



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

Informe 2022

AZTI

ura

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



EUSKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

MARZO 2023

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, Oihana Solaun y José Germán Rodríguez.
FECHA:	Marzo 2023.

Índice

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

Informe 2022

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

1.

Antecedentes

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).

El TBT está considerado como uno de los xenobióticos más tóxicos que han sido introducidos deliberadamente en el medio ambiente ([Goldberg, 1986](#)). Este compuesto 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.

Puesto que en el marco de la RSEETyC no se contemplaba en aquel momento el seguimiento de TBT, URA-Agencia Vasca del Agua solicitó de 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.

En consecuencia, 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 se ha dado continuidad a proyectos previos de seguimiento del grado de contaminación por TBT en el estuario del Bidasoa.

En el marco de este Convenio de Colaboración se redacta este informe, en el que los resultados del seguimiento realizado en 2022 se incorporan a los trabajos previos realizados entre 2014 y 2021 (Larreta et al., 2020, 2021 y 2022).

2.

Diseño del trabajo

2.1. ESTACIONES DE MUESTREO Y FRECUENCIA

En la campaña 2022 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 2021, pero no se han realizado los estudios ni en sedimento ni gasterópodos como en el 2021, al considerarse matrices más estables y de menor variabilidad (Larreta et al., 2022).

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	Irun (Amute)
		E-BI5 (BI 5)	600332	4799755	Irun (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, disminuyendo así el tiempo de análisis. Se realiza una microextracción en un volumen reducido de disolvente, en este caso 1,5 ml, disminuyendo el tiempo de concentración de la muestra.

La detección y cuantificación se realiza 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, no excede de la norma.

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.

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 3 se muestran los resultados de TBT obtenidos en aguas del estuario del Bidasoa entre 2014 y 2022; y en la Tabla 4 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.

Tabla 3. Concentraciones ($\mu\text{g l}^{-1}$) de TBT en las aguas muestreadas en las estaciones del estuario del Bidasoa entre 2014 y 2022. 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
	10/12/2014	<0,0002	<0,0002	0,0007	0,0007	0,0008	<0,0002	0,0011	0,0015
2015	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
2017	18/08/2016	<0,0002	<0,0002	0,0004	0,00032	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0004
	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
2018	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
2019	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
2020	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
2021	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
	03/02/2021	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
2022	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	

