



Estudio de sustancias de la tercera lista de observación en los ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco

Periodo: 2020-2022

Ekolur Asesoría Ambiental
Laboratorios Tecnológicos de Levante
Labaqua

ura

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



ELISKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

TIPO DE DOCUMENTO:	Informe
TÍTULO DEL DOCUMENTO:	Estudio de sustancias de la tercera lista de en los ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco
ELABORADO POR:	Ekolur Asesoría Ambiental, SLL / Laboratorios Tecnológicos de Levante, SL / Labaqua SA
AUTORES:	Olatz Mendiguren, Xabier Vegas, Ana Felipe, Sara Rodriguez, Eduardo Gimeno, Laura Díaz, Elena Maria Gil.
FECHA:	Noviembre 2023

Índice

Estudio de sustancias de la tercera lista de observación en los ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco Informe. Periodo 2020-2022

1.	Antecedentes	4
2.	Diseño del trabajo	5
	2.1. Sustancias objeto de control.....	5
	2.2. Puntos de control y frecuencia	7
	2.3. Criterios para la evaluación de resultados	8
3.	Resultados	9
	3.1. Evaluación de los resultados por sustancia	9
	3.2. Evaluación detallada por punto de control	11
	3.3. Ratio de riesgo optimizado RQf.....	13
4.	Conclusiones	14
5.	Anexo	15

1.

Antecedentes

En el Real Decreto 817/2015* 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 cada 2 años. La primera lista de observación se formuló en 2015 (Decisión de Ejecución 2015/49†), la segunda lista de observación se dictó en 2018 (Decisión de Ejecución 2018/840‡), la tercera lista en 2020 (Decisión de Ejecución 2020/1161§) y la cuarta se publicó en 2022 (Decisión de Ejecución 2022/1307**).

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.

Dentro del trabajo de la Red de Seguimiento del Estado Químico de los Ríos de la CAPV (RSEQR) se ha definido una red de investigación para la evaluación de las sustancias contempladas en la Lista de Observación de sustancias en el ámbito de la política de aguas.

En 2020 se publicó el denominado “*Estudio de sustancias de la segunda lista de observación (Decisión UE 2018/840) en ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV)*”, llevado a cabo dentro del proyecto RSEQR. En este informe se presentan los resultados correspondientes al seguimiento de las sustancias de la **tercera lista de observación** estudiadas entre 2020 y 2022.

* 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.

† 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.

‡ 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.

§ Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión de 4 de agosto de 2020 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.

** Decisión de Ejecución (UE) 2022/1307 de la Comisión de 22 de julio de 2022 por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo.

2.

Diseño del trabajo

2.1. SUSTANCIAS OBJETO DE CONTROL

De conformidad con el artículo 8 ter, apartado 1, de la Directiva 2008/105/CE^{††}, la Comisión publicó en 2020 la tercera lista de observación mediante la Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161, a efectos de seguimiento a nivel de la Unión Europea. (Tabla 1).

Tabla 1 Sustancias de la lista de observación según Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161. Métodos analíticos indicativos. LD: *límite máximo aceptable de detección del método*.

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

Esta tercera lista de observación está integrada por 19 sustancias, 3 de ellas procedentes de la segunda lista y 16 de nueva incorporación que se detallan a continuación:

- cuatro antibióticos: amoxicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol y trimetoprim. La amoxicilina y la ciprofloxacina proceden de la segunda lista de observación (Decisión UE 2018/840).
- el antidepresivo venlafaxina y su metabolito o-desmetilvenlafaxina,

†† Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriores las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

- diez fungicidas azólicos: tres utilizados como productos farmacéuticos (clotrimazol, fluconazol y miconazol) y el resto como productos fitosanitarios (imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz, tetraconazol, tebuconazol).
- dos pesticidas fungicidas, la famoxadona y la dimoxistrobina.
- el herbicida metaflumizona procedente de la segunda lista de observación.

Junto con la relación de sustancias pertenecientes a lista de observación de la Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161, se especifican los posibles métodos de análisis y se establece los límites máximos aceptables de detección del método (Tabla 1). 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.

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) 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 mencionan las concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) para estas sustancias (Tabla 2).

Las determinaciones analíticas de estas sustancias en la matriz agua se han realizado en el laboratorio de LABAQUA. En la Tabla 2 se indican los métodos analíticos y los límites de cuantificación (LC) de los métodos analíticos empleados en este estudio para la evaluación de las sustancias de la segunda lista de observación.

Los límites de cuantificación empleados para todas las sustancias han estado siempre o la mayor parte de las ocasiones por debajo del PNEC. Los LC en negrita en la tabla se corresponden con los límites habituales; el segundo LC que figura en la tabla para algunas sustancias es consecuencia de la dilución realizada debido a interferencias en la matriz en la muestra tomada en octubre de 2021.

