

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

2022

AZTI

ura

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



ELISKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

JUNIO 2023

TIPO DE DOCUMENTO:	Informe
TÍTULO DEL DOCUMENTO:	Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2022
ELABORADO POR:	AZTI
AUTORES:	Joana Larreta, Oihana Solaun Ester López-García, Elena Martínez, Bozo Zonja, Miren López de Alda, Damià Barceló y Alberto Manzanos
FECHA:	Junio 2023

Índice

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

Informe 2022

1. Antecedentes	4
2. Diseño del trabajo	5
2.1. Sustancias objeto de control.....	5
2.2. Puntos y frecuencia de control.....	7
3. Método analítico.....	8
3.1. Base metodológica	8
3.2. Límites de cuantificación	11
3.3. Concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC).....	11
4. Evaluación de resultados	13
4.1. Criterios para la evaluación de resultados	13
4.1.1. Evaluación a partir de indicadores.....	13
4.1.2. Estimación de cargas	14
4.2. Anualidad 2022.....	15
4.2.1. Distribución espacial.....	15
4.2.2. Evaluación del riesgo	16
4.3. Periodo 2017-2022	18
4.3.1. Evolución temporal	18
4.3.2. Estimación de cargas	23
5. Conclusiones	25

1.

Antecedentes

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

Según el artículo 8 ter, apartado 2, de la Directiva 2008/105/CE², la Comisión debe actualizar la lista de observación cada dos años. Así, la primera lista de observación se formuló en 2015 (Decisión de Ejecución 2015/49³), la segunda en 2018 (Decisión de Ejecución 2018/840⁴), la tercera en 2020 (Decisión de Ejecución 2020/1161⁵) y la cuarta se publicó en 2022 (Decisión de Ejecución 2022/1307⁶).

Según el artículo 8 ter, apartado 2, de la Directiva 2008/105/CE, la duración de un período de seguimiento continuado de la lista de observación para cualquier sustancia individual no debe superar los cuatro años. Este seguimiento debe generar datos sobre sus concentraciones en el medio acuático que permitan determinar las medidas adecuadas para afrontar el riesgo que suponen esas sustancias.

En este informe⁷ se presenta el método desarrollado por el CSIC para la determinación conjunta de las sustancias de la tercera lista de observación, los resultados correspondientes a las campañas de 2022 y la evolución de las concentraciones de las sustancias estudiadas entre 2017 y 2022 en la masa de agua de transición del Nerbioi interior y en la masa de agua costera de Mompas-Pasaia.

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

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

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

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

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

7 Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Este informe forma parte de los trabajos asociados al Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa suscrito con fecha 4 de enero de 2021 (Ref. interna de AZTI: IM22EMERGENTES).

2.

Diseño del trabajo

2.1. SUSTANCIAS OBJETO DE CONTROL

De conformidad con el artículo 8 ter, apartado 1, de la Directiva 2008/105/CE, la Comisión indica en la Decisión de Ejecución 2020/1161 las 19 sustancias que forman parte de la tercera lista de observación e indica los posibles métodos de análisis de las sustancias propuestas estableciendo los límites máximos aceptables de detección del método (Tabla 1). Estos límites máximos aceptables de detección del método deben ser, al menos, tan bajos como la concentración prevista sin efecto (PNEC) específica para cada sustancia en la matriz correspondiente.

Respecto a listas de observación previas, en esta tercera lista de observación se mantienen tres sustancias procedentes de la segunda lista de observación (Decisión de Ejecución 2018/840), al considerar que los datos de seguimiento obtenidos por la Comisión no eran suficientes y se incorporan 16 sustancias nuevas. Las 19 sustancias que forman parte de la tercera lista de observación son:

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

Por otro lado, el 22 de julio de 2022 se publicó la Decisión de Ejecución 2022/1307, con una lista de observación nueva, donde se mantienen las sustancias descritas en la Decisión de Ejecución 2020/1161, excepto la metaflumizona, amoxicilina y la ciprofloxacina, e incorporando nuevas sustancias. Sin embargo, en este trabajo se decidió seguir con las sustancias descritas en la tercera lista de observación, al ser la lista la vigente al comienzo de los trabajos.

Teniendo en cuenta el método de determinación desarrollado (ver apartado 3), el catálogo de sustancias analizadas implica:

- 16 de las 19 sustancias de la tercera lista de observación (Tabla 1) ya que debido a problemas analíticos no se han podido determinar amoxicilina, famoxadona ni ciprofloxacina.
- 4 sustancias incluidas en las listas de observación anteriores (Decisiones de Ejecución 2015/495 y 2018/840) tales como los antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina) y el pesticida imidacloprid. (Tabla 2).

Tabla 1 Sustancias de la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161. Métodos analíticos indicativos y límite máximo aceptable de detección (LD) del método según la decisión correspondiente. PPP: productos para la protección de plantas.

Tipo de Sustancias		Sustancia	N.º CAS	Método analítico indicativo	LD (ng·L ⁻¹)
PPP	Herbicida	Metaflumizona	139968-49-3	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65
	Fungicida	Dimoxistrobina	149961-52-4	SPE, LC-MS-MS	32
		Famoxadona	131807-57-3	SPE, LC-MS-MS	8,5
	Fungicidas azólicos	Imazalil	35554-44-0	SPE, LC-MS-MS	800
		Ipconazol	125225-28-7		44
		Metconazol	125116-23-6		29
		Penconazol	66246-88-6		1700
		Procloraz	67747-09-5		161
		Tebuconazol	107534-96-3		240
		Tetraconazol	112281-77-3		1900
Fármacos	Antibióticos	Amoxicilina	26787-78-0	SPE, LC-MS-MS	78
		Ciprofloxacina	85721-33-1		89
		Sulfametoxazol	723-46-6		100
		Trimetoprim	738-70-5		100
	Antidepresivos	Venlafaxina	93413-69-5	SPE, LC-MS-MS	6
		O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	SPE, LC-MS-MS	6
	Productos farmacéuticos azólicos	Clotrimazol	23593-75-1	SPE, LC-MS-MS	20
		Fluconazol	86386-73-4		250
		Miconazol	22916-47-8		200

LLE: extracción líquido-líquido.; LC-MS-MS: cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem; SPE: extracción en fase sólida.

Tabla 2 Sustancias de la lista de observación según la correspondiente Decisión de ejecución con indicación del tipo de sustancia, su correspondiente número CAS y número de ensayos realizados por año.

Tipo de sustancia	Sustancia	N.º CAS	Decisión UE 2015/495	Decisión UE 2018/840	Decisión UE 2020/1161	17	18	19	20	21	22
Pesticidas y herbicidas	Metaflumizona	139968-49-3		x	x		24	32	20	20	20
Fungicidas	Dimoxistrobina	149961-52-4		-	x		-	-	-	20	20
Fungicidas azólicos	Imazalil	35554-44-0		-	x		-	-	-	20	20
	Ipconazol	125225-28-7		-	x		-	-	-	20	20
	Metconazol	125116-23-6		-	x		-	-	-	20	20
	Penconazol	66246-88-6		-	x		-	-	-	20	20
	Procloraz	67747-09-5		-	x		-	-	-	20	20
	Tebuconazol	107534-96-3		-	x		-	-	-	20	20
	Tetraconazol	112281-77-3		-	x		-	-	-	20	20
Antibióticos	Sulfametoxazol	723-46-6		-	x		-	-	-	20	20
	Trimetoprim	738-70-5		-	x		-	-	-	20	20
	Eritromicina	114-07-8	X	X		24	32	32	20	20	20
	Claritromicina	81103-11-9	X	X		24	32	32	20	20	20
	Azitromicina	83905-01-5	X	X		24	32	32	20	20	20
Antidepresivos	Venlafaxina	93413-69-5		-	x		-	-	-	20	20
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8		-	x		-	-	-	20	20
Productos farmacéuticos azólicos	Clotrimazol	23593-75-1		-	x		-	-	-	20	20
	Fluconazol	86386-73-4		-	x		-	-	-	20	20
	Miconazol	22916-47-8		-	x		-	-	-	20	20
Insecticida neonicotinoide	Imidacloprid	105827-78-9 /138261-41-3	X	X		24	32	32	20	20	20

2.2. PUNTOS Y FRECUENCIA DE CONTROL

A lo largo de 2022 se ha planteado el control de las sustancias de la Tabla 2 en:

- dos puntos de emisión: estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), Galindo y Loiola (estación Ulia),
- tres puntos de inmisión localizados en el medio receptor próximos a los puntos de vertido de estas depuradoras. Los puntos de inmisión coinciden con estaciones de control del proyecto “Red de Seguimiento del Estado Ecológico de las Aguas de Transición y Costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco” (RSEETyC) en la masa de agua de transición Nerbioi interior y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia (Tabla 3 y Figura 1).

En 2022 se realizaron muestreos trimestrales-estacionales (invierno, primavera, verano y otoño), coincidiendo con los muestreos del proyecto de RSEETyC.

Tabla 3 Descripción de las estaciones de muestreo en aguas del estuario del Ibaizabal (Nerbioi interior), y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia.

