

**Estudio de contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en dos masas de agua del País Vasco
Informe Final (Campaña 2016)**

AZTI-Tecnalia

TIPO DE DOCUMENTO: Informe Final.

TÍTULO DEL DOCUMENTO: Estudio de contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en dos masas de agua del País Vasco. Informe Final (Campaña 2016).

ELABORADO POR: AZTI.

AUTORES: Joana Larreta, Iratxe Menchaca, J. Germán Rodríguez, Oihana Solaun, Elena Martínez, Bozo Zonja, Miren López de Alda, Damià Barceló y Angel Borja.

FECHA: Junio 2017.

Índice

Estudio de contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en dos masas de agua del País Vasco.

Informe Final (2016)

1. Antecedentes	4
2. Diseño del trabajo	5
3. Resultados	9
4. Discusión	11
5. Conclusiones	14

1.

Antecedentes

El trabajo denominado “Estudio de contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en dos masas de agua del País Vasco” sobre el cual se redacta este informe, se ha llevado a cabo dentro del proyecto de “Red de Seguimiento del Estado Ecológico de las Aguas de Transición y Costeras de la Comunidad Autónoma del País Vasco” (RSEETyC), que se integra en la quinta prórroga del Convenio de Colaboración entre la Agencia Vasca del Agua y la Fundación AZTI Fundazioa suscrito con fecha 7 de octubre de 2008.

Este trabajo tiene como objeto conocer las concentraciones de las sustancias de la lista de observación en la costa vasca, estableciendo niveles base que permitan ser utilizados como referencia en seguimientos futuros o que permitan tomar decisiones en cuanto a actuaciones.

2.

Diseño del trabajo

Con el fin de estudiar los contaminantes de la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, en el presente trabajo se establecieron las siguientes tareas en la masa de agua de transición del Oiartzun (estuario del Oiartzun) y en la masa costera de Mompas-Pasaia:

- En la campaña 2016 se planteó la realización de dos muestreos en verano (30/08/2016 y 26/09/2016), coincidiendo con la época de menor precipitación anual, con objeto de minimizar la dilución. En cada muestreo se recogieron muestras de agua en 5 estaciones. La localización y descripción de dichas estaciones se recogen en la Figura 1 y en la Tabla 1.
 - en el pantalán de Herrera (estación 1), muestras de agua en superficie
 - en la zona media del estuario del Oiartzun (estación 2; correspondiente a la estación E-OI20 del proyecto RSEETyC), muestras de agua en superficie
 - en las instalaciones de bombeo de Uliá (estación 3); muestras en la salida de las instalaciones de bombeo (previas al emisario submarino); la de agosto fue una muestra compuesta de 24 h y la de septiembre fue una muestra puntual de la salida.
 - en las zonas media (estación 4) y final (estación 5) del Emisario submarino de Mompas; muestras de agua en superficie y fondo (que se encuentra situado sobre unos 45 metros).
- Determinaciones analíticas. En las muestras de agua (fracción total) se analizaron aquellas sustancias o grupos de sustancias incluidas la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC (Tabla 2), en los laboratorios del departamento de Química Ambiental del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), que cumple con el requisito de los límites máximos establecidos por la Decisión (EU) 2015/495.
- Informe anual en el que se incluyen los resultados de dichos muestreos estivales.