En este estudio no ha sido posible analizar 3 sustancias de la lista: imazalil, penconazol y tebuconazol.

Tabla 2 Sustancias de la lista de observación según Decisión de Ejecución 2020/1161. PNEC: concentración prevista sin efecto; LC: límites de cuantificación del método usado en este trabajo En negrita los LC habituales.

Tipo de sustancia	Sustancia	Método analítico empleado	PNEC (ng/l)	LC (ng/l)
Antibióticos	Amoxicilina	HPLC-MS-MS	78	50-100
	Ciprofloxacina		89	30-300
	Sulfametoxazol		100	10
	Trimetoprim		16000	10-100
Antidepresivos	Venlafaxina	HPLC-MS-MS	38,35	30-300
	O-desmetilvenlafaxina		650	30-300
Productos farmacéuticos azólicos	Clotrimazol	HPLC-MS-MS	20	10-100
	Fluconazol		250	30-300
	Miconazol		200	30-300
Herbicida	Metaflumizona	HPLC-MS-MS	65,4	30
Fungicidas	Dimoxistrobina	HPLC-MS-MS	316	30
	Famoxadona		140	30
Fungicidas azólicos	Imazalil	HPLC-MS-MS	800	-
	Ipconazol		44	30
	Metconazol		58,2	10
	Penconazol		6000	-
	Procloraz		161	30-100
	Tebuconazol		1000	-
	Tetraconazol		1900	30

2.2. PUNTOS DE CONTROL Y FRECUENCIA

Dentro del trabajo de la RSEQR y desde julio de 2018 se han controlado sustancias de las listas de observación, tanto de la segunda lista, como de la tercera, en cinco puntos en el medio receptor (ríos) aguas abajo de los puntos de vertido de las principales Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) con vertido a aguas continentales (Tabla 3) que se asocia con más de 620.000 habitantes equivalentes.

Estos puntos de control son habituales de la RSEQR y en ellos se realizan también el control de una amplia batería de contaminantes prioritarios (Real Decreto 817/2015 anexo IV) y preferentes (Real Decreto 817/2015 anexo IV).

Se estableció una frecuencia de control trimestral, realizándose un total de 7 campañas de control de las sustancias de la tercera Lista de Observación y de 11 campañas para las 3 sustancias de la segunda y tercera lista, en el periodo 2020-2022.

Tabla 3 Descripción de las estaciones de control para el estudio de sustancias de la segunda lista de observación (Decisión UE 2018/840) en ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco

Código estación	Estación	UTMX ETRS89	UTMY ETRS89	Masa de agua	EDAR asociada	Aglomeración Urbana	Heq
URO158	Urretxu	555420	4770933	Urola-C	Zuringoain	Alto Urola	34.000
DEB492	Mendaro	549752	4789309	Deba-D	Apraitz	Bajo Deba	80.250
IBA194	Iurreta (aguas abajo EDAR)	526924	4781082	Ibaizabal II	Arriandi	Durangaldea	85.895
ORI258	Legorreta	568969	4770166	Oria V	Gaikao	Alto Oria	63.000
ZAD522	Trespuentes aguas arriba confluencia del Oka	518493	4743772	Zadorra desde Zayas hasta Nanclares	Crispiana	Vitoria-Gasteiz	366.681