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

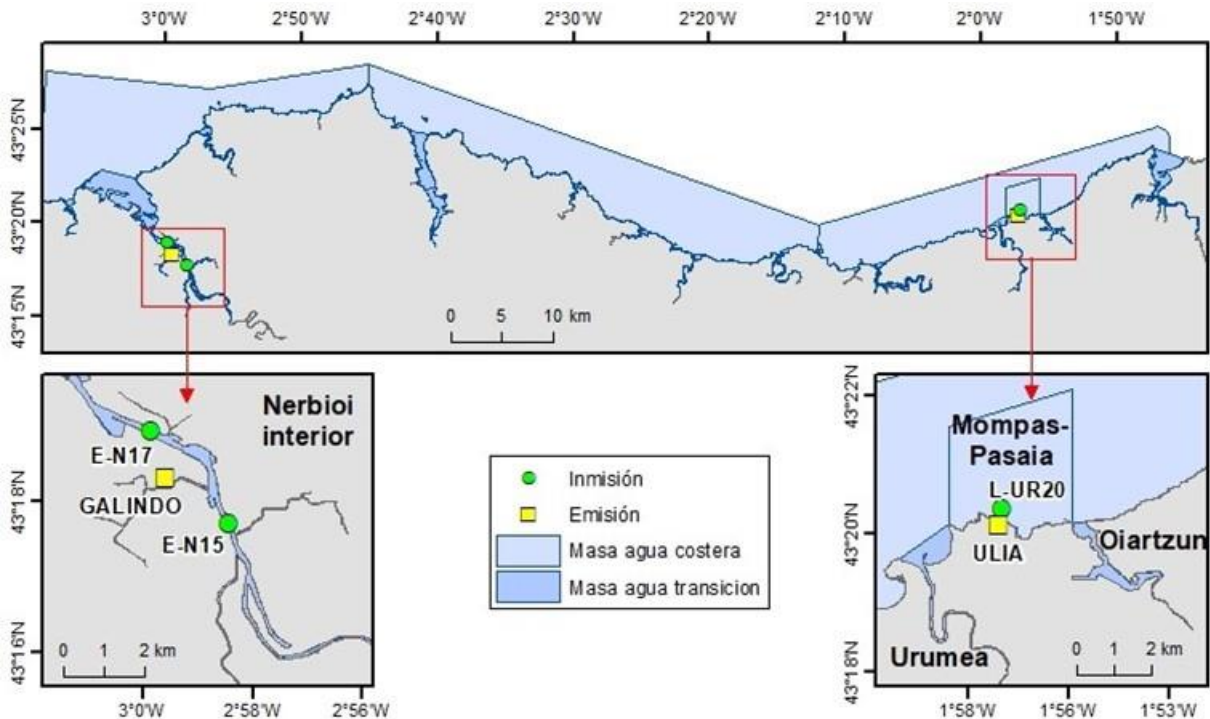


Figura 1 Localización de las estaciones de muestreo en aguas en emisión ligadas a estaciones depuradoras de aguas residuales (Galindo y Ulia), en amarillo, y en inmisión o medio receptor (E-N15, E-N17 y L-UR20), en verde.

3.

Método analítico

Las Decisiones de Ejecución indican que con el seguimiento de las sustancias se deben obtener datos sobre sus concentraciones en el medio acuático que sean de alta calidad, lo que implica tener métodos validados y consolidados. En este sentido, la Directiva 2013/39/UE⁸ indica cuáles son los requisitos mínimos que tiene que cumplir un método para que sea válido y produzca datos fiables para su evaluación.

Sin embargo, encontrar métodos analíticos rutinarios y consolidados para estas sustancias en matrices marinas es muy complicado. Por ello, cada vez que se ha publicado una lista nueva se han tenido que adaptar o desarrollar previamente métodos analíticos adecuados.

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

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

3.1. BASE METODOLÓGICA

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

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

Así, el objetivo para el desarrollo del método fue la determinación conjunta de todas las sustancias

⁸ 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

descritas en la Tabla 1, cubriendo así las recomendaciones de la Decisión UE 2020/1161 sobre la determinación conjunta de la sulfametoxazol y el trimetoprim por tener efectos sinérgicos, la venlafaxina y su metabolito (O-desmetilvenlafaxina) por sus efectos aditivos, las sustancias azólicas por sus efectos aditivos y, por último, los fungicidas dimoxistrobina y famoxadona.

A las muestras recogidas por AZTI, se les adicionaron estándares deuterados de los compuestos a determinar en los laboratorios de AZTI en Pasaia, como estándares internos y de control del método, y fueron almacenados a -20°C hasta su posterior determinación.

Para la adición de estándares, se recogieron 500 ml de muestra en un matraz aforado y se añadieron 500 µl de estándar isotópico para conseguir una concentración final de 50 ng l⁻¹. Posteriormente, la muestra se filtró por filtros de fibra de vidrio (Whatman, GF/C, 1,2 µm, 47 mm de diámetro) y se conservaron congelados a -20°C en envases PET ámbar.

Antes de la determinación analítica, las muestras de las aguas residuales de las EDAR (emisión) se diluyeron a 1:4 (v/v) para minimizar el efecto de la matriz y evitar la saturación del sistema en línea de extracción por fase sólida (SPE, solid phase extraction). Las muestras de agua del medio receptor (inmisión) no se diluyeron.

Posteriormente, se añadió un 0,05% de ácido fórmico a cada una de las alícuotas para estabilizar los compuestos de pH lábil y se prepararon directamente en viales para su análisis, basado en la extracción en línea en fase sólida acoplada a cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (SPE-LC-MS/MS).

Utilizando un sistema E-Quan™ acoplado a un sistema de cromatografía líquida (LC) Aria Mx, equipado con dos bombas cuaternarias Transcend (presión máxima de 600 bares) conectadas en serie con un espectrómetro de masas (MS) TSQ Quantiva de triple cuádruplo, e interconectado con una fuente de ionización por electrospray calentado (HESI) (Thermo Fisher Scientific Inc.), se realizó una preconcentración en línea totalmente automatizada de las muestras, los estándares acuosos y los blancos.

Se cargaron 5 mL de muestra en el sistema a través de un automuestreador CTC PAL. A continuación, una unidad de dispositivo de conmutación de tres válvulas con seis puertos controló la carga al cartucho SPE en línea (Isolute® ENV+ On-line SPE cartridge 30 x 2,1 mm, Biotage, Uppsala, Suecia) y la elución a la columna LC (columna Purospher STAR RP-18e, 150 x 2,1 mm, 2 µm de diámetro de partícula, Merck, Darmstadt, Alemania).

Desde 0 min hasta 4,67 min, la muestra se cargó en el cartucho SPE online con ayuda de la bomba de carga. A continuación, se conmutó la válvula y las fases móviles bombeadas por la bomba de elución pasaron, en sentido inverso, a través del cartucho SPE online, eluyendo los compuestos retenidos y llevándolos a la columna LC y al analizador MS. A los 24,17 minutos se volvió a conmutar la válvula y, mientras se reequilibraba la columna de LC para otra separación de muestras (bomba de elución), se limpió y reequilibró el cartucho SPE online (bomba de carga).

Para la adquisición de MS/MS se utilizó la monitorización de reacción seleccionada (SRM). Se eligieron dos transiciones SRM para cada compuesto objetivo (una para la cuantificación y otra para la confirmación), y una transición SRM para cada estándar sustituto, basándose en la intensidad y selectividad de los fragmentos. Se alternaron los modos de ionización positiva y negativa, lo que permitió la determinación de todos los plaguicidas objetivo en una sola medida.

Con respecto a las condiciones generales de detección del MS, el voltaje de pulverización de iones se

fijó en 3500 V en el modo de iones positivos, y en -2500 V en el modo de iones negativos, la temperatura del tubo de transferencia de iones fue de 350 °C, y la temperatura del vaporizador de 280 °C. Se utilizó nitrógeno como gas de barrido y gas auxiliar para la etapa de nebulización en el HESI, y argón como gas de colisión a una presión de 2,5 mTorr. La configuración y el control del instrumento, así como la adquisición y la cuantificación de los datos se realizaron con el software Xcalibur v.4.1.31.9 (Thermo Fisher Scientific Inc.).

Aunque el fungicida famoxadona, el antibiótico amoxicilina y la ciprofloxacina también se incluyeron en la lista de analitos a determinar, no pudieron determinarse debido a complicaciones analíticas derivadas de problemas de solubilidad o eficiencia de ionización.

Además de las sustancias incluidas en la tercera lista de observación, el método permitió la determinación de azitromicina, claritromicina, eritromicina, imidacloprid y diclofenaco, incluidas en listas de observación anteriores, así como de diclorvos, bentazona, MCPA, diuron e irgarol.

En el presente informe no se presenta la evaluación de los resultados de estas cinco últimas sustancias ni del diclofenaco, aunque se presentan los resultados obtenidos en 2022 en la Tabla A3 del Anexo.

3.2. LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN

Las Decisiones de Ejecución relacionadas con la lista de observación hacen referencia al método analítico indicativo para cada sustancia, así como al límite máximo aceptable de detección del método.

En 2022, los límites de detección del método desarrollado por el CSIC (ver apartado 3.1) cumplen con los límites de detección de las sustancias de la tercera lista de observación, excepto para el imidacloprid y la venlafaxina en emisión, y la O-desmetilvenlafaxina tanto en emisión como en inmisión (Tabla 4).

