL	12	10	<3,3	139	66,03	20	15	<3,3	103	14,78	1	5
17-beta-Estradiol (E2)	0,4	Primavera	9	0	<0,116	<0,5	<0,5	15	1	<0,116	<0,5	<0,5	1	7
		Verano	9	0	<0,116	<1	<1	15	1	<0,116	1,15	<1	1	7
		Otoño	9	0	<0,116	<1	<1	15	0	<0,116	<1	<1	0	0
		Invierno	6	0	<0,116	<0,5	<0,5	10	1	<0,116	0,66	<0,5	1	10
		TOTAL	33	0	<0,116	<1	<1	55	3	<0,116	1,15	<1	3	5
17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	0,035	Primavera	9	0	<0,116	<0,5	<0,5	15	0	<0,116	<0,5	<0,5	0	0
		Verano	9	0	<0,116	<1	<1	15	0	<0,116	<1	<1	0	0
		Otoño	9	0	<0,116	<1	<1	15	0	<0,116	<1	<1	0	0
		Invierno	6	0	<0,116	<0,5	<0,5	10	0	<0,116	<0,5	<0,5	0	0
		TOTAL	33	0	<0,116	<1	<1	55	0	<0,116	<1	<1	0	0
Estrona (E1)	3,6	Primavera	9	0	<0,116	<0,116	<0,116	15	0	<0,116	<0,116	<0,116	0	0
		Verano	9	0	<0,116	<0,116	<0,116	15	0	<0,116	<0,116	<0,116	0	0
		Otoño	9	0	<0,116	<0,116	<0,116	15	0	<0,116	<0,116	<0,116	0	0
		Invierno	6	0	<0,116	<0,116	<0,116	10	1	<0,116	0,24	<0,116	0	0
		TOTAL	33	0	<0,116	<0,116	<0,116	55	1	<0,116	0,24	<0,116	0	0
2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol (BTH)	3160	Primavera	3	0	<180	<180	<180	5	1	<180	630	198	0	0
		Verano	3	1	<180	3000	1060	5	2	<180	2370	626	0	0
		Otoño	3	2	<180	650	453	5	2	<180	2160	522	0	0
		Invierno	3	1	<180	570	250	5	0	<180	<180	<180	0	0
		TOTAL	12	4	<180	3000	463	20	5	<180	2370	359	0	0
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo (EHMC)	6000	Primavera	3	2	<270	330	<270	5	3	<270	1520	588	0	0
		Verano	3	1	<270	350	<270	5	0	<270	<270	<270	0	0
		Otoño	3	0	<270	<270	<270	5	0	<270	<270	<270	0	0
		Invierno	3	0	<270	<270	<270	5	0	<270	<270	<270	0	0
		TOTAL	12	3	<270	350	<270	20	3	<270	1520	<270	0	0
Eritromicina	200	Primavera	9	8	<0,08	29,0	15,90	15	12	<0,08	32,7	4,90	0	0
		Verano	9	5	<0,08	50,0	11,98	15	7	0,1	<5	<5	0	0
		Otoño	9	8	<0,08	62,2	27,52	15	8	0,1	9,2	<5	0	0
		Invierno	6	6	16	37,0	24,75	10	9	0,1	5,4	1,15	0	0
		TOTAL	33	27	<0,08	62,2	19,61	55	36	<0,08	32,7	<5	0	0
Claritromicina	120	Primavera	9	9	24,6	535	102,12	15	14	0,17	166	20,70	1	7
		Verano	9	8	2,5	373	64,71	15	9	<0,1	176	13,85	1	7
		Otoño	9	8	2,5	475	107,42	15	11	<0,1	27	6,79	0	0
		Invierno	6	6	44,9	106	78,52	10	9	<0,1	22	5,15	0	0
		TOTAL	33	31	2,5	535	89,07	55	43	<0,1	176	12,21	2	4
Azitromicina	19	Primavera	9	9	34,3	522	228,74	15	13	0,5	649	73,55	8	53
		Verano	9	9	19,4	672	285,60	15	11	1,5	70	24,16	7	47
		Otoño	9	8	3,9	422	215,19	15	12	1,5	213	27,56	4	27
		Invierno	6	6	130	470	276,38	10	9	0,6	66	13,83	3	30
		TOTAL	33	32	3,9	672	249,22	55	45	0,5	649	36,68	22	40
Ciprofloxacina	89	Primavera	6	3	<1	59	21,02	10	6	<1	111	29,95	1	10
		Verano	4	3	<1	512	197,63	10	2	<1	66	8,22	0	0
		Otoño	6	3	<1	802	154,50	10	3	<1	165	19,37	1	10
		Invierno	3	2	<1	187	114,50	5	5	50	236	119,00	3	60
		TOTAL	19	11	<1	802	115,11	35	16	<1	236	33,44	5	14
Metiocarb	2	Primavera	9	0	<2	<16,5	<16,5	15	0	<2	<16,5	<16,5	0	0
		Verano	9	0	<2	<16,5	<16,5	15	0	<2	<16,5	<16,5	0	0
		Otoño	9	0	<2	<16,5	<16,5	15	0	<2	<16,5	<16,5	0	0
		Invierno	6	0	<2	<16,5	<16,5	10	0	<2	<16,5	<16,5	0	0
		TOTAL	33	0	<2	<16,5	<16,5	55	0	<2	<16,5	<16,5	0	0
Imidacloprid	8,3	Primavera	9	9	0,6	114,0	38,15	15	12	<0,17	46,9	9,72	5	33
		Verano	9	8	<0,17	172,0	43,98	15	11	<0,17	18,2	5,05	3	20
		Otoño	9	9	7,3	25,0	15,84	15	9	<0,17	11,0	1,59	1	7
		Invierno	6	5	<0,17	58,0	24,41	10	7	<0,17	9,8	2,70	1	10
		TOTAL	33	31	<0,17	172,0	31,16	55	39	<0,17	46,9	4,95	10	18
Tiacloprid	10	Primavera	9	3	<0,17	0,7	0,3	15	3	<0,17	7,0	0,62	0	0
		Verano	9	1	<0,17	0,9	0,2	15	0	<0,17	<0,17	<0,17	0	0
		Otoño	9	0	<0,17	<0,17	<0,17	15	0	<0,17	<0,17	<0,17	0	0
		Invierno	6	2	<0,17	2,0	0,4	10	3	<0,17	2,4	0,62	0	0
		TOTAL	33	6	<0,17	2,0	0,4	55	6	<0,17	2,4	0,62	0	0

