

Microplásticos en aguas: presencia, investigación y potencial incidencia sanitaria sobre el ser humano

Rafael Marín Galvín, Empresa Municipal de Aguas de Córdoba (Emacsa); **Antonio Rosado Sanz**, Iproma; **Miquel Paraira Faus**, Aigües de Barcelona; **Itxaso Carranza Egaña**, Iproma; **José Ignacio Jiménez Jiménez**, Aqualia; **Íñigo Pérez-Baroja Verde**, AGQ Labs; **Mariano Parra Salmerón**, Laboratorios Munuera; **Manuel Borrego**, Empresa Metropolitana de Aguas de Sevilla (Emasesa); **Rocío Pérez Recuerda**, Empresa Municipal de Aguas de Málaga (Emasa); **Silvia Lacorte**, IDAEA-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)



Varios estudios en los últimos años alertan sobre la presencia de microplásticos en medios acuáticos, cuyo origen es variado y fruto del sistema de vida implantado en la sociedad actual, con la práctica habitual del 'usar y tirar': bolsas, prendas de vestir, cosméticos, pinturas, botellas de plástico y neumáticos, son ejemplos. Los microplásticos, fragmentos < 5 mm de tamaño, pueden ser tales en origen o generarse vía degradación de materiales plásticos mayores. Una vez en el medio marino pueden afectar a organismos marinos de diferente ubicación dentro de la cadena trófica y que los ingieren como alimento o de forma accidental, acarreándoles problemas de diferente gravedad. La tipología de los microplásticos corresponde mayoritariamente a los siguientes polímeros: tereftalato de polietileno (PET), polietileno de alta y baja densidad, policloruro de vinilo, polipropileno, policarbonato y poliestireno, habiéndose encontrado además acrilatos, poliuretano, etilvinilacetato y poliamidas. Si bien no existen hasta la fecha demasiados estudios al respecto, también se detectan microplásticos en aguas continentales (ríos y lagos) y, a su vez, en aguas residuales domésticas, aunque los procesos habituales de depuración suelen eliminar la mayoría de estos residuos (90%-98%). Finalmente, la presencia de restos de microplásticos en aguas de consumo no ofrece actualmente datos suficientemente contrastados, con lo cual tampoco pueden concluirse efectos ciertos sobre el ser humano. Este trabajo, fruto de las actividades del Grupo de Trabajo de Microplásticos de la Comisión II de la Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (AEAS) [46], revisa la situación presente acerca de la presencia e incidencia de los microplásticos tanto en aguas naturales como residuales y, especialmente, en aguas de consumo, en las que no se detecta ningún riesgo conocido hasta la fecha para el ser humano, así como las estrategias para su cuantificación y estudio.



LOS PLÁSTICOS Y LOS MICROPLÁSTICOS EN EL MEDIO ACUÁTICO

El término microplástico, palabra de moda en 2018 según la Fundación para el Español Urgente (Fundéu), se aplica a restos < 5 mm de tamaño y hasta 20 nm (y menores). Pueden ser partículas primarias (ya emitidas así en origen) o secundarias resultado de la desintegración de elementos plásticos más grandes. Se trata de un problema creciente especialmente por su acumulación en ambientes marinos. Con respecto a su tipología química, la mayoría de los microplásticos corresponde, entre otros, a los siguientes polímeros: tereftalato de polietileno (PET), polietileno de alta y baja densidad, policloruro de vinilo, polipropileno, policarbonato y poliestireno. Recientemente también se han encontrado acrilatos, poliuretano, etilvinilacetato y poliamidas [47].

