



Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa

Informe 2023

AZTI

ura

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

MAYO 2024

| | |
|------------------------------|---|
| TIPO DE DOCUMENTO: | Informe final. |
| TÍTULO DEL DOCUMENTO: | Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. |
| ELABORADO POR: | AZTI. |
| AUTORES: | Joana Larreta, Izaskun Zorita y Oihana Solaun. |
| FECHA: | Mayo 2024. |

Índice

Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa

Informe 2023

| | |
|--|-----------|
| 1. Antecedentes | 4 |
| 2. Diseño del trabajo..... | 5 |
| 2.1. Estaciones de muestreo y frecuencia | 5 |
| 2.2. Procedimiento analítico | 6 |
| 2.3. Criterios de evaluación | 6 |
| 3. Resultados | 8 |
| 4. Conclusiones | 13 |
| 5. Anexos..... | 14 |

1.

Antecedentes

El TBT está considerado como uno de los xenobióticos más tóxicos que han sido introducidos deliberadamente en el medio ambiente (Goldberg, 1986), compuesto que produce efectos tóxicos en un amplio espectro de organismos del ecosistema (Alzieu, 1996).

Desde la década de los 70, el TBT y sus derivados se han usado 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/CEE), 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 químico, 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 (tributilo de estaño).

Puesto que en el marco de la RSEETyC no se contemplaba en aquel momento el seguimiento de TBT, URA-Agencia Vasca del Agua solicitó a AZTI en 2014 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 y actualmente en el marco del Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa suscrito con fecha 4 de enero de 2021, AZTI continúa llevando a cabo este seguimiento del grado de contaminación por TBT en el estuario del Bidasoa.

En este informe se presentan los resultados del seguimiento realizado en 2023 que se incorporan a los trabajos previos realizados entre 2014 y 2022 (Larreta et al., 2015 y 2023).

2.

Diseño del trabajo

2.1. ESTACIONES DE MUESTREO Y FRECUENCIA

En la campaña 2023 se realizaron muestreos trimestrales de aguas (febrero, junio, agosto y noviembre) para la determinación de TBT en aguas en 8 estaciones de muestreo, dando continuidad al planteamiento realizado en 2022 (Larreta et al., 2023).

El **muestreo de aguas** se realizó con botellas oceanográficas Niskin en superficie y bajamar. Las muestras se preservaron en botellas de vidrio ámbar y refrigeradas, no más de una semana, hasta su envío a laboratorio de referencia para su análisis.

En la Tabla 1 y la Figura 1 se presenta la localización de las estaciones de muestreo que forman parte de este estudio.



Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo de aguas en el estuario del Bidasoa. En verde se señalan las estaciones correspondientes a este proyecto (B11, B13, B16, B17 y B18) y en blanco se señalan las coincidentes con el proyecto RSEETyC (E-BI20, E-BI10 y E-BI5).

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

| Masa | Matriz | Estación | X ETRS89 | Y ETRS89 | Localización |
|---------|--------|---------------|----------|----------|-------------------------------------|
| Bidasoa | Aguas | BI 1 | 597879 | 4803333 | Bocana puerto deportivo Hondarribia |
| | | E-BI20 (BI 2) | 598019 | 4802580 | Hondarribia (Txingudi) |
| | | BI 3 | 598396 | 4801820 | Punta del Aeropuerto |
| | | E-BI10 (BI 4) | 597951 | 4800640 | Irún (Amute) |
| | | E-BI5 (BI 5) | 600332 | 4799755 | Irún (Behobia) |
| | | BI 6 | 599019 | 4801398 | Puerto viejo de Hendaya |
| | | BI 7 | 599178 | 4802474 | Varadero-playa de Hendaya |
| | | BI 8 | 598537 | 4802320 | Bocana puerto deportivo de Hendaya |

2.2. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

La determinación analítica de TBT en las muestras de aguas fue realizada por IPROMA (laboratorio acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación, conforme a los criterios recogidos en la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025: 2005 (CGA-ENAC-LEC), acreditación nº 103/LE268).

La determinación de TBT se realizó a través de la técnica de dilución isotópica, que consiste en la adición de cantidades conocidas de sustancias isotópicamente enriquecidas, a modo de trazador, a la muestra a analizar. Así, las nuevas abundancias isotópicas se miden en la mezcla por espectrometría de masas. A partir de los datos de abundancias isotópicas en la muestra, el trazador y la mezcla, se puede calcular la concentración de la sustancia en la muestra original.

En este método se realiza la derivatización y la extracción en un mismo paso y se lleva a cabo una microextracción en un volumen reducido de disolvente (1,5 ml), disminuyendo así el tiempo tanto del análisis como de concentración de la muestra.