SUSTANCIA	PNEC	EPOCA	Emisión					Inmisión						
			n	>LC	Mín.	Máx.	Media	n	>LC	Mín.	Máx.	Media	n RQ>1	Frec (%) RQ>1
		TOTAL	33	6	<0,17	2,0	0,2	55	6	<0,17	7,0	0,33	0	0
Tiametoxam	42	Primavera	9	5	<0,116	1,4	0,54	15	1	<0,116	1,6	0,16	0	0
		Verano	9	3	<0,116	5,4	0,84	15	4	<0,116	1,3	0,19	0	0
		Otoño	9	3	<0,116	0,4	0,13	15	2	<0,116	0,93	0,16	0	0
		Invierno	6	2	<0,116	5,2	1,16	10	0	<0,116	<0,116	<0,116	0	0
		TOTAL	33	13	<0,116	5,4	0,62	55	7	<0,116	1,6	0,15	0	0
Clotianidina	130	Primavera	9	1	<0,17	<5	<5	15	3	<0,17	38	<5	0	0
		Verano	9	0	<0,17	<5	<5	15	1	<0,17	<5	<5	0	0
		Otoño	9	0	<0,17	<5	<5	15	1	<0,17	<5	<5	0	0
		Invierno	6	1	<0,17	<5	<5	10	1	<0,17	<5	<5	0	0
		TOTAL	33	2	<0,17	<5	<5	55	6	<0,17	38	<5	0	0
Acetamiprid	500	Primavera	9	7	0,06	52,4	7,07	15	11	<0,05	2,2	0,63	0	0
		Verano	9	5	0,1	314	37,29	15	4	<0,05	9,1	0,71	0	0
		Otoño	9	7	0,1	12,7	3,60	15	6	<0,05	1,4	0,27	0	0
		Invierno	6	3	0,1	29,1	5,26	10	5	<0,05	1,8	0,52	0	0
		TOTAL	33	22	0,06	314	14,03	55	26	<0,05	9,1	0,53	0	0
Oxadiazón	88	Primavera	3	1	<0,17	0,79	0,32	5	4	<0,17	0,63	0,26	0	0
		Verano	3	1	<0,17	0,41	0,19	5	3	<0,17	3,10	0,93	0	0
		Otoño	3	1	<0,17	0,39	0,19	5	0	<0,17	<0,17	<0,17	0	0
		Invierno	3	1	<0,17	0,6	0,26	5	0	<0,17	<0,17	<0,17	0	0
		TOTAL	12	4	<0,17	0,79	0,24	20	7	<0,17	3,10	0,34	0	0
Triatolo	410	Primavera	3	2	<0,17	5,30	1,92	5	3	<0,17	9,50	2,07	0	0
		Verano	3	2	<0,17	16,30	5,54	5	3	<0,17	11,10	3,41	0	0
		Otoño	3	1	<0,17	0,34	<0,17	5	0	<0,17	<0,17	<0,17	0	0
		Invierno	3	1	<0,17	4,70	1,62	5	5	0,30	0,60	0,42	0	0
		TOTAL	12	6	<0,17	16,30	2,31	20	11	<0,17	11,10	1,50	0	0
Metaflumizona	65,4	Primavera	6	0	<3,3	<3,3	<3,3	10	0	<3,3	<3,3	<3,3	0	0
		Verano	6	0	<3,3	<3,3	<3,3	10	0	<3,3	<3,3	<3,3	0	0
		Otoño	6	0	<3,3	<3,3	<3,3	10	0	<3,3	<3,3	<3,3	0	0
		Invierno	3	0	<3,3	<3,3	<3,3	5	0	<3,3	<3,3	<3,3	0	0
		TOTAL	21	0	<3,3	<3,3	<3,3	35	0	<3,3	<3,3	<3,3	0	0

