

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

Informe 2023

AZTI

 **ura**

URAREN
EUSKAL
AGENTZIA | AGENCIA
VASCA
DEL AGUA



ELISKO JAURLARITZA
GOBIERNO VASCO

ABRIL 2024

TIPO DE DOCUMENTO:	Informe
TÍTULO DEL DOCUMENTO:	Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2023
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:	Abril 2024

Índice

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

Informe 2023

1. Antecedentes	4
2. Diseño del trabajo.....	5
2.1. Puntos y frecuencia de control	5
2.2. Sustancias objeto de control.....	6
3. Metodología	9
3.1. Método analítico	9
3.1.1. Base metodológica	9
3.1.2. Limitaciones técnicas	11
3.2. Criterios para la evaluación de resultados	12
3.2.1. Evaluación a partir de indicadores.....	12
3.2.2. Estimación de cargas	13
4. Evaluación de resultados.....	14
4.1.1. Fármacos	14
4.1.1.1. Resultados en inmisión	14
4.1.1.2. Resultados en emisión.....	18
4.1.2. Productos para la protección de plantas (PPP)	22
4.1.2.1. Resultados en inmisión	22
4.1.2.2. Resultados en emisión.....	25
5. Conclusiones	28

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 ese mismo artículo, 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 las concentraciones de dichas sustancias en el medio acuático que permitan determinar las medidas adecuadas para afrontar el riesgo que pueden suponer.

En el presente informe⁷ se presentan los resultados correspondientes a las campañas de muestreo llevadas a cabo en 2023, así como la evolución de las concentraciones de las sustancias estudiadas entre 2017 y 2023 en las masas de agua de transición del Nerbioi interior y costera de Mompas-Pasaia, en emisión e inmisión, utilizando el método de análisis desarrollado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) para la determinación conjunta dichas sustancias.

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 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: IM23EMERGENTES).

2.

Diseño del trabajo

2.1. PUNTOS Y FRECUENCIA DE CONTROL

A lo largo de 2023 se ha planteado el control de las sustancias pertenecientes a listas de observación (ver apartado 2.2) en dos puntos de emisión (estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) de Galindo y Loiola (estación Ulia)), y en 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 las masas de agua de transición Nerbioi interior (E-N15 y E-N17) y la masa de agua costera de Mompas-Pasaia (L-UR20) (Tabla 1 y Figura 1).

En 2023 se realizaron muestreos trimestrales-estacionales (invierno, primavera, verano y otoño), coincidiendo con los muestreos del proyecto de RSEETyC.

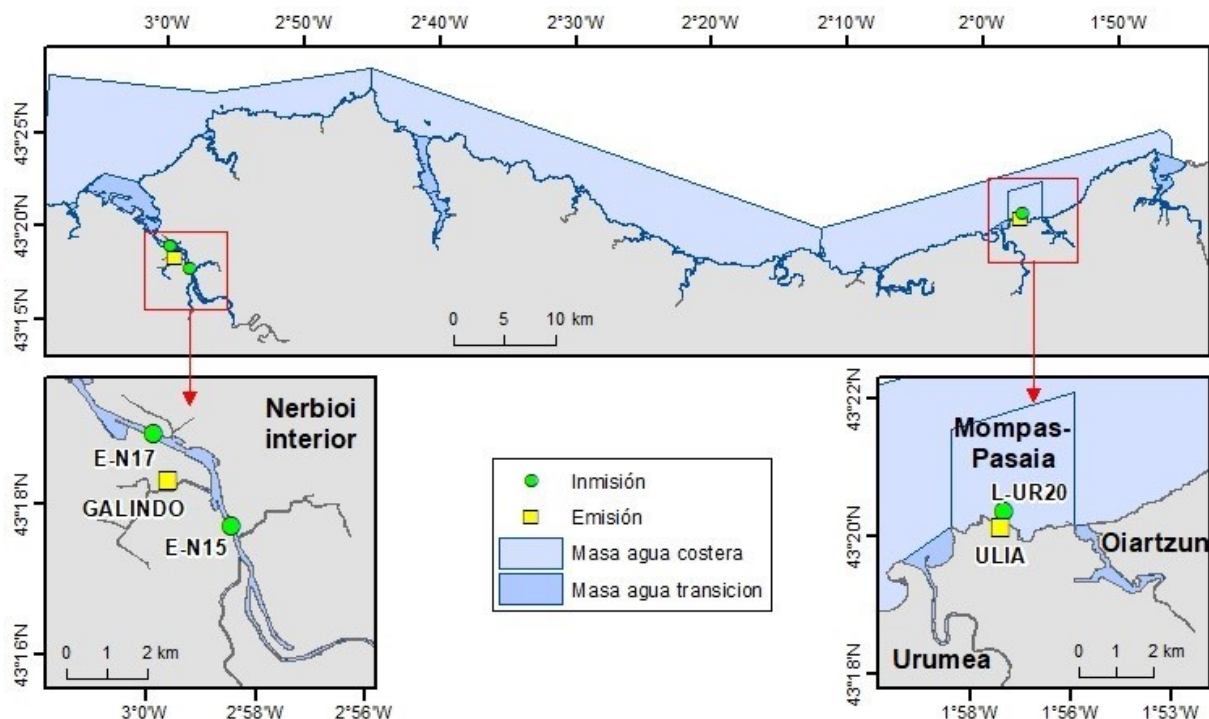


Figura 1 Localización de las estaciones de muestreo de aguas en emisión ligadas a estaciones depuradoras de aguas residuales (Galindo y Ulia), en amarillo, y en inmisión o medio receptor (E-N15, E-N17 y L-UR20), en verde.

Tabla 1 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 (Consortio de Aguas Bilbao Bizkaia)	500067	4794579
	E-N15	Barakaldo (puente de Rontegi)	502111	4793583
	E-N17	Leioa (Lamiako)	500185	4795862
Mompas-Pasaia	ULIA	Estación Uliá de la EDAR de Loiola (Mancomunidad de Aguas del Añarbe)	584628	4798540
	L-UR20	Litoral de Mompas-Pasaia	584725	4798981

2.2. SUSTANCIAS OBJETO DE CONTROL

En la Decisión de Ejecución 2022/1307 publicada el 22 de julio de 2022, de conformidad con el artículo 8 ter, apartado 1, de la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, la Comisión establece la cuarta lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, indicando los posibles métodos de análisis de las sustancias propuestas y estableciendo como aceptables determinados límites máximos de detección y de cuantificación del método (Tabla 2).

En el considerando de esta decisión se indica que, sobre la base de los datos de seguimiento obtenidos, la Comisión llegó a la conclusión de que se debe:

- Cesar la obligación de seguimiento de tres sustancias (metaflumizona, amoxicilina y la ciprofloxacina) consideradas en la Decisión de Ejecución 2020/1161 y que ya figuraban en la Decisión de Ejecución 2018/840.
- Permanecer en la cuarta lista de observación un total de dieciséis sustancias o grupos de sustancias consideradas en la Decisión de Ejecución 2020/1161, ya que no se habían obtenido suficientes datos de seguimiento de alta calidad. Estas sustancias o grupos de sustancias son sulfametoxazol, trimetoprim, venlafaxina y su metabolito O-desmetilvenlafaxina, el grupo de diez compuestos azólicos (los productos farmacéuticos clotrimazol, fluconazol y miconazol y los plaguicidas imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz, tebuconazol y tetraconazol) y los fungicidas famoxadona y dimoxistrobina.
- Incluir en la cuarta lista de observación diez sustancias o grupos de sustancias: el fungicida azoxistrobin, el herbicida diflufenicán, el insecticida y sustancia farmacéutica veterinaria fipronil, los antibióticos clindamicina y ofloxacino, la metformina farmacéutica humana y su metabolito guanilurea, y un grupo de tres agentes de protección solar (el butil-metoxidibenzoilmetano, también conocido como avobenzona); el octocrileno; y la benzofenona-3 (también conocida como oxibenzona).

El método analítico manejado durante la campaña 2023 fue desarrollado en 2021 por el CSIC (ver apartado 3). Este método permite el seguimiento de las dieciséis sustancias o grupos de sustancias que permanecen en la cuarta lista de observación y que anteriormente estaban en la Decisión de Ejecución 2020/116 (Tabla 2); y de siete sustancias incluidas en listas de observación anteriores (Decisiones de Ejecución 2015/495 y 2018/840), tales como los antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina) y diclofenaco, y los pesticidas imidacloprid y metaflumizona (Tabla 3).

No ha sido posible incluir en este estudio las diez nuevas sustancias incluidas en la cuarta lista de observación puesto que no se disponía de método analítico suficientemente optimizado y validado.

En la Tabla 4 se indica para las sustancias pertenecientes a listas de observación (ver apartado 2.2) con control en la campaña 2023, el número de ensayos disponibles en los últimos años.

Tabla 2 Sustancias de la lista de observación según la Decisión 2022/1307 con indicación de características del método analítico indicativo y si han sido objeto de control en la campaña 2023. Límites máximos aceptables de detección (LD) y de cuantificación (LC). PPP: productos para la protección de plantas; APS: Agentes de protección solar.