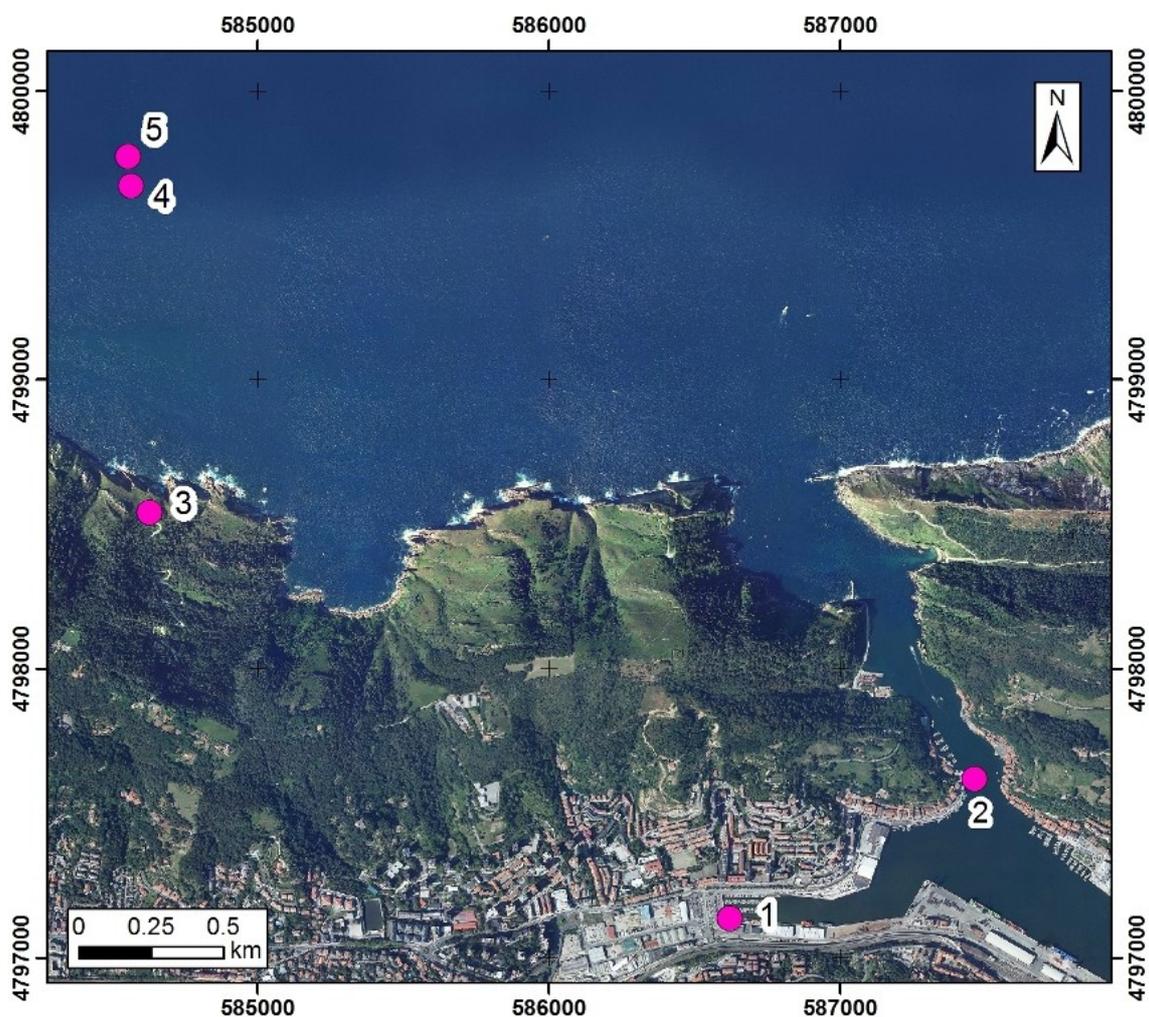


Figura 1 Localización de las estaciones de muestreo en aguas del estuario del Oiartzun y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia, en 2016.

Tabla 1. Descripción de las estaciones de muestreo en aguas del estuario del Oiartzun y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia, en 2016.

Masa de agua	Código estación	UTMX ETRS89	UTMY ETRS89	Estación
Oiartzun	1	586624	4797136	Herrera (superficie)
Oiartzun	2	587465	4797618	E-OI20 (superficie)
Mompas-Pasaia	3	584628	4798540	Estación Ulía (instalaciones de Aguas del Añarbe/Añarbeko Urak)
Mompas-Pasaia	4	584564	4799670	Emisario medio (fondo y superficie)
Mompas-Pasaia	5	584555	4799773	Fin emisario (fondo y superficie)

Tabla 2. Lista de observación de sustancias según la Decisión (EU) 2015/495 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 Consejo¹. Se incluyen el límite máximo aceptable de detección del método según esta Directiva y los límites de detección y de cuantificación ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizados en este estudio. * Antibióticos macrólidos; ** Neonicotinoides.