Los microplásticos primarios se añaden a varios productos de cuidado personal (dentríficos, cremas faciales y exfoliantes), aunque también se encuentran en prendas

textiles sintéticas cuyos lavados arrastran hasta >1.000 fibras por L de agua. Así mismo, pellets plásticos de pocos mm de diámetro se emplean en tintas de impresión, aerosoles (*spray*), molduras de inyección y abrasivos. Por último, la fragmentación de plásticos por rotura, el tiempo de exposición al medio, la temperatura o la irradiación UV generan nuevos microplásticos (secundarios en esta ocasión). En todo caso, las fuentes más comunes de basuras plásticas (80% sobre el total de la basura marina) pueden tener origen marino: transporte marítimo y fluvial, pesca, piscifactorías, plataformas petrolíferas y cruceros (80%); y terrestre (20%): aguas residuales urbanas, agricultura y horticultura (explotaciones bajo cubiertas plásticas) y vertederos ilegales (**Tabla 1**). De las anteriores fuentes, neumáticos y textiles son las mayoritarias [6].

Ya en el agua, los microplásticos con densidad superior a la del agua de mar (1,02 g/cc) tenderían a sedimentar en el ambiente marino, mientras que los de densidad inferior flotarían (**Tabla 2**). En ambos casos

TABLA 1

ORÍGENES URBANOS DE LOS MICROPLÁSTICOS PRESENTES EN EL MEDIO ACUÁTICO .

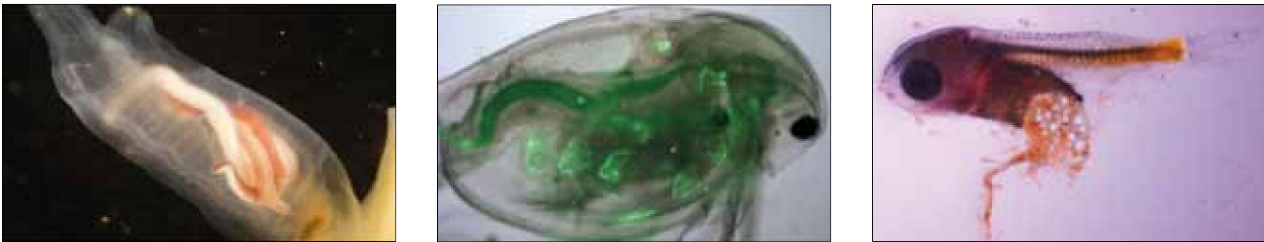
Bolsas domésticas de basura, que tienen una permanencia en el medio de unos 500 años.
Prendas de vestir sintéticas, con emisión en cada lavado, por ejemplo de una cazadora, de hasta 1.900 fibras.
Cepillos dentales que se van deteriorando con el uso cotidiano.
Pinturas y accesorios (brochas): cada lavado emite del orden de 10^6 - 10^{12} partículas.
Botellas plásticas de un uso (bebidas y alimentos) que se van degradando rápidamente con el tiempo.
Neumáticos: emisión de más de 20 g de residuos por cada 100 km de uso.
Microperlas de cosméticos y fibras faciales: > 8×10^{18} microperlas emitidas al medio en Estados Unidos durante 2015.
Una fuente muy importante y difusa es la del agua de tormentas por recogida de suciedad en calles y viarios.

TABLA 2

DENSIDAD DE MATERIALES PLÁSTICOS USADOS EN VARIOS ELEMENTOS, POTENCIALES GENERADORES DE MICROPLÁSTICOS POR DEGRADACIÓN.

Categorías o tipos	Aplicaciones usuales	Densidad específica (g/cc)
Polietileno	Bolsas plástico, anillos six-pack cerveza	0,91 - 0,94
Polipropileno	Cuerdas, tapas botella	0,90 - 0,92
Poliestireno expandido	Boyas, copas	0,91 - 1,05
Agua de mar	-	1,02
Poliestireno	Utensilios, embalajes	1,04 - 1,09
Policloruro de vinilo flexible	Bolsas, tubos	1,16 - 1,30
Poliamida o nylon	Cuerdas	1,13 - 1,15
Polietileno tereftalato	Botellas	1,34 - 1,39
Resina de poliéster + fibra de vidrio	Textiles	>1,35
Acetato de celulosa	Filtros de cigarrillos	1,22 - 1,24