Grupo	Nombre de la sustancia	Número CAS	Método analítico indicativo	LD (ng/l)	LC (ng/l)	Analizado en 2023
Fármacos	Sulfametoxazol	723-46-6	SPE-LC-MS-MS	100	-	Sí
	Trimetoprim	738-70-5	SPE-LC-MS-MS	100	-	Sí
	Venlafaxina	93413-69-5	SPE-LC-MS-MS	6	-	Sí
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	SPE-LC-MS-MS	6	-	Sí
	Clotrimazol	23593-75-1	SPE-LC-MS-MS	20	-	Sí
	Fluconazol	86386-73-4	SPE-LC-MS-MS	250	-	Sí
	Miconazol	22916-47-8	SPE-LC-MS-MS	200	-	Sí
	Clindamicina	18323-44-9	SPE-LC-MS-MS	-	44	No
	Ofloxacina	82419-36-1	SPE-LC-MS-MS	-	26	No
	Metformina	657-24-9	SPE-LC-MS-MS	-	156000	No
	Guanilurea	141-83-3	SPE-LC-MS-MS	-	100000	No
PPP: productos para la protección de plantas	Fipronil	120068-37-3	SPE-LC-MS-MS	-	0,77	No
	Imazalilo	35554-44-0	SPE-LC-MS-MS	800	-	Sí
	Ipconazol	125225-28-7	SPE-LC-MS-MS	44	-	Sí
	Metconazol	125116-23-6	SPE-LC-MS-MS	29	-	Sí
	Penconazol	66246-88-6	SPE-LC-MS-MS	1700	-	Sí
	Procloraz	67747-09-5	SPE-LC-MS-MS	161	-	Sí
	Tebuconazol	107534-96-3	SPE-LC-MS-MS	240	-	Sí
	Tetraconazol	112281-77-3	SPE-LC-MS-MS	1900	-	Sí
	Dimoxistrobina	149961-52-4	SPE-LC-MS-MS	32	200	Sí
	Azoxistrobin	131860-33-8	SPE-LC-MS-MS	32	200	No
APS: agentes de protección solar	Famoxadona	131807-57-3	SPE-LC-MS-MS	8,5	-	No
	Diiflufenicán	83164-33-4	SPE-LC-MS-MS	-	10	No
	Butil-metoxidibenzoilmetano	70356-09-1	SPE-LC-MS-MS/ESI	-	3000	No
	Octocrileno	6197-30-4	SPE-LC-MS-MS/ESI	-	266	No
	Benzofenona-3	131-57-7	SPE-LC-MS-MS/ESI	-	670	No

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

Tabla 3 Sustancias de la lista de observación correspondientes a la Decisión 2015/495 y 2020/1161 que han sido objeto de control en la campaña 2023 con indicación de características del método analítico indicativo. Límites máximos aceptables de detección (LD) y de cuantificación (LC). PPP: productos para la protección de plantas.

Grupo	Nombre de la sustancia	Número CAS	Método analítico indicativo	LD (ng/l)	LC (ng/l)	Comentario
Fármacos	Diclofenaco	15307-86-5	SPE, LC-MS-MS	10	-	Decisión 2015/495
	Azitromicina	83905-01-5	SPE, LC-MS-MS	19	-	Decisión 2018/840
	Claritromicina	81103-11-9	SPE, LC-MS-MS	19	-	Decisión 2018/840
	Eritromicina	114-07-8	SPE, LC-MS-MS	19	-	Decisión 2018/840
PPP	Imidacloprid	05827-78-9/138261-41-3	SPE, LC-MS-MS	8,3	-	Decisión 2018/840
	Metaflumizona	139968-49-3	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65	-	Decisión 2020/1161

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

Tabla 4 Sustancias de la lista de observación según la correspondiente Decisión de Ejecución, con indicación del tipo de sustancia, su correspondiente número CAS y el número de ensayos realizados por año considerando sólo las estaciones del Nerbioi (Galindo, E-N15 y E-N17) y Mompas-Pasaia (Ulía, L-UR20) a lo largo de la serie 2017-2023.

Tipo de sustancia	Sustancia	N.º CAS	Decisión UE				17	18	19	20	21	22	23
			2015/495	2018/840	2020/1161	2022/1307							
Fármacos	Sulfametoxazol	723-46-6	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Trimetoprim	738-70-5	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Venlafaxina	93413-69-5	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Clotrimazol	23593-75-1	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Fluconazol	86386-73-4	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Miconazol	22916-47-8	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Azitromicina	83905-01-5	x	x	-	-	15	20	20	20	20	20	20
	Claritromicina	81103-11-9	x	x	-	-	15	20	20	20	20	20	20
	Eritromicina	114-07-8	x	x	-	-	15	20	20	20	20	20	20
PPP	Diclofenaco	15307-86-5	x	-	-	-	15	5	-	-	20	20	20
	Dimoxistrobina	149961-52-4	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Imazalilo	35554-44-0	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Ipconazol	125225-28-7	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Metconazol	125116-23-6	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Penconazol	66246-88-6	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Procloraz	67747-09-5	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Tebuconazol	107534-96-3	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Tetraconazol	112281-77-3	-	-	x	x	-	-	-	-	20	20	20
	Metaflumizona	139968-49-3	-	x	x	-	-	15	20	20	20	20	20
Imidacloprid	105827-78-9 /138261-41-3	x	x	-	-	15	20	20	20	20	20	20	

3.

Metodología

3.1. MÉTODO ANALÍTICO

Las Decisiones de Ejecución indican que con el seguimiento de las sustancias de la lista de observación 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.

En lo que respecta a las sustancias de la lista de observación, en la que se presentan diferentes familias de sustancias, se aconseja su determinación conjunta por familias. En este estudio se aplica el método analítico desarrollado en 2021 (Larreta et al., 2023) para la determinación conjunta de las sustancias de observación objeto de estudio (Tabla 4) que cuenta con ciertas limitaciones técnicas que implica un relativo grado de incertidumbre (más detalles en el apartado 3.1.2).

Este método es capaz de determinar las sustancias objeto de seguimiento de este trabajo, tanto de aguas marinas como de aguas residuales urbanas, entre las que se encuentran algunas sustancias incluidas en las listas de observación anteriores (diclofenaco, azitromicina, claritromicina, eritromicina, imidacloprid, ciprofloxacina y metaflumizona). Sin embargo, con este método de extracción y determinación no se consigue hacer una cuantificación de la famoxacina y la amoxicilina (no forma parte de la cuarta lista de observación), así como puntualmente de la ciprofloxacina, al encontrarse problemas metodológicos de inhibición y detección para estas sustancias en cuestión.

3.1.1. Base metodológica

El objetivo del desarrollo del método fue la determinación conjunta de las sustancias descritas en la Tabla 2, cubriendo así las recomendaciones sobre la determinación conjunta de sulfametoxazol y trimetoprim por tener efectos sinérgicos, 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, en los laboratorios de AZTI en Pasaia, estándares deuterados de los compuestos a determinar, como estándares internos y de control del método. 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.

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

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 hasta su posterior determinación.

Las determinaciones analíticas de las aguas se llevaron a cabo 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).

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.).

3.1.2. Limitaciones técnicas

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 (LD). En 2023, los límites de detección del método desarrollado por el CSIC (ver apartado 3.1.1) cumplen con los límites de detección máximos admisibles de las sustancias objeto de estudio, excepto para la venlafaxina en emisión en invierno y primavera, y el O-desmetilvenlafaxina, tanto en emisión como en inmisión en todo el periodo de 2023 (Tabla 5).

Tabla 5 Sustancias determinadas en este trabajo, límite de detección (LD) y cuantificación (LC) (ng·L⁻¹) obtenidos en la determinación de las muestras recogidas en cada trimestre de 2023 (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 detección superiores al LD máximo aceptable y los límites de cuantificación superiores al PNEC correspondiente.

Sustancias	LD				LD Máximo aceptable	LC				PNEC ⁹	
	Inmisión		Emisión			Inmisión		Emisión			
	I y P	V y O	I y P	V y O		I y P	V y O	I y P	V y O		
Fármacos	Sulfametoxazol	2,10	0,40	1,90	0,50	100	7,10	1,20	6,20	1,50	100 ¹
	Trimetoprim	0,90	0,50	3,80	1,20	100	2,90	1,80	12,70	3,90	16000 ⁹
	Venlafaxina	3,40	3,20	9,50	0,70	6	11,50	10,70	31,60	2,30	38,35 ¹
	O-desmetilvenlafaxina	11,30	7,20	6,10	9,40	6	37,70	24,00	20,50	31,40	65011
	Clotrimazol	0,57		5,32		20	1,87		24,89		20 ¹
	Fluconazol	1,90	1,10	5,20	1,40	250	6,20	3,80	17,30	4,60	250 ²
	Miconazol	0,40	0,20	1,20	1,40	200	1,40	0,70	4,10	4,80	200 ⁶
	Diclofenaco	9,8	4,5	52	7,8	10	32,7	15,1	172	26,1	50
	Azitromicina*	3,20	1,50	1,10	1,80	19	3,20	5,00	3,70	5,90	19
	Eritromicina*	0,12		17,00	4,40	19	0,41		57,00	14,70	200
	Claritromicina*	0,10		0,60	0,10	19	0,40	0,20	2,00	0,20	120
PPP	Dimoxistrobina	1,50	0,38	0,72		32	5,10	1,24	7,48		316 ¹⁰
	Imazalilo	0,27		13,72		800	0,88		49,60		800 ¹
	Ipconazol	0,24		1,12		44	0,80		3,75		44 ⁴
	Metconazol	0,61		1,43		29	2,01		4,71		58,2 ⁵
	Penconazol	0,11		0,60		1700	0,36		1,90		6000 ⁴
	Procloraz	0,64		1,16		161	2,09		27,96		161 ⁷
	Tebuconazol	0,30	0,80	1,30	2,60	240	1,00	2,80	4,20	8,80	1000 ⁸
	Tetraconazol	0,05		0,20		1900	0,18		0,80		1900 ⁵
	Imidacloprid*	2,40		5,60	0,30	8,3	8,00	18,60		1,00	8,3
Metaflumizona	0,45		11,60		65	1,47		55,06		65,4	

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

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/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://circaabc.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.

medioambientales sin efecto previstas (PNEC) para estas sustancias (Tabla 5).

