



Evaluación de la contaminación por tributilo de estaño (TBT) mediante muestreadores pasivos en el estuario del Bidasoa

2023

AZTI

ura

URAREN EUSKAL AGENTZIA | AGENCIA VASCA DEL AGUA



ELISKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

NOVIEMBRE 2023

TIPO DE DOCUMENTO:	Informe
TÍTULO DEL DOCUMENTO:	Evaluación de la contaminación por tributilo de estaño (TBT) mediante muestreadores pasivos en el estuario del Bidasoa
ELABORADO POR:	AZTI
AUTORES:	Natalia Montero, María Jesús Belzunce y Javier Franco
FECHA:	Noviembre 2023

Índice

Evaluación de la contaminación por tributilo de estaño (TBT) mediante muestreadores pasivos en el estuario del Bidasoa

Informe 2023

1.	Introducción	4
2.	Metodología	6
	2.1. Estrategia de muestreo	6
	2.2. Tratamiento y análisis de los <i>chemcatchers</i>	9
	2.3. Tratamiento y análisis de las muestras de agua	11
3.	Resultados y discusión	12
	3.1. Calibración de los <i>chemcatchers</i>	12
	3.2. Concentraciones de TBT Y DBT.....	15
	3.3. Aproximación a la evaluación del estado químico	21
4.	Conclusiones	23
5.	Anexos	24

1.

Introducción

El tributilo de estaño (TBT) y sus derivados son sustancias persistentes que a muy bajas concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) puede producir efectos tóxicos en un amplio espectro de organismos del ecosistema (Alzieu, 1996, Meador et al, 1987; Beyer et al., 2022, considerándose como uno de los xenobióticos más tóxicos que han sido introducidos deliberadamente en el medio ambiente (Goldberg, 1986). Son sustancias que se acumulan en el sedimento, de donde puede liberarse a las aguas y ser bioacumulada en los tejidos grasos de la biota pudiendo encontrarse en concentraciones relativamente elevadas (Rüdel, 2003).

Desde la década de los 70, el TBT y sus derivados se usaron de forma generalizada como biocidas antiincrustantes en las pinturas de los cascos de todo tipo de embarcaciones (Bennett, 1996; Terlizzi et al., 2001). En la década de los 80 comenzaron las restricciones del uso del TBT en algunos países industrializados (Bosselmann, 1996). Posteriormente, en la Unión Europea, las limitaciones fueron más estrictas (Reglamento 782/2003/CEE¹), prohibiendo su uso en el recubrimiento de los buques y, más tarde, a partir del 1 de enero de 2008, prohibiendo la entrada en puertos europeos a los buques que navegaran con pintura con TBT activo.

Con anterioridad a 2014, el diagnóstico del estado químico en la masa de agua de transición del Bidasoa era de buen estado, según los trabajos de la “*Red de seguimiento del estado ecológico de las aguas de transición y costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco*” (RSEETyC). Sin embargo, desde instituciones francesas se informó de un diagnóstico de mal estado químico por superación de Normas de Calidad Ambiental asociadas a TBT.

Puesto que en el marco de la RSEETyC no se contemplaba en aquel momento el seguimiento de TBT, en 2014 la Agencia Vasca del Agua (URA) solicitó la Fundación AZTI la realización de un estudio para evaluar el grado de cumplimiento de las normas de calidad ambiental asociadas a TBT en el estuario del Bidasoa; y en su caso, poder proponer medidas preventivas y correctoras encaminadas a la consecución del objetivo medioambiental de buen estado químico.

Desde entonces, la Agencia Vasca del Agua, mediante la colaboración de la Fundación AZTI, ha realizado una serie de proyectos de seguimiento del grado de contaminación por TBT en el estuario del Bidasoa que incluyen el seguimiento en aguas y sedimentos, así como la evaluación del imposex (masculinización de hembras de gasterópodos causada por TBT o sustancias similares). Los estudios en la matriz agua se están llevando a cabo siguiendo el método convencional y de muestreo puntual mediante botella oceanográfica y posterior análisis, habitualmente con frecuencia trimestral.

¹ Reglamento (CE) nº 782/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 14 de abril de 2003, relativo a la prohibición de los compuestos organoestánicos en los buques.

La determinación de concentraciones de TBT en la matriz agua es importante para establecer su impacto a largo plazo (Aguilar-Martínez et al., 2008). De hecho, tanto la Directiva 2008/105/CE² como la posterior Directiva 2013/39/UE³ establecieron Normas de Calidad Ambiental para Compuestos de tributilestaño (catión de tributilestaño) de aplicación a la matriz agua.

El Real Decreto 817/2015⁴ que traspone al derecho español la Directiva 2013/39/UE establece que una masa de agua superficial se encuentra en buen estado químico cuando se cumplen las Normas de Calidad Ambiental (NCA) establecidas en su anexo IV, así como otras normas comunitarias pertinentes que fijen NCA. Las NCA establecidas para TBT son del orden de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, concretamente la Norma de Calidad Ambiental expresada como Media Anual (NCA-MA) es $0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y la Norma de Calidad Ambiental expresada como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) es $1,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por tanto, la evaluación de estado químico según el Real Decreto 817/2015 requiere que el rango de trabajo para la determinación de concentración de TBT en el agua mediante técnicas analíticas convencionales alcance el orden de los $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Este nivel de exigencia analítica, en general, supone una limitación técnica puesto que los límites de cuantificación que facilitan los laboratorios acreditados y su incertidumbre analítica no acostumbra a satisfacer el conjunto de especificaciones técnicas requeridas en el Real Decreto 817/2015 (ver Anexo III (*Criterios y especificaciones técnicas para el seguimiento y clasificación del estado de las aguas*, apartado C -*Especificaciones técnicas de los análisis químicos*) y por tanto, en ocasiones, dificulta la evaluación del estado químico de la masa de agua con respecto al TBT.

Habida cuenta de las dificultades analíticas mencionadas, resulta de interés explorar alternativas a las técnicas convencionales de muestreo y análisis que permitan la medida de esta sustancia y sus derivados de manera más precisa y fiable.

Entre estas alternativas, los muestreadores pasivos son reconocidos como técnicas complementarias al muestreo tradicional por las ventajas que presentan frente a éste⁵, y se mencionan como técnicas novedosas para la evaluación de estado químico en aplicación en la Directiva 2013/39/UE.

Entre las ventajas de los muestreadores pasivos, resalta su capacidad de pre-concentrar *in situ*, durante el tiempo de exposición (corto o largo), los contaminantes de interés, facilitando la detección a bajas concentraciones y ofreciendo un valor de la contaminación integrada en el tiempo de exposición. Además, los muestreadores pasivos miden la concentración lábil del contaminante, que es la más potencialmente biodisponible y, por tanto, la de mayor relevancia desde el punto de vista de la toxicidad (Vrana et al., 2005; Amato et al., 2015; Miege et al., 2015; Cindric et al., 2020; Garnier et al., 2020).

El proyecto denominado "*Evaluación de la contaminación por tributilo de estaño (TBT) mediante muestreadores pasivos en el estuario del Bidasoa*" sobre el cual se redacta este informe, forma parte de los trabajos asociados al Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa suscrito con fecha 4 de enero de 2021.

² 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 ulteriormente 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

³ Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

⁴ 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

⁵ CIS, 2009. CIS Guidance Document no. 19. Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive. Technical Report 2009-025. 132.

2.

Metodología

2.1. ESTRATEGIA DE MUESTREO

Las estaciones de control de este estudio se seleccionaron por ser zonas de fácil acceso, para posibilitar la colocación de los dispositivos y que, a la vez, fueran zonas discretas a la vista de transeúntes y curiosos; por ser ubicaciones que cubriesen varias zonas del estuario; y por ser estaciones de control coincidentes, en la medida de lo posible, con las estaciones del proyecto RSEETyC, con el fin de realizar un análisis comparativo entre los resultados obtenidos mediante las técnicas de muestreo pasivo y el muestreo puntual de agua.

En la Figura 1 y Tabla 1 se presentan la localización de las cinco estaciones de muestreo que forman parte de este estudio y sus respectivas coordenadas y correspondencias con las estaciones del proyecto RSEETyC.

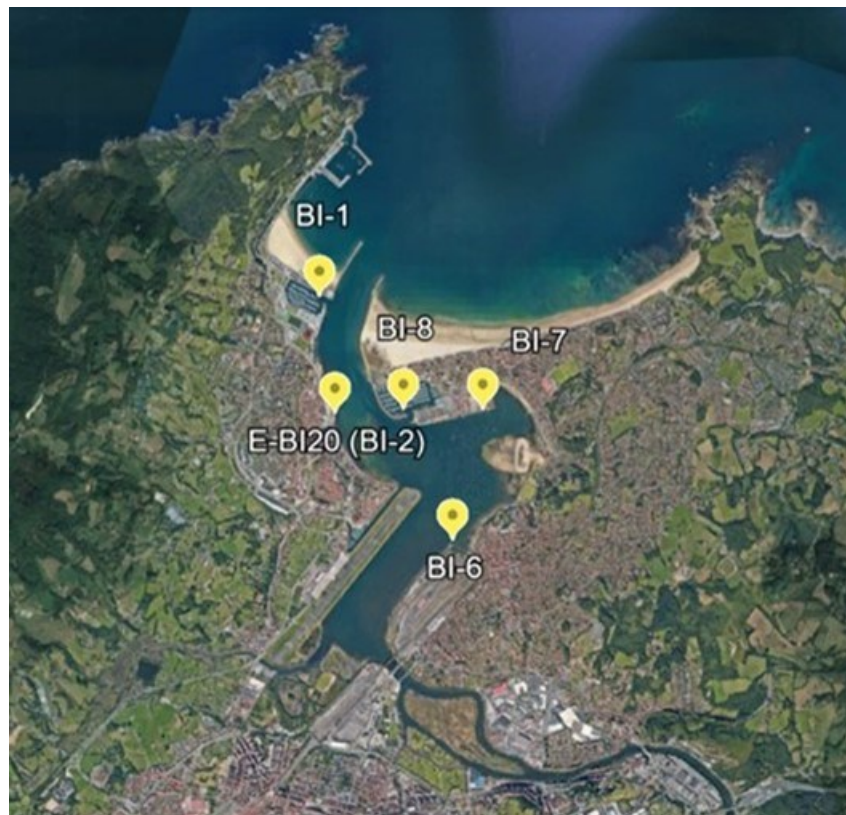


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo en la masa de transición del Bidasoa.

Tabla 1. Localización de las estaciones de muestreo en el estuario del Bidasoa.

Masa de agua	Estación	Localización	UTMX ETRS89	UTMY ETRS89
Bidasoa transición	BI-1	Hondarribia (Bocana Puerto Deportivo)	597879	4803333
	E-BI20 (BI-2)	Hondarribia (Txingudi)	598024	4802583
	BI-6	Hendaia (Puerto Viejo)	599019	4801398
	BI-7	Hendaia (Varadero-playa)	599178	4802474
	BI-8	Hendaia (Bocana Puerto Deportivo)	598537	4802320

Para este estudio y con el objetivo de estudiar la influencia estacional sobre la mayor o menor presencia de TBT en la masa de agua de transición del Bidasoa se plantearon dos campañas de muestreo, una en época seca (19/05/2022 a 16/06/2022) y otra en época de lluvias (7/11/2022 a 28/11/2022).