La detección y cuantificación se realizan por espectrometría de masas/masas con las transiciones específicas para cada compuesto. En el primer cuadrupolo (Q1) se aísla al ion precursor, un fragmento de la molécula del compuesto. En el segundo cuadrupolo (Q2) o celda de colisión se produce la ruptura del ion precursor, bajo unas condiciones optimizadas previamente, obteniendo un fragmento de menor masa/carga denominado ion producto y detectado en el tercer cuadrupolo (Q3). Estos pares ion precursor - ion producto se denominan transiciones.

Esta técnica permite eliminar interferencias de la matriz y confirmar con total seguridad el compuesto que se está analizando.

2.3. CRITERIOS DE EVALUACIÓN

Según el Real Decreto 817/2015¹, el estado químico de las aguas superficiales se clasificará como «bueno» o «no alcanza el buen estado». Una masa de agua superficial se encuentra en buen estado químico cuando se cumplen las Normas de Calidad Ambiental (NCA) establecidas en el anexo IV de dicho Real Decreto, así como otras normas comunitarias pertinentes que fijen NCA.

En el citado anexo IV (*Apartado B. Aplicación de las normas de calidad ambiental establecidas en el apartado A*) se indica que en una masa de agua superficial se cumplen las Normas de Calidad Ambiental expresadas como Media Anual (NCA-MA) cuando la media aritmética de las concentraciones medidas distintas veces durante el año, en cada punto de control representativo de la masa de agua,

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

no excede la norma.

Asimismo, se indica que se considera que una masa de agua superficial cumple las Normas de Calidad Ambiental expresadas como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) cuando la concentración medida en cualquier punto de control representativo de la masa de agua no supera la norma.

Por tanto, cuando en todos los puntos de control de una masa de agua se cumple con las NCA, se determina que el estado químico de dicha masa de agua es “bueno”; y cuando al menos una sustancia no cumple en algún punto, la masa de agua “no alcanza el buen estado químico”. Es decir, el estado químico corresponde a la peor clasificación de cada una de las sustancias con NCA establecida.

En la Tabla 2 se recogen la NCA-MA y la NCA-CMA para el TBT, siendo de aplicación para la masa de agua de transición del Bidasoa.

Tabla 2. Criterios de evaluación de TBT.

| Matriz | Referencia | Criterio | Valor |
|--------|-----------------------|--|------------------------------|
| Agua | Real Decreto 817/2015 | Normas de calidad ambiental media anual NCA-MA | 0,0002 µgTBT l ⁻¹ |
| | | Normas de calidad ambiental concentración máxima admisible NCA-CMA | 0,0015 µgTBT l ⁻¹ |

En el Real Decreto 817/2015 se estipula el método de cálculo de los valores medios anuales en el 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 concretamente en el apartado C.2 (*Cálculo de valores medios*). Para el caso del TBT aplican los apartados a y b de dicho epígrafe:

- a) Si las cantidades medidas de los parámetros fisicoquímicos o químicos de una muestra determinada son inferiores al límite de cuantificación, los resultados de la medición se fijarán en la mitad del valor del límite de cuantificación correspondiente para el cálculo de los valores medios.
- b) Si un valor medio calculado de los resultados de la medición al que se refiere el apartado a) es inferior a los límites de cuantificación, el valor se considerará «inferior al límite de cuantificación».

El código de colores a utilizar en la representación de los resultados obtenidos se concretó en la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE, de 23 de octubre, por la que se establece el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas) y se corresponde con azul para buen estado químico y rojo para no alcanza el buen estado químico.

3.

Resultados

En la Tabla A en el anexo, se muestran los resultados de TBT obtenidos en aguas del estuario del Bidasoa entre 2014 y 2023; y en la Tabla 2A (anexo) y Figura 2 se muestran los valores promedio y los valores máximos para cada estación, por año, así como la evaluación del cumplimiento de las normas de calidad.

En el periodo 2014-2016 no se cumplieron las normas de calidad ambiental relativas al TBT en la masa de agua Bidasoa transición, y, por tanto, el diagnóstico de estado químico fue 'No alcanza el buen estado químico' por presencia de concentraciones de TBT en aguas (Tabla 3, Tabla 2A y Figura 2).

En 2014, en seis de las ocho estaciones muestreadas se superó la norma de calidad ambiental expresada como media anual (NCA-MA) (BI 1, E-BI10 (BI 4), E-BI5 (BI 5), BI 6, BI 7 y BI 8), cumpliéndose en todos los casos la norma de calidad ambiental expresada como concentración máxima admisible (NCA-CMA).

En 2015, en cinco de las ocho estaciones muestreadas se superó la NCA-MA (BI 1, E-BI20 (BI 2), BI 6, BI 7 y BI 8), cumpliéndose en todos los casos la NCA-CMA, excepto en la estación BI 1.

En 2016, solo en una de las ocho estaciones muestreadas se superó la NCA-MA (BI 6), cumpliéndose en todos los casos la NCA-CMA.

A partir de 2016 se observa un descenso de la concentración de TBT en aguas en la masa de agua del Bidasoa (Figura 3), donde la mayoría de las veces la concentración está por debajo del límite de cuantificación, excepto casos puntuales (7% de los datos superan NCA-MA: 0,0002 µg l⁻¹) (Tabla).