En lo que respecta a los límites de cuantificación (LC), es decir, los que se consideran para evaluar los resultados obtenidos, en la anualidad 2023 se supera el valor del PNEC correspondiente en emisión en invierno y primavera para imidacloprid y en todo el periodo para clotrimazol, pero en inmisión en ningún caso se han superado los valores de PNEC establecidos (Tabla 5), por lo que esta situación permitiría realizar la evaluación del riesgo en el medio receptor (inmisión) de esas sustancias (ver apartado 3.2).

3.2. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE RESULTADOS

3.2.1. 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 5).

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

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); y $RQ \geq 1$: 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 RQ_f 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) y $RQ_f = 0$: sin riesgo (en azul en las tablas correspondientes).

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 pueden 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.

3.2.2. Estimación de cargas

A partir de los resultados obtenidos en las estaciones de emisión (EDARs de Galindo y Ulia) se ha realizado una estimación de cargas totales y específicas por habitante equivalente correspondientes.

Para ello se han tenido en cuenta los valores medios de las sustancias cuantificadas en estas estaciones, entre 2017 y 2023, los volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA) 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 2023, a partir de los datos facilitados por URA. *Datos facilitados por el Consorcio de Aguas de Bilbao Bizkaia.

EDAR	Habitantes equivalentes	Volumen anual vertido (Hm ³ año ⁻¹)						
		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Galindo	1.211.500	82,58*	85,55*	82,1	79,21	81,61	71,64	77,10
Loiola	553.000	37,8	38,98	39,09	38,26	36,42	34,18	35,14

4.

Evaluación de resultados

4.1.1. Fármacos

4.1.1.1. Resultados en inmisión

Teniendo en cuenta las concentraciones de fármacos obtenidos en 2023 (Tabla A1 del Anexo), no se detecta presencia (F (%)=0) en el caso de clotrimazol y eritromicina. Los nueve fármacos restantes presentan frecuencias de cuantificación entre el 17% (diclofenaco) y el 67% (sulfametoxazol y claritromicina) (Tabla 7). Estos nueve fármacos se cuantifican en la estación E-N17 y seis de ellos en E-N15, mientras que en la estación L-UR20 sólo se ha cuantificado miconazol.

Tabla 7 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas (ng·L⁻¹), y frecuencia de presencia (F (%)) para los fármacos incluidos en las listas de observación, en las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2023.

	Sustancia	Unidad	Inmisión			E-N15	E-N17	L-UR20
			Min-Max	Media	F (%)	F (%)	F (%)	F (%)
FÁRMACOS	Sulfametoxazol	ng/l	<1,2 - 146,3	20.8	67	100	100	0
	Trimetoprim	ng/l	<1,8 - 112,1	13.42	42	25	100	0
	Venlafaxina	ng/l	<10,7 - 40,5	13.75	33	0	100	0
	O-desmetilvenlafaxina	ng/l	<24 - 119,2	50.63	50	50	100	0
	Clotrimazol	ng/l	<1,87	<1,87	0	0	0	0
	Fluconazol	ng/l	<3,8 - 134,6	30.05	50	50	100	0
	Miconazol	ng/l	<0,7 - 2,3	<1,4	25	25	25	25
	Azitromicina	ng/l	<3,2 - 34,9	7.87	33	0	100	0
	Claritromicina	ng/l	<0,2 - 39,8	8	67	100	100	0
	Eritromicina	ng/l	<0,41	<0,41	0	0	0	0
	Diclofenaco	ng/l	<15,1 - 117,7	<32,7	17	0	50	0

Para poder evaluar la intensidad de los impactos locales en el medio receptor, a partir de las concentraciones obtenidas se han determinado los RQ en cada uno de los muestreos llevados a cabo en 2023, 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).

Para los fármacos considerados en 2023, los resultados obtenidos en las estaciones de inmisión del Nerbio interior (E-N15 y E-N17) indican que, para eritromicina, miconazol, clotrimazol y trimetoprim el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos. El resto de los fármacos podrían llegar a suponer un riesgo medio según las concentraciones obtenidas en 2023 (Figura 2), y solamente diclofenaco, azitromicina, venlafaxina y sulfametoxazol podrían suponer un riesgo alto en la estación E-N17.

En la estación L-UR20, los resultados obtenidos en 2023 para los fármacos indican que el nivel de riesgo es bajo en el 100% de los casos considerados.

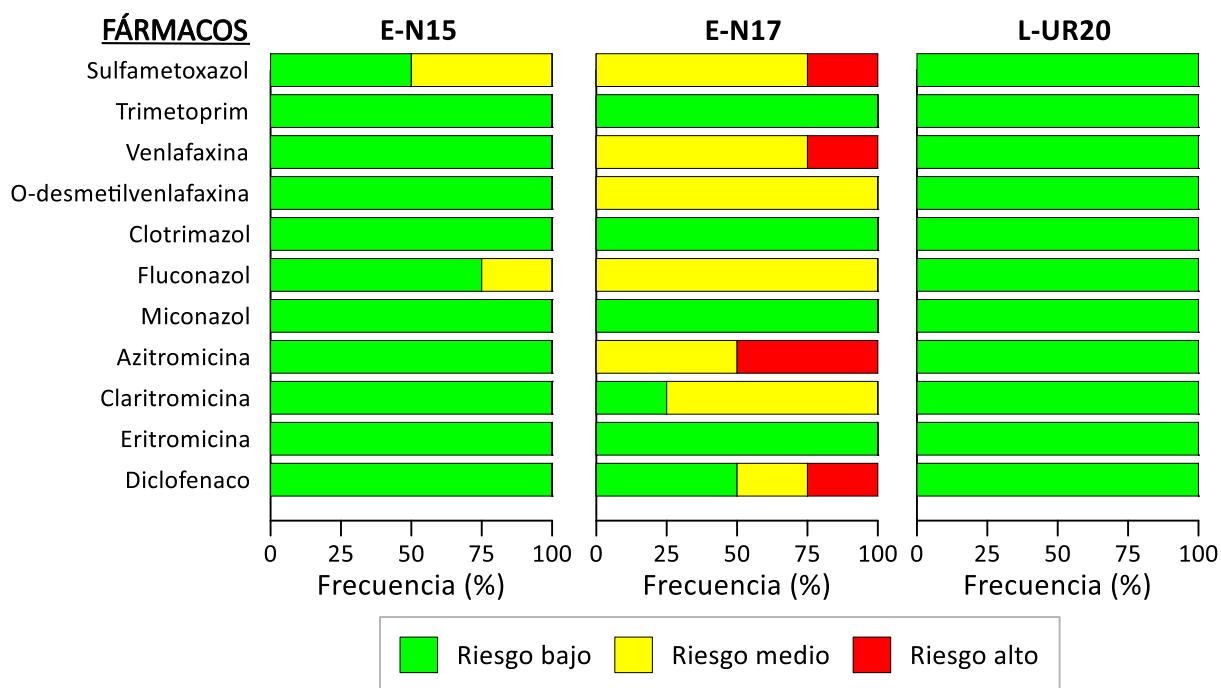


Figura 2 Frecuencia de nivel de riesgo (RQ) de los fármacos incluidos en las listas de observación, en las estaciones de inmisión de la costa vasca, en 2023.

Para algunos de los fármacos incluidos en las listas de observación se puede presentar una evolución temporal de sus concentraciones en el periodo 2017 a 2023 (Figura 3):

- Sulfametaxona, trimetroprim, venlafaxina, o-desmetilvenlafaxina, clotrimazol, fluconazol y miconazol: con resultados desde 2021.
- Antibióticos macrólidos (eritromicina, claritromicina y azitromicina): con resultados desde mayo de 2017 (Larreta et al., 2023; Solaun et al., 2022a; Solaun et al., 2022b; Solaun et al., 2021b).
- Diclofenaco: con resultados en 2017-2018 y 2021-2023.

En la estación L-UR20, la mayoría de las concentraciones de los fármacos estudiados en el periodo 2017-2023 presentan concentraciones inferiores a los límites de cuantificación correspondientes (Figura 3), mientras que en las estaciones de la masa de agua de transición del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17) las concentraciones son, en general, mayores.

Las concentraciones observadas en las estaciones de inmisión superan los PNEC correspondientes puntualmente, a excepción de azitromicina, que es la sustancias que muestra valores superiores al PNEC en más ocasiones, con concentraciones más altas en la estación E-N17 (Figura 3).

En el caso de clotrimazol, miconazol, trimetoprim y eritromicina (no representadas en la Figura 3), las concentraciones observadas a lo largo del periodo de estudio son, en general, inferiores o próximas al límite de cuantificación, con valores muy alejados de los PNEC correspondientes.