En cada estación y campaña de muestreo se instalaron por triplicado dispositivos de muestro pasivo de tipo *chemcatchers* (ver apartado 2.2), que se ataron con una cuerda y se colgaron desde pantalanes, sumergiéndolos en el agua a una profundidad de entre 0,5 y 1,0 m, evitando así los primeros 50 cm de la columna de agua y manteniendo una distancia de al menos 50 cm con el fondo.

En todo el proceso de transporte e instalación/retirada de los *chemcatchers* en las estaciones de muestreo, se utilizó un *chemcatcher* como blanco de campo, con el que se operó de la misma manera que con el resto de los *chemcatchers*, pero sin sumergirlo en el agua, con el objetivo de evaluar la posible contaminación externa durante el manejo y el transporte de estos.

Los *chemcatchers* se transportaron desde el laboratorio a las estaciones de muestreo y viceversa en una nevera portátil, manteniendo condiciones de refrigeración.

En el punto de muestreo, antes de sumergir los *chemcatchers* en el agua, se retiró la tapa de transporte y se anotó el día y la hora en la que los dispositivos se sumergieron en el agua.

En la retirada del agua de los *chemcatchers* se anotaron el día y la hora en las que se sacaron del agua. Seguidamente se lavaron con agua de la zona de muestreo, para retirar en la medida de lo posible el barro y el material pegado a la estructura, se taparon los dispositivos con su tapa de transporte correspondiente y se guardaron en sus respectivas bolsas de plástico, listas para transportarlas en nevera al laboratorio. En la Figura 2 se ilustran los pasos descritos en el manejo de los *chemcatchers*.

En todos los días de colocación y de retirada de los *chemcatchers* se tomaron muestras de agua para la determinación de TBT y DBT (ver 2.3).

En cada campaña y en cada estación de muestreo se midieron mediante sonda hidrográfica (WTW MultiLine® Multi 3630 IDS) (Figura 3) los principales parámetros del agua: temperatura, salinidad, pH, oxígeno disuelto y profundidad. Las mediciones realizadas se recogen en la Tabla 7 del Anexo. Los parámetros registrados se encuentran en el rango de los valores habituales para la época del año y para los estuarios del País Vasco, con valores medios de salinidad, temperatura, pH, oxígeno disuelto y profundidad de 29,9 usp, 20,4 °C, 8,1, 103% y 1,3 m, respectivamente, en la época seca, y valores de 26,6 usp, 15,6 °C, 8,1, 96,5 % y 1,4 m, respectivamente, en la época de lluvias.

En tres de las estaciones también se colocó un *datalogger* (HOBO-ALPHA OMEGA Electronics) de medida en continuo de temperatura y salinidad, que se dejó hasta el final de cada campaña.

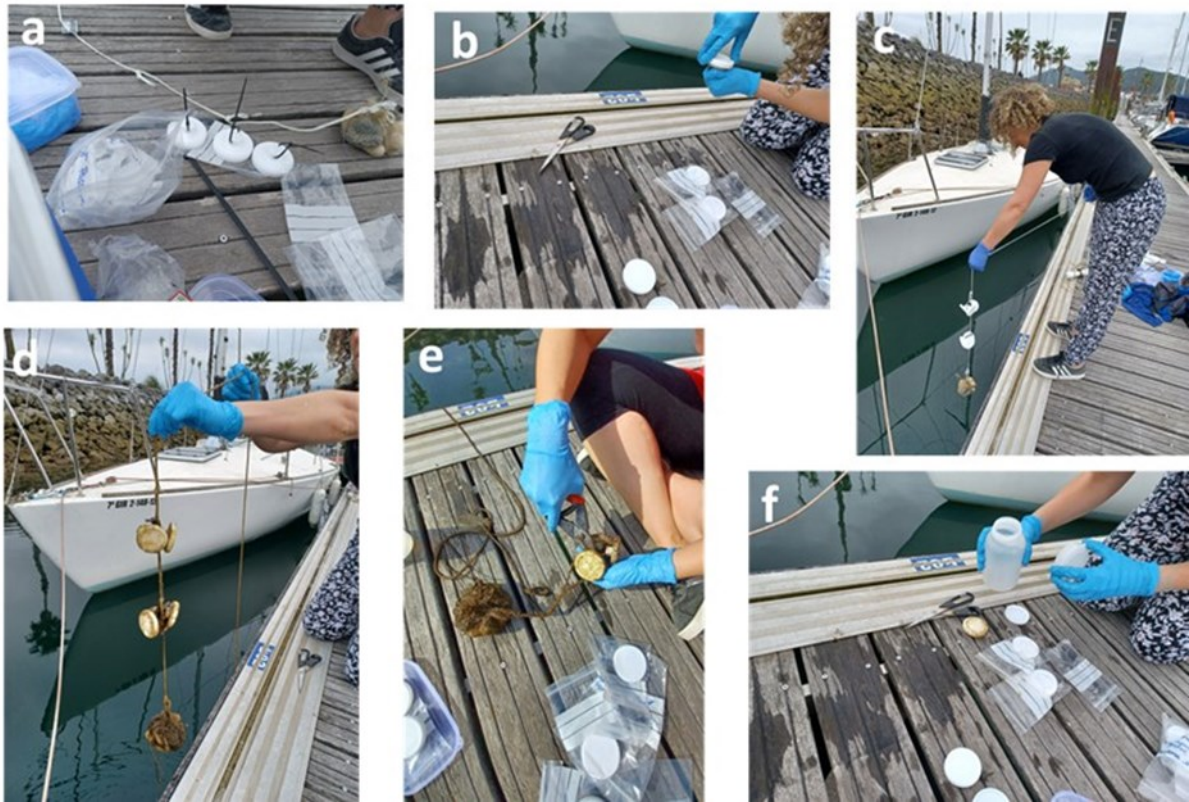


Figura 2. Fotos de las distintas etapas de manejo de los *chemcatchers* en el campo: (a) los dispositivos se atan a una cuerda que colgará del pantalán. En el extremo inferior de la cuerda se ata un peso (malla con piedras); (b) la tapa de transporte se retira para dejar las membranas en contacto con el agua; (c) los dispositivos se sumergen en el agua; (d) momento de recogida de los *chemcatchers*; (e) los dispositivos se desatan de la cuerda; (f) los dispositivos se lavan con agua de la zona antes de ponerles la tapa de transporte y guardarlos en sus correspondientes bolsas.



Figura 3. Foto de la sonda hidrográfica utilizada.

2.2. TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE LOS *CHEMCATCHERS*

El dispositivo de muestreo pasivo utilizado para la detección del TBT y sus derivados es el *chemcatcher*. Este tipo de muestreador pasivo se puede utilizar para medir la concentración integrada en el tiempo, tanto de compuestos orgánicos como de metales, en una amplia diversidad de ambientes acuáticos (Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2006).

El *chemcatcher* se compone en su parte exterior de 3 piezas de teflón, un disco de apoyo de 47 mm de diámetro, un anillo de sujeción y una tapa de transporte (Figura 4). Sobre el disco de apoyo se asientan los dos componentes principales: la membrana receptora y la membrana de difusión. Dependiendo de la combinación de membranas que se elija, el *chemcatcher* se podrá utilizar para medir unos compuestos u otros.



Figura 4. Estructura de teflón del *chemcatcher*, con la posición del disco de apoyo, el anillo de sujeción y la tapa de transporte.

Para TBT y sus derivados se ha optado por una combinación de membranas utilizada previamente con buenos resultados (i.e., Aguilar-Martínez et al., 2008; Garnier et al., 2020). Visto que con esta membrana también se habían obtenido buenos resultados de DBT, se decidió también medir este producto de la degradación del TBT, aunque inicialmente no estaba contemplado en la propuesta.

Los *chemcatchers* utilizados en este estudio se adquirieron en los laboratorios TelLab (T.E. Laboratories Ltd). Constan de dos componentes principales que se asientan sobre el disco de apoyo:

- La fase receptora: es un disco de C18 de 47 mm de diámetro; Empore™ disk es el nombre comercial (Sigma-Aldrich).
- La membrana de difusión: de acetato de celulosa, de 0,45 µm de tamaño de poro (Sigma-Aldrich), que se coloca encima del disco de C18 y queda en contacto con la superficie.

A la hora de colocar estas dos capas sobre el disco de apoyo se ha de evitar la formación de burbujas de aire entre ambas capas.

Las estructuras de teflón que conforman los *chemcatchers* fueron lavadas con metanol y aclaradas con agua ultrapura Milli-Q. Posteriormente, y previo al ensamblaje del *chemcatcher* en el laboratorio y a su transporte al punto de muestreo, la membrana de C18 o disco Empore™ se acondicionó en un baño de metanol durante 30 minutos. Pasado este tiempo, la membrana se aclaró tres veces con agua ultrapura.

La membrana acondicionada se colocó en el disco de apoyo del *chemcatcher* y sobre ella se colocó la

membrana de difusión que previamente había sido enjuagada con metanol y con agua ultrapura.

Antes de tapar el conjunto con la tapa de transporte, el hueco que queda libre entre la membrana de difusión y la tapa se llenó con agua ultrapura, para evitar que se secasen las membranas (véase la Figura 5, donde se ilustran los pasos del ensamblaje del *chemcatcher*).

Los *chemcatchers* se guardaron en bolsas de plástico herméticamente cerradas, y previamente lavadas con metanol y enjuagadas con agua ultrapura, y se conservaron refrigerados hasta su utilización.

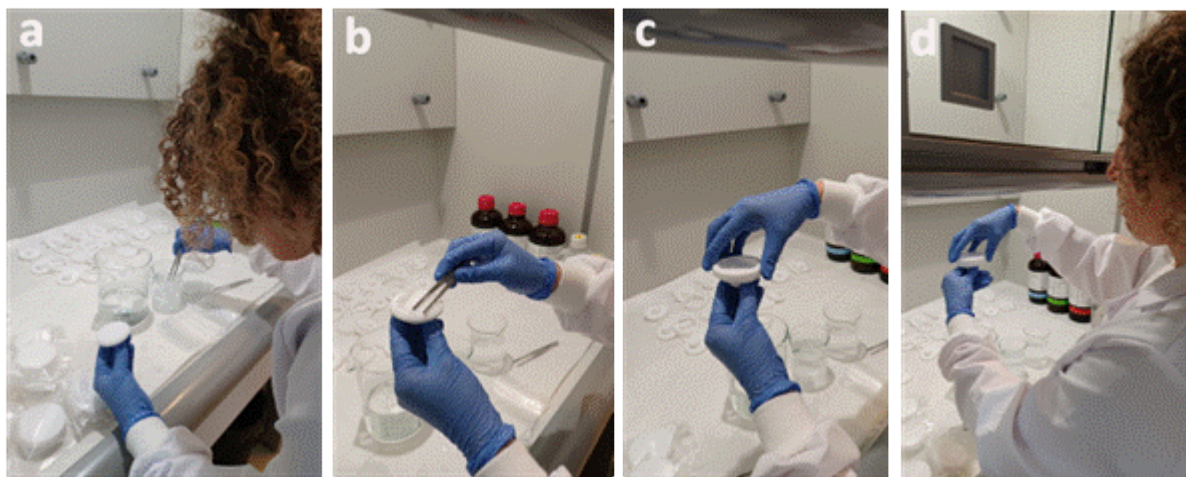


Figura 5. Ilustración de las sucesivas etapas en la preparación de los *chemcatchers*: (a) acondicionamiento en metanol de los discos Empore™; (b) colocación de los discos en el *chemcatcher*; (c) colocación de la membrana de difusión y anillo de sujeción; (d) colocación de la tapa de transporte. Previamente a este último paso, el hueco que queda se llena con agua ultrapura.