Los antibióticos macrólidos en emisión se observan en altas concentraciones desde primavera a otoño y, en menor concentración, en invierno. Sin embargo, en inmisión aparecen en altas concentraciones en primavera, sobre todo la Azitromicina y la Claritromicina; esto coincide con los resultados obtenidos en otros estudios en los que la presencia de antibióticos destaca sobre todo en primavera (Moreno-González et al., 2014). En cuanto a la Ciprofloxacina, las mayores concentraciones medias en emisión se observan en verano, pero en el medio receptor las concentraciones son superiores en invierno. Esto último no concuerda con lo observado por Mijangos et al. (2018) en el estuario del Ibaizabal, donde las concentraciones más altas se observaron en verano, probablemente debido al menor poder de dilución relacionado con el menor flujo del estuario en esta época.

4.3. EVALUACIÓN DEL RIESGO (RQ) EN EL MEDIO RECEPTOR

Para poder evaluar la intensidad de los impactos locales en el medio receptor se han determinado los RQ de cada una de las sustancias consideradas en cada uno de los muestreos llevados a cabo, por estación de muestreo de inmisión.

La sustancia que muestra mayor tendencia a suponer un riesgo para los organismos del medio es la **Azitromicina** (Figura 7), con una frecuencia de riesgo alto ($RQ \geq 1$) del 40% en inmisión (estaciones E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15, L-UR20), siendo el riesgo superior en primavera (53%) y verano (47%), que en otoño (27%) e invierno (30%) (Tabla 11). En la literatura también se ha encontrado un riesgo alto en el medio por concentración de Azitromicina, tanto en ríos portugueses (Sousa et al., 2019) como en el Delta del Ebro (Gusmaroli et al., 2019), aunque las concentraciones observadas en la costa vasca son ligeramente menores comparados con esos estudios.