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

Tabla 4 Sustancias determinadas en este trabajo (listas de observación según la Decisión (UE) 2020/1161 y la Decisión (UE) 2018/840*) y límites de detección (LD) (ng-L-1) obtenidos en la determinación de las muestras en cada trimestre (I: Invierno; P: Primavera; V: Verano; O: Otoño). Se señalan en rojo los límites de detección superiores al LD máximo aceptable según las Decisiones (UE) 2020/1161 y 2018/840.

Sustancias		LD								LD Máximo aceptable
		Inmisión				Emisión				
		I	P	V	O	I	P	V	O	
Productos para la protección de plantas (PPP)	Metaflumizona	0,40	0,40	0,40	0,40	11,60	11,60	11,60	11,60	65
	Dimoxistrobina	0,40	0,40	0,40	0,40	0,70	0,70	0,70	0,70	32
	Imidacloprid*	0,70	0,70	0,70	0,70	6,80	6,80	9,40	9,40	8,3
	Enilconazol (Imazalil)	0,30	0,30	0,30	0,30	13,70	13,70	13,70	13,70	800
	Ipconazol	0,20	0,20	0,20	0,20	1,10	1,10	1,10	1,10	44
	Metconazol	0,60	0,60	0,60	0,60	1,40	1,40	1,40	1,40	29
	Penconazol	0,10	0,10	0,10	0,10	0,40	0,40	0,60	0,60	1700
	Procloraz	0,60	0,60	0,60	0,60	1,20	1,20	1,20	1,20	161
	Tebuconazol	0,10	0,10	0,10	0,10	1,10	1,10	3,20	3,20	240
Tetraconazol	0,10	0,10	0,20	0,20	0,30	0,30	0,40	0,40	1900	
Fármacos	Sulfametoxazol	4,10	4,10	2,80	2,80	2,50	2,50	2,50	2,50	100
	Trimetoprim	1,20	1,20	1,70	1,70	0,20	0,20	2,80	2,80	100
	Azitromicina*	0,80	0,80	1,30	1,30	4,90	4,90	4,00	4,00	19
	Eritromicina*	0,10	0,10	0,10	0,10	17,00	17,00	17,60	17,60	19
	Claritromicina*	0,20	0,20	0,20	0,20	0,50	0,50	0,70	0,70	19
	Venlafaxina	3,10	3,10	3,40	3,40	18,00	18,00	21,10	21,10	6
	O-desmetilvenlafaxina	10,00	10,00	10,10	10,10	40,00	40,00	68,30	68,30	6
	Clotrimazol	0,60	0,60	0,60	0,60	5,30	5,30	5,30	5,30	20
	Fluconazol	1,30	1,30	4,00	4,00	3,50	3,50	6,70	6,70	250
Miconazol	0,40	0,40	0,40	0,40	1,20	1,20	1,40	1,40	200	

3.3. CONCENTRACIONES MEDIOAMBIENTALES SIN EFECTO PREVISTAS (PNEC)

En el informe técnico “*Selection of substances for the 3 Watch List under the Water Framework Directive*” del *Joint Research Center (JRC)* (Cortes et al., 2020) se estudian los resultados obtenidos a nivel europeo de las sustancias para la tercera lista de observación y se mencionan las concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) para estas sustancias (Tabla 5).

En lo que respecta a los límites de cuantificación, es decir, los que se consideran para evaluar los resultados obtenidos, en la anualidad 2022 en ocasiones se supera el valor del PNEC correspondiente en emisión (imidacloprid y clotrimazol) y en ningún caso han superado en inmisión los valores de PNEC establecidos (Tabla 5), por lo que permitirían realizar la evaluación del riesgo en el medio receptor

(inmisión) de esas sustancias (ver apartado 4.1).

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

Tabla 5 Sustancias determinadas en este trabajo (listas de observación según la Decisión (UE) 2020/1161 y la Decisión (UE) 2018/840*) y cuantificación (LC) (ng·L⁻¹) obtenidos en la determinación de las muestras en cada trimestre (I: Invierno; P: Primavera; V: Verano; O: Otoño). Concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC) propuestas por el JRC. Se señalan en rojo los límites de cuantificación superiores al PNEC correspondiente.

Sustancias		LC								PNEC ⁹
		Inmisión				Emisión				
		I	P	V	O	I	P	V	O	
Productos para la protección de plantas (PPP)	Metaflumizona	1,47	1,47	1,47	1,47	55,06	55,06	55,06	55,06	65,4
	Dimoxistrobina	1,24	1,24	1,24	1,24	7,48	7,48	7,48	7,48	316 ¹⁰
	Imidacloprid*	2,20	2,20	2,20	2,20	22,00	22,00	31,10	31,10	8,3
	Enilconazol (Imazalil)	0,88	0,88	0,88	0,88	49,60	49,60	49,60	49,60	800 ¹
	Ipconazol	0,80	0,80	0,80	0,80	3,75	3,75	3,75	3,75	44 ⁴
	Metconazol	2,01	2,01	2,01	2,01	4,71	4,71	4,71	4,71	58,2 ⁵
	Penconazol	0,36	0,36	0,36	0,36	1,20	1,20	1,90	1,90	6000 ⁴
	Procloraz	2,09	2,09	2,09	2,09	27,96	27,96	27,96	27,96	161 ⁷
	Tebuconazol	0,36	0,36	0,36	0,36	14,00	14,00	18,00	18,00	1000 ⁸
Tetraconazol	0,18	0,18	0,60	0,60	0,87	0,87	1,30	1,30	1900 ⁵	
Fármacos	Sulfametoxazol	13,00	13,00	9,20	9,20	8,10	8,10	8,10	8,10	100 ¹
	Trimetoprim	3,85	3,85	5,60	5,60	0,80	0,80	9,30	9,30	16000 ⁹
	Azitromicina*	2,80	2,80	4,40	4,40	16,00	16,00	15,10	15,10	19
	Eritromicina*	0,41	0,41	0,41	0,41	57,00	57,00	58,00	58,00	200
	Claritromicina*	0,58	0,58	0,70	0,70	2,20	2,20	3,00	3,00	120
	Venlafaxina	10,00	10,00	11,10	11,10	58,00	58,00	69,50	69,50	38,35 ¹
	O-desmetilvenlafaxina	33,00	33,00	33,40	33,40	131,00	131,00	225,30	225,30	650 ¹¹
	Clotrimazol	1,87	1,87	1,87	1,87	24,89	24,89	24,89	24,89	20 ¹
	Fluconazol	4,20	4,20	13,20	13,20	11,00	11,00	27,30	27,30	250 ²
Miconazol	1,40	1,40	1,40	1,40	4,07	4,07	4,80	4,80	200 ⁶	

Los valores PNEC se han tomado de:

¹JRC derivation, 2019.

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

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

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

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

⁶Vestel et al., 2019.

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

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

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

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

¹¹Wielens Becker et al 2020.

4.

Evaluación de resultados

En este apartado se presentan los criterios para la evaluación de los resultados obtenidos y, por otro lado, se presentan y discuten los resultados obtenidos estructurando la información por grupo de compuestos: productos para la protección de plantas (PPP; incluyen pesticidas, herbicidas y fungicidas) y fármacos (antibióticos, antidepresivos y productos farmacéuticos azólicos).

Los resultados detallados se presentan en el Anexo (Tabla A1 y Tabla A2).

4.1. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS

4.1.1. Evaluación a partir de indicadores.

En este trabajo se propone la evaluación de las sustancias analizadas a partir de los siguientes indicadores:

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

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

- **Nivel del riesgo, RQ** (risk quotient), calculado como la ratio de la concentración observada en el medio y el PNEC de la sustancia correspondiente (Tabla 4).

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

El RQ como estima de riesgo ambiental en el medio receptor sólo se calcula en los puntos de control de inmisión; y se clasifican en tres niveles (Gusmaroli et al., 2019; Sousa et al., 2018; Sousa et al., 2019):

- $RQ < 0,1$: riesgo bajo (en verde en las tablas correspondientes).
- $0,1 \leq RQ < 1$: riesgo medio (en amarillo en las tablas correspondientes).
- $RQ \geq 1$: riesgo alto (en rojo en las tablas correspondientes).
- **Ratio de riesgo optimizado, RQ_f** , basado en el valor de RQ medio y la frecuencia de concentraciones superiores al PNEC (F_{PNEC}).

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

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

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

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

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

También habría que tener en cuenta que, en general, la mayoría de los estudios de toxicidad para la evaluación de riesgos se hacen para los compuestos de manera individual. Sin embargo, estas sustancias no aparecen solas en el medio, aparecen en familias de sustancias cuya toxicidad conjunta está menos estudiada (Santos et al., 2010). De hecho, varios estudios han demostrado que las concentraciones de estas familias, y en concreto los fármacos, tienen efectos acumulativos, de manera que las concentraciones individuales de las sustancias son menores a las esperadas para causar efectos, pero la presencia mixta de estas sustancias en el medio puede causar efectos tóxicos. Debido a que todavía queda mucho por estudiar en este ámbito (Branchet et al., 2021; DeLorenzo and Fleming, 2008), la toxicidad conjunta no se considera en la estimación del riesgo.