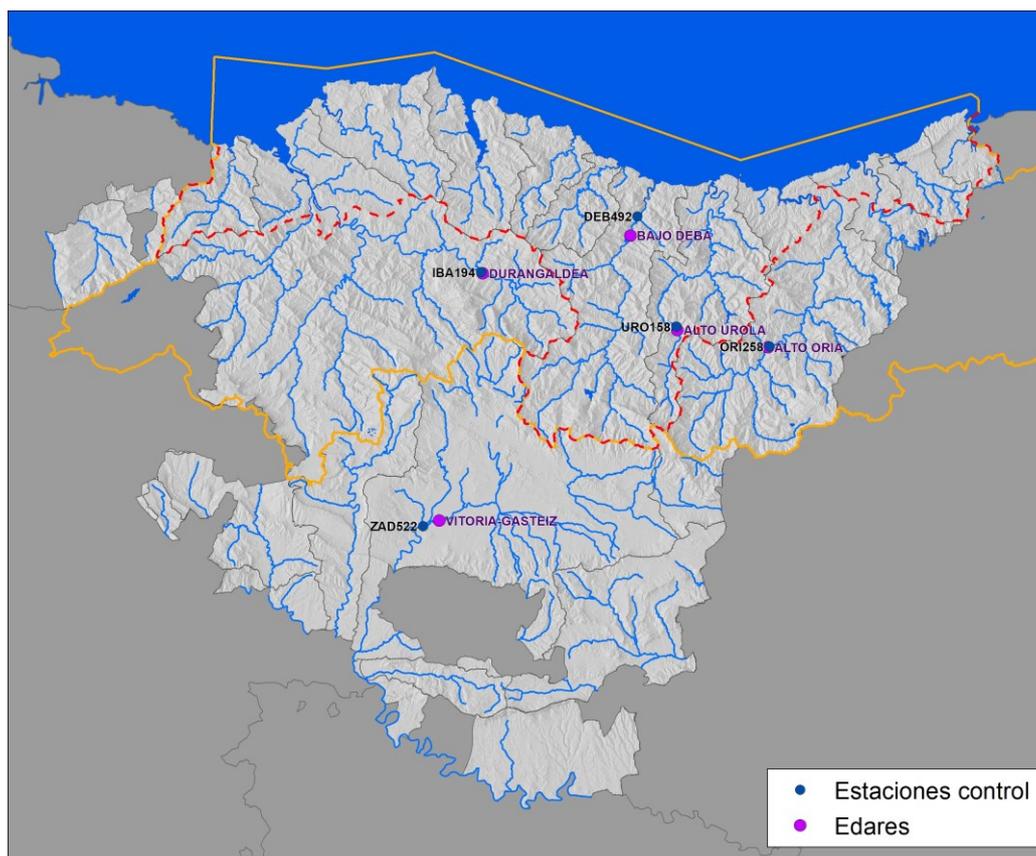


Figura 1 Localización de las estaciones de control para el estudio de sustancias de la segunda lista de observación (Decisión UE 2018/840) en ríos de la Comunidad Autónoma del País Vasco.

2.3. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo se propone la evaluación de estas sustancias según los siguientes criterios^{‡‡}:

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 1). Los RQ se clasifican en tres niveles (Tabla 4) (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.

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

Tabla 4 Rangos de nivel de riesgo (RQ) y riesgo ambiental asociado.

Nivel de riesgo (RQ)	RIESGO AMBIENTAL
≥1	ALTO
≥0,1 y <1	MEDIO
<0,1	BAJO

Ratio de riesgo optimizado (RQf), basado en el valor de RQ medio y la frecuencia de concentraciones superiores al PNEC. Los RQf se clasifican en cinco grupos (Zhou et al., 2019) (Tabla 5): El criterio RQ caracteriza la toxicidad según las concentraciones medidas puntualmente. Ciertas sustancias están presentes en el agua a largo plazo y tienen un impacto mayor que los contaminantes presentes a corto plazo, por lo que el riesgo de las sustancias que se cuantifican con frecuencia y los que se cuantifican ocasionalmente deben ser diferentes. Por ello, también se considera la ratio de riesgo optimizado (RQf).

$$RQf = \frac{\text{Concentración media}}{PNEC} \times \frac{N^{\circ} \text{ muestras que superan PNEC}}{N^{\circ} \text{ muestras analizadas}}$$

Tabla 5 Rangos de ratio de riesgo optimizado (RQf) y riesgo ambiental asociado.

Ratio de riesgo optimizado (RQf)	RIESGO AMBIENTAL
≥1	ALTO
0,1 y <1	MODERADO
≥ 0,01 y <0,1	EFECTO ADVERSO A PEQUEÑA ESCALA SOPORTABLE
>0 y <0,01	EFECTO BASTANTE LIMITADO O INSIGNIFICANTE
0	SIN RIESGO

^{‡‡} Solaun, O., J. Larreta, E. López García, E. Martínez, B. Zonja, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2022a. Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2021. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA).

3.

Resultados

3.1. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS POR SUSTANCIA

Los resultados obtenidos en las campañas 2020, 2021 y 2022 se presentan en la Tabla 8 (ver anexo)

A diferencia del informe de la segunda lista de observación, todas las sustancias analizadas han podido evaluarse dado que el límite de cuantificación en la mayor parte de los casos ha sido inferior al PNEC.

En la Tabla 6 y Figura 2 se presentan la frecuencia de detección (F%, ver apartado 2.3) y el porcentaje de muestras que se da para cada combinación de sustancia y nivel de riesgo (RQ, ver apartado 2.3) en el global de la serie analítica.

Las sustancias amoxicilina, ciprofloxacina y metaflumizona disponen de más resultados en este periodo por tratarse de sustancias también incluidas en la segunda lista de observación.