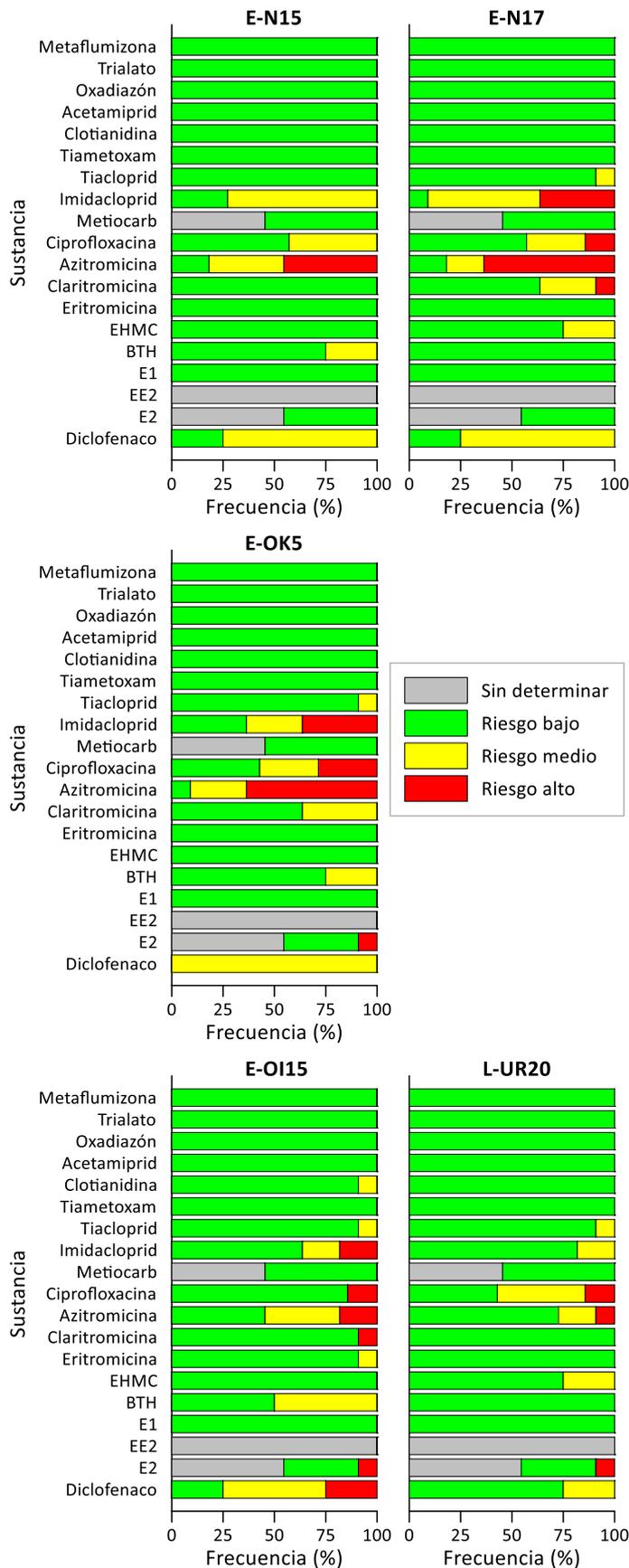


Figura 7 Frecuencia (%) de riesgo bajo, medio y alto de las sustancias de la lista de observación, según la Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840 estudiadas, entre 2017 y 2019, en las estaciones de inmisión muestreadas en la costa vasca. BTH: 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol; EHMC: 4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo.

El **Imidacloprid**, la **Ciprofloxacina**, el **Diclofenaco** y la **Claritromicina** también representan un riesgo alto (Figura 7), con una frecuencia de un 18, 14, 5 y 4% en inmisión, respectivamente (Tabla 11).