Las estimaciones de riesgo realizadas hay que tomarlas con precaución, ya que los PNEC son valores estimados a partir de datos observados a nivel europeo, sobre todo en aguas y sedimentos continentales, habiendo pocos datos para aguas marinas; y, por otro lado, en este estudio el nivel de confianza de la evaluación de riesgo es bajo debido a que el número de datos por estación y sustancia es muy limitado (cuatro por año) y que la evaluación se hace anualmente.

4.1.2. Estimación de cargas

Para aquellas sustancias que podrían suponer un riesgo en el medio receptor se ha realizado una estimación de cargas totales y específicas por habitante equivalente en las estaciones de emisión.

Para ello se han tenido en cuenta los valores medios de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Ulía), entre 2017 y 2022, los volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA o por los gestores de EDARs) y los habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 6), y se han utilizado las siguientes ecuaciones:

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

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

Tabla 6 Volumen anual vertido y miles de habitantes equivalentes de las EDAR evaluadas en este estudio, entre 2017 y 2022, a partir de los datos facilitados por URA. *Datos facilitados por el Consorcio de Aguas de Bilbao Bizkaia.

EDAR	Habitantes equivalentes	Volumen anual vertido (Hm³ año⁻¹)					
		2017	2018	2019	2020	2021	2022
Galindo	1.211.500	82,58*	85,55*	82,1	78,64	81,61	71,95
Loiola	553.000	37,8	38,98	39,09	36,06	36,42	34,17

4.2. ANUALIDAD 2022

4.2.1. Distribución espacial

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en 2022 en las estaciones muestreadas (Tabla A1 del Anexo), los productos para la protección de plantas (PPP) que presentan mayores valores de frecuencia de presencia, F (%), son tetraconazol e imidacloprid (30% y 20%, respectivamente), seguidos de penconazol y tebuconazol (5%); el resto de las sustancias de este grupo presentan concentraciones inferiores a los límites de cuantificación correspondientes (Tabla 7).

Respecto a los fármacos estudiados (Tabla A2 del Anexo), los valores de frecuencia de presencia, F (%), de eritromicina, clotrimazol y de miconazol son 0; el resto de las sustancias de este grupo presentan frecuencias de cuantificación entre el 40% (sulfametoxazol) y el 80% (claritromicina) (Tabla 7).

Tabla 7 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas (ng·L⁻¹), y frecuencia de cuantificación (F (%)) para los productos para la protección de plantas (PPP) y los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en la costa vasca, en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20), en 2022. Se incluyen también los resultados de imidacloprid, eritromicina, claritromicina y azitromicina.

	Sustancia	Unidad	Min-Max	Media	F (%)	Emisión		Inmisión	
						Min-Max	F (%)	Min-Max	F (%)
PPP	Imidacloprid	ng/l	<2,2-73,1	<31,1	20	25,7-73,1	50	<2,2	0
	Metaflumizona	ng/l	<1,47-<55,06	<55,06	0	<55,06	0	<1,47	0
	Dimoxistrobina	ng/l	<1,24-<7,48	<7,48	0	<7,48	0	<1,24	0
	Imazalil	ng/l	<0,876-<49,6	<49,6	0	<49,6	0	<0,876	0
	Ipconazol	ng/l	<0,796-<3,752	<3,752	0	<3,752	0	<0,796	0
	Metconazol	ng/l	<2,01-<4,707	<4,707	0	<4,707	0	<2,01	0
	Penconazol	ng/l	<0,357-3,2	<1,9	5	<1,2-3,2	13	<0,357	0
	Procloraz	ng/l	<2,09-<27,958	<27,958	0	<27,958	0	<2,09	0
	Tebuconazol	ng/l	<0,357-<18	<18	5	<14-<18	13	<0,357	0
Tetraconazol	ng/l	<0,18-5,72	<1,3	30	<0,87-1,9	25	<0,18-5,72	33	
FARMACOS	Eritromicina	ng/l	<0,41-<58	<58	0	<57-<58	0	<0,41	0
	Claritromicina	ng/l	<0,58-270,6	62,8	80	49,9-270,6	100	<0,58-15,39	67
	Azitromicina	ng/l	<2,8-280,7	59,63	75	61,6-280,7	100	<2,8-19,1	58
	Sulfametoxazol	ng/l	<8,1-78,8	18,84	40	<8,1-78,8	75	<9,2-41,2	17
	Trimetoprim	ng/l	3,85-257,7	63,32	70	72,2-257,7	100	<3,85-87,4	50
	Venlafaxina	ng/l	<10-564,9	133,1	65	189,1-564,9	100	<10-47,4	42
	O-desmetilvenlafaxina	ng/l	<33-4281,7	823,92	65	694,5-4281,7	100	<33-177,1	42
	Clotrimazol	ng/l	<1,865-<24,888	<24,888	0	<24,888	0	<1,865	0
	Fluconazol	ng/l	<4,2-1405,9	144,93	60	27,3-1405,9	88	<4,2-125	42
	Miconazol	ng/l	<1,4-<4,8	<4,8	0	<4,07-<4,8	0	<1,4	0

En términos generales, los valores de F (%) disminuyen respecto a los valores obtenidos en 2021 (Solaun *et al.*, 2022a) en las estaciones de inmisión; además, disminuyen los productos para la protección de plantas (PPP) en las estaciones de emisión y en el caso de los fármacos, la F (%) se mantiene estable respecto al 2021 en las estaciones de emisión.

Al considerar las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) y las de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) por separado (Tabla 7), se observa que la frecuencia de presencia, F (%), y la concentración máxima es mayor en emisión, excepto para tetraconazol, que presenta la concentración máxima (5,72 ng·L⁻¹) en la estación de inmisión E-N17, en febrero de 2022 (Tabla A1 del Anexo).

4.2.2. Evaluación del riesgo

Para poder evaluar la intensidad de los impactos locales en el medio receptor, se han determinado los RQ en cada uno de los muestreos llevados a cabo en 2022, por estación de muestreo de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) y se han calculado las frecuencias de riesgo bajo, medio y alto correspondientes (Figura 2).

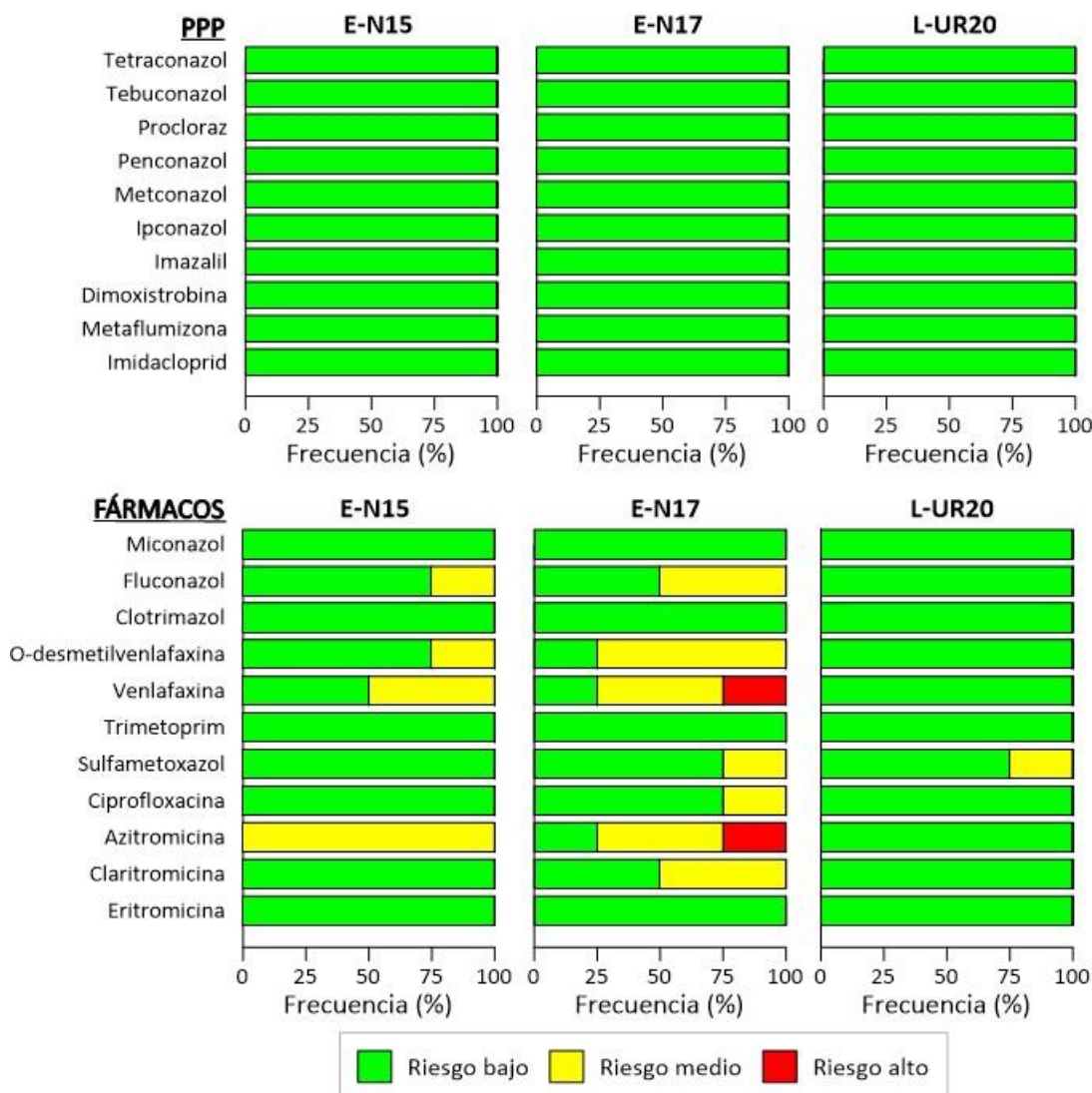


Figura 2 Frecuencia de nivel de riesgo (RQ) de los productos para la protección de plantas (PPP) y los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de inmisión de la costa vasca, en 2022. Se incluyen también los resultados de imidacloprid, eritromicina, claritromicina y azitromicina.