Tabla 3. Evaluación del cumplimiento de las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas para el TBT, entre 2014 y 2023 en la masa de agua del Bidasoa, considerando las ocho estaciones muestreadas. NCA-MA: norma de calidad ambiental expresada como valor medio anual, NCA-CMA: norma de calidad ambiental expresada como concentración máxima admisible, C: cumple la NCA; NC: no cumple la NCA.

| Año | Promedio (NCA-MA=0,0002 µg l ⁻¹) | | | | | | | | | Máximo (NCA-CMA=0,0015 µg l ⁻¹) | | | | | | | | |
|------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|
| | BI1 | BI2 | BI3 | BI4 | BI5 | BI6 | BI7 | BI8 | Bidasoa | BI1 | BI2 | BI3 | BI4 | BI5 | BI6 | BI7 | BI8 | Bidasoa |
| 2014 | NC | C | C | NC | NC | NC | NC | NC | NC | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2015 | NC | NC | C | C | C | NC | NC | NC | NC | NC | C | C | C | C | C | C | C | NC |
| 2016 | C | C | C | C | C | NC | C | C | NC | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2017 | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2018 | C | C | C | C | C | C | NC | C | NC | C | C | C | C | C | C | NC | C | NC |
| 2019 | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2020 | C | NC | C | C | C | C | C | C | NC | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2021 | C | NC | C | C | NC | C | C | C | NC | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2022 | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |
| 2023 | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C | C |