Tabla 6 Frecuencia de detección (F (%)) y porcentaje de muestras agrupadas por niveles de riesgo y sustancia. (RQ). NO: indica casos en los que el límite de cuantificación no permite realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC

GRUPO	Sustancia	Nº casos	Frecuencia de detección (F) %	Nivel del riesgo (RQ) %			
				NO	Bajo	Medio	Alto
Fármacos	O-Desmetilvenlafaxina	35	65,7%	0,0%	37,1%	51,4%	11,4%
	Sulfametoxazol	35	34,3%	0,0%	65,7%	17,1%	17,1%
	Venlafaxina	35	34,3%	14,3%	51,4%	2,9%	31,4%
	Ciprofloxacina	55	9,1%	9,1%	81,8%	9,1%	0,0%
	Trimetoprim	35	2,9%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
	Amoxicilina	55	0,0%	9,1%	90,9%	0,0%	0,0%
	Clotrimazol	35	0,0%	14,3%	85,7%	0,0%	0,0%
	Fluconazol	35	0,0%	14,3%	85,7%	0,0%	0,0%
Pesticidas y herbicidas	Miconazol	35	0,0%	14,3%	85,7%	0,0%	0,0%
	Metconazol	35	2,9%	0,0%	97,1%	0,0%	2,9%
	Dimoxistrobina	35	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
	Famoxadona	35	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
	Ipconazol	35	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
	Metaflumizona	60	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
	Procloraz	35	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
Tetraconazol	35	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%	

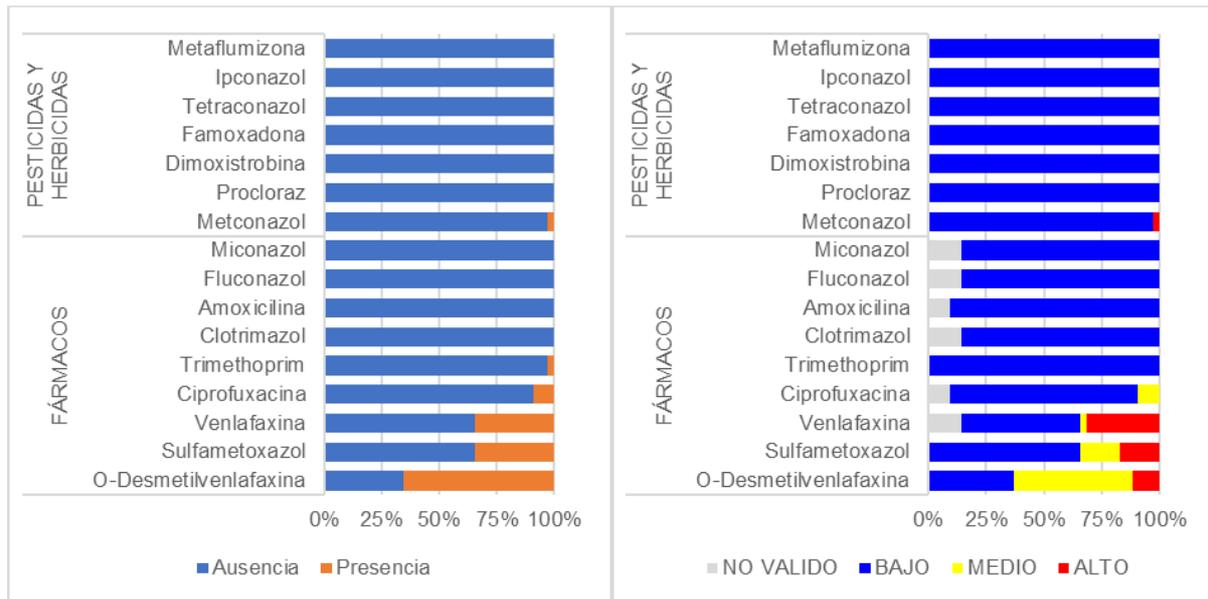


Figura 2 Frecuencia de detección global (F (%)) y porcentaje de muestras agrupadas por niveles de riesgo y sustancia. (RQ), apartado 2.3).

En la Tabla 8 y Tabla 6 se observa que **no se ha detectado presencia de 10 sustancias:**

- **procloraz, dimoxistrobina, famoxadona, ipconazol, metaflumizona y tetraconazol** en toda la serie analítica el límite de cuantificación ha sido inferior al valor del PNEC.
- **amoxicilina, clotrimazol, fluconazol y miconazol** tampoco han sido detectadas en toda la serie, pero en uno de los muestreos el Límite de cuantificación ha sido superior al PNEC.

Por el contrario, en la Tabla 8 y Tabla 6 se observa que **6 sustancias han sido detectadas por encima del límite de cuantificación:**

- **Trimetoprim** con una única superación del límite de cuantificación, presenta un riesgo bajo.
- **Metconazol** únicamente se ha detectado en una ocasión (2,86%), pero en una concentración superior al PNEC y por tanto con un nivel de riesgo alto.
- **Sulfametoxazol** se detecta en el 34% de los muestreos; con nivel de riesgo medio en el 17% de los casos y alto también en el 17%. El sulfametoxazol obtiene valores muy altos en el muestreo de octubre de 2021, que habría que tomarlos con prudencia.
- **Venlafaxina**, se detecta en el 34% de los muestreos con nivel de riesgo alto en el 31,4% de los casos. De los 12 muestreos en los que se detecta esta sustancia, en 11 de ellos se supera el PNEC y es la sustancia que presenta un mayor porcentaje de nivel de riesgo alto.
- **O-desmetilvenlafaxina** se detecta en el 66% de los muestreos efectuados, si bien tan solo el 11,43% supera el PNEC y obtiene un nivel de riesgo alto.