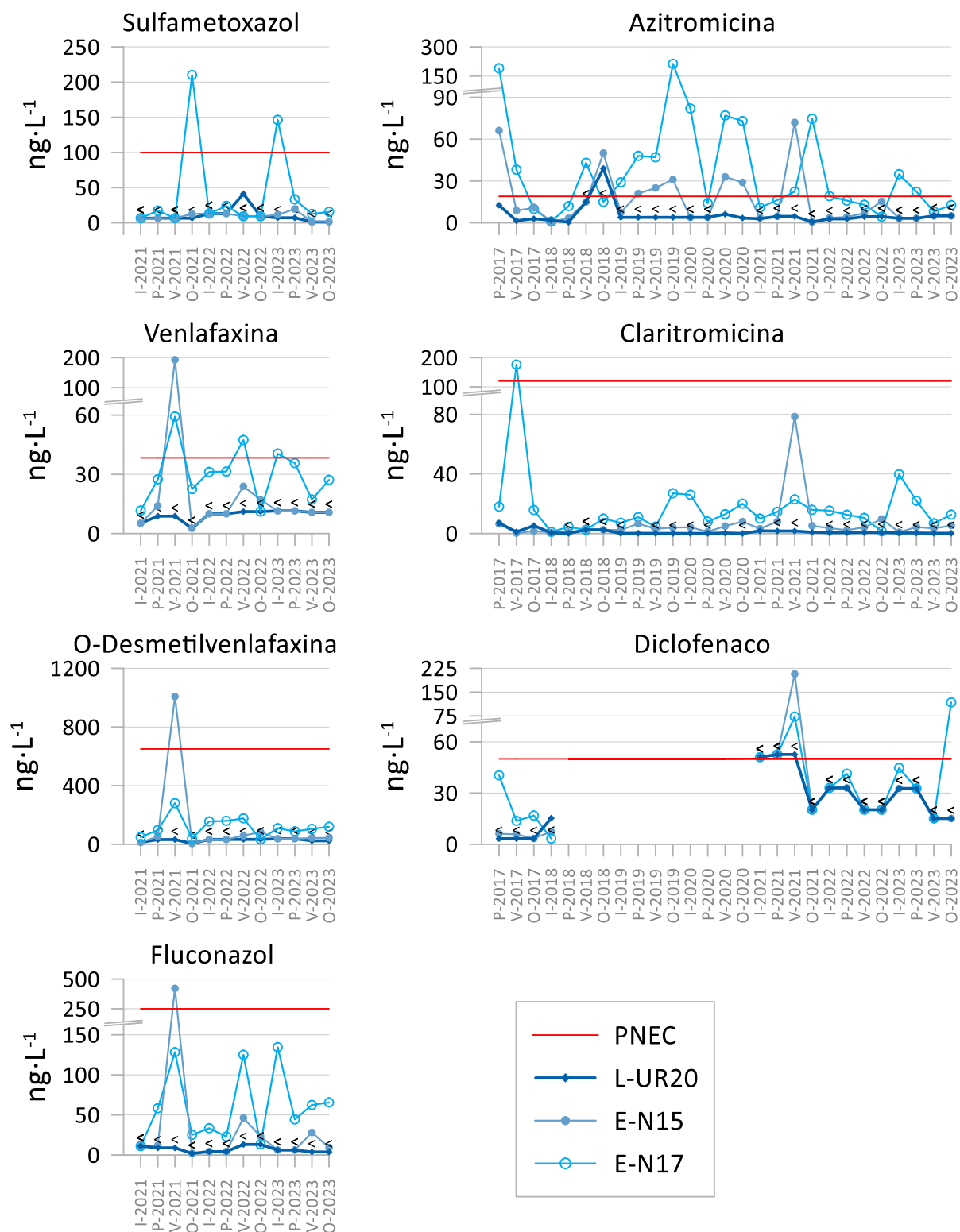


Figura 3 Concentraciones (ng·L⁻¹) de fármacos en las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20), entre 2017 y 2023. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC (concentración prevista sin efecto).

Para conocer cómo ha evolucionado el riesgo de estas sustancias en el periodo de estudio, 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).

Para el periodo 2017-2023, los RQ anuales considerando las concentraciones medias muestran que,

en general, el riesgo en la estación L-UR20 es bajo, mientras que en las estaciones del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17) el riesgo puede llegar a ser medio-alto (Tabla 8).

Azitromicina es el fármaco que puede suponer mayor riesgo, especialmente en las estaciones de inmisión del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17), seguido de la venlafaxina. El resto de los fármacos considerados pueden suponer un riesgo bajo-medio.

Tabla 8 Fármacos. Periodo 2017-2023. 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). En gris, casos no evaluables por disponer de límite de cuantificación superior al PNEC.

Sustancia	Estación	RQ (media anual)						RQ _r							
		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Sulfametoxazol	E-N15					0,06	0,00	0,08					0,00	0,00	0,00
	E-N17					0,58	0,10	0,52					0,15	0,00	0,13
	L-UR20					0,00	0,15	0,00					0,00	0,00	0,00
Trimetoprim	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Venlafaxina	E-N15					1,37	0,33	0,00					0,34	0,00	0,00
	E-N17					0,79	0,75	0,79					0,20	0,19	0,20
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
O-desmetilvenlafaxina	E-N15					0,41	0,07	0,05					0,10	0,00	0,00
	E-N17					0,18	0,20	0,16					0,00	0,00	0,00
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Clotrimazol	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Fluconazol	E-N15					0,44	0,07	0,04					0,11	0,00	0,00
	E-N17					0,22	0,19	0,31					0,00	0,00	0,00
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Miconazol	E-N15					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
	E-N17					0,00	0,00	0,01					0,00	0,00	0,00
	L-UR20					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	0,00	0,50	0,20	0,83	0,43	0,26	0,00	0,00
	E-N17	4,18	0,83	4,43	3,24	1,64	0,66	1,03	2,78	0,21	4,43	2,43	0,82	0,16	0,51
	L-UR20	0,30	0,64	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	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	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	E-N17	0,58	0,03	0,10	0,14	0,13	0,08	0,17	0,19	0,00	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	0,00	0,00	0,00
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	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	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	0,00	0,00	0,00
Diclofenaco	E-N15	0,10	0,15			-	0,00	0,00	0,00	0,00			-	0,00	0,00
	E-N17	0,47	0,00			-	0,39	0,93	0,00	0,00			-	0,00	0,23
	L-UR20	0,00	0,31			-	0,00	0,00	0,00	0,00			-	0,00	0,00

La evaluación de riesgo según el índice RQ_r también indica que, entre 2021 y 2023, azitromicina y venlafaxina son fármacos que podrían suponer un riesgo moderado en la estación E-N17 (Tabla 8). En 2021 y 2023, los resultados de sulfametoxazol indican un riesgo moderado en la estación E-N17. 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.

Respecto al diclofenaco, aunque es una serie interrumpida, con información en 2017-2018 donde no aparenta riesgo en las estaciones de estudio y la información más reciente (2022-2023) indica riesgo moderado en la estación E-N17 en 2023.

4.1.1.2. Resultados en emisión

A partir de las concentraciones de fármacos obtenidos en 2023 en las estaciones de emisión (Tabla A1 del Anexo), se observa que no se detecta presencia (F (%)=0) en el caso de clotrimazol, y miconazol. Los nueve fármacos restantes se cuantifican en las dos estaciones de emisión y presentan frecuencias de cuantificación entre el 50% (eritromicina) y el 100% (trimetoprim, venlafaxina, O-desmetilvenlafaxina, azitromicina y claritromicina) (Tabla 9).

Tabla 9 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas (ng·L⁻¹), y frecuencia de presencia (F (%)) para los fármacos incluidos en las listas de observación, en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia) de la costa vasca, en 2023.

	Sustancia	Unidad	Emisión			Galindo	Ulia
			Min-Max	Media	F (%)	F (%)	F (%)
FARMACOS	Sulfametoxazol	ng/l	6,2 - 188,2	45.35	88	100	75
	Trimetoprim	ng/l	11,9 - 529,8	150.56	100	100	100
	Venlafaxina	ng/l	55,2 - 542,9	266.51	100	100	100
	O-desmetilvenlafaxina	ng/l	301,5 - 2387	948.79	100	100	100
	Clotrimazol	ng/l	<24,89	<24,89	0	0	0
	Fluconazol	ng/l	17,3 - 495,5	160.41	75	100	50
	Miconazol	ng/l	<4,1 - <4,8	<4,8	0	0	0
	Azitromicina	ng/l	9,9 - 648,2	187.28	100	100	100
	Claritromicina	ng/l	8,3 - 256,1	83.76	100	100	100
	Eritromicina	ng/l	57 - 1638,6	587.03	50	50	50
	Diclofenaco	ng/l	90,5 - 933	328.1	75	100	50

Las concentraciones observadas a lo largo del periodo de estudio son, en general, superiores en la estación de Galindo que en Ulia (Figura 4), siendo en ambos casos superiores a las observadas en las estaciones de inmisión (Figura 3), lo que podría indicar una dilución de estas sustancias en el medio receptor.

Azitromicina muestra concentraciones más elevadas en las estaciones de inmisión que en las de emisión en 2020, con valores inferiores al límite de cuantificación en emisión, pudiendo ser indicativo de fuentes difusas. Entre 2021 y 2023 vuelven a presentar concentraciones similares a las de 2017-2019.