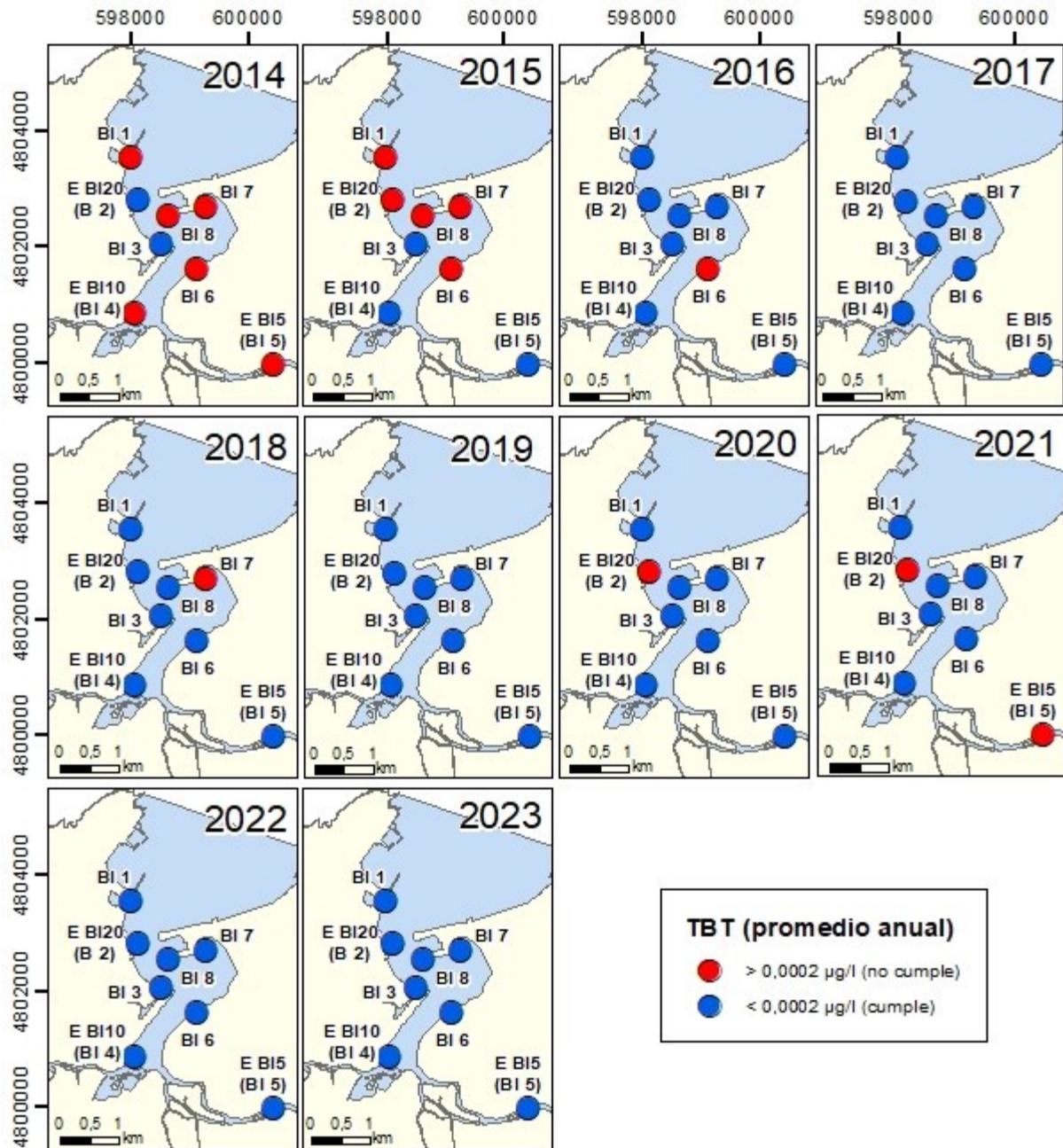


Figura 2. Cumplimiento de la norma de calidad ambiental expresada como valor medio anual (NCA-MA) en aguas de las estaciones de muestreo del estuario del Bidasoa, entre 2014 y 2023. En azul se señalan los casos que cumplen NCA-MA y en rojo, los que no cumplen NCA-MA.

El incumplimiento reiterado en el varadero de la playa de Hendaya (estación BI 6; Figura 2) coincide con el registro de altas concentraciones de TBT en biota, donde la concentración media entre 2014-2016 en ostras fue 4 veces superior a la norma EAC OSPAR ($4,9 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$, referida a peso seco, p.s.) en la estación “Hendaye-Chingoudy 2” de la Red de Monitoreo en Francia (ROCCH)² (Gouriou et al., 2018) (Figura 4).

² http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/atlas_DCE/upload/doc/AG/DETRESULT_FRFT08_MAJ2018_CHIMIE_ok.pdf.

Considerando las ocho estaciones en conjunto, la concentración media anual de TBT en agua también muestra un descenso general desde 2014 a 2023 (Figura 3), descenso que coincide con el observado en la concentración de TBT en moluscos en la estación “Hendaye-Chingoudy 2” de la Red de Monitoreo en Francia (ROCCH) hasta 2022. La concentración observada en 2023 en ostras ($13,60 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$, p.s.) supera la norma EAC OSPAR ($4,9 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$, p.s.), siendo 3 veces superior a la misma (Gouriou et al., 2018, Gouriou, comunicación personal) (Figura 4).

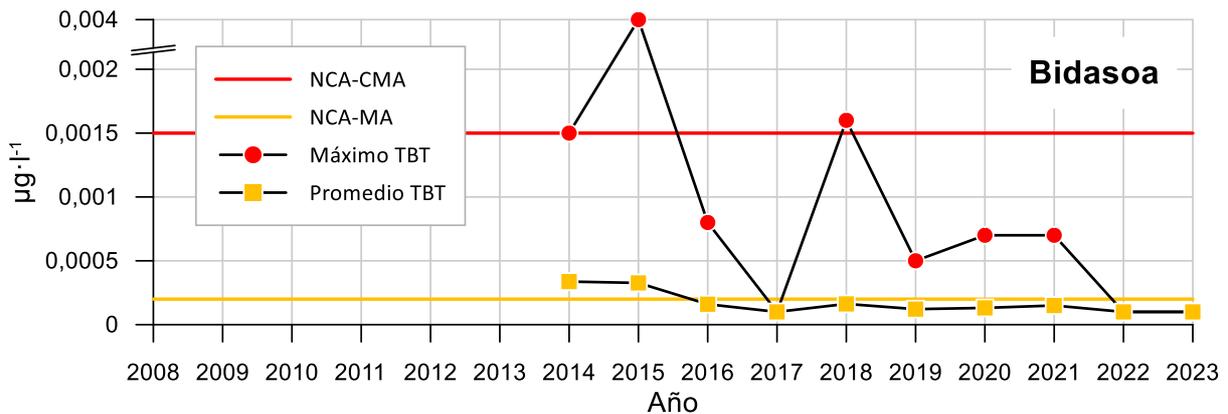


Figura 3. Evolución de la concentración máxima y promedio de TBT en aguas de la masa de agua del Bidasoa entre 2014 y 2023.

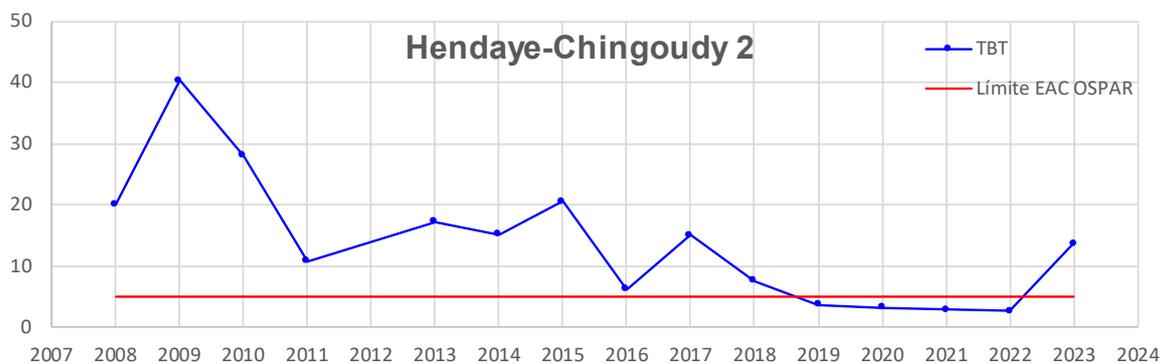


Figura 4. Evolución de la concentración de TBT ($\mu\text{g de Sn Kg}^{-1}$, p.s.) en moluscos en la estación “Hendaye-Chingoudy 2” de la Red de Monitoreo en Francia (ROCCH) desde 2008 a 2023.