Una vez en el laboratorio, se retiraron la tapa de transporte y el anillo de sujeción de los *chemcatchers*, quedando al descubierto las dos membranas. Éstas se retiraron del soporte de los *chemcatchers*, utilizando una pinza previamente lavada con metanol, y la membrana de C18 (disco Empore™) se colocó en una placa Petri a temperatura ambiente durante 24 horas, para su secado. Pasado este tiempo, las membranas de C18 se guardaron en papel de aluminio (previamente lavado con metanol) a -18 °C, hasta su análisis. En este proceso se utilizó un *chemcatcher* como blanco de laboratorio con el que se procedió de la misma manera que con el resto de las muestras.

La determinación analítica de TBT y DBT en las membranas de C18 de los *chemcatchers* se llevó a cabo en los laboratorios del Departamento de Hidrociencias, de la Facultad de Farmacia, de la Universidad de Montpellier (GPTR AETE-ISO, Francia).

Previamente a los análisis mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de plasma (GC-ICP-MS), los compuestos de estaño se extrajeron de los discos de C18 con una mezcla de 12 mL de metanol y ácido acético (1:3) durante 30 min. La derivatización se realizó usando un 1 mL de extracto y añadiendo 4 mL de una solución tampón de acetato (pH = 4,9), y 500 µL de tetraetilborato de sodio (NaBEt₄ al 2%) y utilizando 25 µL de tripropilo de estaño (TPrT, 1 µg·L⁻¹) como estándar interno. La mezcla se agitó mecánicamente durante 10 minutos y se transfirió a un vial (4 mL) de cristal de ámbar para su posterior análisis.

El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases GC TRACE 1300 Thermo Scientific con auto analizador TriPlus RSH Thermo Scientific® e ICP-MS Thermo Scientific®. Se utilizó el material de referencia “CPA chem” (1000 ppm; compuestos organoestánicos en metanol) para la calibración. La

calibración se realizó mediante la adición del estándar de compuestos organoestánicos en concentraciones conocidas de 2 a 20 ng·L⁻¹.

2.3. TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE AGUA

Las muestras de agua se tomaron a mano con botellas de polietileno de 250 mL. Los botes se transportaron al laboratorio en una nevera portátil, en condiciones de refrigeración.

Las muestras de agua tomadas en el campo se filtraron en el laboratorio a través de un filtro de 0,45 µm de diámetro de poro (Glass Microfibre Filters; GMFC, Sharlab S.L.). La muestra de agua filtrada se acidificó con ácido nítrico (de alta pureza) al 1/1000 para su estabilización y las muestras se mantuvieron refrigeradas a 4 °C hasta ser analizadas.

El contenido en tributilestaño y dibutilestaño se determinó en los laboratorios del Departamento de Hidrociencias, de la Facultad de Farmacia, de la Universidad de Montpellier (GPTR AETE-ISO, Francia).

En el caso de las muestras de agua, se realizó una microextracción en fase sólida (SPME; del inglés, *Solid Phase Micro-Extraction*), usando un volumen de 2,5 mL de muestra de agua, 2,5 mL de solución tampón de acetato (pH = 4,9), y 500 µL de tetraetilborato de sodio (NaBEt₄ al 2%), y añadiendo 25 µL de tripropilo de estaño (TPrT, 1 µg·L⁻¹) como estándar interno.

Tras la derivatización, se utilizó una fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) para la extracción de los compuestos derivatizados. La fibra fue posteriormente insertada en el inyector GC donde los compuestos organoestánicos se desorbieron térmicamente durante 1,5 minutos, lo que permitió la desorción completa de todos los compuestos organoestánicos adsorbidos en la fibra. Este método se validó utilizando materiales de referencia certificados (CRM PACS-2 y PACS-3). El análisis se realizó por GC-ICP-MS (Thermo Scientific®). La calibración se realizó mediante la adición del estándar de compuestos organoestánicos en concentraciones conocidas de 2 a 20 ng·L⁻¹.

Todas las soluciones y reactivos utilizados fueron de alto grado de pureza. Para las soluciones y limpieza de material se utilizó agua ultrapura Milli-Q. Todo el material utilizado se lavó utilizando metanol y aclarándolo varias veces con agua Milli-Q.

3.

Resultados y discusión

3.1. CALIBRACIÓN DE LOS CHEMCATCHERS

La cinética de acumulación de un analito en un *chemcatcher* es dependiente de la concentración del analito en el medio, del tiempo de exposición del dispositivo en el medio (tiempo de muestreo) y de la tasa de muestreo, según la siguiente ecuación:

$$\text{ecuación (1)} \quad C_{\text{agua-integrada}} = \frac{M_D}{R_s t}$$

donde, $C_{\text{agua-integrada}}$ es la concentración media del analito en el agua durante el tiempo de exposición de los *chemcatchers* ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); M_D es la masa de analito acumulada en el *chemcatcher* (ng); R_s es la tasa de muestreo ($\text{L}\cdot\text{día}^{-1}$) y t es el tiempo de muestreo (días).

Por lo tanto, partiendo de la masa acumulada en los *chemcatchers* es posible calcular la concentración del analito de interés en el agua durante el tiempo de exposición ($C_{\text{agua-integrada}}$). Para ello, es necesario calcular la tasa de muestreo (R_s), que es el parámetro que genera más incertidumbre en el uso de muestreadores pasivos para compuestos orgánicos, ya que es específica del lugar de muestreo, variando en base a la hidrodinámica, la temperatura y la fuerza iónica del agua y del *biofouling*, pero también al compuesto medido.

En la mayoría de los muestreadores pasivos, para compuestos orgánicos, la R_s se puede determinar utilizando compuestos de referencia análogos al analito a medir, los llamados PRCs (del inglés, *Performance Reference Compound*) (Fauvelle et al., 2017).

Sin embargo, para *chemcatchers*, no es posible utilizar PRCs y la R_s se ha de determinar realizando calibraciones *in situ* o bien, experimentalmente en el laboratorio, en tanques de agua, simulando diferentes caudales y a concentraciones conocidas del analito a medir (Garnier et al. 2020; Taylor et al. 2020).

La elección de realizar las calibraciones en el laboratorio viene determinada por la relativa simplicidad de éstas, ya que pueden controlarse las condiciones de la exposición. Las calibraciones *in situ* son más complejas, pero a la vez más correctas, puesto que la R_s calculada es específica a las condiciones del medio que quiere evaluarse (Garnier et al. 2020; Taylor et al. 2020). En el presente trabajo se optó por realizar una calibración *in situ* para el cálculo de la tasa de muestreo.

Para el cálculo de una R_s , que sea representativa del estuario es necesario seleccionar una estación con condiciones hidrodinámicas similares al resto de estaciones, pero que a su vez durante el tiempo

de la calibración no se vea afectada por variaciones muy bruscas del analito de interés (Moschet et al. 2015; Allinson et al. 2023). Por ello, se seleccionó la estación BI-7 (Hendaia, Varadero-playa) que reúne las condiciones mencionadas anteriormente.

Para el cálculo de la R_s es necesario tener una curva de acumulación, que se consigue sumergiendo un lote de *chemcatchers* en la columna de agua y posteriormente recuperándolos a intervalos de tiempo establecidos (i.e., a los 4, 9, 14, 18 y 21 días, en el caso del Bidasoa) y analizando la masa de analito acumulada (véase Figura 6).

Siguiendo la metodología de Aguilar-Martínez et al. (2008), el cálculo de la R_s ($L \cdot \text{día}^{-1}$) se basa en la pendiente de la curva de acumulación (ver Figura 6) y la concentración del analito en el agua (C_{agua} , $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$), medido en muestras de agua puntuales tomadas durante el tiempo de exposición de los *chemcatchers* y se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{ecuación (2)} \quad R_s = \frac{\text{pendiente de la curva}}{C_{\text{agua}}}$$

En la campaña de época de lluvias se realizó el ejercicio de calibración *in situ* para el cálculo de la tasa de muestreo (R_s). Para ello se colocaron el 7/11/2022 un total de 11 *chemcatchers* en la estación BI-7, situada en Hendaia (Varadero-playa). Estos *chemcatchers* se retiraron por duplicado al cabo de 4, 9, 14, y 18 días de exposición y los últimos 3 *chemcatchers* se recogieron a los 21 días al igual que en el resto de los puntos de control de la época de lluvias (ver 3.2).

En la Tabla 4 se recogen la masa media de TBT y DBT acumulada (M_D , ng) en los triplicados de *chemcatchers* utilizados en la calibración *in situ* (i.e., *chemcatchers* expuestos por 4, 9, 14, 18 y 21 días). Como puede observarse en la Figura 6, la acumulación de TBT y DBT en los *chemcatchers* se ajustó de manera satisfactoria a una regresión lineal, con un grado de ajuste (r^2) de 0,99 y 0,92, respectivamente.