En cuanto a la hormona **17-beta-Estradiol (E2)**, aunque no se ha detectado en las estaciones de emisión, en las de inmisión supone un riesgo alto (Figura 7; Tabla 11), ya que se detecta puntualmente en las estaciones E-OK5, E-OI15 y L-UR20, en invierno, primavera y verano, con valores de RQ entre 1,1 y 2,9.

Suponiendo que los PNEC (Tabla 3) pudieran llegar a ser considerados como normas de calidad ambiental expresadas como valor medio anual (NCA-MA) o como concentración máxima admisible (NCA-CMA), se han calculado las concentraciones medias y máximas de cada sustancia en cada una de las **estaciones de inmisión**, para los años 2017, 2018 y 2019 (Tabla 12).

Tabla 12 Concentraciones (ng·L⁻¹) medias y máximas (Máx.) anuales en las estaciones de inmisión, en 2017, 2018 y 2019, para cada sustancia de la lista de observación (Decisión (EU) 2015/495 y Decisión (EU) 2018/840). Celdas en rojo valores superiores al PNEC, en azul inferiores al PNEC, en gris resultados no evaluables por disponer de límite de cuantificación superior al PNEC.

Año	Sustancia	PNEC	E-N15		E-N17		E-OK5		E-OI15		L-UR20	
			Media	Máx.								
2017	Diclofenaco	50	5,1	6,2	23,6	40,4	18,9	26,2	36,8	103,0	<3,3	<3,3
	E2	0,4	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	0,4	1,2
	EE2	0,035	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	E1	3,6	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	BTH	3160	270,0	630,0	<180	<180	850,0	2370,0	913,3	2160,0	<180	<180
	EHMC	6000	<270	<270	363,3	820,0	<270	330,0	<270	<270	596,7	1520,0
	Entromicina	200	1,6	3,3	3,0	5,4	2,9	3,9	11,5	32,7	1,0	2,4
	Claritromicina	120	2,8	6,5	69,9	176,0	12,0	16,9	56,4	166,0	4,5	7,1
	Azitromicina	19	28,6	66,2	79,4	190,0	33,8	68,7	218,9	649,0	5,7	12,6
	Metiocarb	2	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5
	Imidacloprid	8,3	1,7	3,1	8,7	18,2	3,5	5,2	11,1	33,0	0,7	1,7
	Tiacloprid	10	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,3	0,7	<0,17	<0,17
	Tiametoxam	42	<0,116	0,2	0,2	0,5	0,6	1,6	0,8	1,3	0,3	0,7
	Clotianidina	130	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	0,3	0,4	0,9
	Acetamiprid	500	3,3	9,1	0,4	0,7	0,5	0,7	0,8	2,2	<0,05	<0,05
	Oxadiazón	88	<0,17	0,2	<0,17	<0,17	1,3	3,1	0,3	0,5	0,3	0,9
Triatato	410	<0,17	0,2	<0,17	<0,17	6,9	11,1	1,1	2,8	1,1	3,0	
2018	Diclofenaco	50	7,4	7,4	<3,3	<3,3	6,1	6,1	7,1	7,1	15,3	15,3
	E2	0,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	EE2	0,035	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	E1	3,6	<0,116	<0,116	<0,116	0,2	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	BTH	3160	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180
	EHMC	6000	<270	<270	<270	<270	<270	<270	<270	<270	<270	<270
	Entromicina	200	<5	<5	<5	<5	5,7	15,9	<5	<5	<5	<5
	Claritromicina	120	<2,5	<2,5	4,2	10,0	17,2	53,3	4,4	9,3	<2,5	<2,5
	Azitromicina	19	15,4	50,0	15,9	43,0	19,1	29,0	<15	24,6	<15	39,0
	Ciprofloxacina	89	<1,67	<1,67	<1,67	2,9	6,4	17,6	<1,67	<1,67	55,6	165,0
	Metiocarb	2	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5	<16,5
	Imidacloprid	8,3	1,3	2,5	2,9	7,7	13,7	46,9	<0,17	0,3	<0,17	<0,17
	Tiacloprid	10	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
	Tiametoxam	42	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	Clotianidina	130	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	Acetamiprid	500	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	1,0	1,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Oxadiazón	88	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17	
Triatato	410	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3	
Metaflumizona	65,4	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	
2019	E2	0,4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	EE2	0,035	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
	E1	3,6	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	Entromicina	200	1,4	2,2	3,5	9,2	2,3	5,4	0,2	0,4	<0,1	<0,1
	Claritromicina	120	4,1	6,6	12,5	27,0	11,1	22,0	3,4	5,8	<0,1	0,2
	Azitromicina	19	21,1	31,0	84,3	213,0	43,7	70,0	4,1	8,8	<3,9	<3,9
	Ciprofloxacina	89	30,6	62,0	43,9	104,0	103,4	236,0	36,0	143,0	29,9	58,0
	Metiocarb	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	Imidacloprid	8,3	4,0	6,8	11,2	16,0	9,0	14,0	5,4	16,0	1,2	4,4