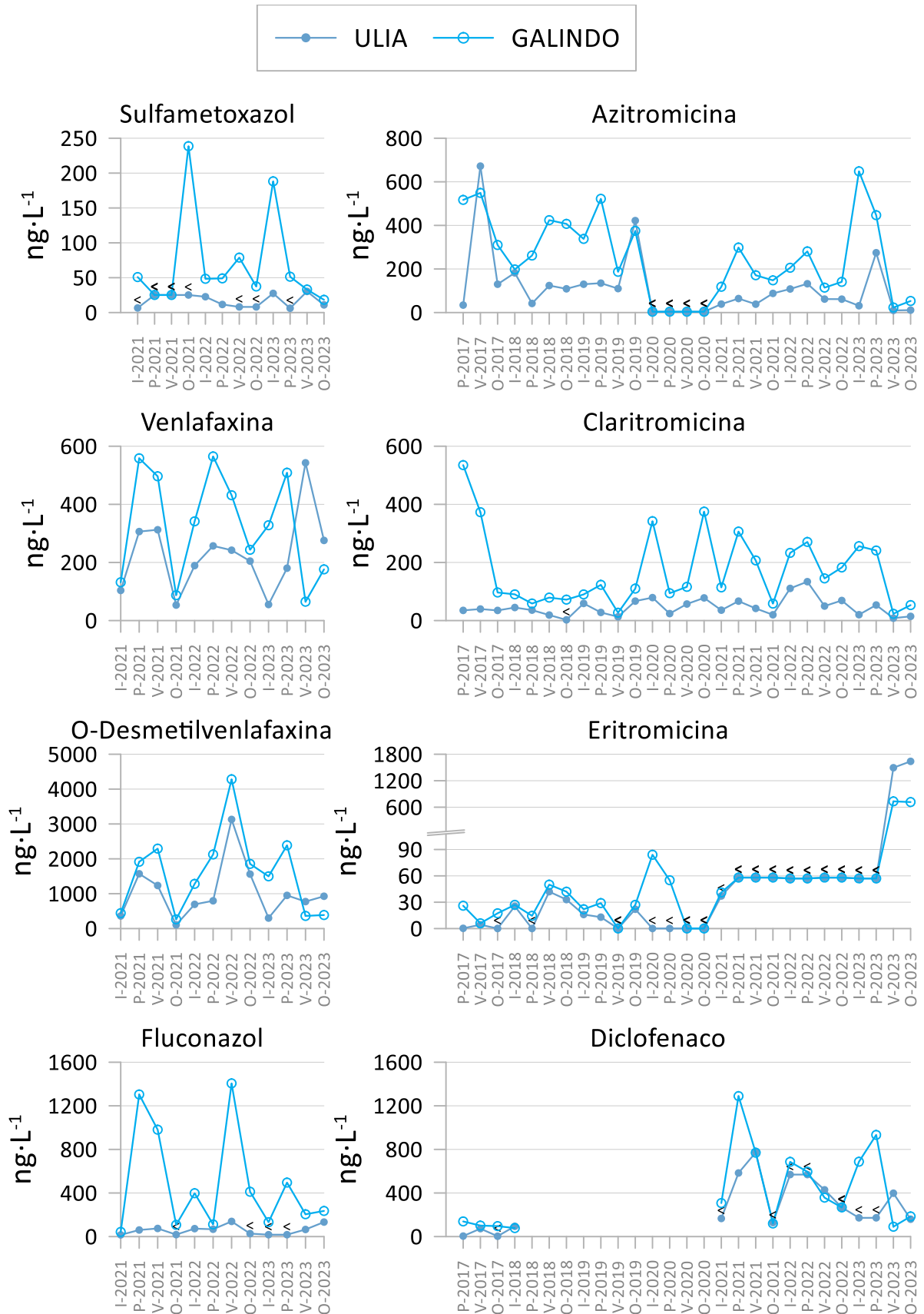


Figura 4 Concentraciones (ng·L⁻¹) de fármacos en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia), entre 2017 y 2023. <: inferior al límite de cuantificación.

Para los fármacos estudiados se han estimado las cargas totales y específicas por habitante equivalente (Tabla 10 y Tabla 11), entre 2017 y 2023, a partir de los valores medios anuales de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá), y los datos sobre volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA) y habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 6).

Considerando los datos en conjunto, se observa que los valores en Galindo son superiores a los de Uliá, siendo O-desmetilvenlafaxina el fármaco que presenta las mayores cargas totales (Figura 5) y específicas, con un valor máximo de $171 \text{ kg}\cdot\text{año}^{-1}$ y $142 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$, respectivamente, obtenido en Galindo, en 2022.

Para el resto de los fármacos, las cargas totales estimadas anualmente son inferiores a $50 \text{ kg}\cdot\text{año}^{-1}$ (Tabla 10, Tabla 11, Figura 5), mientras las cargas específicas son inferiores a $51 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$.

Debemos indicar que para los compuestos azólicos clotrimazol y miconazol, al presentar concentraciones inferiores al límite de cuantificación a lo largo del periodo de estudio, no se han estimado sus cargas.

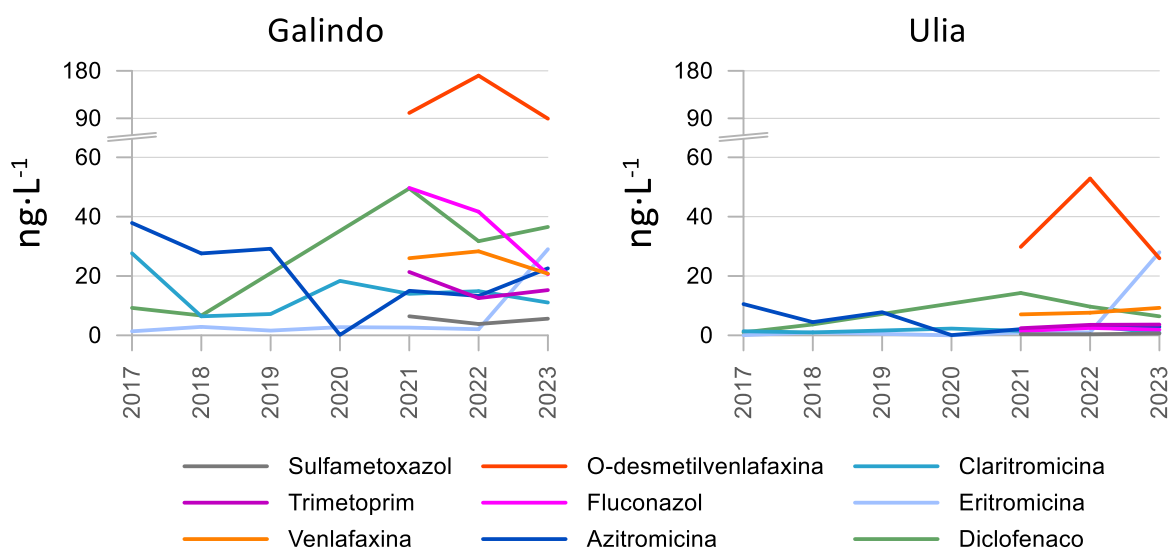


Figura 5 Evolución de la estimación de cargas totales ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$) en las estaciones ligadas a las EDARs de Galindo y Loiola (Uliá) para los fármacos, entre 2017 y 2023. No se incluyen aquellas sustancias para las que todas las analíticas son inferiores al límite de cuantificación (clotrimazol y miconazol).

Tabla 10 Fármacos. Concentración media anual (ng·L⁻¹) en la estación ligada a la EDAR de Galindo, y estimación de cargas totales (kg·año⁻¹) y específicas por habitante equivalente (mg·año⁻¹·h.e.⁻¹). No se incluyen aquellas sustancias para las que todas las analíticas son inferiores al límite de cuantificación (clotrimazol y miconazol).

Estación		Galindo						
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Media (ng·L ⁻¹)	Sulfametoxazol	-	-	-	-	78,7	53,4	72,7
	Trimetoprim	-	-	-	-	261,6	175,2	197,8
	Venlafaxina	-	-	-	-	318,5	395,3	269,5
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	1228,3	2385,9	1159,0
	Fluconazol	-	-	-	-	608,7	581,6	266,9
	Azitromicina	458,7	322,7	355,5	2,0	184,0	185,4	292,8
	Claritromicina	334,9	75,0	87,5	231,8	171,4	207,8	143,4
	Eritromicina	16,5	33,4	19,5	34,8	32,0	28,8	376,6
Carga (kg·año ⁻¹)	Diclofenaco	112,0	78,0	-	-	606,6	442,9	473,8
	Sulfametoxazol	-	-	-	-	6,4	3,8	5,6
	Trimetoprim	-	-	-	-	21,3	12,5	15,2
	Venlafaxina	-	-	-	-	26,0	28,3	20,8
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	100,2	170,9	89,4
	Fluconazol	-	-	-	-	49,7	41,7	20,6
	Azitromicina	37,9	27,6	29,2	0,2	15,0	13,3	22,6
	Claritromicina	27,7	6,4	7,2	18,4	14,0	14,9	11,1
Carga específica (mg·año ⁻¹ ·h.e. ⁻¹)	Eritromicina	1,4	2,9	1,6	2,8	2,6	2,1	29,0
	Diclofenaco	9,2	6,7	-	-	49,5	31,7	36,5
	Sulfametoxazol	-	-	-	-	5,3	3,2	4,6
	Trimetoprim	-	-	-	-	17,6	10,4	12,6
	Venlafaxina	-	-	-	-	21,5	23,4	17,1
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	82,7	141,1	73,8
	Fluconazol	-	-	-	-	41,0	34,4	17,0
	Azitromicina	31,3	22,8	24,1	0,1	12,4	11,0	18,6
Claritromicina	22,8	5,3	5,9	15,2	11,5	12,3	9,1	
Eritromicina	1,1	2,4	1,3	2,3	2,2	1,7	24,0	
Diclofenaco	7,6	5,5	-	-	40,9	26,2	30,2	

Tabla 11 Fármacos. Concentración media anual (ng·L⁻¹) en la estación ligada a la EDAR de Loiola (Ulía), y estimación de cargas totales (kg·año⁻¹) y específicas por habitante equivalente (mg·año⁻¹·h.e.⁻¹). No se incluyen aquellas sustancias para las que todas las analíticas son inferiores al límite de cuantificación (clotrimazol y miconazol).