Nombre de la sustancia/grupo de sustancias	Límite máximo aceptable de detección del método ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Límite de detección ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Límite de cuantificación ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
Diclofenaco	10	1	3,3
17-beta-Estradiol (E2), Estrona (E1)	0,035	0,035	0,116
17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	0,4	0,035	0,116
2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	3160	60	180
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo	6000	100	270
Eritromicina*	90	0,024	0,08
Claritromicina*	90	0,05	0,17
Azitromicina*	90	0,05	0,17
Metiocarb	10	5	16,5
Imidacloprid**	9	0,05	0,17
Tiacloprid**	9	0,05	0,17
Tiametoxam**	9	0,035	0,116
Clotianidina**	9	0,05	0,17
Acetamiprid**	9	0,015	0,05
Oxadiazón	88	0,05	0,17
Triatato	670	0,035	0,17

Las determinaciones analíticas de las aguas se han realizado en los laboratorios antes mencionados.

Debido a la amplia variedad de propiedades físico-químicas de las sustancias objeto de análisis y debido también, en algunos casos, a los estrictos requerimientos analíticos exigidos por la legislación vigente en términos de sensibilidad, resultó necesaria la aplicación de tres metodologías analíticas independientes para determinar la lista completa de sustancias en las correspondientes muestras de agua.

Por un lado, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y el 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo se midieron con un método basado en extracción líquido-líquido (LLE) seguida de cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS). Las muestras (50 mL) fueron acidificadas a pH 3 con ácido acético y extraídas 3 veces con n-pentano (10 mL). La fase orgánica se pasó a través de un cartucho de sulfato sódico para eliminar el agua y el extracto resultante se preconcentró bajo una corriente suave de nitrógeno y se reconstituyó en 0,5 mL de hexano. La determinación se realizó con un GC-MS/MS de Agilent (7000AQQQ) de tipo triple cuadrupolo (QqQ).

Por otro lado, los estrógenos 17-beta-estradiol (E2), estrona (E1), 17-alfa-etinilestradiol (EE2) y el analgésico antiinflamatorio diclofenaco fueron analizados mediante dilución isotópica y extracción en fase sólida (SPE) acoplada en línea con cromatografía de líquidos-espectrometría de masas de masa en tándem (SPE-LC-MS/MS) usando:

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

- un sistema de preparación de muestra Prospekt-2 (Spark Holland) acoplado en línea con un instrumento de LC-QqQ-MS/MS Xevo(Waters),
- un volumen de muestra de 50 mL (diluído a 100 mL con agua desionizada y filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7 μm),
- cartuchos PLRP-s (polímero de estireno reticulado divinilbenceno) para SPE,
- una columna analítica de tipo Purospher STAR RP-18 (100 mm x 2 mm, 5 μm , de Merck) para la separación cromatográfica,
- una fase móvil compuesta por acetonitrilo y agua (modificada con fluoruro de amonio 1 mM), para la cromatografía líquida,
- una fuente de ionización de tipo electrospray en modo negativo (ESI-), para la detección por MS/MS.

El resto de las sustancias de la lista de observación incluidas en la Tabla 2 (eritromicina, claritromicina, azitromicina, metiocarb, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina, acetamiprid, oxadiazón y trialato) se analizaron mediante un método basado en dilución isotópica y SPE-LC-MS/MS, en las mismas condiciones que el método anteriormente descrito, a excepción de:

- el volumen de la muestra utilizado, que fue de 15 mL (diluído a 30 mL con agua desionizada y filtrado a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,7 μm),
- la fase móvil, que consiste en agua y acetonitrilo, ambos acidificados con 0,1% de ácido fórmico, y
- el modo de ionización, que fue positivo (ESI+), para la detección por MS/MS.

En la Tabla 2 se incluyen los límites de detección y los límites de cuantificación alcanzados para cada una de las sustancias con los métodos descritos anteriormente, así como los límites máximos aceptables de detección de los métodos establecidos por la legislación. Los límites de detección alcanzados con los diferentes métodos empleados en el presente estudio fueron entre una (para 17-alfa-etinilestradiol (EE2)) y 20.000 (para el trialato) veces inferiores a los requeridos por la legislación.

3.