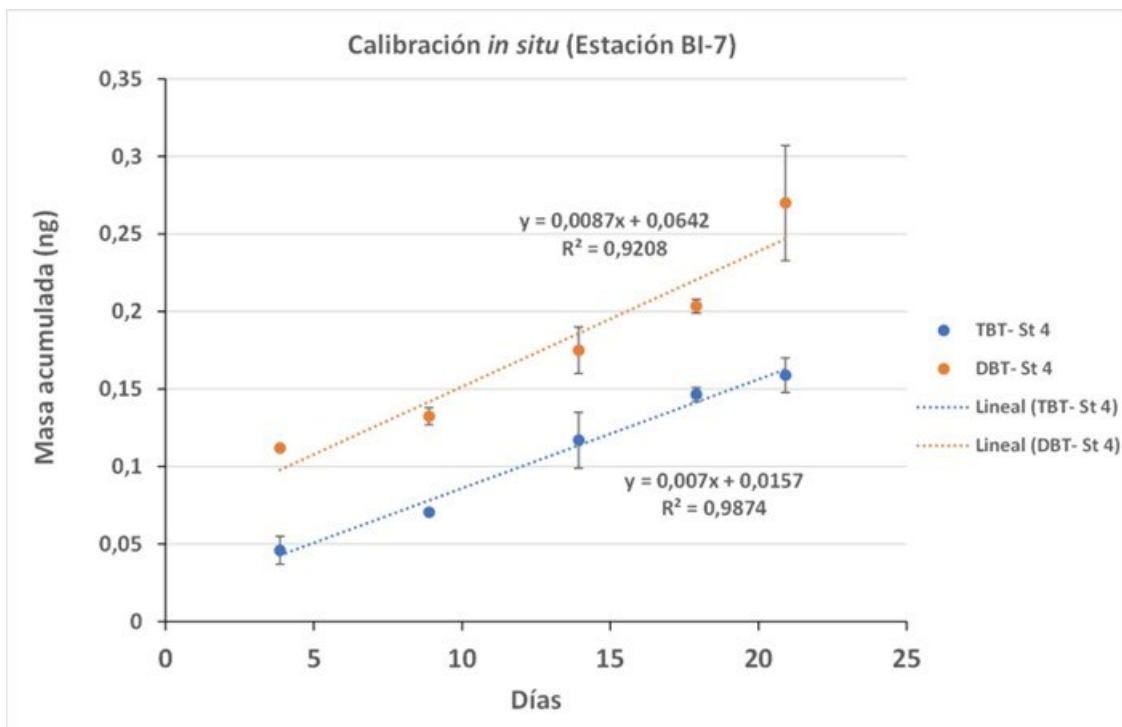


Figura 6. Curva de calibración para el TBT y DBT en el estuario del Bidasoa: masa de TBT y DBT acumulada en los *chemcatchers* a los 4, 9, 14, 18 y 21 días de exposición.

Con estos resultados, se calcularon unas R_s de $76,9 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$ para el TBT y de $66,9 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$ para el DBT. Estos valores se compararon con los dos únicos trabajos que han medido TBT mediante *chemcatchers* usando la misma configuración que la de este estudio (Tabla 2).

Como puede observarse en la Tabla 2, las R_s medidas en este estudio (AZTI, 2023) se encuentran en el rango de las calculadas por Aguilar-Martínez et al. (2008) y Garnier et al. (2020) en sus estudios de calibración. Hay que señalar que Aguilar-Martínez et al. (2008) calcularon la R_s en el laboratorio, utilizando agua de grifo a la que se inyectaron los compuestos estánicos en concentraciones conocidas ($400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), y realizaron los experimentos de acumulación a diferentes velocidades (i.e., carrusel rotando a una velocidad de 0 rpm, 40 rpm y 70 rpm) y temperaturas ($4 \text{ }^\circ\text{C}$, $11 \text{ }^\circ\text{C}$ y $18 \text{ }^\circ\text{C}$), obteniendo valores de la R_s en el rango de $29\text{-}202 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$ para el TBT y de $41\text{-}204 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$ para el DBT.

Tabla 2. Valores de R_s para el TBT y DBT presentes en la literatura y los obtenidos en este estudio.

Sustancia	Fuente	R_s ($\text{mL}\cdot\text{día}^{-1}$)	Tipo de exposición	Condiciones
TBT	Aguilar-Martínez et al. (2008)	29-202	Laboratorio	Concentración alta, agua de grifo
	Garnier et al. (2020)	66 ± 1	Laboratorio	Concentración alta, agua de grifo
		38 ± 7	Laboratorio	Concentración baja, agua de grifo
		177 ± 52	Laboratorio	Concentración baja, agua marina
		140 ± 52	<i>in situ</i>	Puerto de Camargue
AZTI (2023)	76,9	<i>in situ</i>	BI-7 Hendaia (Varadero-playa)	
DBT	Aguilar-Martínez et al. (2008)	41-204	Laboratorio	Concentración alta, agua de grifo
	Garnier et al. (2020)	116 ± 7	Laboratorio	Concentración alta, agua de grifo
		56 ± 3	Laboratorio	Concentración baja, agua de grifo
		103 ± 2	Laboratorio	Concentración baja, agua marina
		4 ± 1	<i>in situ</i>	Puerto de Camargue
AZTI (2023)	66,9	<i>in situ</i>	BI-7 Hendaia (Varadero-playa)	

Posteriormente, Garnier et al. (2020) replicó la experimentación realizada por Aguilar-Martínez et al. (2008), a una velocidad de 60 rpm, utilizando un tanque con altas concentraciones ($400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de TBT y DBT y otro con concentraciones ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) más representativas de las encontradas en el medio marino. Se observó, que, a bajas concentraciones, los valores de la R_s (TBT, $38 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$; DBT $56 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$) eran la mitad de los observados a altas concentraciones (TBT, $66 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$; DBT $116 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$), y que, por lo tanto, el uso de una R_s calculada en una calibración de laboratorio, a altas concentraciones, daría lugar a una subestimación de las concentraciones integradas en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$) de TBT y DBT.

Además, Garnier et al. (2020) también realizaron una calibración en el laboratorio con agua marina, a concentraciones bajas ($10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), observando R_s más altas de las medidas en las mismas condiciones en agua de grifo (TBT, $177 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$; DBT $103 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$), indicando la importancia de utilizar una matriz salina a la hora de calcular las R_s . Finalmente, realizaron una calibración *in situ* en el Puerto de Camargue (Francia), obteniendo unas R_s inferiores a las medidas en el laboratorio (TBT, $140 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$; DBT $4 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$), concluyendo que esto se debía a las altas velocidades utilizadas en los experimentos de laboratorio (60 rpm; equivalente a una velocidad del agua de $1190 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) en comparación con las velocidades del agua habitualmente encontradas en los puertos ($<30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), evidenciando así la problemática de replicar de manera fidedigna las condiciones de campo en el laboratorio.

Tal y como se ha explicado anteriormente, para una estima fiable de las concentraciones en el agua integradas en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$) es necesario disponer de valores de R_s (tasa de muestreo) lo más representativos posibles de las condiciones de la zona de estudio. Los valores de R_s obtenidos en este trabajo (TBT, $76,9 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$; DBT $66,9 \text{ mL}\cdot\text{día}^{-1}$), a partir de una calibración *in situ* y específicos para el Bidasoa, permiten reducir la incertidumbre que supondría aplicar valores obtenidos por otros autores y/o en experiencias de laboratorio (Moschet et al. 2015).

3.2. CONCENTRACIONES DE TBT Y DBT

En la campaña de época seca (19/05/2022 a 16/06/2022) en las 5 estaciones seleccionadas se colocaron 6 *chemcatchers* el 19/05/2022, que posteriormente se retiraron, en triplicado, a los 14 y 28 días (2/06/2022 y 16/06/2022, respectivamente), es decir, se establecieron dos periodos de exposición (T14 y T28 días). En esta parte del trabajo se pretendía determinar el rango de concentraciones de TBT y DBT en el estuario del Bidasoa y determinar el tiempo óptimo de exposición.

En la Tabla 3 se recogen la masa media de TBT y DBT acumulada (M_D , ng) en los triplicados de *chemcatchers* expuestos en cada estación durante 14 y 28 días y su correspondiente concentración media en el agua integrada en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$, ng·L⁻¹), calculada según la ecuación (1) y en la que el valor de R_s es el obtenido en el ejercicio de calibración *in situ* (76,9 mL·día⁻¹ para el TBT y 66,9 mL·día⁻¹ para el DBT).

En la Tabla 3 también se muestran las concentraciones de TBT y DBT medidas en las muestras de agua puntuales (C_{agua} , ng·L⁻¹) recogidas el día de instalación de los *chemcatchers* (T0) y en los días de retirada (T14 y T28 días). Se debe indicar que las muestras de agua fueron filtradas antes del análisis, eliminando la parte del TBT y el DBT presente en la fracción particulada, y dejando la fase disuelta, que es en gran medida la acumulada por los *chemcatchers* (a excepción de la fracción asociada, de manera estable, a ligandos orgánicos).

En relación con el **rango de concentraciones** de TBT y DBT en el estuario del Bidasoa, en la Tabla 3 se observa que los rangos de concentraciones medidos con los *chemcatchers* ($C_{\text{agua-integrada}}$; TBT, 0,029-0,187 ng·L⁻¹; DBT, 0,069-0,212 ng·L⁻¹) y en las muestras de agua puntuales (C_{agua} ; TBT, <0,006-0,408 ng·L⁻¹; DBT, 0,078-0,603 ng·L⁻¹) se encuentran en el mismo orden de magnitud.

Tabla 3. Resultados de TBT y DBT obtenidos mediante los *chemcatchers* y en las muestras de agua puntuales recogidas en la campaña seca (mayo-junio 2022).

Estación	T (días)	Fecha	Nº chemcatchers	Nº Muestras agua	TBT			DBT		
					M_D (ng)	$C_{\text{agua-integrada}}$ (ng·L ⁻¹)	C_{agua} (ng L ⁻¹)	M_D (ng)	$C_{\text{agua-integrada}}$ (ng·L ⁻¹)	C_{agua} (ng L ⁻¹)
BI-1	0	19/05/22	-	1	-	-	0,363	-	-	0,580
	14	02/06/22	3	1	0,123	0,115	0,283	0,143	0,154	0,603
	28	16/06/22	3	1	0,169	0,079	0,326	0,186	0,099	0,394
E-BI20 (BI-2)	0	19/05/22	-	1	-	-	0,056	-	-	0,164
	14	02/06/22	3	1	0,200	0,187	0,040	0,197	0,212	0,120
	28	16/06/22	3	1	0,287	0,134	0,408	0,290	0,155	0,200
BI-6	0	19/05/22	-	1	-	-	0,295	-	-	0,364
	14	02/06/22	3	1	0,044	0,041	0,337	0,087	0,093	0,531
	28	16/06/22	3	1	0,061	0,029	<0,006	0,137	0,073	0,162
BI-7	0	19/05/22	-	1	-	-	*	-	-	*
	14	02/06/22	3	1	0,058	0,054	0,060	0,099**	0,106**	0,222
	28	16/06/22	2	1	0,088**	0,041**	0,387	0,129**	0,069**	0,078
BI-8	0	19/05/22	-	1	-	-	0,193	-	-	0,287
	14	02/06/22	3	1	0,083	0,078	*	0,160	0,172	*
	28	16/06/22	3	1	0,132	0,061	*	0,208	0,111	*

* Problema en la medición ** Media de dos réplicas.

Como puede observarse en la Tabla 3 y Figura 7 con 14 días de exposición todos los valores de M_D (masa de analito acumulada en el *chemcatcher* eran superiores al límite de cuantificación, permitiendo determinar concentraciones integradas en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$)). En este estudio se ha decidido un **tiempo óptimo de exposición** de 21 días, periodo que permite integrar la variabilidad del estuario, reduciendo el potencial impacto del *biofouling* y la posible saturación de la resina (Allinson et al. 2023).