3.2. EVALUACIÓN DETALLADA POR PUNTO DE CONTROL

Atendiendo a **los resultados globales** obtenidos por punto de control (Figura 3), los puntos de control de Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) y Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao) son los que han registrado la mayor **frecuencia de detección** (F=9,6%); 12 resultados por encima de los correspondientes límites de cuantificación.

En Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) se han registrado 11 superaciones del límite de cuantificación (F=8,8%); en Trespuentes (ZAD522; EDAR Crispijana) se han dado 10 superaciones (F=8%) y en Iurreta (IBA194; EDAR Arriandi) se han registrado 9 superaciones (F=7,2%).

Por tanto, la frecuencia de detección de las sustancias de la tercera lista de observación en los puntos de control está por debajo del 10% de media.

En cuanto al **nivel de riesgo** (Figura 3), el punto de control de Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) es el que tiene más registros con nivel de riesgo alto (8 resultados; 6,4 % del total de registros en este punto de control). Por su parte, tanto en Iurreta (IBA194; EDAR Arriandi) como en Trespuentes (ZAD522; EDAR Crispijana) se registran 4 resultados con riesgo alto (3,2%); y finalmente se obtienen 3 resultados con riesgo alto (2,4%) en Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) y Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao).

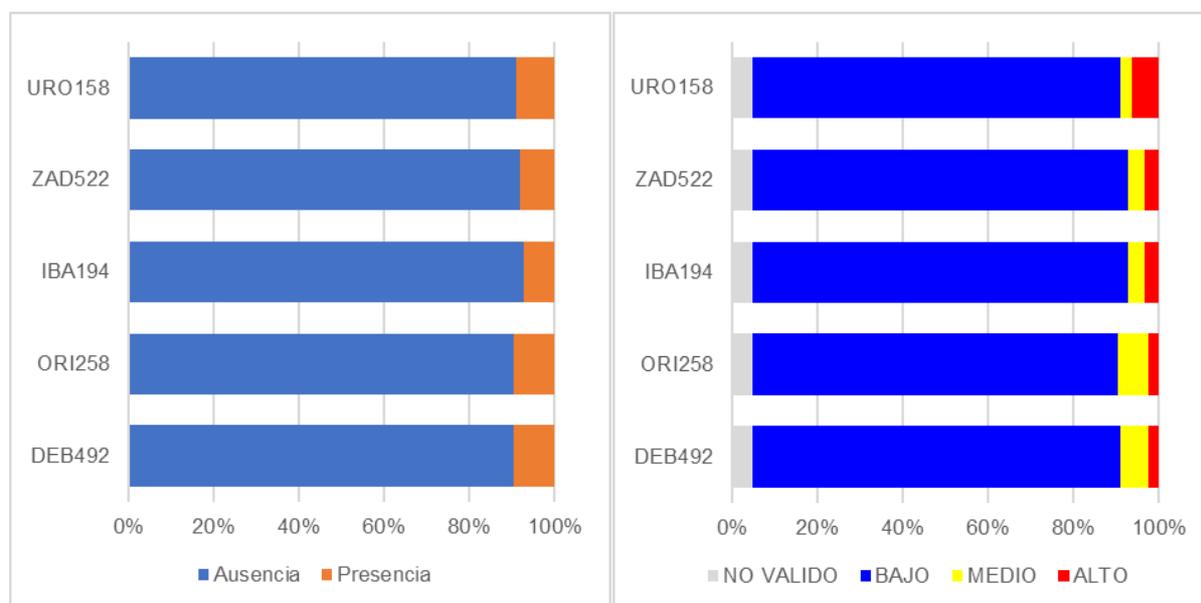


Figura 3 Frecuencia de detección global (F%) y porcentaje de muestras agrupadas por niveles de riesgo (RQ) en cada punto de control.

Teniendo en cuenta los resultados desglosados por sustancia y punto de control (Figura 4), se observa que los resultados no difieren sustancialmente entre las distintas estaciones de control.

Respecto a la frecuencia de detección (F%):

- Se dan superaciones del límite de cuantificación de O-desmetilvenlafaxina, venlafaxina y sulfametoxazol en los 5 puntos de control ((F>0%).
- La sustancia más con mayor frecuencia de aparición es **o-desmetilvenlafaxina** con una frecuencia del 71% en Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz), Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain)

y Trespuentes (ZAD522; EDAR Crispijana); y con una frecuencia del 57% en Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao) e Iurreta (IBA194; EDAR Arriandi).