Año	Sustancia	PNEC	E-N15		E-N17		E-OK5		E-OI15		L-UR20	
			Media	Máx.								
	Tiacloprid	10	<0,17	<0,17	0,7	2,4	0,6	1,8	1,8	7,0	0,4	1,4
	Tiametoxam	42	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116	<0,116
	Clotianidina	130	<5	<5	<5	<5	<5	<5	11,4	38,0	<5	<5
	Acetamiprid	500	0,5	0,8	0,7	1,4	0,5	1,2	0,6	1,4	0,1	0,4
	Metaflumizona	65,4	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3	<3,3

En general, las concentraciones medias y máximas anuales en las estaciones de inmisión cumplirían con el valor PNEC y bajo el supuesto anterior tendrían un buen estado químico, excepto para Azitromicina, Imidacloprid, Diclofenaco, Claritromicina y 17-beta-Estradiol (E2) en 2017 y para Azitromicina, Ciprofloxacina e Imidacloprid en 2018 y 2019.

4.4. ESTIMACIÓN DE CARGAS EN EMISIÓN

En relación con las estaciones de emisión, y teniendo en cuenta las seis sustancias que podrían suponer un riesgo en el medio receptor (Diclofenaco, 17-beta-Estradiol (E2), Claritromicina, Azitromicina, Ciprofloxacina e Imidacloprid), se han estimado las cargas totales y específicas por habitante equivalente a partir de los valores medios de las sustancias detectadas en las estaciones de emisión (Galindo, Gernika y Ulia), entre 2017 y 2019, y los volúmenes anuales de vertido autorizados y los habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 13 y Tabla 14):

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

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

Tabla 13 Volumen anual vertido y miles de habitantes equivalentes de las EDAR evaluadas en este estudio.

EDAR	Miles Habitantes equivalentes	Volumen anual vertido (Hm ³ año ⁻¹)
Galindo	1211,5	126,1
Gernika	18,6	2,2
Loiola	553	40

Tabla 14 Estimaciones de cargas totales y específicas por habitante equivalente (h.e.) de las EDAR consideradas.

Índice	EDAR	Diclofenaco	E2	Claritromicina	Azitromicina	Ciprofloxacina	Imidacloprid
Media (ng l ⁻¹)	Galindo	103,5	<1	150,4	371,7	258,3	50,5
	Gernika	51,3	<1	82,5	185,9	58,6	14,3
	Ulia	43,3	<1	34,3	190,0	4,5	28,7
Carga (kg año ⁻¹)	Galindo	13,1	-	19,0	46,9	32,6	6,4
	Gernika	0,1	-	0,2	0,4	0,13	0,03
	Ulia	1,7	-	1,4	7,6	0,2	1,1
Carga específica (mg año ⁻¹ h.e ⁻¹)	Galindo	10,8	-	15,7	38,7	26,9	5,3
	Gernika	6,1	-	9,8	22,0	7,0	1,7
	Ulia	3,1	-	2,5	13,7	0,3	2,1

En las tres estaciones de emisión las concentraciones medias de 17-beta-Estradiol (E2) son inferiores al límite de cuantificación, por lo que no se han estimado sus cargas totales y específicas.