Estación		Ulía						
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Media (ng·L ⁻¹)	Sulfametoxazol	-	-	-	-	10,3	10,6	18,0
	Trimetoprim	-	-	-	-	65,9	103,4	103,4
	Venlafaxina	-	-	-	-	194,0	223,3	263,6
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	818,5	1545,8	738,6
	Fluconazol	-	-	-	-	39,9	73,3	53,9
	Azitromicina	278,8	114,2	199,3	2,0	57,4	91,0	81,8
	Claritromicina	36,5	25,3	41,8	59,5	41,1	90,9	24,1
	Eritromicina	1,6	25,1	12,8	0,1	26,4	28,8	797,5
	Diclofenaco	26,3	94,2	-	-	391,9	282,9	182,4
Carga (kg·año ⁻¹)	Sulfametoxazol	-	-	-	-	0,4	0,4	0,6
	Trimetoprim	-	-	-	-	2,4	3,5	3,6
	Venlafaxina	-	-	-	-	7,1	7,6	9,3
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	29,8	52,8	26,0
	Fluconazol	-	-	-	-	1,5	2,5	1,9
	Azitromicina	10,5	4,5	7,8	0,1	2,1	3,1	2,9
	Claritromicina	1,4	1,0	1,6	2,3	1,5	3,1	0,8
	Eritromicina	0,1	1,0	0,5	0,0	1,0	1,0	28,0
	Diclofenaco	1,0	3,7	-	-	14,3	9,7	6,4
Carga específica (mg·año ⁻¹ ·h.e. ⁻¹)	Sulfametoxazol	-	-	-	-	0,7	0,7	1,1
	Trimetoprim	-	-	-	-	4,3	6,4	6,6
	Venlafaxina	-	-	-	-	12,8	13,8	16,7
	O-desmetilvenlafaxina	-	-	-	-	53,9	95,5	46,9
	Fluconazol	-	-	-	-	2,6	4,5	3,4
	Azitromicina	19,1	8,1	14,1	0,1	3,8	5,6	5,2
	Claritromicina	2,5	1,8	3,0	4,1	2,7	5,6	1,5
	Eritromicina	0,1	1,8	0,9	0,0	1,7	1,8	50,7
Diclofenaco	1,8	6,6	-	-	25,8	17,5	11,6	

4.1.2. Productos para la protección de plantas (PPP)

4.1.2.1. Resultados en inmisión

En cuanto a las concentraciones de productos para la protección de plantas (PPP) obtenidos en 2023 (Tabla A1 del Anexo), los valores de frecuencia de presencia, F (%) de imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz, metaflumizona e imidacloprid es 0; las otras tres sustancias de este grupo presentan frecuencias de cuantificación del 17% (tetraconazol), 33% (dimoxistrobina) y 50% (tebuconazol) (Tabla 12). Estas tres sustancias se cuantifican en las estaciones E-N17 y E-N15, pero dimoxistrobina es la única que se ha cuantificado en la estación L-UR20.

Tabla 12 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas (ng·L⁻¹), y frecuencia de presencia (F (%)) para los productos para la protección de plantas (PPP) incluidos en las listas de observación, en las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2023.

	Sustancia	Unidad	Inmisión			E-N15	E-N17	L-UR20
			Min-Max	Media	F (%)	F (%)	F (%)	F (%)
PPP	Dimoxistrobina	ng/l	<1,24 - 133,4	22,88	33	25	50	25
	Imazalil	ng/l	<0,88	<0,88	0	0	0	0
	Ipconazol	ng/l	<0,8	<0,8	0	0	0	0
	Metconazol	ng/l	<2,01	<2,01	0	0	0	0
	Penconazol	ng/l	<0,36	<0,36	0	0	0	0
	Procloraz	ng/l	<2,09	<2,09	0	0	0	0
	Tebuconazol	ng/l	<1 - 4,6	<2,8	50	50	100	0
	Tetraconazol	ng/l	<0,18 - 0,4	<0,18	17	25	25	0
	Metaflumizona	ng/l	<1,47	<1,47	0	0	0	0
	Imidacloprid	ng/l	<8	<8	0	0	0	0

Para poder evaluar la intensidad de los impactos locales en el medio receptor, a partir de las concentraciones obtenidas se han determinado los RQ en cada uno de los muestreos llevados a cabo en 2023, 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 6).

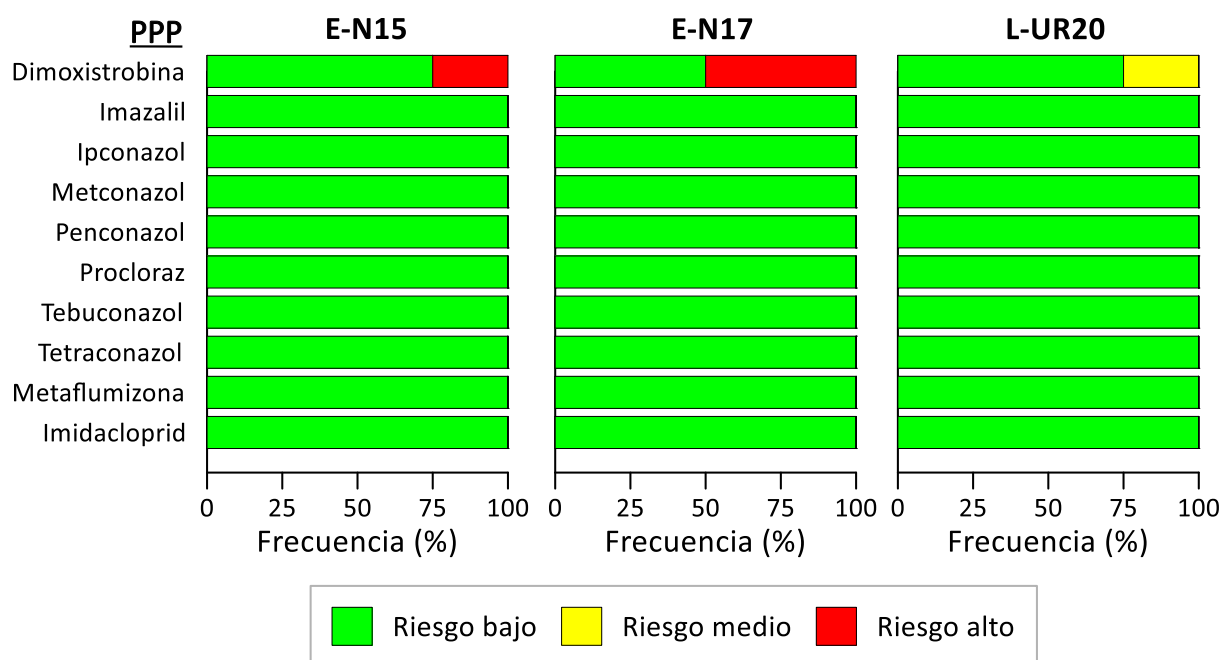


Figura 6 Frecuencia de nivel de riesgo (RQ) de los productos para la protección de plantas (PPP) incluidos en las listas de observación, en las estaciones de inmisión de la costa vasca, en 2023.

El posible riesgo ambiental asociado a la presencia de productos para la protección de plantas (PPP) en el medio receptor (RQ) en 2023 se considera bajo (Figura 6), aunque para la dimoxistrobina puede considerarse alto en las estaciones del Nerbioi (E-N15 y E-N17) y medio en la estación L-UR20.

Para algunas sustancias de la lista de observación se puede presentar una evolución temporal en el periodo 2017 a 2023 (Figura 7):

- Dimoxistrobina con resultados desde 2021. Dimoxistrobina presenta concentraciones inferiores al límite de cuantificación, excepto en invierno y primavera de 2023, que en las estaciones de inmisión del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17) se llega a superar el PNEC correspondiente (Figura 7).
- Imidacloprid con resultados desde 2017. Las concentraciones de Imidacloprid en la estación E-N17 superan en varias ocasiones el PNEC correspondiente hasta 2021 y puntualmente en E-N15. Desde entonces, las concentraciones observadas son inferiores al límite de cuantificación (Figura 7).
- compuestos azólicos (imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz, tetraconazol y tebuconazol): con resultados desde 2021; y Metaflumizona: con resultados desde mayo del 2018. Para los compuestos azólicos y metaflumizona (no representadas en la Figura 7), las concentraciones observadas a lo largo del periodo de estudio son, en general, inferiores o próximas al límite de cuantificación, con valores muy alejados de los PNEC correspondientes.

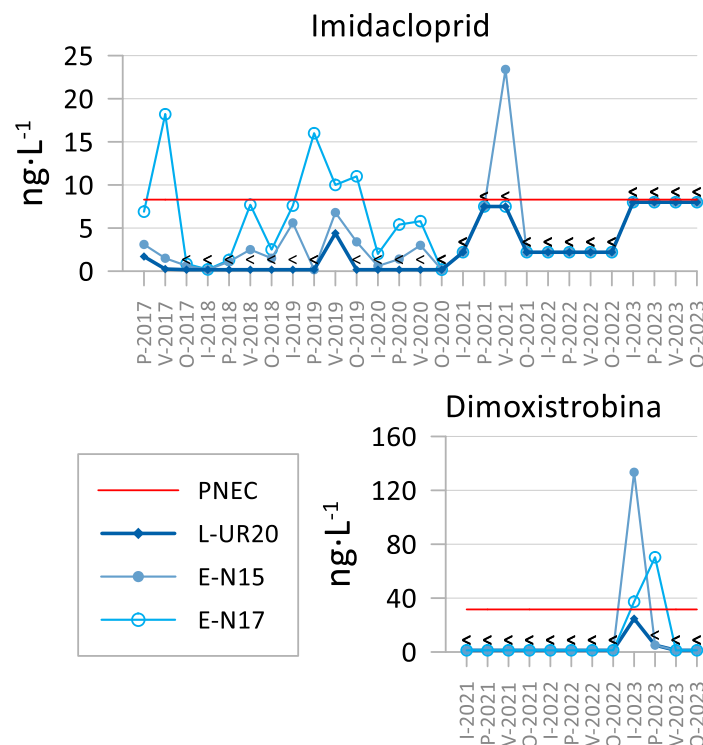


Figura 7 Concentraciones (ng·L⁻¹) de imidacloprid y dimoxistrobina en las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20), entre 2017 y 2023. <: inferior al límite de cuantificación. Línea roja: PNEC (concentración prevista sin efecto).

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_f correspondiente (Tabla 13).

En general, los productos para la protección de las plantas (PPP) considerados no suponen un riesgo en las estaciones de inmisión, con la excepción del caso de imidacloprid y de dimoxistrobina.

Los RQ anuales considerando las concentraciones medias muestran que **imidacloprid** no supone un riesgo en ninguna de las estaciones desde el 2022 (Larreta *et al.*, 2023) (Tabla 13). En el periodo 2017-2020 **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 13).