Los posibles riesgos ambientales asociados a la presencia de productos para la protección de plantas (PPP) en el medio receptor (RQ) en 2022 se consideran bajos (Figura 2), pasando en el caso del imidacloprid de un posible riesgo alto en 2021 (Solaun *et al.*, 2022a) a riesgo bajo.

Para los fármacos considerados en 2022, los resultados obtenidos en las estaciones de inmisión del Nerbio interior (E-N15 y E-N17) indican que el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos para eritromicina, trimetoprim, clotrimazol y miconazol. El resto de las sustancias podrían llegar a suponer un riesgo medio según las concentraciones obtenidas en 2022 (Figura 2), y solamente la venlafaxina y la azitromicina podrían suponer un riesgo alto en la estación E-N17.

Por otro lado, para conocer cómo ha evolucionado el riesgo de estas sustancias, se han calculado el RQ teniendo en cuenta la media anual en cada una de las estaciones de inmisión y el RQ_r correspondiente (Tabla 8).

Tabla 8 Imidacloprid, metaflumizona y fármacos. Periodo 2017-2022. Ratio de riesgo considerando la concentración media anual (RQ (media anual)), y ratio de riesgo optimizado (RQ_r) en estaciones de inmisión. Para RQ_r, en rojo alto riesgo (RQ_r≥1); en naranja, riesgo moderado (1>RQ_r≥0,1); en amarillo, riesgo soportable (0,1>RQ_r≥0,01); en verde, riesgo insignificante (0,01>RQ_r>0); y en azul, sin riesgo (RQ_r=0). Para RQ, en rojo riesgo alto (RQ≥1), en amarillo riesgo medio (1>RQ≥0,1) y en verde sin riesgo (RQ<0,1).

Sustancia	Estación	RQ (media anual)						RQ _r					
		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2017	2018	2019	2020	2021	2022
PPP	Imidacloprid	E-N15	0,21	0,16	0,48	0,15	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00
		E-N17	1,04	0,35	1,34	0,40	0,00	0,00	0,35	0,00	1,01	0,00	0,00
		L-UR20	0,08	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Metaflumizona	E-N15		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
		E-N17		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00
Fármacos	Eritromicina	E-N15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		E-N17	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Claritromicina	E-N15	0,02	0,01	0,03	0,04	0,20	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		L-UR20	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Azitromicina	E-N15	1,50	0,81	1,11	0,87	1,03	0,39	0,50	0,20	0,83	0,43	0,26
		E-N17	4,18	0,83	4,43	3,24	1,64	0,66	2,78	0,21	4,43	2,43	0,82
		L-UR20	0,30	0,64	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
	Sulfametoxazol	E-N15					0,06	0,00					0,00
		E-N17					0,58	0,10					0,15
		L-UR20					0,00	0,15					0,00
	Trimetoprim	E-N15					0,00	0,00					0,00
		E-N17					0,00	0,00					0,00
		L-UR20					0,00	0,00					0,00
	Venlafaxina	E-N15					1,37	0,33					0,34
		E-N17					0,79	0,75					0,20
		L-UR20					0,00	0,00					0,00
	O-desmetilvenlafaxina	E-N15					0,41	0,07					0,10
E-N17						0,18	0,20					0,00	
L-UR20						0,00	0,00					0,00	
Clotrimazol	E-N15					0,00	0,00					0,00	
	E-N17					0,00	0,00					0,00	
	L-UR20					0,00	0,00					0,00	
Fluconazol	E-N15					0,44	0,07					0,11	
	E-N17					0,22	0,19					0,00	
	L-UR20					0,00	0,00					0,00	
Miconazol	E-N15					0,00	0,00					0,00	
	E-N17					0,00	0,00					0,00	
	L-UR20					0,00	0,00					0,00	

Los RQ anuales considerando las concentraciones medias muestran que, el imidacloprid considerado en 2021 como el producto para la protección de plantas (PPP) que podría suponer un riesgo moderado en la estación E-N15 (Solaun *et al.*, 2022a), en 2022 no supondría riesgo en ninguna de las estaciones de inmisión (Tabla 8).

Sin embargo, en el periodo 2017-2020 el imidacloprid ha podido suponer un riesgo medio-alto en la estación E-N17 considerando la media anual, y un riesgo moderado en 2017 y alto en 2019 teniendo en cuenta la frecuencia de superación del PNEC ($RQ_f=0,35$ y $1,01$, respectivamente) (Tabla 8).

La evaluación de riesgo según el índice RQ_f indica que, en 2021, azitromicina, sulfametoxazol, venlafaxina y fluconazol son fármacos que podrían suponer un riesgo moderado en las estaciones E-N15 y/o E-N17 (Tabla 8). En 2022, el riesgo moderado solo se mantiene en la estación E-N17 para la azitromicina y para la venlafaxina, pasando el resto de las sustancias a no suponer riesgo. Entre 2017 y 2020, el riesgo anual de azitromicina teniendo en cuenta la frecuencia de superación del PNEC ha sido alta o moderada en las estaciones del Nerbioi interior, y sólo en 2018 ha podido suponer un riesgo moderado en la estación L-UR20.

4.3. PERIODO 2017-2022

4.3.1. Evolución temporal

Para algunas sustancias de la lista de observación se puede presentar una evolución temporal del periodo 2017 a 2022:

- antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina) con resultados desde mayo de 2017 (Figura 3 y Figura 5) (Solaun *et al.*, 2022a; Solaun *et al.*, 2022b; Solaun *et al.*, 2021b).
- Imidacloprid y metaflumizona: con resultados desde 2017 y mayo del 2018, respectivamente, (Figura 3 y Figura 5).
- Sulfametaxona, trimetoprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina, fluconazol, tetraconazol y tebuconazol: con resultados en 2021 y 2022 (Figura 4 y Figura 6).

En la masa de agua de transición del **Nerbioi interior**, en el periodo 2017-2022, los antibióticos claritromicina y azitromicina muestran valores superiores al PNEC en numerosas ocasiones. La eritromicina, sin embargo, no supera el PNEC correspondiente en ninguna ocasión (Figura 3). Las concentraciones observadas son, en general, superiores en la estación de Galindo (emisión) que en las estaciones de inmisión (E-N15 y E-N17). Sin embargo, la azitromicina en Galindo muestra en 2020 concentraciones inferiores al límite de cuantificación, mientras que en 2021 y 2022 presenta concentraciones similares a las de 2017-2019.

La metaflumizona presenta concentraciones inferiores a los límites de cuantificación, aunque en 2021 y 2022 este límite para las muestras de emisión es de $56,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y $55,6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, próximo al PNEC correspondiente ($65,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). En cuanto al imidacloprid, presenta valores en emisión (Galindo: $6,4\text{-}172 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) un orden de magnitud superiores a los de inmisión (E-N15 y E-N17: $<0,17\text{-}23,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Figura 3). Cabe señalar que en verano y otoño de 2022 los valores registrados en Galindo son inferiores al límite de cuantificación correspondiente ($31,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), valor superior al PNEC establecido ($8,3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