Así, en 2017 y 2019 la masa de agua del estuario del Bidasoa **alcanzó el buen estado químico** cumpliendo con las normas de calidad (NCA-MA y NCA-CMA) establecidas para TBT en aguas en todas las estaciones muestreadas. En todos los muestreos la concentración de TBT fue inferior o igual al límite de cuantificación (valor coincidente con la NCA-MA) (Tabla 2A, Tabla 3 y Figura 2).

Sin embargo, en 2018, 2020 y 2021 el estuario del Bidasoa **no alcanzó el buen estado químico** por incumplimiento de las normas de calidad NCA-CMA y NCA-MA establecidas para TBT.

- En 2018 en la estación BI 7 se superó tanto la NCA-MA como la NCA-CMA; este incumplimiento en aguas coincide con un valor de $7,60 \mu\text{g de Sn kg}^{-1}$ peso seco (p.s.) en moluscos en la estación “Hendaye-Chingoudy 2”, superando la norma EAC OSPAR ($4,9 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$, p.s.) (Figura 4).
- En 2020 la estación E-BI20 (BI 2) es la que superó la NCA-MA, haciendo que la masa de agua no alcanzase el buen estado químico por TBT.

- En 2021 las estaciones E-BI5 (B5) y la E-BI20 (BI2) superaron la NCA-MA haciendo que la masa de agua no alcanzase el buen estado químico por TBT.

En 2022 y 2023 la masa de agua del Bidasoa **alcanza el buen estado químico por TBT**, al estar todos los valores registrados en aguas por debajo de límite de cuantificación, al igual que en 2017 y 2019.

Aun dándose incumplimiento de Normas de Calidad Ambiental en algunos años, se observa que el número de resultados con valores superiores al límite de cuantificación (valor coincidente con la NCA-MA) es progresivamente menor y que las concentraciones máximas detectadas son menores que las del inicio de la serie (Figura 5). En 2023 y 2022 todos los resultados están por debajo del límite de cuantificación.