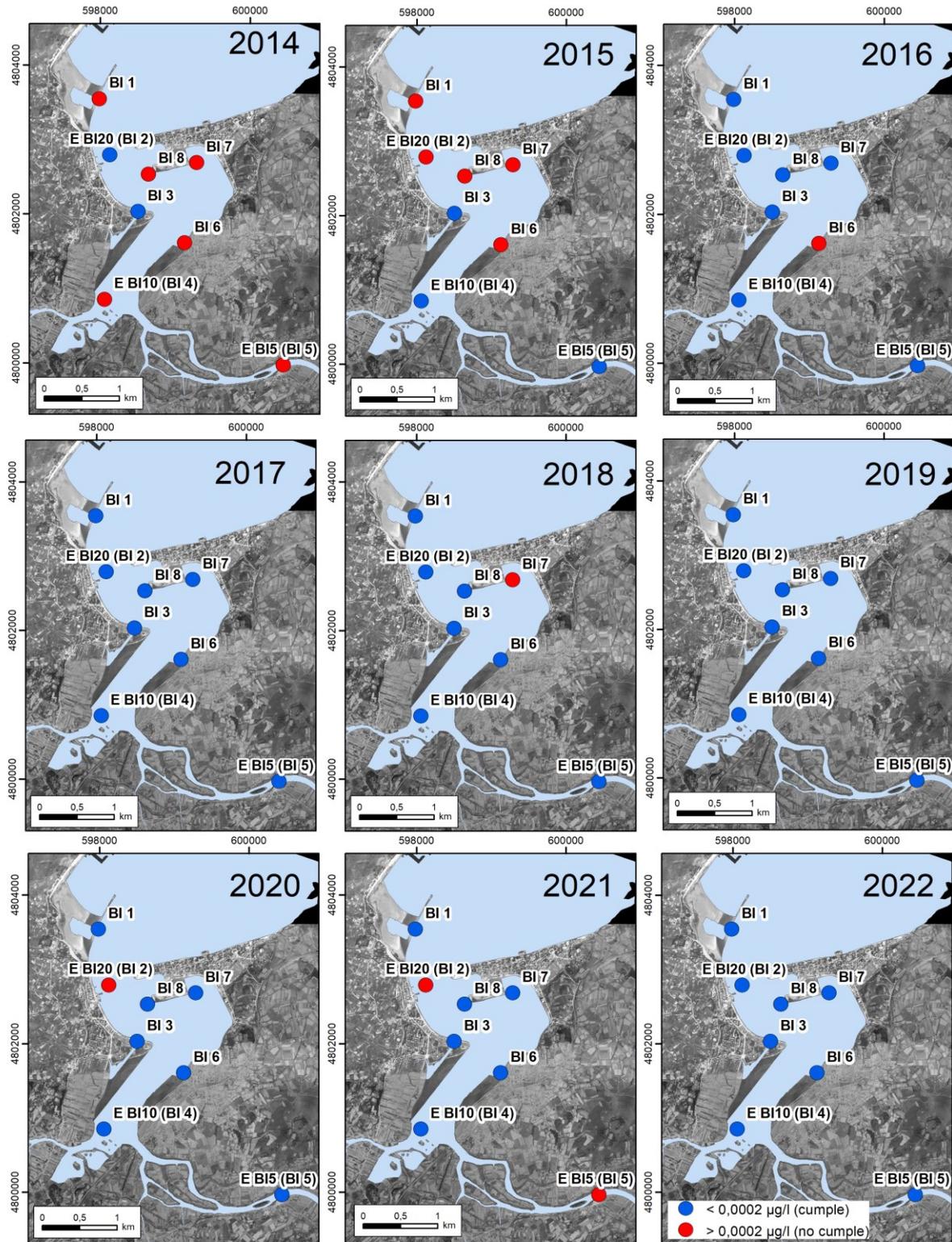


Figura 2. Cumplimiento de la norma de calidad ambiental expresada como valor medio anual (NCA-MA) en aguas de las estaciones de muestreo del estuario del Bidasoa, entre 2014 y 2022. En azul se señalan los casos que cumplen NCA-MA y en rojo, los que no cumplen NCA-MA.

Tabla 4. Evaluación del cumplimiento de las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas para el TBT ($\mu\text{g l}^{-1}$) entre 2014 y 2022 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	
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	
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	
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	
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	
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
2022	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	

Estación	Año	Nº muestras				Promedio	Máximo	NCA-MA 0,0002	NCA-CMA 0,0015
		Total	Positivas	>NCA-MA	>NCA-CMA				
	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
BI 8	2014	6	3	3	0	0,00062	0,0015	NC	C
	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

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 debería ser ‘No alcanza el buen estado químico’ por presencia de concentraciones de TBT en aguas (Tabla 4, Tabla 5 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.

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 µgSn 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 3).

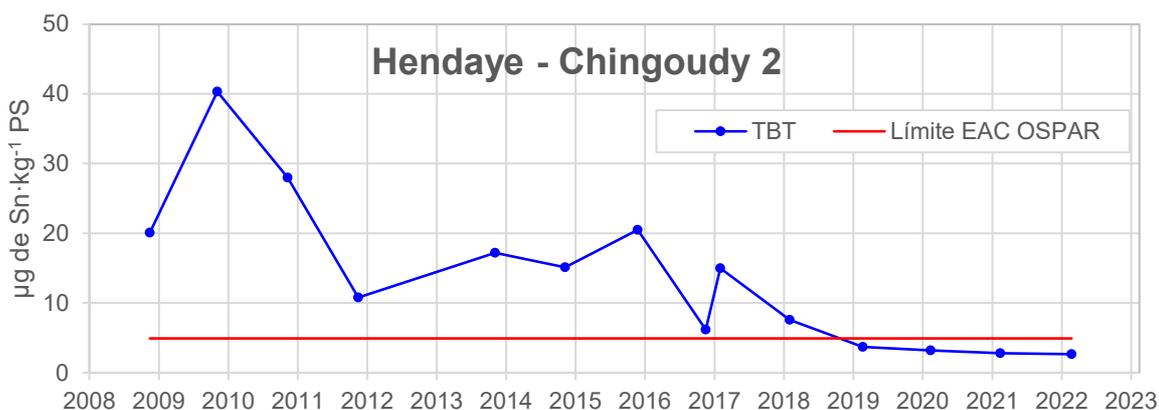


Figura 3. Evolución de la concentración de TBT (µg de Sn Kg⁻¹, p.s.) en moluscos en la estación “Hendaye-Chingoudy 2” de la Red de Monitoreo en Francia (ROCCH) desde 2008 a 2022.

A partir de 2016 se observa un descenso de la concentración de TBT en aguas en la masa de agua del Bidasoa (Figura 4), 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 3). Considerando las ocho estaciones en conjunto, la concentración media anual de TBT en agua también

²

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

muestra un descenso general desde 2014 a 2022 (Figura 4), 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) desde 2008 a 2022 (Gouriou et al., 2018, Gouriou, comunicación personal) (Figura 3).