FIGURA 1. Microplásticos en organismos marinos: gusano (izquierda); *daphnia* (centro); y alevín de pez (derecha). Fuente: Internet.



estos residuos podrían ser ingeridos por organismos marinos filtradores (ostras y mejillones) y otros depredadores (peces, tortugas), lo que entorpecería su digestión. También las ballenas, que se alimentan vía filtración, podrían ingerirlos y sufrir problemas estomacales, además de estrés adicional por obstrucción del sistema filtro-alimentador de su boca. Con respecto a los nanoplasticos (< 50 nm), se han encontrado en organismos acuáticos tales como gusanos plantónicos (*sagitta setosa*), hallándose fibras de poliestireno en especies de *daphnia* (crustáceos plantónicos), las cuales obturan su tracto intestinal provocando la muerte de estos organismos (Figura 1).

Otro aspecto a considerar es que los microplásticos contienen aditivos químicos para mejorar sus prestaciones o su calidad estética (perfumantes, suavizantes,

colorantes) que, aparte de su propia incidencia toxicológica en algún caso, pueden constituirse en potenciales absorbentes de otros contaminantes orgánicos apolares tales como pesticidas (DDT y otros) y PCB, todos reconocidos como agentes disruptores endocrinos. Por último, los conjuntos microplásticos-compuestos adsorbidos podrían irse liberando más o menos rápidamente en el interior de los organismos superiores que los ingieran, potenciando su acción toxicológica. La Figura 2 presenta a este respecto una panorámica de la evolución ecoambiental de los microplásticos en océanos.

MICROPLÁSTICOS EN AGUAS OCEÁNICAS

Macro y microplásticos se encuentran en casi todos los medios acuáticos del planeta, desde océanos y mares hasta en aguas continentales (ríos, lagos y embalses).

FIGURA 2. Ciclo de los microplásticos en el medio marino. Fuente: Internet.





FIGURA 3. 'Isla' de plásticos en el Océano Pacífico.

Fuente: Internet.



La cantidad de desechos plásticos en los océanos ha aumentado de forma creciente en los últimos años [7], estimándose que entre 5 y 13 millones de T/año de plásticos (es decir, entre el 1,5% y el 4% de la producción mundial) acaban en los mares [8]. Aquí el plástico es transportado por las corrientes oceánicas a grandes distancias, formando zonas densas de basura marina que queda atrapada en función de la dinámica de estas corrientes [8] (**Figura 3**). También se produce la degradación de plásticos en general hacia microplásticos, que según su densidad podrán flotar en la superficie o depositarse en los sedimentos del lecho marino, según se comentó anteriormente.

Las primeras detecciones de microplásticos (del tipo del poliestireno, los más frecuentes) datan de principios de los años 70 del siglo pasado [9,10] en aguas del Atlántico Norte y de fragmentos con tamaños entre 0,2 mm y 2,5 mm [1-3]. Posteriormente, también se han encontrado en aguas oceánicas libres del Ártico y de la Antártida, e incluso en profundidades abisales superiores de los 5.000 m, entornos donde se han medido hasta 4.000 partículas/m³ según datos recientes [1-5].

Pero, ¿cuáles son las fuentes de estos residuos a los océanos? Son variadas. Así, se cifra en un 80% el origen terrestre, sobre todo desde zonas industrializadas, con mayor densidad de población [5] o cercanas a plantas de tratamiento de residuos: se calcula que del orden de un 80% de los residuos plásticos encontrados en playas provendrían de los ríos cercanos [11,12]. Entre los objetos de plástico más habituales se incluyen: desechos de construcción, residuos derivados del turismo costero, de las actividades agrícolas y del envasado de productos de alimentación y bebida. El 20% restante procedería de vertidos desde los propios océanos, con la pesca como la actividad humana que más contribuye a esta situación (restos de aparejos, redes, boyas, etc.).