Resultados

Los resultados obtenidos en agosto y septiembre de 2016 en las aguas muestreadas en las estaciones del estuario del Oiartzun y en la masa de agua costera Mompas-Pasaia se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentración (ng·L⁻¹) para cada sustancia de la lista de observación, según la Decisión (EU) 2015/495, 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, en las estaciones de estudio. 1: Herrera (superficie); 2: E-OI20 (superficie); 3: Estación Ulía; 4: Emisario medio (fondo y superficie); 5: Fin emisario (fondo y superficie). S: superficie; F: fondo. *: muestra compuesta de 24 horas; nd: no detectado; -: no hay dato; <LC: por debajo del límite de cuantificación. Ago: agosto (30/08/2016); Sep: septiembre (26/09/2016). Los valores máximos observados en cada campaña de muestreo se presentan en negrita.

Sustancia	1		2		3		4F		4S		5F		5S	
	Ago	Sepp	Ago	Sepp	Ago*	Sepp	Ago	Sepp	Ago	Sepp	Ago	Sepp	Ago	Sepp
Diclofenaco	109	42	5,2	nd	240	79	nd	nd	nd	nd	<LC	nd	nd	nd
17-beta-Estradiol (E2)	<LC	nd	<LC	nd	<LC	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	3,2	nd	<LC	nd	nd	nd	<LC	nd	nd	nd	<LC	nd	nd	nd
Estrona (E1)	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd
2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	770	640	700	280	230	780	470	500	200	240	750	270	220	370
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo	nd	490	nd	<LC	<LC	<LC	nd	<LC	<LC	<LC	nd	<LC	<LC	<LC
Eritromicina	1,2	0,90	0,25	0,48	80	0,24	0,45	0,22	0,17	0,14	0,21	0,19	0,09	0,12
Claritromicina	15	2,3	0,71	0,54	56	0,38	0,53	0,28	0,35	0,34	0,46	0,46	0,19	0,24
Azitromicina	23	11	2,1	2,0	241	1,6	0,77	0,58	0,35	0,50	3,4	0,21	0,29	0,38
Metiocarb	<LC	nd	<LC	nd	<LC	nd	nd	nd	<LC	nd	<LC	nd	<LC	nd
Imidacloprid	5,1	1,9	1,1	0,22	47	7,2	0,44	nd	0,41	0,72	0,93	0,51	0,5	1,3
Tiacloprid	1,4	<LC	<LC	<LC	1,7	1,8	0,30	0,26	<LC	<LC	<LC	<LC	<LC	nd
Tiametoxam	0,39	0,66	0,21	<LC	1,2	0,12	0,16	nd	0,12	nd	<LC	<LC	<LC	nd
Clotianidina	2,9	<LC	1,2	nd	nd	nd	0,56	0,20	0,97	<LC	1,3	0,55	nd	nd
Acetamiprid	0,35	0,4	0,15	nd	4,3	<LC	0,15	nd	0,08	0,14	0,07	0,12	0,09	nd
Oxadiazón	1,7	1,3	1,0	0,28	8,9	0,58	3,1	0,78	0,77	0,84	1,7	0,30	0,71	0,67
Trialato	2,0	0,54	1,1	<LC	3,8	0,46	3,9	0,52	0,70	0,56	0,78	0,88	0,89	0,44

Teniendo en cuenta los límites de detección alcanzados con cada método empleado, todas las sustancias analizadas se detectaron en al menos una de las dos campañas. La sustancia que mostró la mayor concentración en ambas campañas de muestreo fue el 2,6-ditert-butil-4-metilfenol, con una concentración máxima en la campaña de agosto de 770 ng·L⁻¹ (en la estación de Herrera) y de 780 ng·L⁻¹ en la de septiembre (en la estación de Ulía).

En la campaña de agosto, los valores más altos de las sustancias analizadas se registraron en la muestra compuesta de 24h de la estación de Ulía (estación 3), a excepción del 17-alfa-etinilestradiol (EE2), el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y la clotianidina, cuyos valores más altos se registraron en la

estación de Herrera (estación 1), y el trialato, que mostró su máxima concentración en la estación media del Emisario en fondo (estación 4F). En la campaña de septiembre, los valores más altos se registraron en la estación de la Herrera (estación 1), a excepción del diclofenaco, el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, el imidacloprid y el tiacloprid, cuyos valores más altos se registraron en la muestra puntual de la estación de Ulía (estación 3), y el trialato, que mostró su máxima concentración en la estación final del emisario en fondo (estación 5F).