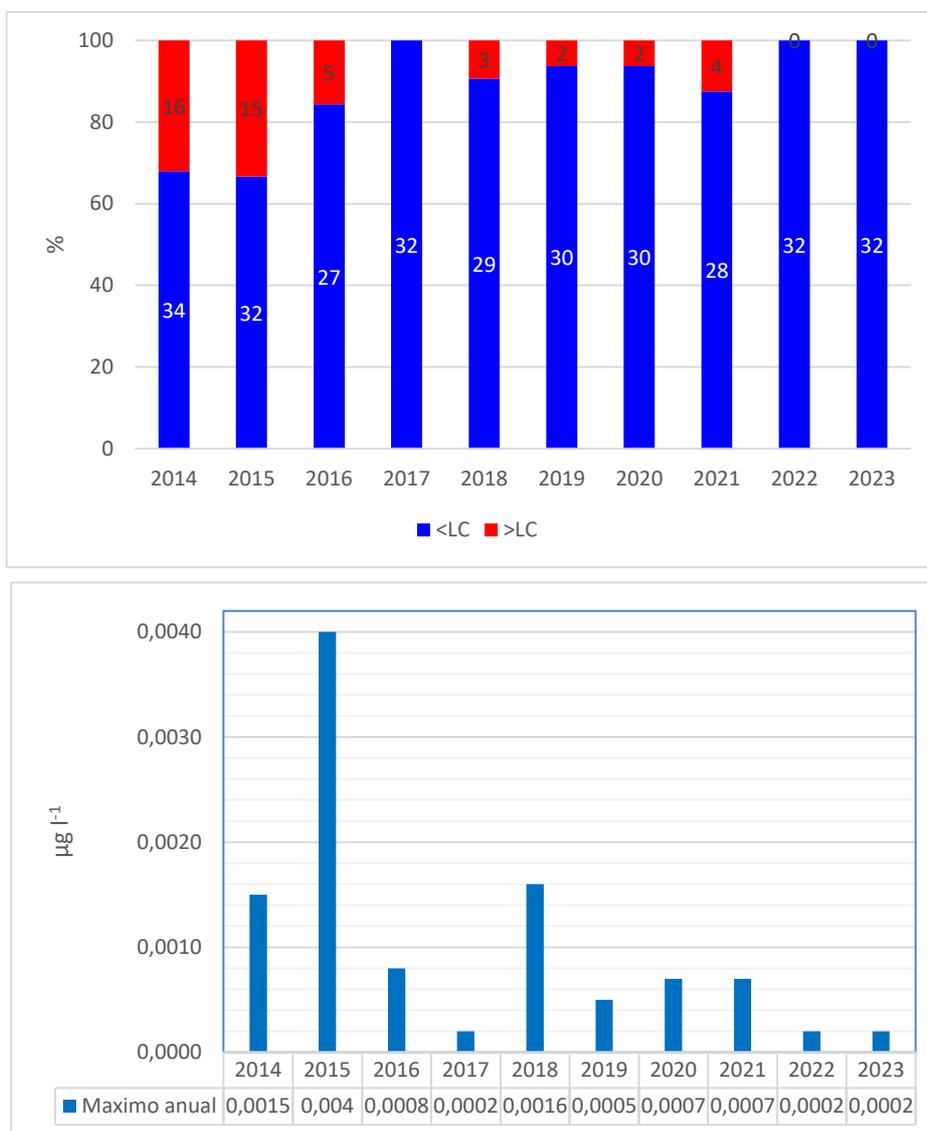


Figura 5. Evolución número de resultados superiores al límite de cuantificación (>LC), o inferiores a límite de cuantificación (<LC) (arriba), y de la concentración máxima anual de TBT en aguas de la masa de agua del Bidasoa (abajo). En 2017, 2022 y 2023 se representa el límite de cuantificación (<0,0002) como máximo anual.

En todo caso, debemos indicar que el grado de confianza de las evaluaciones del estado químico referidas al TBT en agua que se presentan en este informe están condicionadas, básicamente, por el rango analítico disponible, con un límite de cuantificación que es igual al valor establecido como NCA-MA ($0,0002 \mu\text{g l}^{-1}$), y la incertidumbre analítica, que es del 25%.

Esta situación de incumplimiento de las especificaciones técnicas del Real Decreto 817/2015, junto con un número relativamente reducido de ensayos realizados por estación (6-7 ensayos por estación en 2014, 6 en 2015 y 4 al año en el periodo 2016-2023), reduce el nivel de confianza de la evaluación del estado químico por TBT en agua.

En 2018, 2020 y 2021 el estado químico de la masa de agua de transición del Bidasoa 'no alcanza el buen estado' (Tabla 3), evaluaciones realizadas a partir de un número reducido de resultados superiores a límite cuantificación (3, 2 y 4, respectivamente) (Tabla 1A).

- En 2018, el incumplimiento de NCA lo determina un valor ($0,0016 \mu\text{g l}^{-1}$) ligeramente superior a NCA-CMA ($0,0015 \mu\text{g l}^{-1}$); a pesar de que los otros dos 'positivos' (*i.e.*, concentraciones superiores al límite de cuantificación) no incumplen esa norma, tanto la media anual como la concentración máxima anual superan los NCA correspondientes (Tabla 2A).
- En 2020 los dos resultados 'positivos' superan la NCA-MA, pero sólo la media anual en la estación E-BI20 (BI2) supera la NCA-MA.
- En 2021, 4 resultados 'positivos' superan la NCA-MA (Tabla 1A), haciendo que las medias anuales obtenidas para cada estación superen la NCA-MA en las estaciones E-BI20 (BI2) y E-BI5 (BI5).

Sin embargo, en 2021, debido al bajo nivel de confianza para la evaluación de cumplimiento de NCA-MA derivado de las limitaciones analíticas (Límite de cuantificación= NCA-MA e incertidumbre analítica del 25%) y al número relativamente limitado de análisis realizados (4 datos al año) por punto de control, la evaluación de estado químico se consideró como 'buen estado químico' basándose en el rango de concentraciones obtenidas, en la ausencia de superaciones de NCA-CMA y en la tendencia a la baja de concentraciones promedio y máximas.

En los trabajos adicionales realizados durante 2021 se analizó TBT en aguas, sedimento y gasterópodos, además del efecto del imposex en gasterópodos. Los resultados mostraron tanto una disminución de la concentración del TBT como la de sus efectos de imposex en el estuario del Bidasoa, respecto al mismo estudio realizado en 2007 (Larreta et al., 2022; Rodríguez et al., 2009; Rodríguez et al., 2010).

4.

Conclusiones

Se concluye que la masa de agua de transición del Bidasoa presenta un **'buen estado químico' para Tributilo de estaño (TBT) en 2022 y 2023**, ya que en ese periodo todos los resultados analíticos fueron inferiores al límite de cuantificación (LC) cumpliéndose tanto la Norma de Calidad expresada como Media Anual (NCA-MA) como la Norma de Calidad expresada como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA).

En el periodo 2017-2021 en algunos puntos y años no se alcanzó el buen estado químico ya que se registraron superaciones de NCA-MA, e incluso de NCA-CMA.