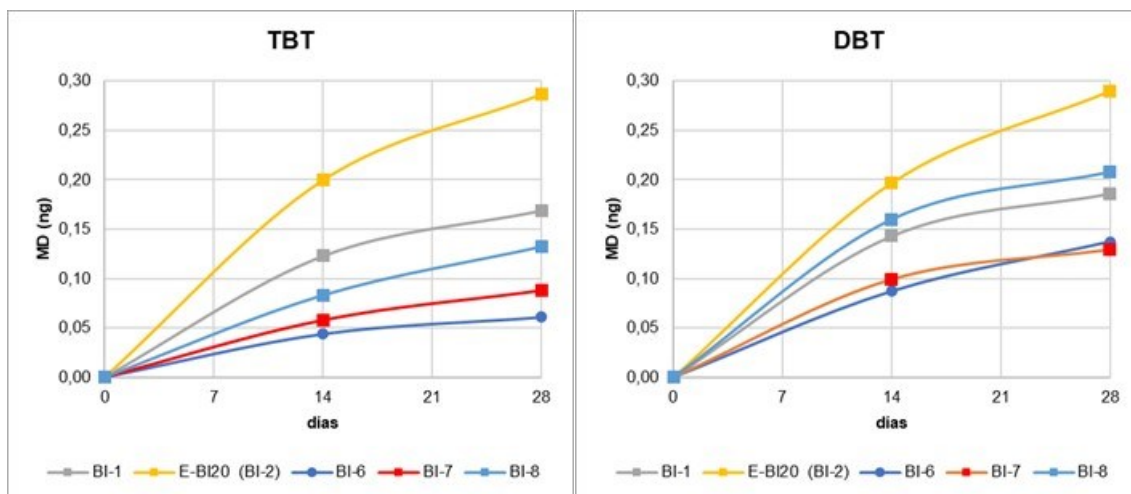


Figura 7. Valores de la masa media de TBT y DBT acumulada (M_D , ng) en los triplicados de *chemcatchers* expuestos en cada estación (durante 14 y 28 días) en la campaña de época seca (mayo-junio 2022).

Así, en la campaña de época de lluvias, además de realizar el ejercicio de calibración *in situ* (ver sección 3.1), se colocaron *chemcatchers* por triplicado en las 5 estaciones de estudio el día 7/11/2022, retirándolos del agua el 28/11/2022, es decir con un tiempo de exposición de 21 días.

En la Tabla 4 se recogen la masa media de TBT y DBT acumulada (M_D , ng) en los triplicados de *chemcatchers* expuestos en cada estación durante los 21 días de la campaña de lluvias, y su correspondiente concentración en el agua integrada en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), al igual que la de los *chemcatchers* utilizados en la calibración *in situ* (i.e., *chemcatchers* expuestos por 4, 9, 14, y 18 días). También se presentan las concentraciones de TBT y DBT medidas en las muestras de agua puntuales recogidas (C_{agua} , $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) el día de instalación de los *chemcatchers* (T_0) y en los días de retirada (T_{21} días y adicionalmente T_4 , T_9 , T_{14} y T_{18} días en la estación BI-7).

Tabla 4. Resultados de TBT y DBT obtenidos mediante los *chemcatchers* y en las muestras de agua puntuales recogidas en la campaña de lluvias (noviembre 2022).

Estación	T (días)	Fecha	Nº <i>chemcatchers</i>	Nº Muestras agua	TBT			DBT		
					M_D (ng)	$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	M_D (ng)	$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
BI-1	0	7/11/22	-	1	-	-	<0,006	-	-	<0,008
	21	28/11/22	3	1	0,258	0,159	0,061	0,262	0,186	<0,008
E-BI20 (BI-2)	0	7/11/22	-	1	-	-	<0,006	-	-	<0,008
	21	28/11/22	0	1	*	*	0,143	*	*	0,293
BI-6	0	7/11/22	-	1	-	-	0,016	-	-	<0,008
	21	28/11/22	3	1	0,089	0,055	0,047	0,230	0,164	<0,008
BI-7	0	7/11/22	-	1	-	-	<0,006	-	-	<0,008
	4	11/11/22	2	1	0,046	0,029	0,012	0,112	0,080	0,333
	9	16/11/22	2	1	0,071	0,044	0,119	0,133	0,095	<0,008
	14	21/11/22	2	1	0,117	0,073	0,116	0,175	0,125	<0,008
	18	25/11/22	2	1	0,147	0,091	0,164	0,204	0,145	<0,008
	21	28/11/22	3	1	0,159	0,099	0,131	0,270	0,193	0,413
BI-8	0	7/11/22	-	1	-	-	0,139	-	-	<0,008
	21	28/11/22	3	1	0,215	0,133	0,023	0,331	0,237	0,016

* Desaparición de los *chemcatchers*.

Al igual que se observó en la campaña seca, en la campaña de lluvias los rangos de concentraciones medidos con los *chemcatchers* ($C_{\text{agua-integrada}}$; TBT, 0,029-0,159 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; DBT, 0,080-0,237 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y en las muestras de agua puntuales (C_{agua} ; TBT, <0,006-0,164 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; DBT, <0,008-0,413 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) fueron del mismo orden de magnitud (Tabla 4). Hay que señalar que, en el caso de las muestras de agua puntuales, numerosas determinaciones (C_{agua}) se encontraron por debajo del límite de cuantificación,

concretamente el 21,4% de las muestras para el TBT y el 71,4% para el DBT.

En la Figura 8 se representan las concentraciones de TBT y DBT integradas en el tiempo ($C_{\text{agua-integrada}}$) medidas mediante los *chemcatchers* en la campaña de mayo-junio (Figura 8A y Figura 8C) y noviembre (Figura 8B y Figura 8D) en los diferentes tiempo de exposición utilizados ($C_{\text{agua-integrada-14d}}$ y $C_{\text{agua-integrada-28d}}$ en mayo-junio y $C_{\text{agua-integrada-21d}}$ en noviembre).

Asimismo, en la Figura 8 se representan las concentraciones medias de TBT y DBT medidas en las muestras puntuales de agua (C_{agua}) recogidas cubriendo los diferentes tiempos de exposición de los *chemcatchers*. Respecto a la campaña de mayo-junio (Figura 8A y Figura 8C), los valores $C_{\text{agua-14d}}$ y $C_{\text{agua-28d}}$ indican respectivamente la media de las concentraciones puntuales de agua de los días 0 y 14; y la de los días 0, 14 y 28; y respecto a la campaña de noviembre (Figura 8B y Figura 8D) el valor $C_{\text{agua-21d}}$ indica la media de las concentraciones puntuales de los días 0 y 21.

Para el cálculo de las medias y la representación gráfica, los valores por debajo del límite de cuantificación se han representado como la mitad de este límite de cuantificación ($0,006 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ para el TBT y $0,008 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ para el DBT). En el caso de la estación BI-7, la medida de agua puntual de noviembre corresponde a la media de 6 muestras, ya que se recogieron muestras de agua el día de colocación de los *chemcatchers* (día 0) y cada día de retirada de los dispositivos utilizados para la calibración *in situ* (días 4, 9, 14, 18 y 21) (ver apartado 3.1).

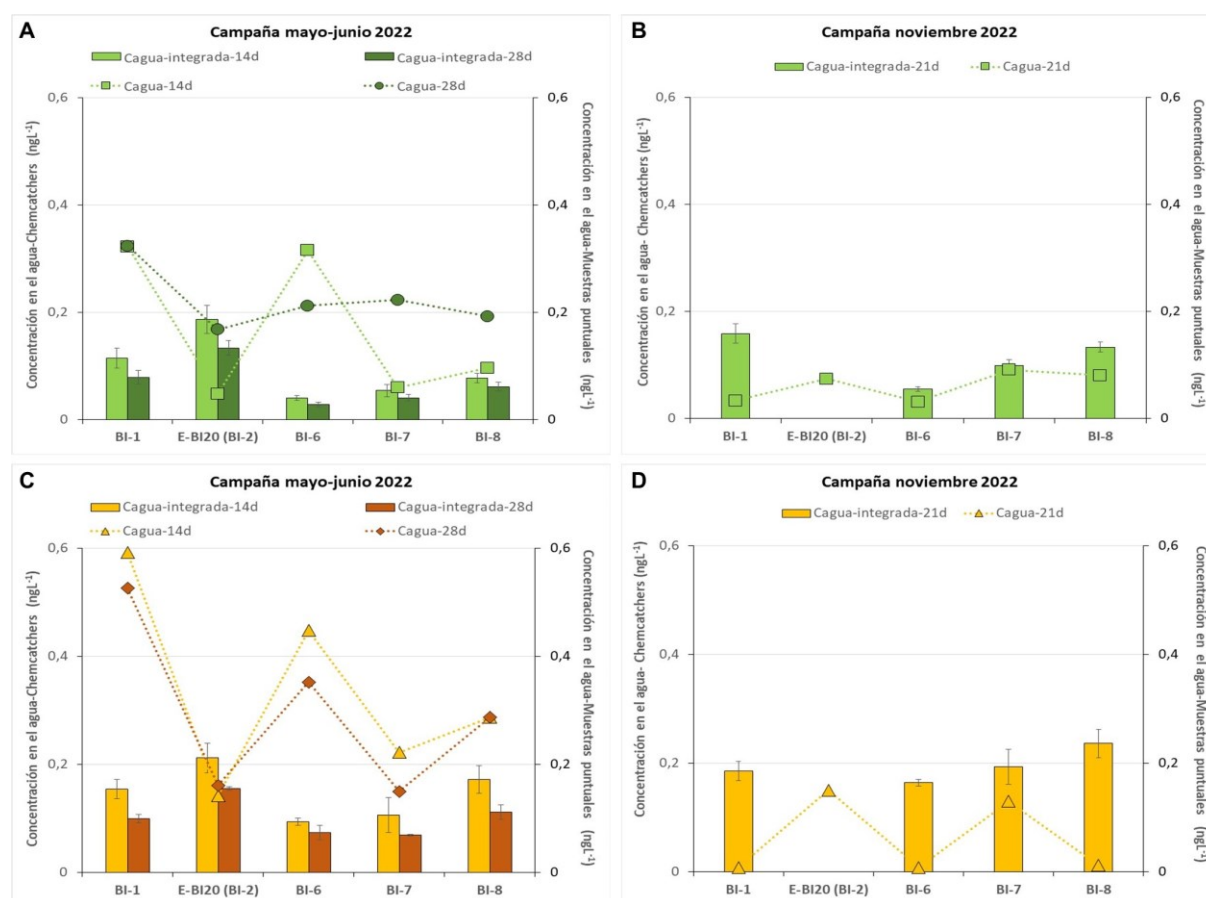


Figura 8. Valores de concentración de TBT (A, B) y DBT (C, D) obtenidas con *chemcatchers* (barras; $C_{\text{agua-integrada}}$) y en muestras de agua puntuales (puntos; C_{agua}) en las campañas de época seca (mayo-junio 2022) y época de lluvias (noviembre 2022). (*) indica que los *chemcatchers* de esa estación desaparecieron.