- **Venlafaxina** tiene una frecuencia de aparición del 43% en Iurreta (IBA194; EDAR Arriandi) y en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) y del 29% en el resto de los puntos de control.
- **Sulfametoxazol** tiene una frecuencia de aparición del 43% en Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) y en Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao) y del 29% en el resto de los puntos de control.
- **Ciprofloxacina** se observa en 2 puntos de control: Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) (F=18%) y Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao) (F=27%).
- **Metconazol** únicamente se observa en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) (F=14%).

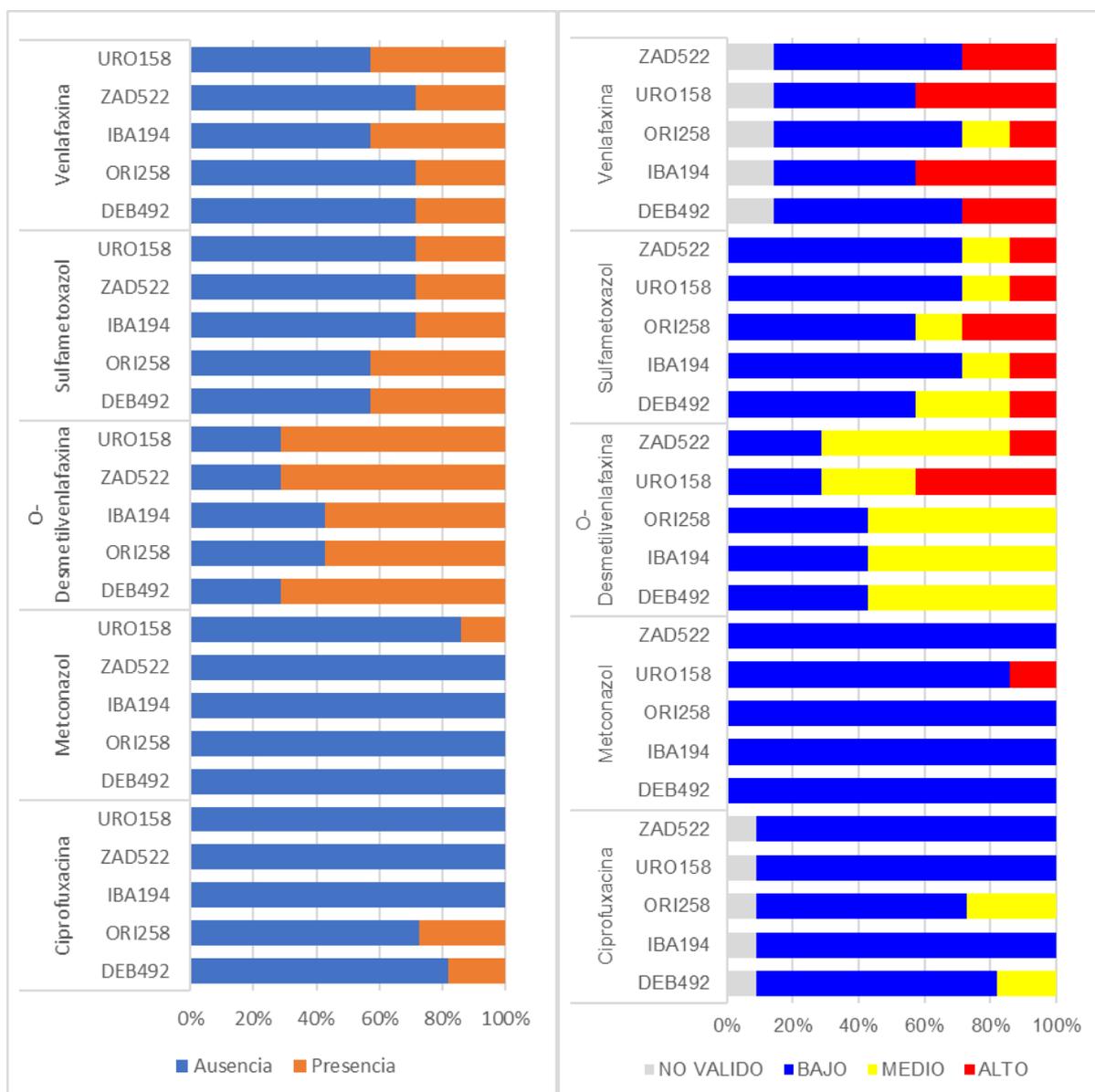


Figura 4 Frecuencia de detección global (F%) y porcentaje de muestras agrupadas por niveles de riesgo y sustancia (RQ) (apartado 2.3) en cada punto de control.

Respecto al **Nivel del riesgo (RQ)** (Figura 4):

- **venlafaxina** presenta un nivel de riesgo alto del 43% en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain), e Iurreta (IBA194; EDAR Arriandi), y en Trespuentes (ZAD522; EDAR Crispijana) y Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) el porcentaje de riesgo alto es del 29%, siendo del 14% en Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao).
- **o-desmetilvenlafaxina** presenta un nivel de riesgo alto del 43% en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain), y del 14% en Trespuentes (ZAD522; EDAR Crispijana).
- **Sulfametoxazol** presenta un nivel de riesgo alto del 29% en Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao), siendo en el resto de los casos del 14%.
- **Metconazol** presenta un nivel de riesgo alto del 14% en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain).
- **Ciprofloxacina** no presenta un nivel de riesgo alto en ninguno de los cinco puntos de control.