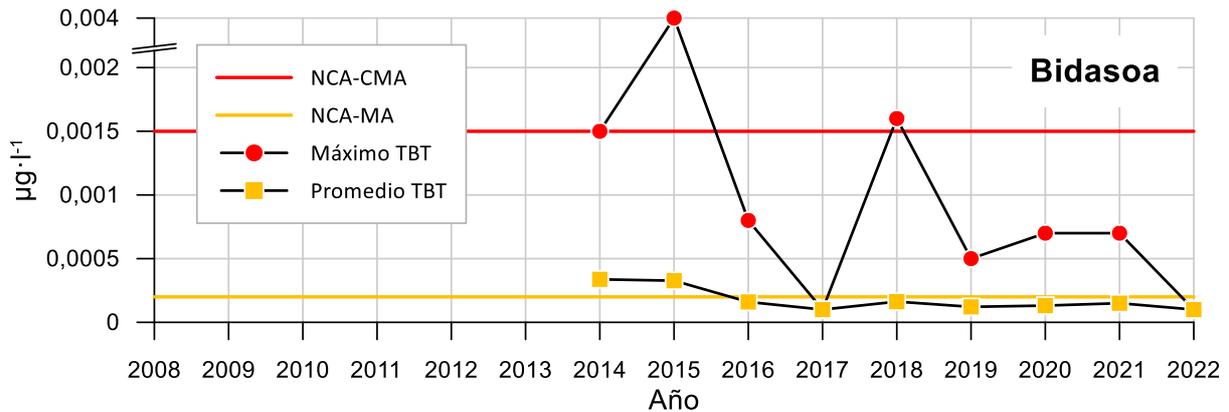


Figura 4. Evolución de la concentración máxima y promedio de TBT en aguas de la masa de agua del Bidasoa.

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 4, Tabla 5 y Figura 2).

Sin embargo, en 2018, 2020 y 2021 la masa de agua del 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 la estación BI 7 se superó tanto la NCA-MA como la NCA-CMA en 2018; este incumplimiento en aguas coincide con un valor de 7,60 µg de Sn kg⁻¹ peso seco (p.s.) en moluscos en la estación “Hendaye-Chingoudy 2”, superando la norma EAC OSPAR (4,9 µgSn kg⁻¹, p.s.) (Figura 3). 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** la masa de agua del Bidasoa **alcanza el buen estado químico por TBT**, al estar todos los valores registrados por debajo de límite de cuantificación, al igual que en 2017 y 2019.

Tabla 5. Evaluación del cumplimiento de las normas de calidad ambiental (NCA) establecidas para el TBT, entre 2014 y 2022 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

Aun dándose incumplimiento de NCAs en algunos años, se observa que el número de resultados 'positivos' (>LC) es progresivamente menor y que las concentraciones máximas detectadas se pueden considerar menores que las del inicio de la serie (Figura 5). En 2022, todos los resultados están por debajo del <LC.

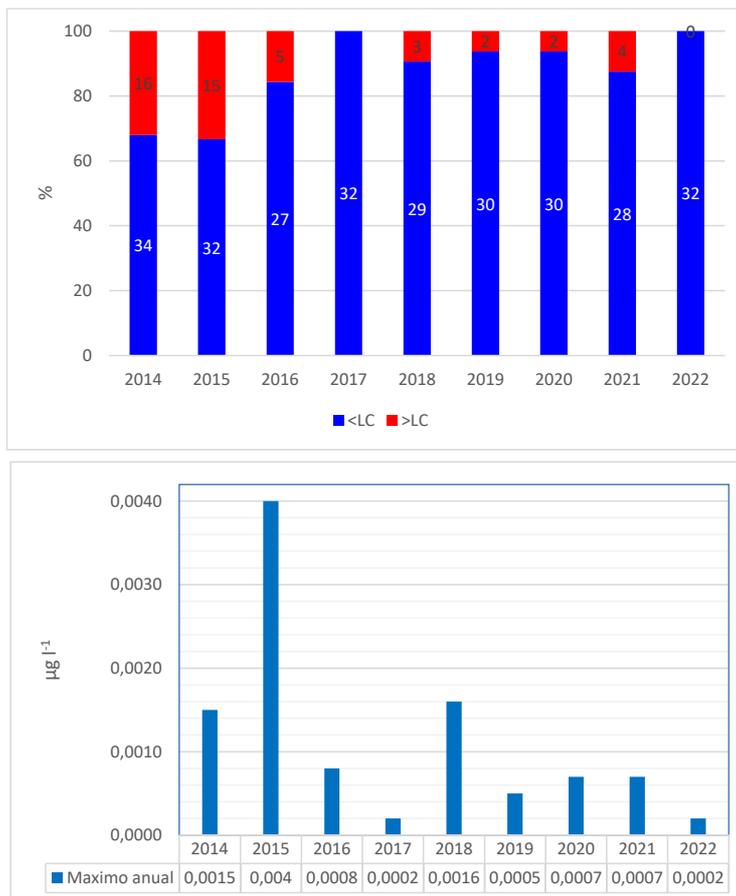


Figura 5. Evolución número de resultados 'positivos', o superior a límite de cuantificación, y de la concentración máxima anual de TBT en aguas de la masa de agua del Bidasoa, donde en 2017 y 2022 se representa el LC como máximo anual.