Con los **chemcatchers** se midieron concentraciones de TBT en el agua ($C_{\text{agua-integrada}}$) similares en las campañas de mayo-junio ($C_{\text{agua-integrada-14d}}$: 0,041-0,187 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{agua-integrada-28d}}$: 0,029-0,134 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y de noviembre ($C_{\text{agua-integrada-21d}}$: 0,055-0,159 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Todos estos valores fueron inferiores a las correspondientes Normas de Calidad Ambiental (NCA-MA: 0,2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y NCA-CMA: 1,5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 8A y Figura 8B). Esto mismo se observó en el caso del DBT, con concentraciones similares en mayo-junio ($C_{\text{agua-integrada-14d}}$: 0,093-0,212 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{agua-integrada-28d}}$: 0,069-0,155 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y en noviembre ($C_{\text{agua-integrada-21d}}$: 0,164-0,237 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), aunque ligeramente superiores en la época de lluvias (Figura 8C y Figura 8D).

En cuanto a las **muestras de agua puntuales**, en la campaña de mayo-junio ($C_{\text{agua-14d}}$: 0,048-0,323 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{agua-28d}}$: 0,168-0,324 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) se registraron concentraciones de TBT superiores que en noviembre ($C_{\text{puntual-21d}}$: 0,032-0,091 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). En ningún caso se superó la Norma de Calidad Ambiental expresada como concentración máxima admisible (NCA-CMA: 1,5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 8A y Figura 8B). Este patrón fue más marcado en el caso del DBT, con concentraciones muy superiores en la campaña de mayo-junio ($C_{\text{agua-14d}}$: 0,142-0,592 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{agua-28d}}$: 0,150-0,526 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) que en noviembre ($C_{\text{agua-21d}}$: 0,008-0,151 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 8C y Figura 8D).

Estos resultados de las muestras de agua puntuales (C_{agua}) reflejan una alta variabilidad, con valores de TBT y DBT por debajo del límite de cuantificación, especialmente en noviembre, y algunos valores relativamente altos en junio (Figura 8; Tabla 3 y Tabla 4; TBT, <0,006-0,387 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; DBT, <0,008-0,603 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). En todo caso, hay que tener en cuenta que los resultados de muestras de agua puntuales solo representan las concentraciones medidas en un momento, en este caso en 2 o 3 momentos puntuales a lo largo de 14, 21 y 28 días.

Esto puede indicar que, en sistemas altamente dinámicos, como los estuarios, la evaluación basada en muestras puntuales de agua podría dar lugar a la sub/sobreestimación de la concentración real, dependiendo del momento del muestreo. Sin embargo, los **chemcatchers** capturan los picos o fluctuaciones de contaminantes y los integran durante el proceso de acumulación en la membrana receptora, ofreciendo así una medida más representativa de la contaminación en el medio y facilitando la detección de patrones de tendencia espacial y/o temporal (Townsend et al. 2018; Ahkola et al. 2022).

En la Figura 9 se representan los resultados de TBT y DBT obtenidos en la calibración *in situ* (periodo 07/11/2022-28/11/2022), a partir de los **chemcatchers** expuestos por 4, 9, 14, 18 y 21 días ($C_{\text{agua-integrada}}$) y de las muestras de agua recogidas a alta frecuencia (días 0, 4, 9, 14, 18 y 21) (C_{agua}).

En el caso del TBT (Figura 9A) se observa un aumento de la concentración en las muestras puntuales de agua (C_{agua}) del inicio al final de noviembre, mostrando una variabilidad de la concentración en el tiempo. Este incremento también es detectado mediante los **chemcatchers** ($C_{\text{agua-integrada}}$), que muestran valores progresivamente mayores con el mayor tiempo de exposición.

Hay que señalar, además, que en el caso del TBT el valor C_{agua} de la muestra de agua del día 0 se encontraba por debajo del límite de cuantificación, lo que todavía se hace más evidente en el caso del DBT, con concentraciones inferiores al límite de cuantificación en 4 de las 6 muestras.

Sin embargo, con los **chemcatchers** todos los valores de DBT (Figura 9B) pudieron cuantificarse, permitiendo observar un patrón que se asemeja al del TBT, con concentraciones más altas al final del mes, puesto que integran las dos altas concentraciones de DBT medidas en 2 de las muestras puntuales (0,333 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ el día 4 y 0,413 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ el día 21).

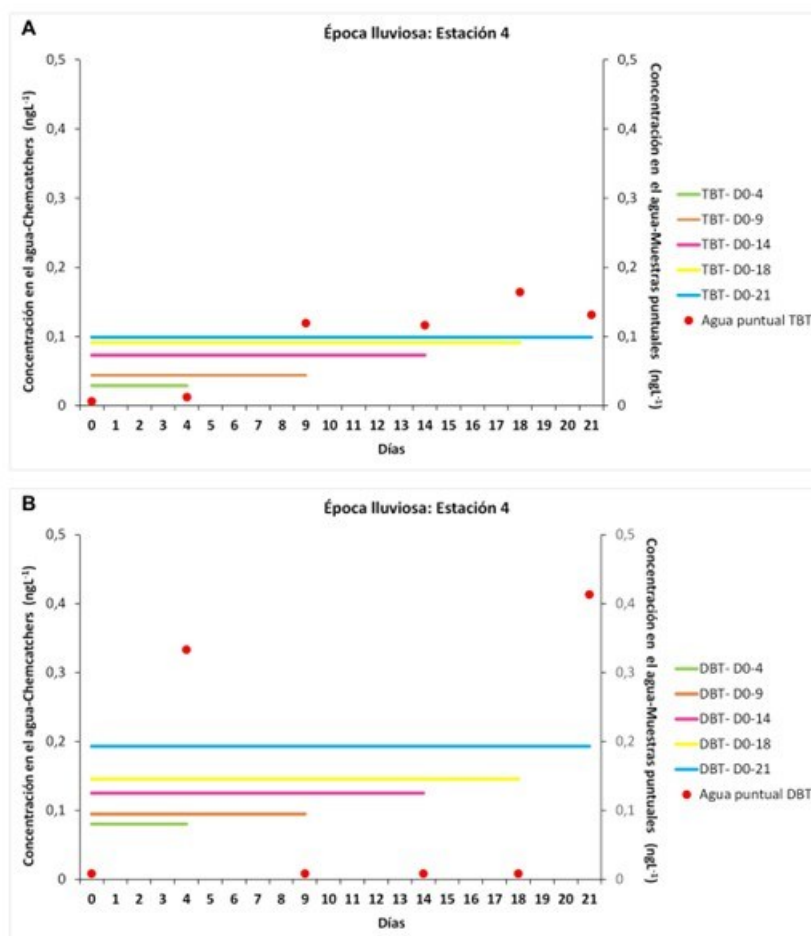


Figura 9. TBT (A) y DBT (B). Valores de $C_{\text{agua-integrada}}$ de los *chemcatchers* (líneas rectas) y de C_{agua} de muestras puntuales de agua (puntos) obtenidas en la calibración *in situ* a 0, 4, 9, 14, 18 y 21 días.

Mediante los *chemcatchers* se observó que las concentraciones de DBT eran mayores que las del TBT en todas las estaciones y periodos de muestreo (Figura 8 y Figura 10). A diferencia de lo observado para el TBT, en el caso del DBT no se observó una relación entre las concentraciones puntuales y las estimadas mediante los *chemcatchers* (Figura 9B).

Con los *chemcatchers* se observó que las concentraciones más altas de TBT y DBT se encontraban en las estaciones E-BI20 (BI-2), BI-1, BI-8, que corresponden a Hondarribia (Txingudi), donde se localiza el barco que hace numerosas veces al día el trayecto Hondarribia-Hendaia, y a las bocanas de los puertos deportivos de Hondarribia y Hendaia, respectivamente (Figura 10).

Las estaciones con las concentraciones más altas de TBT y DBT se localizan en zonas caracterizadas por la presencia de barcos, que pueden ocasionar la resuspensión del sedimento, lo cual favorecería la desorción del TBT y del DBT y su incorporación a la columna de agua (Mil-Homens et al. 2023), lo que podría explicar estos resultados.

Sin embargo, hay que señalar que las concentraciones más altas de TBT ($0,19 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y DBT ($0,24 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) medidas en el Bidasoa, son muy inferiores a las medidas por Aguilar-Martínez et al. (2008) y Garnier et al. (2020) con *chemcatchers* en los puertos de Alicante (TBT, $8,3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; DBT, $4,6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y Camargue (TBT, $0,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; DBT, $14,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente.

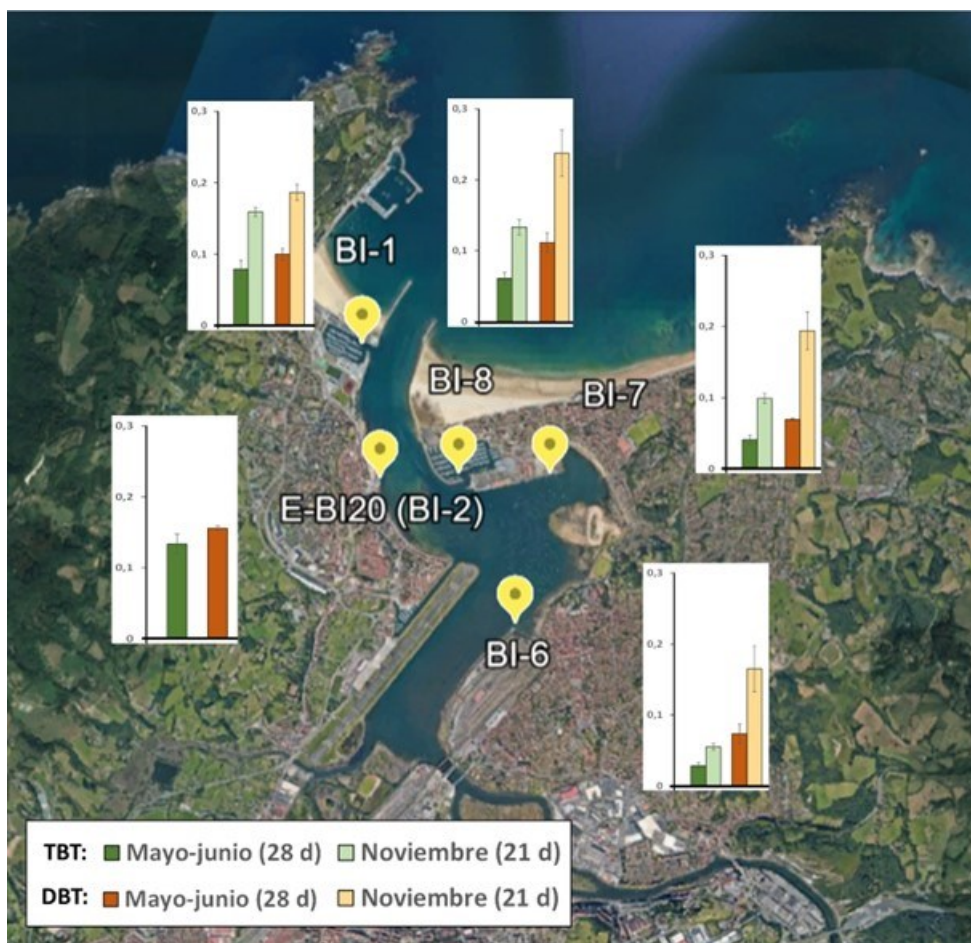


Figura 10. Distribución del TBT y el DBT, medidos con *chemcatchers*, en el estuario del Bidasoa en la época seca (mayo-junio 2022) y de lluvias (noviembre 2022). Los resultados de mayo-junio y de noviembre corresponden a la concentración media medida en los 28 y 21 días de exposición de los *chemcatchers*, respectivamente.