3.3. RATIO DE RIESGO OPTIMIZADO RQF

La evaluación de riesgo según el Ratio de riesgo optimizado (RQf; Tabla 7) indica que **o-desmetilvenlafaxina** y **sulfametoxazol** se evalúan en riesgo moderado en los 5 puntos de control.

Por otro lado, **venlafaxina** se evalúa en riesgo alto en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) y en riesgo moderado en los restantes 4 puntos de control.

La **ciprofloxacina** se evalúa en riesgo tolerable en Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) y Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao).

El **metconazol** se evalúa en riesgo tolerable en Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain).

El resto de las sustancias no suponen riesgo.

Tabla 7 Ratio de riesgo optimizado RQf y nivel de riesgo por punto de control y sustancia. RQf, en rojo alto riesgo ($RQf \geq 1$); en naranja, riesgo moderado ($1 > RQf \geq 0,1$); en amarillo, riesgo soportable ($0,1 > RQf \geq 0,01$); en verde, riesgo insignificante ($0,01 > RQf > 0$); y en azul, sin riesgo ($RQf = 0$).

Estación	DEB492	IBA194	ORI258	URO158	ZAD522
O-desmetilvenlafaxina	0,16	0,15	0,11	0,68	0,27
Sulfametoxazol	0,73	0,42	0,82	0,42	0,42
Venlafaxina	0,25	0,84	0,24	1,75	0,3
Ciprofloxacina	0,05	0,00	0,08	0,00	0,00
Metconazol	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
Amoxicilina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Clotrimazol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluconazol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Miconazol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Procloraz	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trimetoprim	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dimoxistrobina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Famoxadona	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ipconazol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metaflumizona	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tetraconazol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

4.

Conclusiones

De conformidad con el artículo 8 ter, apartado 1, de la Directiva 2008/105/CE^{††} y de acuerdo con lo establecido en la Decisión de Ejecución 2020/1161[§], en el marco de los programas de seguimiento del estado químico en ríos de la CAPV se ha realizado un refuerzo de control con el objetivo de investigar la presencia y los riesgos que pueden suponer sustancias de la tercera lista de observación (Tabla 1).

El seguimiento se ha realizado en estaciones de control aguas abajo de las principales Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales con vertido a aguas continentales (Zuringoain, Apraitz, Arriandi, Gaikao y Crispijana).

En el periodo 2020-2022 y respecto a periodos anteriores, se ha mejorado sustancialmente el rango analítico de trabajo para la investigación de las sustancias de la tercera lista de observación (Tabla 2). El 95,2% de los ensayos han tenido un **límite de cuantificación suficiente** por ser inferior al valor de concentración prevista sin efecto (PNEC) y así ha sido posible una evaluación de riesgo.

Atendiendo a la **frecuencia de detección, F (%)**, se han detectado 6 sustancias de las 16 sustancias evaluadas, todas ellas son fármacos, exceptuando el metconazol (fungicida azólico). Por orden de frecuencia de detección son: o-desmetilvenlafaxina (F=65,7%), venlafaxina (F=34,3%), sulfametoxazol (F=34,3%), ciprofloxacina (F=9,1%), metconazol y trimetoprim (F=2,9%). O-desmetilvenlafaxina, venlafaxina y sulfametoxazol se han observado en los 5 puntos de control, mientras que el metconazol y trimetoprim tan solo se han registrado en una ocasión y en un único punto.

Atendiendo al **nivel del riesgo (RQ)**, de los 625 ensayos realizados se han registrado 54 resultados por encima del límite de cuantificación (8,64%), siendo evaluados en riesgo alto 22 casos (3,5%), 30 casos (4,8%) en riesgo medio y 543 (86,9%) en riesgo bajo. En el 4,8% de los registros no se ha podido calcular el nivel de riesgo, al superar el LC el correspondiente PNEC. **Venlafaxina** es la sustancia es la sustancia que presenta un mayor porcentaje de nivel de riesgo alto (31,4%).

Los resultados desglosados por sustancia y punto de control no difieren sustancialmente. Los puntos de control con mayores **frecuencias de detección** (F=9,6%) son el de Mendaro (DEB492; EDAR Apraiz) y el de Legorreta (ORI258; EDAR Gaikao).

El punto de Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain) es el punto de control que obtiene más registros con nivel de **riesgo alto** (43% de los registros).