Durante el periodo 2017-2023 se considera que la masa de agua de transición del Bidasoa presenta un **'buen estado químico' para TBT**. Este diagnóstico se basa en:

- el rango de concentraciones de TBT en agua obtenidas durante el periodo 2017-2023 indica la práctica ausencia de superaciones de NCA-CMA, con valores máximos de concentración anuales cada vez menores y resultados superiores a NCA-MA cada vez menos frecuentes.
- las concentraciones de TBT en biota detectadas por la Red de Monitoreo en Francia entre 2017 y 2022 muestran una tendencia descendente, aunque el registro de 2023 supera la norma EAC OSPAR.
- en los trabajos adicionales realizados durante 2021 se analizó TBT en aguas, sedimento y gasterópodos, además del efecto del imposex en gasterópodos. Los resultados mostraron tanto una disminución de la concentración del TBT como la de sus efectos de imposex en el estuario del Bidasoa respecto a los estudios que se realizaron en la misma zona en el 2007.

5.

Anexos

Tabla 1A. Concentraciones ($\mu\text{g l}^{-1}$) de TBT en las aguas muestreadas en las estaciones del estuario del Bidasoa entre 2014 y 2023. Fondo rojo: la concentración supera la NCA-CMA ($0,0015 \mu\text{g l}^{-1}$); naranja: la concentración supera la NCA-MA ($0,0002 \mu\text{g l}^{-1}$); y azul: la concentración está por debajo de las NCA establecidas.

| Año | Fecha/estación | BI 1 | E BI20 (BI2) | BI 3 | E BI10 (BI 4) | E BI15 (BI5) | BI 6 | BI 7 | BI 8 |
|------|----------------|---------|--------------|---------|---------------|--------------|---------|---------|---------|
| 2014 | 20/02/2014 | | 0,00047 | | <0,0002 | | | | |
| | 08/05/2014 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 | <0,0002 | 0,0011 | 0,0008 | <0,0002 |
| | 05/06/2014 | 0,0004 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 07/07/2014 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0007 | <0,0002 |
| | 20/10/2014 | 0,0006 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0013 | 0,001 |
| | 13/11/2014 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0009 | 0,0009 |
| 2015 | 10/12/2014 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0007 | 0,0007 | 0,0008 | <0,0002 | 0,0011 | 0,0015 |
| | 22/01/2015 | <0,0002 | 0,0009 | 0,0007 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 |
| | 11/03/2015 | 0,0004 | 0,0004 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0006 | 0,0008 | <0,0002 |
| | 25/05/2015 | 0,00035 | 0,00034 | <0,0002 | 0,0004 | <0,0002 | 0,0006 | 0,0008 | 0,0006 |
| | 22/07/2015 | 0,004 | 0,0005 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 16/09/2015 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0006 |
| 2016 | 12/11/2015 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 11/02/2016 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 | <0,0002 |
| | 11/05/2016 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0008 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 18/08/2016 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0004 | 0,00032 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0004 |
| 2017 | 14/11/2016 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 09/02/2017 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 11/05/2017 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 31/08/2017 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 23/11/2017 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| 2018 | 07/02/2018 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 30/05/2018 | <0,0002 | 0,00036 | 0,00034 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0016 | <0,0002 |
| | 17/08/2018 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 07/11/2018 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| 2019 | 22/02/2019 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 08/05/2019 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 06/09/2019 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 15/11/2019 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 | <0,0002 | <0,0002 | 0,00039 |
| 2020 | 16/01/2020 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 22/05/2020 | <0,0002 | 0,0007 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 26/08/2020 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 09/11/2020 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| 2021 | 03/02/2021 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 13/05/2021 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 07/08/2021 | <0,0002 | 0,0007 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0003 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 25/11/2021 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0005 |
| 2022 | 21/02/2022 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 01/06/2022 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 25/08/2022 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 09/11/2022 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| 2023 | 23/02/2023 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 24/04/2023 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 11/08/2023 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |
| | 29/11/2023 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 |

Tabla 2A. Evaluación del cumplimiento de las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas para el TBT ($\mu\text{g l}^{-1}$) entre 2014 y 2023 en las estaciones de muestreo de la masa de agua del Bidasoa. Positivas: el número de muestras que superan el límite de cuantificación (LC). NCA-MA: norma de calidad ambiental expresada como valor medio anual, NCA-CMA: norma de calidad ambiental expresada como concentración máxima admisible, C: cumple la NCA; NC: no cumple la NCA.