La presencia en estas estaciones de las mayores concentraciones de TBT en aguas y sedimentos ya fue señalada por Larreta et al. (2022, 2023). Los resultados obtenidos con los *chemcatchers* indicarían, así mismo, que éstas son las estaciones donde potencialmente podrían superarse las Normas de Calidad Ambiental.

El TBT tiene carácter hidrofóbico, lo que favorece su adsorción a las partículas en suspensión, acumulándose en los sedimentos, donde su degradación puede prolongarse durante décadas bajo condiciones anaeróbicas (Matthiessen 2013; Lee et al. 2022). Aunque el uso de compuestos organoestánicos en los barcos se prohibió en el 2003¹ (con fecha final del 1 de enero de 2008), el TBT todavía se encuentra en los sedimentos de los puertos y de zonas caracterizadas por la presencia de barcos, como es el caso del estuario del Bidasoa (Larreta et al. 2022).

Como ya observaron Larreta et al. (2022) en los sedimentos del Bidasoa de los puertos de pescadores y deportivo de Hondarribia (BI-1), desde 2007 ha habido un descenso notable en la concentración del TBT en los sedimentos y un aumento en el grado de debutilación, con incremento de DBT y MBT.

Una posible explicación al hecho de que se detecte mayor concentración de DBT que TBT en el estuario del Bidasoa es la disminución de fuentes de TBT en el estuario, una mayor movilidad del DBT desde los sedimentos, al ser menos hidrofóbico que el TBT, o la existencia de fuentes de contaminación por DBT (el DBT se utiliza como estabilizador del PVC) (Furdek et al., 2016; Mil-Homens et al. 2023).

3.3. APROXIMACIÓN A LA EVALUACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO

En el estuario del Bidasoa se está llevando a cabo, desde el año 2014, un estudio de investigación denominado ‘*Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa*’ para determinar el estado químico basado en el cumplimiento de las normas de calidad ambiental (NCA) asociadas a TBT. Como se recoge en el último informe, desde 2018 no se ha superado la NCA-CMA ($1,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) establecida para TBT en ninguna de las 8 estaciones muestreadas trimestralmente en el marco de este proyecto (Larreta et al. 2023). Sin embargo, sí que se ha superado la NCA-MA ($0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) en diferentes ocasiones (E-BI-20, $0,25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en 2020 y 2021 y BI-5, $0,25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en 2021). Cabe destacar, además, que Larreta et al. (2023) reportaron algunos valores puntuales relativamente altos en las estaciones E-BI-20 ($0,7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en 2020 y 2021) y BI-8 ($0,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en 2021).

Los **resultados de TBT** obtenidos en las muestras de agua puntuales (C_{agua}) recogidas en este estudio concuerdan con los presentados por Larreta et al. (2023), ya que todos los valores se encontraron por debajo del NCA-CMA (Tabla 5; C_{agua}). Sin embargo, hay que señalar que en la campaña de la época seca sí que se registraron algunos valores puntuales de TBT relativamente altos (BI-1, $0,283\text{-}0,363 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; E-BI20 (BI-2), $0,408 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-6, $0,295$ y $0,337 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-7, $0,387 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), que se encuentran en el rango de los observados por Larreta et al. (2023).

Tabla 5. Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de TBT y DBT medidas mediante los *chemcatchers* ($C_{\text{agua-integrada}}$) y en muestras de agua puntuales (C_{agua}) en las estaciones del estuario del Bidasoa en. Fondo naranja: la concentración supera la NCA-MA ($0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$); fondo azul: la concentración está por debajo de las NCA establecidas.

Estación	T (días)	Fecha	TBT		DBT	
			$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
BI-1	0	19/05/2022	-	0,363	-	0,580
	14	02/06/2022	0,115	0,283	0,154	0,603
	28	16/06/2022	0,079	0,326	0,099	0,394
E-BI20 (BI-2)	0	19/05/2022	-	0,056	-	0,164
	14	02/06/2022	0,187	0,040	0,212	0,120
	28	16/06/2022	0,134	0,408	0,155	0,200
BI-6	0	19/05/2022	-	0,295	-	0,364
	14	02/06/2022	0,041	0,337	0,093	0,531
	28	16/06/2022	0,029	0,006	0,073	0,162
BI-7	0	19/05/2022	-	*	-	*
	14	02/06/2022	0,054	0,060	0,106	0,222
	28	16/06/2022	0,041	0,387	0,069	0,078
BI-8	0	19/05/2022	-	0,193	-	0,287
	14	02/06/2022	0,078	*	0,172	*
	28	16/06/2022	0,061	*	0,111	*
BI-1	0	07/11/2022	-	0,006	-	0,008
	21	28/11/2022	0,159	0,061	0,186	0,008
E-BI20 (BI-2)	0	07/11/2022	-	0,006	-	0,008
	21	28/11/2022	*	0,143	*	0,293
BI-6	0	07/11/2022	-	0,016	-	0,008
	21	28/11/2022	0,055	0,047	0,164	0,008
BI-7	0	07/11/2022	-	0,006	-	0,008
	4	11/11/2022	0,029	0,012	0,080	0,333
	9	16/11/2022	0,044	0,119	0,095	0,008
	14	21/11/2022	0,073	0,116	0,125	0,008
	18	25/11/2022	0,091	0,164	0,145	0,008
BI-8	21	28/11/2022	0,099	0,131	0,193	0,413
	0	07/11/2022	-	0,139	-	0,008
BI-8	21	28/11/2022	0,133	0,023	0,237	0,016

* Problema en la medición.

En cuanto los **resultados de DBT**, no hay una norma de calidad para este compuesto. Sin embargo, a efectos de interpretación de los resultados se han considerado los mismos valores umbral que los del TBT. En las muestras puntuales obtenidas en este estudio, todos los valores de DBT (Tabla 5; C_{agua}) se situaron por debajo de NCA-CMA ($1,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), lo que concuerda con los valores de DBT medidos anteriormente en estas estaciones (2020: $<0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ - $0,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 2021: $<0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ - $0,9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 2022: $<0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ - $1,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Al igual que en el caso del TBT, hay que señalar algunos valores puntuales de DBT relativamente altos, tanto en la época seca (BI-1, $0,394$ - $0,603 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; E-BI20 (BI-2), $0,200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-6, $0,364$ y $0,531 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-7, $0,222 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-8, $0,287 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) como en la de lluvias (E-BI20 (BI-2), $0,29 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-7, $0,33$ y $0,41 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

Como puede observarse en la Tabla 5 ($C_{\text{agua-integrada}}$), todos los valores de TBT se encontraron por debajo de NCA-MA ($0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) y solamente habría que señalar dos superaciones de este valor en el caso del DBT (E-BI20 (BI-2), en época seca: $0,212 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; BI-8, en época lluviosa: $0,237 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Los resultados obtenidos con los *chemcatchers* concuerdan con la clasificación obtenida para la masa de transición del Bidasoa en el 2022, en la que se alcanza el buen estado químico por TBT, al estar todos los valores registrados por debajo del límite de cuantificación (coincidente con el NCA-MA, $<0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

Con respecto a los *chemcatchers*, en la actualidad no hay normas de calidad para estos muestreadores pasivos que permitan establecer el estado químico de las masas de agua. Por lo tanto, se ha realizado un ejercicio de “*aproximación a la evaluación del estado químico*” del estuario del Bidasoa, utilizando las normas de calidad establecidas para las muestras de agua puntuales.

Como se puede ver en la Tabla 6, en la época seca los valores promedio de las concentraciones puntuales en el agua, tanto de TBT como de DBT, superan la NCA-MA ($0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), aunque los promedios totales (las dos campañas) no lo hacen. En el caso de las concentraciones estimadas con los *chemcatchers*, no se supera dicha NCA-MA. En ningún caso se ha superado la NCA-CMA ($1,5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tabla 6. Valores promedios y máximos TBT y DBT ($C_{\text{agua-integrada}}$ y C_{agua}) para el conjunto del estuario del Bidasoa por campaña de estudio

Estadístico	NCA (ng L^{-1})	Campaña	TBT		DBT	
			$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} (ng L^{-1})	$C_{\text{agua-integrada}}$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_{agua} (ng L^{-1})
Promedio	0,2	Seca	0,082	0,230	0,124	0,309
		Lluviosa	0,085	0,071	0,153	0,081
		Total	0,083	0,144	0,137	0,186
Máximo	1,5	Seca	0,187	0,408	0,212	0,603
		Lluviosa	0,159	0,164	0,237	0,413
		Total	0,187	0,408	0,237	0,603

4.

Conclusiones

En este estudio se ha evaluado por primera vez en la masa de transición del Bidasoa la concentración de TBT y DBT mediante el muestreador pasivo *chemcatcher*, realizando en paralelo determinaciones de TBT y DBT en muestras de agua puntuales.

Los resultados de este trabajo demuestran la utilidad de las técnicas de muestreo integradoras (muestreador pasivo *chemcatcher*), como complemento a las técnicas de muestreo convencional, para evaluar la contaminación en sistemas altamente dinámicos, como los estuarios.

Los resultados basados en técnicas de muestreo convencionales podrían dar lugar a una errónea sub/sobreestimación de concentraciones, especialmente en sistemas muy dinámicos como los estuarios. En este estudio, las concentraciones de TBT y DBT en muestras puntuales de agua (C_{agua}) fueron frecuentemente inferiores al límite de cuantificación y mostraron una alta variabilidad, con valores puntuales de TBT y DBT relativamente altos, aunque por debajo del NCA-CMA, que no permitió identificar un patrón espacial/temporal en el estuario.

Para el muestreo con muestreador pasivo *chemcatcher*, en este estudio y para el estuario del Bidasoa, se ha establecido un tiempo de exposición óptimo de 21 días, y tras realizar una calibración *in situ* se han obtenido tasas de muestreo (R_s) específicas del TBT y DBT, valores que pueden ser utilizados en futuros trabajos de monitorización del TBT y DBT mediante *chemcatchers* en este estuario, sin necesidad de calibraciones adicionales.

Mediante el uso de *chemcatchers*, procedimiento que integra las fluctuaciones de concentraciones de contaminantes durante el tiempo, en todos los casos fue posible cuantificar y determinar concentraciones integrada en el tiempo de TBT y DBT y así determinar un patrón de contaminación por TBT y DBT en el estuario del Bidasoa.