Atendiendo a la ratio **de riesgo optimizado (RQf)**, basado en el valor de RQ medio y la frecuencia de concentraciones superiores al PNEC, solamente se evalúa en riesgo alto la **venlafaxina** en el punto de control de Urretxu (URO158; EDAR Zuringoain).

5.

Anexo

Tabla 8 Resultados analíticos presentado por punto de control, sustancia y fecha. Valores en ng/l. En fondo amarillo valores con RQ asociado medio; en fondo rojo valores con RQ asociado alto; en fondo azul valores con RQ asociado bajo y en fondo blanco se indican los casos en los que el límite de cuantificación no permite realizar una evaluación del riesgo por ser superiores a los PNEC.

Estación	Fecha	Amoxicilina	Ciprofloxacina	Clotrimazol	Fluconazol	Miconazol	O-desmetilvenlafaxina	Procloraz	Trimetoprim	Venlafaxina	Dimoxistrobina	Famoxadona	Ipconazol	Metaflumizona	Metconazol	Sulfametoxazol	Tetraconazol
DEB492	mar-2020	<10	<30											<30			
	ago-2020	<10	<30											<30			
	oct-2020	<10	<30											<30			
	mar-2021	<10	40											<30			
	jun-2021	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2021	<10	<30	<10	<30	<30	140	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	20	<30
	oct-2021	<100	<300	<100	<300	<300	440	<100	<100	<300	<30	<30	<30	<30	<10	1140	<30
	mar-2022	<10	60	<10	<30	<30	50	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	jun-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2022	<10	<30	<10	<30	<30	140	<30	<10	60	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
oct-2022	<10	<30	<10	<30	<30	230	<30	<10	50	<30	<30	<30	<30	<10	20	<30	
IBA194	mar-2020	<10	<30											<30			
	ago-2020	<10	<30											<30			
	oct-2020	<10	<30											<30			
	mar-2021	<10	<30											<30			
	jun-2021	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30	
	ago-2021	<10	<30	<10	<30	<30	260	<100	<10	130	<30	<30	<30	<30	<10	20	<30
	oct-2021	<100	<300	<100	<300	<300	<300	<100	<100	<300	<30	<30	<30	<30	<10	980	<30
	mar-2022	<10	<30	<10	<30	<30	140	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	jun-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2022	<10	<30	<10	<30	<30	180	<30	<10	90	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
oct-2022	<10	<30	<10	<30	<30	440	<30	<10	120	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30	
ORI258	mar-2020	<10	<30											<30			
	ago-2020	<10	<30											<30			
	oct-2020	<10	<30											<30			
	mar-2021	<10	40											<30			
	jun-2021	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30	
	ago-2021	<10	<30	<10	<30	<30	230	<100	<10	70	<30	<30	<30	<30	<10	20	<30
	oct-2021	<100	<300	<100	<300	<300	340	<100	<100	<300	<30	<30	<30	<30	<10	1200	<30
	mar-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	jun-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2022	<10	40	<10	<30	<30	120	<30	<10	30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
oct-2022	<10	40	<10	<30	<30	160	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	100	<30	

Estación	Fecha	Amoxicilina	Ciprofloxacina	Clotrimazol	Fluconazol	Miconazol	O-desmetilvenlafaxina	Procloraz	Trimetoprim	Venlafaxina	Dimoxistrobina	Famoxadona	Ipconazol	Metaflumizona	Metconazol	Sulfametoxazol	Tetraconazol
URO158	mar-2020	<10	<30											<30			
	ago-2020	<10	<30											<30			
	oct-2020	<10	<30											<30			
	mar-2021	<10	<30											<30			
	jun-2021	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2021	<10	<30	<10	<30	<30	890	<100	<10	180	<30	<30	<30	<30	<10	10	<30
	oct-2021	<100	<300	<100	<300	<300	1510	<100	<100	<300	<30	<30	<30	<30	<10	1000	<30
	mar-2022	<10	<30	<10	<30	<30	220	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	jun-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2022	<10	<30	<10	<30	<30	620	<30	<10	170	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	oct-2022	<10	<30	<10	<30	<30	1050	<30	<10	410	<30	<30	<30	<30	100	<10	<30
ZAD522	mar-2020	<10	<30											<30			
	ago-2020	<10	<30											<30			
	oct-2020	<10	<30											<30			
	mar-2021	<10	<30											<30			
	jun-2021	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2021	<10	<30	<10	<30	<30	180	<100	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	oct-2021	<100	<300	<100	<300	<300	650	<100	<100	<300	<30	<30	<30	<30	<10	930	<30
	mar-2022	<10	<30	<10	<30	<30	240	<30	30	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	jun-2022	<10	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<10	<30	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	ago-2022	<10	<30	<10	<30	<30	150	<30	<10	40	<30	<30	<30	<30	<10	<10	<30
	oct-2022	<10	<30	<10	<30	<30	480	<30	<10	110	<30	<30	<30	<30	<10	70	<30