En todo caso, debemos indicar que el grado de confianza de las evaluaciones de estado químico referidas al TBT en agua que se presentan en este informe están condicionadas básicamente por el rango analítico disponible, donde el límite de cuantificación es igual al valor establecido como NCA-MA (0,0002 µg l⁻¹) y la incertidumbre analítica 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 2016-2022), reduce el nivel de confianza de la evaluación de estado químico por TBT en agua.

Las evaluaciones de estado químico como 'no alcanza el buen estado' se han dado en 2018, 2020 y 2021 a partir de un número reducido de resultados superiores a límite cuantificación, 3, 2 y 4 respectivamente. En 2018, el incumplimiento de NCA lo determina un valor ligeramente superior a NCA-CMA, los otros dos 'positivos' (*i.e.*, concentraciones superiores al límite de cuantificación) no determinan incumplimiento. En 2020 solamente uno de los dos resultados 'positivos' y no superior a NCA-CMA determina el incumplimiento de NCA-MA. En 2021, 3 de los 4 resultados 'positivos' determinan el incumplimiento de NCA-MA, siendo dos de los resultados en la misma estación (E-B15). A lo largo de los años 2014 a 2015 fueron mucho más frecuentes los resultados 'positivos' y valores

superiores a NCA-CMA.

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 (4-6 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 (Larreta et al., 2022) se analizó TBT en aguas, sedimento, gasterópodos además del efecto del imposex en gasterópodos, donde se observó una disminución de la concentración del TBT como el de sus efectos en el estuario del Bidasoa.

4.

Conclusiones

La evaluación del estado químico para el TBT se basa en el cumplimiento de las normas de calidad ambiental del anexo IV del Real Decreto 817/2015, que se corresponden con la evaluación de los resultados analíticos en la matriz agua.

A pesar de realizar los análisis en la matriz agua siguiendo las mejores técnicas disponibles, sin acarrear costes desproporcionados, estas técnicas analíticas no cumplen con los criterios del punto C.1.b) del anexo III del Real Decreto 817/2015, ya que el límite de cuantificación coincide con la NCA-MA y tiene una incertidumbre de medida del 25%.

Esta situación supone que se den sobreestimaciones artificiosas en los valores medios anuales cuando se da un número elevado de observaciones inferiores al límite de cuantificación. A esto hay que añadir que el número de análisis realizado es relativamente limitado (6-7 ensayos por punto de control en 2014, 6 en 2015 y 4 al año en el periodo 2016-2022), lo que disminuye notablemente el nivel de confianza de los valores medios.

A partir de la aplicación estricta de los criterios del punto C.2) del anexo III del Real Decreto 817/2015, la superación de la NCA-MA de TBT en algunos puntos durante el periodo 2017-2022 indicarían que no se alcanza el buen estado químico en algunos años, aunque la evaluación de cumplimiento de NCA-MA no cuenta con el nivel de confianza suficiente debido a las limitaciones técnicas indicadas. En 2022 se cumplen ambas normas de calidad al ser todos resultados inferiores al límite de cuantificación.

Así, consideramos que es más acertado determinar un diagnóstico de estado químico de **'buen estado químico'** para TBT en la masa de agua de transición del Bidasoa durante el periodo 2017-2022. Este diagnóstico se basa en el rango de concentraciones obtenidas, en la ausencia de superaciones de NCA-CMA, en la tendencia a la baja del número de resultados superiores a NCA-MA y en una disminución de los valores máximos anuales observados.

Este diagnóstico de **'buen estado químico'** para TBT quedaría refrendado por la tendencia descendente de la concentración de TBT en sedimento y biota observada en los estudios del 2021, así como con un notable descenso de sus efectos ambientales (imposex en gasterópodos) detallado en Larreta et al. (2022). En el caso de la biota estudiada en la Red de Monitoreo en Francia, además del descenso observado en la concentración (Figura 3), cabe destacar que durante los cuatro últimos años la concentración de TBT es inferior al valor guía propuesto por OSPAR.

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., 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. 36 pp. Informe final 2021.
 - 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, 2020a. 2019 updated Audit trail of OSPAR EACs and other assessment criteria used to distinguish above and below thresholds. Publication Number: 763/2020.
- 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.