En cuanto a las diferencias de concentración entre ambas campañas de muestreo, en general, los máximos valores para las diferentes sustancias analizadas se registraron en el mes de agosto, excepto para el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, el 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo y el tiacloprid.

4.

Discusión

En términos generales se observa que los puntos 1 (Herrera) y 2 (E-OI20) (parte externa del estuario) y el punto 3 (Estación de Ulía) son las zonas donde se han detectado mayores concentraciones de las sustancias de la lista de observación.

Excepto para el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, las concentraciones disminuyen en los puntos más costeros, esto es, las estaciones 4 y 5 (emisario medio y final, respectivamente). Sin embargo, a pesar de la gran variabilidad de las concentraciones determinadas del 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (entre 200 y 780 ng·L⁻¹), estas concentraciones se encuentran en el rango de las detectadas en ríos de Alemania (Fries & Puttmann, 2003) y Suecia (Remberger *et al.*, 2004) (Tabla 4).

El **diclofenaco** es un antiinflamatorio de uso muy generalizado. En este estudio se detecta en las estaciones 1 (Herrera), 2 (E-OI20) y 3 (estación de Ulía), no habiendo presencia cuantificable de la sustancia en los puntos costeros, donde se realiza la descarga de las aguas tratadas en la depuradora de Loiola, tras pasar por la estación de bombeo de Ulía. El rango de concentraciones medidas (entre 5,2 y 240 ng·L⁻¹) es del mismo orden de magnitud que la concentración media detectada en Reino Unido (Ashton *et al.*, 2004). El valor mínimo detectado en la estación 2 (E-OI20) es comparable a valores máximos registrados en los estuarios de Honfleur y Authie, en Francia (Amiard-Triquet & Rainbow, 2009) (Tabla 4).

De las **hormonas**, sólo se ha podido cuantificar el 17-alfa-etinilestradiol (EE2) (hormona más usada en los anticonceptivos), con un valor de 3,2 ng·L⁻¹ en agosto en la estación 1 (Herrera). Esta concentración es muy similar a valores encontrados en Italia (Baronti *et al.*, 2000) y a valores mínimos registrados en Francia (Amiard-Triquet & Rainbow, 2009) y Brasil (Moreira *et al.*, 2011) (Tabla 4).

Los tres **antibióticos** del estudio (eritromicina, claritromicina, azitromicina) muestran concentraciones elevadas en el punto 1 (Herrera) y 3 (Ulía; muestra compuesta de 24 h), siendo la concentración más alta la del Azitromicina, con concentraciones entre 0,21 y 241 ng·L⁻¹. Estas concentraciones están muy por debajo de las encontradas en el estuario Stony Brook de Nueva York (Lara-Martín *et al.*, 2014) (Tabla 4).

En términos generales, las concentraciones más altas observadas de los diferentes **pesticidas y herbicidas** (imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina, acetamiprid, oxadiazón y trialato) se encuentran en la estación 3 (estación de Ulía), en agosto (muestra compuesta 24 h). Las concentraciones registradas son, en general, bastante similares espacialmente y están muy por debajo de lo observado en la literatura (Tabla 5). El metiocarb es el único pesticida que no se ha cuantificado en este trabajo.

Tabla 4. Valores mínimos, máximos, medios y concentraciones detectadas para cada sustancia de la lista de observación en afluentes y efluentes de diferentes estuarios y ríos europeos e internacionales.