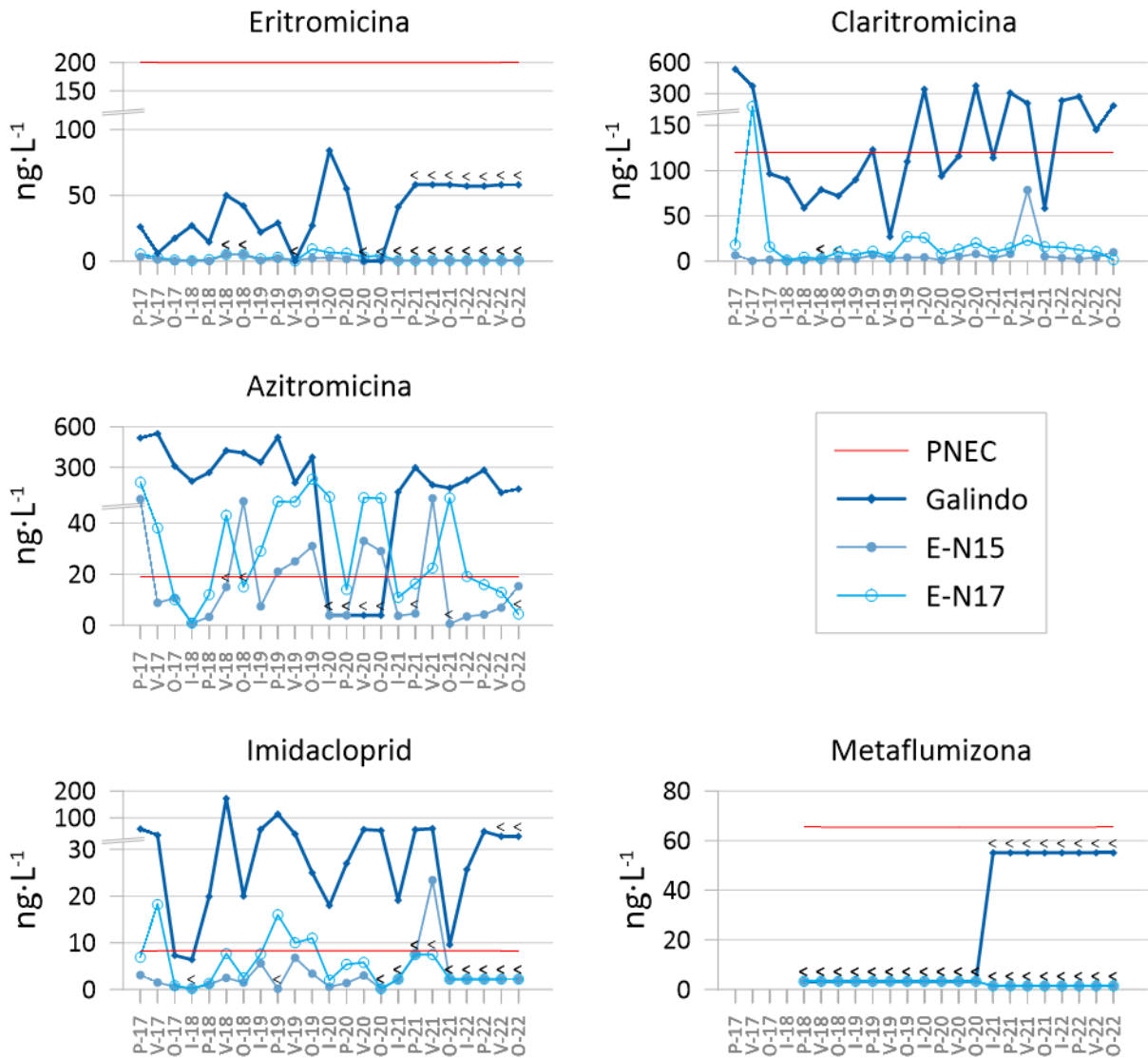


Figura 3 Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina), imidacloprid y metaflumizone en las estaciones de emisión (Galindo) e inmisión (E-N15 y E-N17) correspondientes a la masa de agua de transición del Nerbioi interior, entre 2017 y 2022. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC: concentración prevista sin efecto.

Respecto a las sustancias de la tercera lista de observación estudiadas en el ámbito de la masa de agua de transición del **Nerbioi interior** en 2021 y 2022, las concentraciones de la estación de emisión del Galindo son superiores a las de inmisión (E-N15 y E-N17) (Figura 4).

Aunque no se observan tendencias, se aprecia más presencia de los fármacos (sulfametaxona, trimetoprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina y fluconazol) que de los productos para la protección de las plantas (PPP) (tebuconazol y tetraconazol), al estar estos últimos mayormente por debajo del LC.

En el caso de los fármacos, se supera puntualmente el PNEC previsto en todas las estaciones menos para trimetoprim.

Respecto a los productos para la protección de plantas (PPP), la concentración más alta registrada es en primavera de 2021 en las dos sustancias consideradas, sin superar en ningún caso el PNEC.



Figura 4 Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de los fármacos (sulfametaxona, trimetoprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina y fluconazol) y los productos para la protección de plantas (PPP) (tetraconazol y tebuconazol) incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Galindo) e inmisión (E-N15 y E-N17) correspondientes a la masa de agua de transición del Nerbio interior, en el 2021 y 2022. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC: concentración prevista sin efecto.

En el ámbito de la masa de agua costera **Mompas-Pasaia**, la eritromicina y claritromicina muestran concentraciones inferiores al PNEC correspondiente a lo largo del periodo de estudio (Figura 5), excepto puntualmente, en mayo de 2022, que se superó el PNEC ($133,9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de claritromicina. Las concentraciones de estos antibióticos son, en general, superiores en la estación de Ulia (punto de emisión de la EDAR de Loiola) que en la estación L-UR20 (inmisión), en la que se encuentran por debajo del límite de cuantificación (LC).

Al igual que en la estación de la EDAR de Galindo, la concentración de azitromicina en la estación de Ulia en 2020 está por debajo del límite de cuantificación, mientras que en 2022 presenta

concentraciones similares a las de 2017-2019 y 2021.

En el ámbito de esta masa de agua costera no se ha cuantificado metaflumizona entre 2017 y 2022, y las variaciones observadas se deben al cambio en el límite de cuantificación (Figura 5).

El imidacloprid presenta concentraciones superiores en emisión (Ulía: $<0,17-76 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) que en inmisión (L-UR20: $<0,17-4,4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Cabe señalar que en verano y otoño de 2022 los valores registrados en Ulía son inferiores al límite de cuantificación ($31,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), valor superior al PNEC ($8,3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

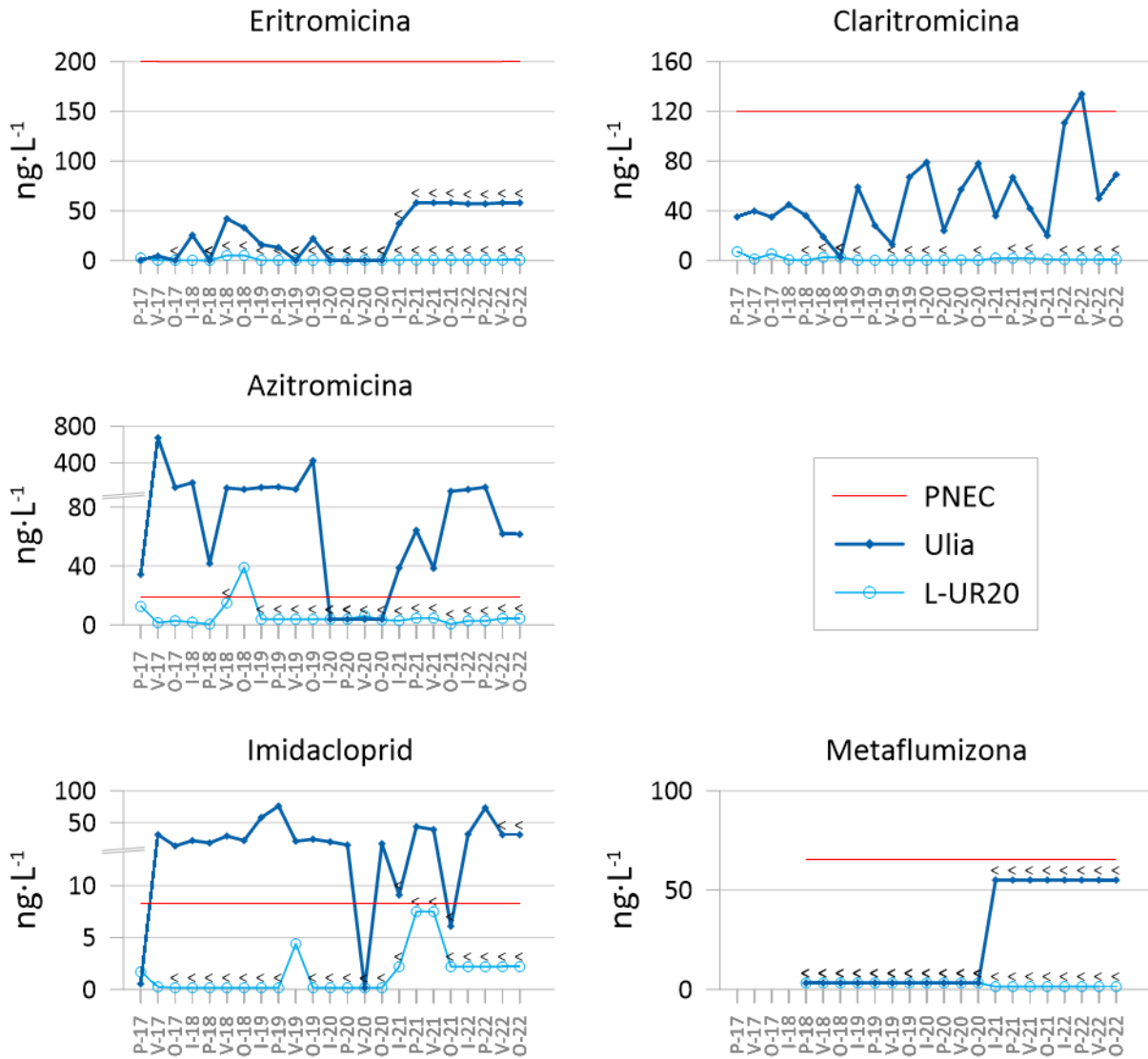


Figura 5 Concentraciones (ng·L⁻¹) de antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina), imidacloprid y metaflumizona en las estaciones de emisión (Ulía) e inmisión (L-UR20) correspondientes a la masa de agua costera Mompas-Pasaia, entre 2017 y 2022. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC: concentración prevista sin efecto.