Respecto a la dimoxistrobina en las estaciones E-N15 y E-N17 la **dimoxistrobina** podría suponer un riesgo moderado (RQ_f=0,27 y 0,43, respectivamente) (Tabla 13) al tener en cuenta la frecuencia de superación del PNEC, sólo

Tabla 13 Productos para la protección de plantas (PPP). Periodo 2017-2023. Ratio de riesgo considerando la concentración media anual (RQ (media anual)), y ratio de riesgo optimizado (RQ_f) en estaciones de inmisión. Para RQ_f, en rojo alto riesgo (RQ_f≥1); en naranja, riesgo moderado (1>RQ_f≥0,1); en amarillo, riesgo soportable (0,1>RQ_f≥0,01); en verde, riesgo insignificante (0,01>RQ_f>0); y en azul, sin riesgo (RQ_f=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 _f						
		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Dimoxistrobina	E-N15					0,00	0,00	1,09					0,00	0,00	0,27
	E-N17					0,00	0,00	0,86					0,00	0,00	0,43
	L-UR20					0,00	0,00	0,23					0,00	0,00	0,00
Imazalil	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Ipconazol	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Metconazol	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Penconazol	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Procloraz	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Tebuconazol	E-N15					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
	L-UR20					0,00	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
Tetraconazol	E-N15					0,01	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00
	E-N17					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
Metaflumizona	E-N15		0,00	0,00	0,00	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	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	0,00	0,00	0,00
Imidacloprid	E-N15	0,21	0,16	0,48	0,15	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00
	E-N17	1,04	0,35	1,34	0,40	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	1,01	0,00	0,00	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	0,00	0,00	0,00

4.1.2.2. Resultados en emisión

En cuanto a las concentraciones de productos para la protección de plantas (PPP) obtenidos en 2023 (Tabla A1 del Anexo), los valores de frecuencia de presencia, F (%), de dimoxistrobina, imazalil, ipconazol, metconazol, penconazol, procloraz y metaflumizona es 0; las otras tres sustancias de este grupo presentan frecuencias de cuantificación del 25% (tetraconazol), 63% (tebuconazol) y 100% (imidacloprid) (Tabla 14). Estas tres sustancias se cuantifican en las dos estaciones de emisión.

Tabla 14 Valores mínimos (Min), máximos (Max) y medios (Media) de concentraciones cuantificadas (ng·L⁻¹), y frecuencia de presencia (F (%)) para los productos para la protección de plantas (PPP) incluidos en las listas de observación, en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) de la costa vasca, en 2023.

	Sustancia	Unidad	Emisión			Galindo	Uliá
			Min-Max	Media	F (%)	F (%)	F (%)
PPP	Dimoxistrobina	ng/l	<7,48	<7,48	0	0	0
	Imazalil	ng/l	<49,6	<49,6	0	0	0
	Ipconazol	ng/l	<3,75	<3,75	0	0	0
	Metconazol	ng/l	<4,71	<4,71	0	0	0
	Penconazol	ng/l	<1,9	<1,9	0	0	0
	Procloraz	ng/l	<27,96	<27,96	0	0	0
	Tebuconazol	ng/l	<4,2 - 29,9	13,79	63	50	75
	Tetraconazol	ng/l	<0,8 - 3,9	1,25	25	25	25
	Metaflumizona	ng/l	<55,06	<55,06	0	0	0
	Imidacloprid	ng/l	3,4 - 119,2	41,66	100	100	100

En el caso de la dimoxistrobina, a pesar de que no se ha cuantificado en las estaciones de emisión, sí se ha cuantificado en las de inmisión, por lo que su fuente no parece que sean los vertidos de las EDARs, haciendo suponer una fuente difusa relacionada con la lixiviación de las tierras donde se haya posiblemente usado el fungicida.

Por el contrario, el imidacloprid no está presente en el medio receptor, pero se cuantifica en el 100% de las muestras recogidas en emisión.

A lo largo de todo el periodo de estudio las concentraciones de dimoxistrobina, metaflumizona y los compuestos azólicos imazalil, ipconazol, metconazol y procloraz, son inferiores a los límites de cuantificación correspondientes. En el caso de penconazol, sólo en primavera de 2022 se supera el límite de cuantificación en Uliá.

A pesar de que dimoxistrobina no se ha cuantificado en emisión, en invierno y primavera de 2023 se observan valores superiores a 37 ng L⁻¹ en las estaciones de inmisión del Nerbioi interior (E-N15 y E-N17). Lo mismo ocurre con tetraconazol en primavera de 2021 e invierno de 2022. Por lo tanto, su origen no parece estar ligado al vertido de la EDAR de Galindo.

Las concentraciones de imidacloprid son, en general, superiores en la estación de Galindo que en Uliá (Figura 8), siendo en ambos casos superiores a las observadas en las estaciones de inmisión (Figura 3). Sin embargo, en los últimos muestreos la concentración de esta sustancia en Uliá ha aumentado, superando incluso los valores observados en Galindo.

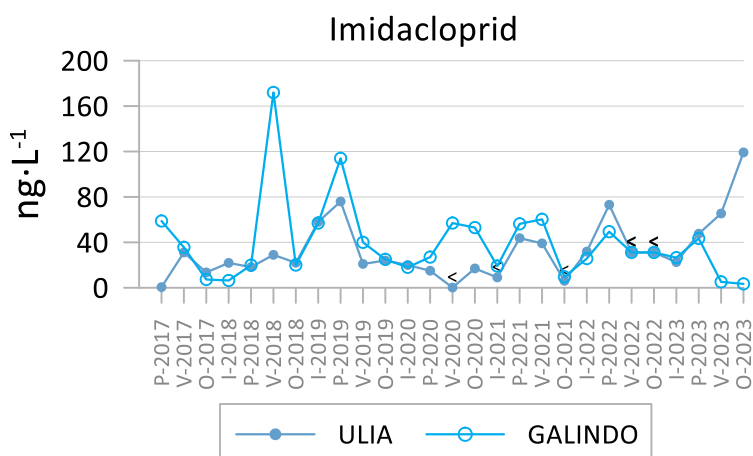


Figura 8 Concentraciones ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) de imidacloprid en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia), entre 2017 y 2023. <: inferior al límite de cuantificación.

Para los PPP estudiadas se han estimado las cargas totales y específicas por habitante equivalente (Tabla 15), entre 2017 y 2023, a partir de los valores medios de las sustancias cuantificadas en las estaciones de emisión (Galindo y Ulia), y los datos sobre volúmenes anuales de vertido (facilitados por URA) y habitantes equivalentes asociados a las EDAR objeto de estudio (Tabla 6).

Considerando los datos en conjunto, se observa que los valores en Galindo son superiores a los de Ulia. El tebuconazol es la sustancia que presenta las mayores cargas totales (Figura 9) y específicas, con un valor máximo de $5,9 \text{ kg}\cdot\text{año}^{-1}$ y $4,9 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$, respectivamente, obtenido en Galindo, en 2021.

Para el resto de PPP considerados en este estudio, al presentar concentraciones inferiores al límite de cuantificación a lo largo del periodo de estudio, no se han estimado sus cargas.

Tabla 15 PPP. Concentración media anual ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) en las estaciones ligadas a la EDAR de Galindo y Loliola (Ulia), y estimación de cargas totales ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$) y específicas por habitante equivalente ($\text{mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$). No se incluyen aquellas sustancias para las que todas las analíticas son inferiores al límite de cuantificación.

Estación		Galindo						
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Media ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	72,5	9,9	9,7
	Tetraconazol	-	-	-	-	3,1	1,0	1,2
	Imidacloprid	33,9	54,6	59,0	38,8	36,3	26,6	19,6
Carga ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	5,9	0,7	0,7
	Tetraconazol	-	-	-	-	0,3	0,1	0,1
	Imidacloprid	2,8	4,7	4,8	3,1	3,0	1,9	1,5
Carga específica ($\text{mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	4,9	0,6	0,6
	Tetraconazol	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1
	Imidacloprid	2,3	3,9	4,0	2,5	2,4	1,6	1,2

Estación		Ulia						
Año		2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Media ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	14,0	8,0	17,9
	Tetraconazol	-	-	-	-	1,5	0,5	1,3
	Imidacloprid	15,1	22,8	44,8	13,0	22,6	34,0	63,7
Carga ($\text{kg}\cdot\text{año}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	0,5	0,3	0,6
	Tetraconazol	-	-	-	-	0,1	0,02	0,04
	Imidacloprid	0,6	0,9	1,7	0,5	0,8	1,2	2,2
Carga específica ($\text{mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$)	Tebuconazol	-	-	-	-	0,9	0,5	1,1
	Tetraconazol	-	-	-	-	0,1	0,03	0,1
	Imidacloprid	1,0	1,6	3,2	0,9	1,5	2,1	4,0

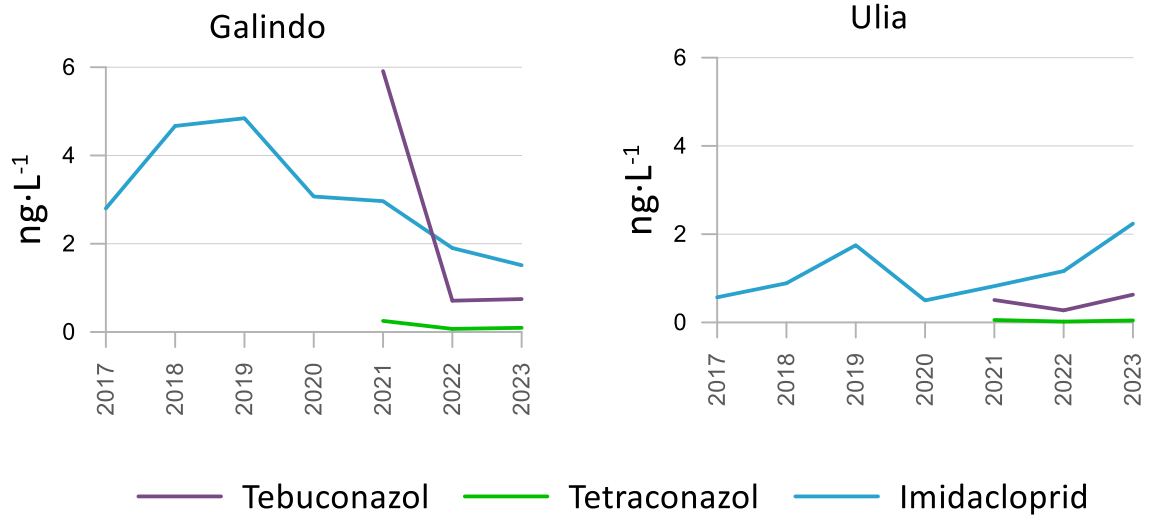


Figura 9 Evolución de la estimación de cargas totales (kg·año⁻¹) en las estaciones ligadas a las EDARs de Galindo y Loiola (Ulia) para tebuconazol, tetraconazol e imidacloprid, entre 2017 y 2023.