Sustancia	Min	Max	Media	Afluente	Efluente	Origen	Referencia
Diclofenaco			424			Reino Unido	Ashton <i>et al.</i> , 2004
	2,00	9,2				Estuarios Honfleur/Authie (Francia)	Amiard-Triquet & Rainbow, 2009
17-beta-Estradiol (E2)		62,6				Estuario das Velhas (Brasil)	Moreira <i>et al.</i> , 2011
	3,1	21,4				Estuario Medway (Kent, UK)	Hibberd <i>et al.</i> , 2009
17-alfa-Etinilestradiol (EE2)		831	73			Estados Unidos	Fent <i>et al.</i> , 2006
				3	0,4	Italia	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	5,6	63,8				Estuarios Honfleur/Authie (Francia)	Amiard-Triquet & Rainbow, 2009
	1,5					Estuario das Velhas (Brasil)	Moreira <i>et al.</i> , 2011
2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol	<5	791	176			Río Rhine River (Alemania)	Fries & Puttmann, 2003
	<5	2156	173			Río Oder (Alemania)	Fries & Puttmann, 2003
	100	300				Suecia	Remberger <i>et al.</i> , 2004
	32	112				Galicia (España)	Rodil <i>et al.</i> , 2010
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo	<2	92		500-19000	100	Suiza	MacManus-Spencer <i>et al.</i> , 2011
Eritromicina		20-121	13,6-29,9			Estuario Pearl (China)	Liang <i>et al.</i> , 2013
Claritromicina				122	103	Estuario Stony Brook (Nueva York, Estados Unidos)	Lara-Martín <i>et al.</i> , 2014
Azitromicina				1083	0		
Metiocarb					4,73-14,92	España	Campo <i>et al.</i> , 2013
Imidacloprid		43	<2			Midwestern (Estados Unidos)	Hladik <i>et al.</i> , 2014
			1462			Bahía de San Francisco (Estados Unidos)	Weston <i>et al.</i> , 2015
		20				Estuario Jiulong (China)	Zheng <i>et al.</i> , 2016
Tiametoxam		185	<2			Midwestern (Estados Unidos)	Hladik <i>et al.</i> , 2014
Clotianidina		257	8,2				
Oxadiazón		3700	1400			Delta del río Rhône (Francia)	Comoretto <i>et al.</i> , 2007
			<50			Río Sado (Portugal)	Silva <i>et al.</i> , 2015
Trialato		40				Región Pairie Pothole (Canada)	Messing <i>et al.</i> , 2011

Por otro lado, en la Tabla 5 se recogen las normas de calidad ambiental propuestas por la Comisión Europea para las sustancias incluidas dentro de la lista de observación en la Directiva 2013/39/EU, es decir, para el diclofenaco, el 17-beta-estradiol (E2) y el 17-alfa-etinilestradiol (EE2).

En las dos campañas realizadas en 2016, los valores de diclofenaco superan la norma de calidad ambiental propuesta en las estaciones de Herrera (estación 1) y Ulia (estación 3); además, en la estación de Herrera, en la campaña de agosto, el 17-alfa-etinilestradiol (EE2) supera la norma de

calidad ambiental propuesta. En el resto de las estaciones, las concentraciones analizadas de estas tres sustancias corresponden a valores no detectados o que se encuentran por debajo de sus respectivos límites de cuantificación. Debe de tenerse en cuenta que estas normas de calidad tienen carácter provisional.

Tabla 5. Normas de calidad ambiental propuestas por la Comisión Europea² para las sustancias incluidas en la lista de observación en la Directiva 2013/39/EU. MA: media anual (ng L⁻¹).

	Diclofenaco	17-beta- Estradiol (E2)	17-alpha- Etinilestradiol (EE2)
MA (otras aguas superficiales)	10	0,08	0,007

Para el resto de sustancias no se han propuesto oficialmente normas de calidad ambiental. Sin embargo, el diclofenaco en la estación de Herrera y de Ulía (ambas campañas), el 17-alpha-etinilestradiol (EE2) en diversas muestras de la campaña de agosto (especialmente en la estación de Herrera), y la azitromicina y el imidacloprid en la estación de Ulía, superaron sus respectivos límites máximos aceptables de detección del método, establecidos por la legislación (Tabla 2).

² European Commission (2011) Proposal for a directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM (2011) 876 final

5.

Conclusiones

En agosto y en septiembre de 2016 se recogieron muestras de agua en diferentes estaciones de la masa de agua del estuario del Oiartzun y de la masa de agua costera Mompas-Pasaia.

El objetivo del estudio era analizar aquellas sustancias o grupos de sustancias incluidas en la lista de observación según la Decisión (EU) 2015/495, conforme a la Directiva 2008/105/EC, es decir: diclofenaco, 17-beta-estradiol (E2), 17-alfa-etinilestradiol (EE2), estrona (E1), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo, eritromicina, claritromicina, azitromicina, metiocarb, imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina, acetamiprid, oxadiazón y trialato.