En el ámbito de la masa costera del **Mompas-Pasaia**, las concentraciones de las sustancias de la tercera lista de observación en la estación de emisión de Ulía son superiores a la de inmisión (L-UR20). Aunque no se observan tendencias, se aprecia más presencia de los fármacos (sulfametaxona, trimetoprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina y fluconazol) que de los productos para la protección de las plantas (PPP) (tebuconazol y tetraconazol). En el caso de los fármacos, no se supera el PNEC establecido en el caso del trimetoprim, sulfametaxona y fluconazol.



Figura 6 Concentraciones (ng·L⁻¹) de los fármacos (sulfametoxazol, trimetoprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina y fluconazol) y los productos para la protección de plantas (PPP) (tetraconazol y tebuconazol) incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Ulia) e inmisión (L-UR20) correspondientes a la masa de agua costera Mompas-Pasaia, en el 2021 y 2022. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC: concentración prevista sin efecto.

4.3.2. Estimación de cargas

Para las sustancias estudiadas que podrían suponer un riesgo en el medio receptor entre 2017 y 2022 (imidacloprid, claritromicina, azitromicina, venlafaxina y o-desmetilvenlafaxina), se han estimado las cargas totales y específicas por habitante equivalente (Tabla 9) a partir de los valores medios de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Uliia), y los datos sobre volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA o por las EDARs) y habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 6).

En estas estaciones de emisión, las cargas de imidacloprid son inferiores a 5 kg·año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 4 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹ (Tabla 9), con valores máximos estimados en Galindo, en 2019.

Las cargas totales estimadas de los antibióticos que pueden suponer un riesgo (claritromicina y azitromicina) son inferiores a 38 kg·año⁻¹ (Tabla 9), mientras las cargas específicas son inferiores a 32 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹. Los valores máximos estimados corresponden a la azitromicina en Galindo, en 2017.

Las cargas totales de los antidepresivos (venlafaxina y o-desmetilvenlafaxina) estudiados en 2021 y 2022 son inferiores a 30 kg·año⁻¹ para la venlafaxina e inferior a 175 kg·año⁻¹ para la o-desmetilvenlafaxina. Las cargas específicas son inferiores a 24 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹ (venlafaxina) y 145 mg·año⁻¹·h.e.⁻¹ (o-desmetilvenlafaxina). Los valores máximos estimados corresponden a o-desmetilvenlafaxina en Galindo, en 2022.

Tabla 9 Concentración media anual (ng·L⁻¹) en las estaciones ligadas a las EDARs de Galindo y Loiola (Uliia), y estimación de cargas totales (kg·año⁻¹) y específicas por habitante equivalente (mg·año⁻¹·h.e.⁻¹) para imidacloprid, claritromicina, azitromicina, venlafaxina y o-desmetilvenlafaxina.

Estación		Galindo						Uliia					
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Media (ng·L ⁻¹)	Imidacloprid	33,9	54,6	59,0	38,8	36,3	26,6	15,1	22,8	44,8	13,0	22,6	34,0
	Claritromicina	334,9	75,0	87,5	231,8	171,4	207,8	36,5	25,3	41,8	59,5	41,1	90,9
	Azitromicina	458,7	322,7	355,5	2,0	184,0	185,4	278,8	114,2	199,3	2,0	57,4	91,0
	Venlafaxina					318,5	395,3					194,0	223,3
	O-desmetilvenlafaxina					1228	2386					818,5	1546
Carga (kg·año ⁻¹)	Imidacloprid	2,8	4,7	4,8	3,0	3,0	1,9	0,6	0,9	1,7	0,5	0,8	1,2
	Claritromicina	27,7	6,4	7,2	18,2	14,0	15,0	1,4	1,0	1,6	2,1	1,5	3,1
	Azitromicina	37,9	27,6	29,2	0,2	15,0	13,3	10,5	4,5	7,8	0,1	2,1	3,1
	Venlafaxina					26,0	28,4					7,1	7,6
	O-desmetilvenlafaxina					100	172					29,8	53
Carga específica (mg·año ⁻¹ ·h.e. ⁻¹)	Imidacloprid	2,3	3,9	4,0	2,5	2,4	1,6	1,0	1,6	3,2	0,8	1,5	2,1
	Claritromicina	22,8	5,3	5,9	15,0	11,5	12,3	2,5	1,8	3,0	3,9	2,7	5,6
	Azitromicina	31,3	22,8	24,1	0,1	12,4	11,0	19,1	8,1	14,1	0,1	3,8	5,6
	Venlafaxina					21,5	23,5					12,8	13,8
	O-desmetilvenlafaxina					83	142					53,9	96

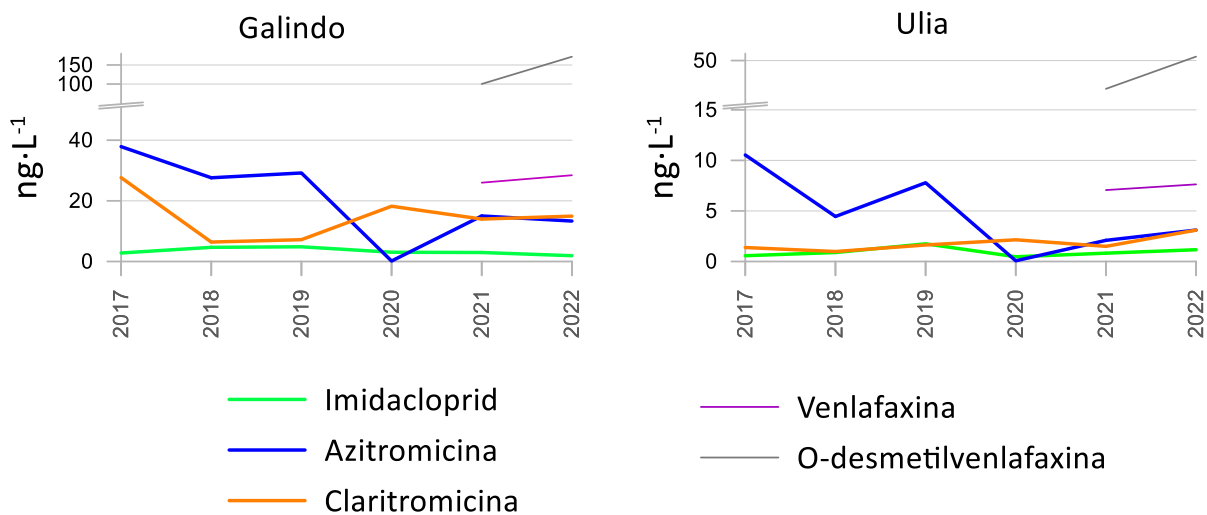


Figura 7 Evolución de la estimación de cargas totales (kg·año⁻¹) en las estaciones ligadas a las EDARs de Galindo y Loiola (Uliá) para imidacloprid, claritromicina, azitromicina, venlafaxina y o-desmetilvenlafaxina.

5.

Conclusiones

Se ha desarrollado un **método analítico para la determinación conjunta** de gran parte de las sustancias de la tercera lista de observación (Decisión UE 2020/1161), junto con algunas sustancias de listas anteriores (imidacloprid y antibióticos macrólidos).

El **diseño del seguimiento** realizado en este estudio entre 2017 y 2022 se ha basado en muestreos trimestrales en dos puntos de emisión (EDARs) y en tres puntos de control de inmisión asociados.

Se han planteado **criterios para la evaluación de riesgo** basados en la detección de estas sustancias y en la superación de concentraciones medioambientales sin efecto previstas (PNEC):

Respecto a la **frecuencia de presencia**, las sustancias más frecuentemente cuantificadas en 2022 son claritromicina (80%), azitromicina (75%), trimetoprim (70%), venlafaxina y O-desmetilvenlafaxina (65%) y fluconazol (60%), con frecuencias de presencia en emisión (estaciones Galindo y Ulia) de entre 88-100% y en inmisión (estaciones E-N15, E-N17 y L-UR20) de entre 42-67%. Las concentraciones de las sustancias estudiadas en emisión, en general, son superiores a las de inmisión, lo que indicaría la dilución en el medio receptor. Sin embargo, para tetraconazol las concentraciones máximas observadas en inmisión son superiores.

Respecto al **nivel del riesgo**, en 2022, dos de las sustancias estudiadas (azitromicina y venlafaxina) superan puntualmente los PNEC propuestos en inmisión, riesgo ambiental alto en el medio receptor (8% de los casos), siendo inferior a lo observado en el 2021.

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

Para el conjunto del periodo 2017-2022 se dispone de información de cuatro sustancias (azitromicina, claritromicina, eritromicina e imidacloprid). Considerando todos los datos de estaciones de inmisión en el periodo 2017-2022 azitromicina podría suponer un riesgo ambiental alto en el 32% de los casos, mientras imidacloprid y claritromicina lo hacen en el 7% y 1% de los casos, respectivamente; eritromicina parece mostrar un riesgo bajo en todo el periodo de estudio.

Se estima que las cargas de estas sustancias (imidacloprid, claritromicina y azitromicina) que podrían entrar en el medio a través de las EDAR de estudio serían en 2022 inferiores a 38 kg año⁻¹ y las cargas específicas inferiores a 32 mg año⁻¹ h.e.⁻¹.