| Estación | Año | Nº muestras | | | | Promedio | Máximo | NCA-MA 0,0002 | NCA-CMA 0,0015 |
|---------------|------|-------------|-----------|---------|----------|----------|---------|------------------|-------------------|
| | | Total | Positivas | >NCA-MA | >NCA-CMA | | | | |
| BI 1 | 2014 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0,00023 | 0,0006 | NC | C |
| | 2015 | 6 | 3 | 3 | 1 | 0,00084 | 0,004 | NC | NC |
| | 2016 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2021 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| E-BI20 (BI2) | 2014 | 7 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,0005 | C | C |
| | 2015 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0,00039 | 0,0009 | NC | C |
| | 2016 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,00036 | C | C |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,00025 | 0,0007 | NC | C |
| | 2021 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,00025 | 0,0007 | NC | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| BI 3 | 2014 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0007 | C | C |
| | 2015 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0007 | C | C |
| | 2016 | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,0004 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,00034 | C | C |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2021 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| E-BI10 (BI 4) | 2014 | 7 | 2 | 2 | 0 | 0,00024 | 0,0007 | NC | C |
| | 2015 | 6 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,0004 | C | C |
| | 2016 | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,00032 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2021 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| E-BI5 (BI 5) | 2014 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0,00022 | 0,0008 | NC | C |
| | 2015 | 6 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2016 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2019 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0005 | C | C |
| | 2020 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0005 | C | C |
| | 2021 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0,00025 | 0,0005 | NC | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| BI 6 | 2014 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0,00027 | 0,0011 | NC | C |
| | 2015 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0,00027 | 0,0006 | NC | C |
| | 2016 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,00028 | 0,0008 | NC | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| 2021 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C | |

| Estación | Año | Nº muestras | | | | Promedio | Máximo | NCA-MA 0,0002 | NCA-CMA 0,0015 |
|----------|------|-------------|-----------|---------|----------|----------|---------|------------------|-------------------|
| | | Total | Positivas | >NCA-MA | >NCA-CMA | | | | |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| BI 7 | 2014 | 6 | 5 | 5 | 0 | 0,00082 | 0,0013 | NC | C |
| | 2015 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0,00033 | 0,0008 | NC | C |
| | 2016 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0005 | C | C |
| | 2017 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2018 | 4 | 1 | 1 | 1 | 0,00048 | 0,0016 | NC | NC |
| | 2019 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2020 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2021 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2022 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| | BI 8 | 2014 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0,00062 | 0,0015 | NC |
| 2015 | | 6 | 3 | 3 | 0 | 0,00033 | 0,0006 | NC | C |
| 2016 | | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,0004 | C | C |
| 2017 | | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| 2018 | | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| 2019 | | 4 | 1 | 1 | 0 | <0,0002 | 0,00039 | C | C |
| 2020 | | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| 2021 | | 4 | 1 | 1 | 0 | 0,0002 | 0,0005 | C | C |
| 2022 | | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C |
| 2023 | 4 | 0 | 0 | 0 | <0,0002 | <0,0002 | C | C | |

Bibliografía

- 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.
- 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.
- 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.
- Gouriou, L., Trut, G., Auby, I., Rigouin, L., Meteigner, C., Oger-Jeanneret, H., 2018. Valorisation des données de la surveillance chimique DCE dans les masses d'eau du bassin Adour- Garonne (2008- 2015). ODE/LITTORAL/LER/AR/18.03. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00422/53364/>
- Larreta, J., Solaun, O., Rodríguez, J.G., Menchaca, I., 2015. Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. Elaborado por AZTI-Tecnalia para URA. 10 pp. Informe final 2014.
- Larreta, J., Solaun, O., Rodríguez, J.G., Menchaca, I., Rodríguez, J.G. 2020. Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. Elaborado por AZTI para URA. 14 pp. Informe final 2019.
- Larreta, J., Solaun, O., Rodríguez, J.G., Menchaca, I., Rodríguez, J.G. 2021. Estudio de la contaminación por TBT (tributilo de estaño) en la masa de agua de transición del Bidasoa. Elaborado por AZTI para URA. 16 pp. Informe final 2020.
- 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. 27 pp. Informe final 2021.
- 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. 16 pp. Informe final 2022.
- OSPAR, 2009. CEMP assessment report: 2008/2009 Assessment of trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and biota. Publication Number: 390/2009.
- OSPAR, 2020. 2019 updated Audit trail of OSPAR EACs and other assessment criteria used to distinguish above and below thresholds. Publication Number: 763/2020.
- Rodríguez, J.G., Borja, Á., Franco, J., García Alonso, J.I., Garmendia, J.M., Muxika, I., Sariego, C., Valencia, V., 2009. Imposex and butyltin body burden in *Nassarius nitidus* (Jeffreys, 1867), in coastal waters within the Basque Country (northern Spain). *Science of The Total Environment* 407,

TBT_BIDASOA_2023

4333-4339.

- Rodríguez, J.G., Solaun, O., Larreta, J., Belzunce Segarra, M.J., Franco, J., Ignacio García Alonso, J., Sariego, C., Valencia, V., Borja, Á., 2010. Baseline of butyltin pollution in coastal sediments within the Basque Country (northern Spain), in 2007-2008. *Marine Pollution Bulletin* 60, 139-145.
- Terlizzi, A., Frascchetti, 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.