Las concentraciones de TBT medidas con *chemcatchers* han sido menores que las del DBT en todas las estaciones y periodos de muestreo, y se encuentran en un orden de magnitud por debajo de las detectadas en otros puertos en España y Francia. Las concentraciones más altas de TBT y DBT se dan en áreas asociadas a puertos y a las bocanas de los puertos deportivos de Hondarribia y Hendaia.

La aproximación a la evaluación del estado químico a partir de los resultados obtenidos con los *chemcatchers* determina que todos los valores obtenidos son inferiores a la NCA-CMA (Tabla 5). Asimismo, todos los valores de TBT son inferiores a la NCA-MA y solo se registran dos valores de DBT por encima de NCA-MA. Todas estas evaluaciones obtenidas con los *chemcatchers* concuerdan con la clasificación de **buen estado químico por TBT** obtenida para la masa de transición del Bidasoa en el 2022 que está basada en la recogida trimestral de muestras puntuales de agua.

5.

Anexos

Tabla 7. Parámetros del agua medidos *in situ* mediante sonda multiparamétrica en cada campaña y en cada estación: salinidad, conductividad, temperatura, pH, oxígeno disuelto (DO) y profundidad. Se indican los días de muestreo y la hora de colocación y retirada de los *chemcatchers*. Se indican también las estaciones en las que se dejaron instalados los dataloggers (HOBO).

	Estación	Día muestreo	Hora puesta/retirada chemcatchers	Salinidad (usp)	Conductividad (mS/cm)	Temperatura (°C)	pH	DO (%)	DO (mg/L)	Profundidad (m)	HOBO N°
Campaña época seca	BI-1 Hondarribia, Puerto deportivo	Puesta: 19/05/2022	15:00	29,9	46,3	19,2	8,24	107,8	8,45	1,55	1
		Retirada: 02/06/2022	12:35	31,0	48,0	19,5	8,13	103,8	8,04	1,50	
		Retirada: 16/06/2022	13:10	32,5	49,8	23,0	8,07	105,0	7,74	1,45	
	E-BI-20 (BI-2) Hondarribia, Txingudi	Puesta: 19/05/2022	14:04	26,3	41,0	19,6	8,23	101,5	8,10	0,50	
		Retirada: 02/06/2022	11:58	28,8	44,8	19,7	8,11	101,1	7,84	0,50	
		Retirada: 16/06/2022	12:35	30,4	46,8	23,4	8,07	101,9	7,36	0,85	
	BI-6 Hendaia, Puerto Viejo	Puesta: 19/05/2022	13:16	31,7	49,0	19,0	8,24	106,6	8,28	1,35	
		Retirada: 02/06/2022	11:15	29,2	45,6	19,5	8,08	98,1	7,61	1,35	
		Retirada: 16/06/2022	11:27	32,5	49,7	22,4	8,09	99,6	7,23	1,35	
	BI-7 Hendaia, Varadero-playa	Puesta: 19/05/2022	12:32	24,3	40,2	19,4	8,25	103,7	8,37	1,60	4
		Retirada: 02/06/2022	10:43	26,8	42,1	19,4	8,11	100,5	7,93	1,55	
		Retirada: 16/06/2022	10:56	29,4	45,6	22,8	8,06	99,6	7,52	1,55	
BI-8 Hendaia, Puerto deportivo	Puesta: 19/05/2022	11:58	31,3	48,6	18,5	8,26	106,0	8,40	1,25	5	
	Retirada: 02/06/2022	10:00	32,4	49,8	18,8	8,13	104,5	8,09	1,60		
	Retirada: 16/06/2022	10:20	32,7	49,8	21,7	8,11	103,5	7,63	1,55		
Campaña época de lluvias	BI-1 Hondarribia, Puerto deportivo	Puesta: 07/11/2022	11:15	33,1	51,1	17,0	8,13	1,00	5
		Retirada: 28/11/2022	12:54	22,2	35,4	14,3	8,18	99,8	9,01	1,00	
		E-BI-20 (BI-2) Hondarribia, Txingudi	Puesta: 07/11/2022	10:30	31,3	48,4	16,5	8,14	96,1	7,86	
	BI-6 Hendaia, Puerto Viejo	Retirada: 28/11/2022	12:30	15,3	29,9	13,6	8,10	99,6	9,64	1,00	
		Puesta: 07/11/2022	13:55	33,0	51,6	17,2	8,14	1,55	
		Retirada: 28/11/2022	12:00	23,3	27,2	14,5	8,15	96,6	8,84	1,55	
	BI-7 Hendaia, Varadero-playa	Puesta: 07/11/2022	13:00	33,2	51,0	17,0	8,14	1,55	2
		Retirada: 11/11/2022	10:10	29,9	46,7	16,2	8,08	91,7	7,65	1,55	
		Retirada: 16/11/2022	10:45	33,1	50,4	17,1	8,11	93,9	7,34	1,55	
		Retirada: 21/11/2022	11:50	32,2	49,7	16,4	8,11	92,1	7,49	1,55	
		Retirada: 25/11/2022	11:05	10,7	18,4	13,2	8,08	99,0	9,91	1,55	
	BI-8 Hendaia, Puerto deportivo	Retirada: 28/11/2022	11:15	13,1	22,0	12,9	8,10	99,8	9,80	1,55	
Puesta: 07/11/2022		12:30	31,7	49,1	16,7	8,13	1,50		
Retirada: 28/11/2022		10:40	30,8	46,1	15,8	8,13	96,0	7,95	1,50		
Retirada: 28/11/2022		10:40	30,8	46,1	15,8	8,13	96,0	7,95	1,50		

Bibliografía

- Aguilar-Martínez, R., Palacios-Corvillo, M.A., Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Gómez-Gómez, M.M., 2008. Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica Chimica Acta* 618, 157–167.
- Ahkola, H., Juntunen, J., Krogerus, K., Huttula, T., 2022. Monitoring and modelling of butyltin compounds in Finnish inland lake. *Frontiers in Environmental Chemistry* 3, 1063667.
- Alzieu, C., 1996. Biological effects of tributyltin on marine organisms, en: De Mora, S.J. (Ed.), *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge 167-211.
- Allinson, M., Cassidy, M., Kadokami, K., Besley, C.H., 2023. In situ calibration of passive sampling methods for urban micropollutants using targeted multiresidue GC and LC screening systems. *Chemosphere* 311, 136997.
- Amato, E.D., Simpson, S.L., Belzunce-Segarra, M.J., Jarolimek, C.V., Jolley, D.F., 2015. Metal fluxes from porewaters and labile sediment phases for predicting metal exposure and bioaccumulation in benthic invertebrates. *Environmental Science and Technology* 49:14204–14212.
- Bennett, R.F., 1996. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds, en: de Mora, S.J. (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, 8, 23-61.
- Beyer, J., Song, Y., Knut Erik Tollefsen, John Arthur Berge, J.A., Tveiten, L., Helland, A., Øxnevad, S. Schøyen., M., 2022. The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review. *Marine Environmental research*, 179, 105689.
- Bosselmann, K., 1996. Environmental law and tributyltin in the environment, en: de Mora, S.J. (Ed.), *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge, 8, 237-263.
- Cindrić, A.-M., Marcinek, S., Garnier, C., Salaün, P., Cukrov, N., Oursel, B., Lenoble, V., Omanović, D., 2020. Evaluation of diffusive gradients in thin films (DGT) technique for speciation of trace metals in estuarine waters - a multimethodological approach. *Science of the Total Environment* 721, 137784.
- Fauvelle, V., Kaserzon, S.L., Montero, N., Lissalde, S., Allan, I.J., Mills, G., Mazzella, N., Mueller, J.F., Booi, K., 2017. Dealing with flow effects on the uptake of polar compounds by passive samplers. *Environmental Science & Technology* 51, 2536e2537.
- Furdek, M., Mikac, N., Bueno, M., Tessier, E., Cavalheiro, J., Monperrus, M., 2016. Organotin persistence in contaminated marine sediments and porewaters: *in situ* degradation study using species-specific stable isotopic tracers. *Journal of Hazardous Materials* 307, 263–273.
- Garnier, A., Bancon-Montigny, C., Delpoux, S., Spinelli, S., Avezac, M., Gonzalez, C., 2020. Study of passive sampler calibration (Chemcatcher®) for environmental monitoring of organotin compounds: Matrix effect, concentration levels and laboratory vs in situ calibration. *Talanta* 219, 121316.

- Goldberg, E.D., 1986. TBT: An environmental dilemma. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* 28, 17-44. 10.1080/00139157.1986.9928814
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., 2000. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487.
- Larreta, J., Solaun, O., Rodríguez, J.G. 2022. Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. Elaborado por AZTI para URA. Informe final, 27 pp.
- Larreta, J., Zorita, I., Solaun, O., Rodríguez, J.G., 2023. Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. Elaborado por AZTI para URA. Informe final, 16 pp.
- Lee, S.H., Chen, Y.S., Chen, C.F., Albarico, F.P.J.B., Lim, Y.C., Wang, M.H., Chen, C.W., Dong, C. Di, 2022. Butyltin contamination in fishing port sediments after the ban of tributyltin antifouling paint: a case of Qianzhen fishing port in Taiwan. *Water* 14(5), 813.
- Matthiessen, P., 2013. Detection, monitoring, and control of tributyltin-an almost complete success story. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 487–489.
- Meador, J.P., U'Ren, S.C, Valkirs, A.O., Salazar, M.H., Steiner, S.A., 1987. A flow-through bioassay system to study chronic effects of pollutants: Analysis with Bis(tributyltin) oxide (TBTO). *Marine Environmental Research*, 14, 1-4, 501.
- Miege, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J., Staub, P., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.-L., Coquery, M., Vrana, B., 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8.
- Mil-Homens, M., Almeida, C.M.R., Días, S., Soares, W., van Gaeve, P., de Stigter, H., Santos, M.M., Santana, A., Freitas, M., Abrantes, F., Caetano, M., 2023. Spatial distribution and temporal trends of butyltin compounds (TBT, DBT & MBT) in short sediment cores of the SW Portuguese Shelf (western Iberian Margin, NE Atlantic). *Science of The Total Environment* 900, 165872.
- Moschet, C., Vermeirssen, E.L.M., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., 2015. Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. *Water Research* 71, 306-317.
- Rüdel, H., 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds *Ecotoxicology and Environment Safety* 56, 180.
- Taylor, A.C., Fones, G.R., Mills, G.A., 2020. Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 27, e00096.
- Terlizzi, A., Frascetti, S., Gianguzza, P., Faimali, M., Boero, F., 2001. Environmental impact of antifouling technologies: state of the art and perspectives. *Aquatic Conservation-Marine and Freshwater Ecosystems* 11, 311-317.
- Townsend, I., Jones, L., Broom, M., Gravell, A., Schumacher, M., Fones, G.R., Greenwood, R., Mills, G.A., 2018. Calibration and application of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring acidic herbicides in the River Exe, UK catchment. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 25130-25142.

-
- Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., Greenwood, R., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trends in Environmental Analytical Chemistry 24, 10.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water Environmental Pollution, 142, 333.