Bibliografía

- Branchet, P., Arpin-Pont, L., Piram, A., Boissery, P., Wong-Wah-Chung, P., Doumenq, P., 2021. Pharmaceuticals in the marine environment: What are the present challenges in their monitoring? *Science of the Total Environment* 766, 142644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142644>
- Cortes, L.G., Marinov, D., Sanseverino, I., Cuenca, A.N., Niegowska, M., Rodriguez, E.P., Lettieri, T., 2020. Selection of substances for the 3rd Watch List under the Water Framework Directive. Joint Research Centre (JRC), the European Commission. Luxembourg, 239 pp. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/a2ab9f86-d140-11ea-adf7-01aa75ed71a1/language-en>
- DeLorenzo, M.E., Fleming, J., 2008. Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella tertiolecta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54, 203-210. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9032-2>
- Gusmaroli, L., Buttiglieri, G., Petrovic, M., 2019. The EU watch list compounds in the Ebro delta region: Assessment of sources, river transport, and seasonal variations. *Environmental pollution* 253, 606-615. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.052>
- Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 175, 45-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Solaun, O., J. Larreta, I. Menchaca, J. G. Rodríguez, E. López García, E. Martínez, B. Zonja, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2020. Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2015/495 y Decisión UE 2018/840) en la costa vasca Periodo 2017-2019. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA). https://www.uragentzia.euskadi.eus/contenidos/informacion/seguimiento_informes_previos/eu_def/adjuntos/01-Informe-LISTA-OBSERVACION-2019_RSEETyC.pdf
- Solaun, O., J. Larreta, I. Menchaca, J. G. Rodríguez, E. López García, B. Zonja, C. Postigo, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2021a. Estudio de sustancias de la lista de observación (Decisión UE 2018/840) en la costa vasca. Periodo 2017- 2020. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA). https://www.euskadi.eus/contenidos/documentacion/sustancias_lista_observacion/eu_def/adjuntos/01-Informe-EMERGENTES-2020_RSEETyC.pdf
- Solaun, O., Rodríguez, J.G., Menchaca, I., López-García, E., Martínez, E., Zonja, B., Postigo, C., López de Alda, M., Barceló, D., Borja, Á., Manzanos, A., Larreta, J., 2021b. Contaminants of emerging concern in the Basque coast (N Spain): Occurrence and risk assessment for a better monitoring and management decisions. *Science of the Total Environment* 765, 142765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142765>

- Solaun, O., J. Larreta, E. López García, E. Martínez, B. Zonja, M. López de Alda, D. Barceló, Á. Borja y A. Manzanos, 2022a. Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2021. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA).
- Solaun, O., Rodríguez, J.G., Borja, Á., López-García, E., Zonja, B., Postigo, C., Barceló, D., López de Alda, M., Larreta, J., 2022b. Antibiotics in the Basque coast (N Spain): Occurrence in waste and receiving waters, and risk assessment (2017–2020). *Science of the Total Environment* 847, 157563. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157563>
- Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2018. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials* 344, 146-162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Ribeiro, C., Tiritan, M.E., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2019. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Science of the Total Environment* 649, 1083-1095. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.309>
- Zhou, S., Di Paolo, C., Wu, X., Shao, Y., Seiler, T.-B., Hollert, H., 2019. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environment International* 128, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>

Anexo

Tabla A1. Resultados analíticos (ng·L⁻¹) para los productos para la protección de plantas (PPP) incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2022. Se incluyen también los resultados del imidacloprid.

Estación	Fecha	Imidacloprid	Metaflumizona	Dimoxistrobina	Imazalil	Ipconazol	Metconazol	Penconazol	Procloraz	Tebuconazol	Tetraconazol
Galindo	2-22	25,7	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,2	<27,958	<14	<0,87
Galindo	5-22	49,4	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,2	<27,958	14,6	0,92
Galindo	8-22	<31,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,9	<27,958	<18	1,9
Galindo	11-22	<31,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,9	<27,958	<18	<1,3
Uliá	2-22	31,9	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,2	<27,958	<14	<0,87
Uliá	5-22	73,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	3,2	<27,958	<14	<0,87
Uliá	8-22	<31,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,9	<27,958	<18	<1,3
Uliá	11-22	<31,1	<55,06	<7,48	<49,6	<3,752	<4,707	<1,9	<27,958	<18	<1,3
E-N15	2-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	2,4
E-N15	5-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,18
E-N15	8-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	1,7
E-N15	11-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,6
E-N17	2-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	5,72
E-N17	5-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,18
E-N17	8-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	1,4
E-N17	11-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,6
L-UR20	2-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,18
L-UR20	5-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,18
L-UR20	8-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,6
L-UR20	11-22	<2,2	<1,47	<1,24	<0,876	<0,796	<2,01	<0,357	<2,09	<0,357	<0,6

Tabla A2. Resultados analíticos (ng-L-1) para los fármacos incluidos en la lista de observación según la Decisión (UE) 2020/1161, en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2022. Se incluyen también los resultados de los antibióticos macrólidos eritromicina, claritromicina y azitromicina.

Estación	Fecha	Eritromicina	Claritromicina	Azitromicina	Sulfametoxazol	Trimetroprim	Venlafaxina	O-desmetilvenlafaxina	Clotrimazol	Fluconazol	Miconazol
Galindo	2-22	<57	232,9	205,6	48,4	257,7	341,5	1282	<24,888	397,9	<4,07
Galindo	5-22	<57	270,6	280,7	49	234,6	564,9	2125,5	<24,888	111,4	<4,07
Galindo	8-22	<58	145	114,4	78,8	105,5	431,3	4281,7	<24,888	1405,9	<4,8
Galindo	11-22	<58	182,7	140,8	37,4	102,8	243,6	1854,4	<24,888	411,3	<4,8
Ulia	2-22	<57	110,7	108,2	22,7	118,69	189,1	694,5	<24,888	72,9	<4,07
Ulia	5-22	<57	133,9	132,3	11,6	121	257	796,7	<24,888	67,3	<4,07
Ulia	8-22	<58	49,9	61,9	<8,1	101,9	242,2	3130	<24,888	139,2	<4,8
Ulia	11-22	<58	69,1	61,6	<8,1	72,2	204,7	1562	<24,888	<27,3	<4,8
E-N15	2-22	<0,41	3,6	3,45	<13	<3,85	<10	<33	<1,865	<4,2	<1,4
E-N15	5-22	<0,41	2,3	4,2	<13	<3,85	<10	<33	<1,865	<4,2	<1,4
E-N15	8-22	<0,41	4,2	6,9	<9,2	6,4	23,9	59,1	<1,865	46,3	<1,4
E-N15	11-22	<0,41	9,8	15,3	<9,2	6,2	17,1	83,7	<1,865	23,1	<1,4
E-N17	2-22	<0,41	15,39	19,1	<13	14,8	31,2	155,7	<1,865	33,45	<1,4
E-N17	5-22	<0,41	12,59	15,9	24	14,1	31,4	159,8	<1,865	23	<1,4
E-N17	8-22	<0,41	10,5	12,9	<9,2	9,9	47,4	177,1	<1,865	125	<1,4
E-N17	11-22	<0,41	1,5	<4,4	<9,2	<5,6	<11,1	<33,4	<1,865	<13,2	<1,4
L-UR20	2-22	<0,41	<0,58	<2,8	<13	<3,85	<10	<33	<1,865	<4,2	<1,4
L-UR20	5-22	<0,41	<0,58	<2,8	<13	<3,85	<10	<33	<1,865	<4,2	<1,4
L-UR20	8-22	<0,41	<0,7	<4,4	41,2	87,4	<11,1	<33,4	<1,865	<13,2	<1,4
L-UR20	11-22	<0,41	<0,7	<4,4	<9,2	<5,6	<11,1	<33,4	<1,865	<13,2	<1,4

Tabla A 3. Resultados analíticos (ng·L⁻¹) para diclofenaco, diclorvos, diuron, MCPA, bentazona e irgarol analizados en 2022 en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia) e inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca.

Estación	Fecha	Diclofenaco	Diclorvos	Diuron	MCPA	Bentazona	Irgarol
Galindo	2-22	686	<0,1253	<0,145	<0,129	<190,781	<25,64
Galindo	5-22	595	<0,1253	<0,145	<0,129	<190,781	<25,64
Galindo	8-22	357	<0,1253	<0,154	<0,129	4732,7	<25,64
Galindo	11-22	<267,5	<0,1253	<0,154	<0,129	<40,5	<25,64
Ulia	2-22	<569	<0,1253	0,298	<0,129	<190,781	<25,64
Ulia	5-22	<569	<0,1253	0,344	<0,129	<190,781	<25,64
Ulia	8-22	428,9	<0,1253	0,18	<0,129	<40,5	<25,64
Ulia	11-22	<267,5	<0,1253	<0,154	<0,129	<40,5	<25,64
E-N15	2-22	<33	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
E-N15	5-22	<33	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
E-N15	8-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	<480,1	<0,355
E-N15	11-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	<480,1	<0,355
E-N17	2-22	<33	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
E-N17	5-22	41,3	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
E-N17	8-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	792,5	<0,355
E-N17	11-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	<480,1	<0,355
L-UR20	2-22	<33	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
L-UR20	5-22	<33	<0,0112	<0,009	<0,034	<4,44	<0,355
L-UR20	8-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	<480,1	<0,355
L-UR20	11-22	<20,2	<0,0112	<0,009	<0,034	<480,1	<0,355