5.

Conclusiones

El **método analítico** desarrollado en 2021 (Larreta et al., 2023) es el que se ha utilizado para la **determinación conjunta** de las sustancias de observación objeto de estudio, que incluye parte de las sustancias de la cuarta lista de observación (Decisión UE 2022/1307), junto con algunas sustancias de listas anteriores (diclofenaco, azitromicina, claritromicina, eritromicina, imidacloprid y metaflumizona).

El **diseño del seguimiento** realizado en este estudio entre 2017 y 2023 se ha basado en muestreos trimestrales en dos puntos de emisión (EDARs de Galindo y Loiola (Ulía)) y en tres puntos de control de inmisión asociados (E-N15, E-N17 y L-UR20).

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

- Respecto a la **frecuencia de presencia**, en 2023:
 - En las estaciones de inmisión se han cuantificado 9 de los 12 fármacos considerados y 3 de los 10 productos para la protección de plantas (PPP),
 - En la estación L-UR20 sólo se cuantifican miconazol y dimoxistrobina. Estas dos sustancias no se han cuantificado en ninguna de las estaciones de emisión, por lo que su fuente en inmisión no parece que esté ligada a los vertidos de las EDARs.
 - Eritromicina se cuantifica en emisión, pero no en inmisión, lo que podría indicar que se diluye o degrada en el medio.
- 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 dimoxistrobina las concentraciones máximas observadas en inmisión son superiores.
- Respecto al **nivel del riesgo**, en 2023, sólo los fármacos diclofenaco, azitromicina, venlafaxina y sulfametoxazol podrían suponer un riesgo alto en la estación E-N17, y sulfametoxazol y fluconazol un riesgo medio en la estación E-N15. Además, la dimoxistrobina podría suponer un riesgo medio-alto en inmisión.

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 2017-2023 en las estaciones de inmisión, la azitromicina podría suponer un riesgo ambiental moderado-alto, mientras sulfametoxazol, venlafaxina, dimoxistrobina e imidacloprid podrían suponer un riesgo moderado en el Nerbioi interior.

Se han estimados las cargas totales y específicas de las sustancias consideradas que podrían entrar en el medio a través de las EDAR de estudio. Considerando los datos en conjunto se observa que:

- En el caso de los fármacos, el valor máximo determinado se corresponde con O-desmetilvenlafaxina en Galindo y en 2022, con un valor de carga total de $171 \text{ kg}\cdot\text{año}^{-1}$ y de carga específica de $142 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$.
- Entre los productos para la protección de plantas (PPP), el tebuconazol es la sustancia que presenta las mayores cargas totales y específicas de la serie, con un valor máximo de $5,9 \text{ kg}\cdot\text{año}^{-1}$ y $4,9 \text{ mg}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{h.e.}^{-1}$, respectivamente, obtenido en Galindo, en 2021.

Bibliografía

- Branchet, P., Arpin-Pont, L., Píram, 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., Rodríguez, 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>
- Larreta J., Solaun, O., E. López García, E. Martínez, B. Zonja, M. López de Alda, D. Barceló y A. Manzanos, 2023. Estudio de sustancias de la lista de observación en la costa vasca. Informe 2022. Informe de AZTI para la Agencia Vasca del Agua (URA). https://www.uragentzia.euskadi.eus/webura00-contents/es/contenidos/informacion/seguimiento_ultimos_informes/es_def/adjuntos/01-Informe-EMERGENTES-2022.pdf
- 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 fármacos productos para la protección de plantas (PPP) en las estaciones de inmisión (E-N15, E-N17 y L-UR20) de la costa vasca, en 2023. I: invierno; P: primavera; V: verano; O: otoño.

	Estación	E-N15				E-N17				L-UR20				
		SUSTANCIA	I	P	V	O	I	P	V	O	I	P	V	O
Fármacos	Eritromicina	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	<0,41	0,41
	Claritromicina	0,9	4,4	3,4	5,4	39,8	22	6,8	12,7	<0,4	<0,4	<0,2	0,2	
	Azitromicina	<3,2	<3,2	<5	<5	34,9	22,3	8,1	12,7	<3,2	<3,2	<5	5	
	Sulfametoxazol	11,3	19,6	1,2	1,5	146,3	33,2	12,6	15,6	<7,1	<7,1	<1,2	1,2	
	Trimetoprim	<2,9	4,6	<1,8	<1,8	112,1	23,2	3,289	9,917	<2,9	<2,9	<1,8	1,8	
	Venlafaxina	<11,5	<11,5	<10,7	<10,7	40,5	35,7	17,2	27,2	<11,5	<11,5	<10,7	10,7	
	O-desmetilvenlafaxina	<37,7	<37,7	42,8	43,7	109,4	87,8	105,3	119,2	<37,7	<37,7	<24	24	
	Clotrimazol	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	<1,87	1,87
	Diclofenaco	<32,7	<32,7	<15,1	<15,1	44,7	<32,7	<15,1	117,7	<32,7	<32,7	<15,1	15,1	
	Fluconazol	<6,2	<6,2	28,1	9,3	134,6	44,4	62,4	65,6	<6,2	<6,2	<3,8	3,8	
Miconazol	<1,4	<1,4	1,3	<0,7	<1,4	<1,4	2,3	<0,7	<1,4	<1,4	0,9	<0,7		
PPP	Imidacloprid	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	8	
	Metaflumizona	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	<1,47	1,47	
	Dimoxistrobina	133,4	<5,1	<1,24	<1,24	37,3	70,3	<1,24	<1,24	24,7	<5,1	<1,24	1,24	
	Imazalil	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	0,88	
	Ipconazol	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	<0,80	0,80	
	Metconazol	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	<2,01	2,01	
	Penconazol	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	<0,36	0,36	
	Procloraz	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	<2,09	2,09	
	Tebuconazol	<1	3,8	<2,8	3,5	1,7	4,6	3,5	2,8	<1	<1	<2,8	2,8	
	Tetraconazol	<0,18	<0,18	0,2	<0,18	<0,18	<0,18	0,4	<0,18	<0,18	<0,18	<0,18	0,18	

Tabla A2. Resultados analíticos (ng·L⁻¹) para los fármacos y productos para la protección de plantas (PPP) en las estaciones de emisión (Galindo y Uliá) en 2023. I: invierno; P: primavera; V: verano; O: otoño.

	Estación	Galindo				Uliá				
		SUSTANCIA	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Invierno	Primavera	Verano	Otoño
Fármacos	Eritromicina	<57	<57	732,6	716,7	<57	<57	1494,3	1638,6	
	Claritromicina	256,1	241,1	23,2	53,2	20,2	53,5	8,3	14,5	
	Azitromicina	648,2	446,7	23,2	53,1	31,3	274,6	9,9	11,2	
	Sulfametoxazol	188,2	51,4	33,0	18,3	27,5	<6,2	30,3	11,0	
	Trimetoprim	212,6	529,8	11,9	36,8	31,6	92,8	122,4	166,6	
	Venlafaxina	328,1	508,8	64,8	176,2	55,2	180,3	542,9	275,8	
	O-desmetilvenlafaxina	1498,0	2387,0	362,7	388,3	301,5	951,6	774,0	927,2	
	Clotrimazol	<24,88	<24,88	<24,88	<24,88	<24,88	<24,88	<24,88	<24,88	
	Diclofenaco	687,0	933,0	90,5	184,8	<172	<172	398,1	159,4	
	Fluconazol	132,1	495,5	204,8	235,3	<17,3	<17,3	65,2	133,1	
PPP	Miconazol	<4,1	<4,1	<4,8	<4,8	<4,1	<4,1	<4,8	<4,8	
	Imidacloprid	26,5	43,4	5,2	3,4	22,6	47,6	65,4	119,2	
	Metaflumizona	<55,06	<55,06	<55,06	<55,06	<55,06	<55,06	<55,06	<55,06	
	Dimoxistrobina	<7,48	<7,48	<7,48	<7,48	<7,48	<7,48	<7,48	<7,48	
	Imazalil	<49,6	<49,6	<49,6	<49,6	<49,6	<49,6	<49,6	<49,6	
	Ipconazol	<3,752	<3,752	<3,752	<3,752	<3,752	<3,752	<3,752	<3,752	
	Metconazol	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	<4,71	
	Penconazol	<1,9	<1,9	<1,9	<1,9	<1,9	<1,9	<1,9	<1,9	
	Procloraz	<27,96	<27,96	<27,96	<27,96	<27,96	<27,96	<27,96	<27,96	
	Tebuconazol	8,5	21,4	<8,8	<8,8	<4,2	12,9	29,9	26,7	
Tetraconazol	<0,8	3,7	<0,8	<0,8	3,9	<0,8	<0,8	<0,8		