Teniendo en cuenta los límites de detección de cada método empleado, todas las sustancias analizadas se detectaron en al menos una de las dos campañas.

En general, las máximas concentraciones para las diferentes sustancias analizadas se registraron en el mes de agosto. Además, dichas concentraciones son inferiores o se encuentran en el rango de aquellas registradas en la bibliografía consultada.

Durante 2017 se continuará con este trabajo en otros puntos del País Vasco, con objeto de recopilar información para la toma de decisiones por parte de la Agencia Vasca del Agua.

Bibliografía

- Amiard-Triquet, C. & P. S. Rainbow. 2009. Environmental Assessment of Estuarine Ecosystems: A Case Study. CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Ashton, D., M. Hilton & K. V. Thomas, 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*, **333**: 167-184.
- Baronti, C., R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili & R. Samperi, 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environ. Sci. Technol.*, **34 (24)** 5059–5066.
- Campo, J., A. Masiá, C. Blasco & Y. Picó, 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials*, **263, Part 1**: 146-157.
- Comoretto, L., B. Arfib & S. Chiron, 2007. Pesticides in the Rhône river delta (France): Basic data for a field-based exposure assessment. *Science of the Total Environment*, **380**: 124-132.
- Fent, K., A. A. Weston & D. Caminada, 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, **76**: 122-159.
- Fries, E. & W. Puttmann, 2003. Monitoring of the three organophosphate esters TBP, TCEP and TBEP in river water and ground water (Oder, Germany). *Journal of Environmental Monitoring*, **5**: 346-352.
- Hibberd, A., K. Maskaoui, Z. Zhang & J. L. Zhou, 2009. An improved method for the simultaneous analysis of phenolic and steroidal estrogens in water and sediment. *Talanta*, **77**: 1315-1321.
- Hladik, M. L., D. W. Kolpin & K. M. Kuivila, 2014. Widespread occurrence of neonicotinoid insecticides in streams in a high corn and soybean producing region, USA. *Environmental pollution*, **193**: 189-196.
- Lara-Martín, P. A., E. González-Mazo, M. Petrovic, D. Barceló & B. J. Brownawell, 2014. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). *Marine Pollution Bulletin*, **85**: 710-719.
- Liang, X., B. Chen, X. Nie, Z. Shi, X. Huang & X. Li, 2013. The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China. *Chemosphere*, **92**: 1410-1416.
- MacManus-Spencer, L. A., M. L. Tse, J. L. Klein & A. E. Kracunas, 2011. Aqueous photolysis of the organic ultraviolet filter chemical octyl methoxycinnamate. *Environ. Sci. Technol.*, **45**: 3931–3937.
- Messing, P. G., A. Farenhorst, D. T. Waite, D. A. R. McQueen, J. F. Sproull, D. A. Humphries & L. L.

- Thompson, 2011. Predicting wetland contamination from atmospheric deposition measurements of pesticides in the Canadian Prairie Pothole region. *Atmospheric Environment*, **45**: 7227-7234.
- Moreira, M., S. Aquino, M. Coutrim, J. Silva & R. Afonso 2011. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, **32**: 1409-1417.
- Remberger, M., J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg & E. Brorström-Lundén, 2004. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere*, **54**: 9-21.
- Rodil, R., J. Quintana, G. Basaglia, M. Pietrogrande & R. Cela, 2010. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography–mass spectrometry, J. . *Chromatogr. A*, **1217**: 6428–6435.
- Silva, E., M. A. Daam & M. J. Cerejeira, 2015. Aquatic risk assessment of priority and other river basin specific pesticides in surface waters of Mediterranean river basins. *Chemosphere*, **135**: 394-402.
- Weston, D. P., D. Chen & M. J. Lydy, 2015. Stormwater-related transport of the insecticides bifenthrin, fipronil, imidacloprid, and chlorpyrifos into a tidal wetland, San Francisco Bay, California. *Science of the Total Environment*, **527–528**: 18-25.
- Zheng, S., B. Chen, X. Qiu, M. Chen, Z. Ma & X. Yu, 2016. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China. *Chemosphere*, **144**: 1177-1192.