Para el resto de sustancias consideradas en estas estaciones, las cargas son inferiores a 47 kg año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 39 mg año⁻¹ h.e.⁻¹ (Tabla 14), valores máximos que corresponden a Azitromicina en Galindo.

5.

Conclusiones

Entre 2017 y 2019 se han llevado a cabo muestreos trimestrales en tres estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) y en cinco puntos de control de inmisión asociados a tres masas de agua de transición y una masa de agua costera (Nerbioi interior, Oka interior, Oiartzun y Mompas-Pasaia) para analizar aquellas sustancias o grupos de sustancias incluidas en la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495 y la Decisión (EU) 2018/840, conforme a la Directiva 2008/105/EC.

Las sustancias más frecuentemente detectadas son Azitromicina (88%), Claritromicina (84%), Imidacloprid (80%), Diclofenaco (78%) y Eritromicina (72%), con frecuencias de detección en emisión (estaciones Galindo, Gernika y Ulia) de entre 73-100% y en inmisión (estaciones E-N15, E-N17, E-OK5, E-OI15 y L-UR20) de entre 25-100%.

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. No se ha observado un patrón temporal definido para estas sustancias en el medio, como se ha observado en otros estudios.

Sólo cinco de las sustancias consideradas (Diclofenaco, Claritromicina, Azitromicina, Ciprofloxacina e Imidacloprid) superan los PNEC propuestos en inmisión, y sólo puntualmente se supera el de 17-beta-Estradiol (E2), 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 4% y el 40% 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 47 kg año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 39 mg año⁻¹ h,e⁻¹.

Bibliografía

- Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment* 333, 167-184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.062>.
- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research* 94, 257-279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.
- Ben, W., Zhu, B., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M., Qiang, Z., 2018. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. *Water Research* 130, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.057>.
- Biel-Maeso, M., Baena-Nogueras, R.M., Corada-Fernández, C., Lara-Martín, P.A., 2018. Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Science of the Total Environment* 612, 649-659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.279>.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- Bonnefille, B., Gomez, E., Courant, F., Escande, A., Fenet, H., 2018. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. *Marine Pollution Bulletin* 131, 496-506. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.053>.
- Carvalho, R.N., Ceriani, L., Ippolito, A., Lettieri, T., 2015. Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive. . Publications Office of the European Union. Luxembourg, 166 pp.
- Carvalho, R.N., Marinov, D., Loos, R., Napierska, D., Chirico, N., Lettieri, T., 2016. Monitoring-based exercise: second review of the priority substances list under the Water Framework Directive. 300 pp. https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf
- 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. [10.1007/s00244-007-9032-2](https://doi.org/10.1007/s00244-007-9032-2).
- Du, J., Zhao, H., Liu, S., Xie, H., Wang, Y., Chen, J., 2017. Antibiotics in the coastal water of the South Yellow Sea in China: Occurrence, distribution and ecological risks. *Science of the Total Environment* 595, 521-527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.281>.
- Fang, T.-H., Nan, F.-H., Chin, T.-S., Feng, H.-M., 2012. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern

- Taiwan and the receiving coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 64, 1435-1444. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.008>.
- Gonzalez-Rey, M., Tapie, N., Le Menach, K., Dévier, M.-H., Budzinski, H., Bebianno, M.J., 2015. Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. *Marine Pollution Bulletin* 96, 384-400. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.029>.
- Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2012. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1248, 104-121. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.084>.
- 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>.
- He, K., Hain, E., Timm, A., Tarnowski, M., Blaney, L., 2019. Occurrence of antibiotics, estrogenic hormones, and UV-filters in water, sediment, and oyster tissue from the Chesapeake Bay. *Science of the Total Environment* 650, 3101-3109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.021>.
- Isobe, T., Shiraishi, H., Yasuda, M., Shinoda, A., Suzuki, H., Morita, M., 2003. Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 984, 195-202. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01851-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01851-4).
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41, 1013-1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>.
- Larreta, J., Menchaca, I., Rodríguez, J.G., Solaun, O., Martínez, E., Zonja, B., et al., 2017. Estudio de contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en dos masas de agua del País Vasco. Informe Final (Campaña 2016). URA. 17 pp.
- Li, F., Chen, L., Chen, W., Bao, Y., Zheng, Y., Huang, B., et al., 2020. Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: Distribution, ecological risk assessment and indicators screening. *Marine Pollution Bulletin* 151, 110810. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110810>.
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., Lettieri, T., 2018. Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and Recommendations for the 2nd Watch List. Joint Research Centre (European Commission). Luxembourg, pp.
- Meador, J.P., Yeh, A., Young, G., Gallagher, E.P., 2016. Contaminants of emerging concern in a large temperate estuary. *Environmental pollution* 213, 254-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.088>.
- Mijangos, L., Ziarrusta, H., Ros, O., Kortazar, L., Fernández, L.A., Olivares, M., et al., 2018. Occurrence

- of emerging pollutants in estuaries of the Basque Country: Analysis of sources and distribution, and assessment of the environmental risk. *Water Research* 147, 152-163. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.033>.
- Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Barceló, D., León, V.M., 2015. Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a mediterranean coastal lagoon (SE Spain). *Environmental Research* 138, 326-344. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.02.016>.
- Moreno-González, R., Rodríguez-Mozaz, S., Gros, M., Pérez-Cánovas, E., Barceló, D., León, V.M., 2014. Input of pharmaceuticals through coastal surface watercourses into a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain): Sources and seasonal variations. *Science of the Total Environment* 490, 59-72. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.097>.
- Noppe, H., Verslycke, T., De Wulf, E., Verheyden, K., Monteyne, E., Van Caeter, P., et al., 2007. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.04.005>.
- Remberger, M., Kaj, L., Palm, A., Sternbeck, J., Kvernes, E., Brorström-Lundén, E., 2004. Screening tertiary butylphenols, methylphenols, and long-chain alkylphenols in the Swedish environment. IVL Swedish Environmental Research Institute. pp.
- Rodil, R., Quintana, J.B., Basaglia, G., Pietrogrande, M.C., Cela, R., 2010. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217, 6428-6435. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.020>.
- Sánchez Rodríguez, A., Rodrigo Sanz, M., Betancort Rodríguez, J.R., 2015. Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. *Chemosphere* 131, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.054>.
- 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>.
- 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., et al., 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>.
- Thomas, K.V., Hilton, M.J., 2004. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 49, 436-444. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.028>.
- Tiedeken, E.J., Tahar, A., McHugh, B., Rowan, N.J., 2017. Monitoring, sources, receptors, and control

- measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – A 20 year systematic review. *Science of the Total Environment* 574, 1140-1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.084>.
- Tsui, M.M.P., Chen, L., He, T., Wang, Q., Hu, C., Lam, J.C.W., et al., 2019. Organic ultraviolet (UV) filters in the South China sea coastal region: Environmental occurrence, toxicological effects and risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 181, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.075>.
- Vanryckeghem, F., Huysman, S., Van Langenhove, H., Vanhaecke, L., Demeestere, K., 2019. Multi-residue quantification and screening of emerging organic micropollutants in the Belgian Part of the North Sea by use of Speedisk extraction and Q-Orbitrap HRMS. *Marine Pollution Bulletin* 142, 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.049>.
- Wang, W., Kannan, K., 2018. Inventory, loading and discharge of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in wastewater treatment plants. *Water Research* 129, 413-418. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.028>.
- Zhang, L.-P., Wang, X.-H., Ya, M.-L., Wu, Y.-L., Li, Y.-Y., Zhang, Z.-I., 2014. Levels of endocrine disrupting compounds in South China Sea. *Marine Pollution Bulletin* 85, 628-633. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.040>.
- Zheng, Q., Zhang, R., Wang, Y., Pan, X., Tang, J., Zhang, G., 2012. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Marine Environmental Research* 78, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.03.007>.