Según datos correspondientes a 2007-2013 de 1.571 lugares del mundo [13], actualmente hay 5,25 trillones de piezas de plástico presentes en la superficie de los océanos, con una masa de al menos 268.940 millones de T, de las que el 13% se consideran microplásticos secundarios, mientras que los microplásticos primarios (añadidos intencionadamente a determinados productos -cosméticos, detergentes, pinturas, etc.-) suponen una proporción muy pequeña del total [8]. Se estima, así mismo, que la Unión Europea (UE) vierte entre 75.000-300.000 T/año de microplásticos al ambiente [8], de los que muchos alcanzan aguas continentales.

MICROPLÁSTICOS EN AGUAS CONTINENTALES

Se han hallado grandes cantidades de microperlas procedentes de productos de cuidado personal en varios estudios que abarcan todo el mundo: desde los Grandes Lagos de Norteamérica [14], hasta el Lago de Garda en Italia [15], pasando por el lago Taihu en China [16-17]. En el río Yangtzé de este país, Presa de las Tres Gargantas [18], se hallaron concentraciones de microplásticos tres veces más altas que en el resto del río, concluyéndose por el tamaño y su forma que probablemente fueran originados por la degradación de piezas de plástico más grandes (microplásticos secundarios).

Con respecto al inicio del origen del problema, observaciones en el lago Ontario (Canadá) indicaban que al no existir microplásticos en el sedimento a más de 8 cm de profundidad, la acumulación de estos residuos se inició alrededor de 1977 [19]. Por otra parte, los tipos de microplásticos más abundantes encontrados en los sedimentos fueron: polietileno (74%) y polipropileno (17%), con un tamaño entre 0,5 y 3,0 mm.

Otros estudios realizados en el río Danubio en Austria [20] encontraron que la cantidad de microplásticos en la zona, durante un periodo de un año, supondría el equivalente al lanzamiento de 2,7 millones de botellas de plástico de 1,5 L al río. Así mismo, se han hallado estos residuos y fibras plásticas en organismos acuáticos (gusanos planctónicos, larvas, moluscos, peces) [21-22] (ver **Figura 1**) e incluso en productos de origen marino tales como la sal común [23]. En este sentido, se prevé que la concentración de microplásticos en el ambiente acuático aumente en los próximos años como resultado del aumento de producción de materiales plásticos, la mala gestión de sus residuos [24], las microperlas y la degradación de los desechos de plásticos [25]. Afortunadamente, muchas regiones del mundo se han dotado de legislación destinada a reducir el uso de bolsas de

plástico desechables, fuente importante de microplásticos para el medio acuático. También, algunos países (Estados Unidos y Canadá) han adoptado ya medidas para restringir la utilización de microplásticos en diversos productos de cuidado personal.

En el caso de la UE se ha establecido la obligación de que los estados miembros adopten medidas para reducir el consumo de bolsas de plástico, mitigar el impacto de las fibras procedentes del lavado de textiles y para controlar y reducir la basura marina. Asimismo, se van a desarrollar medidas concretas destinadas a reducir la pérdida o abandono de los aparejos de pesca y acuicultura en el mar así como medidas innovadoras para recuperar parte de los plásticos flotantes [8]: se pretende alcanzar el buen estado ecológico de las aguas marinas en 2020, reduciendo la basura marina hasta en un 30%. En concreto, un proyecto alemán pretende cuantificar los microplásticos ligados a las aguas residuales urbanas y contribuir a mitigar su incidencia. En España, desde julio de 2018 se ha tomado la medida del cobro de bolsas de plástico en comercios como forma de reducir el progresivo abuso de estos materiales por parte del consumidor. Finalmente, a escala mundial existen programas de la ONU (PNUMA) para combatir la contaminación generada por estos residuos, además de contar con una estrategia global de lucha contra los plásticos potenciada desde instancias políticas y ciudadanas.

MICROPLÁSTICOS EN AGUAS RESIDUALES

Las aguas residuales proceden de la empleada en usos domésticos, urbanos e industriales, así como la mezcla de todas las anteriores, tal como las define la directiva 91/271 CEE, del Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas. El conjunto de todas ellas, las denominadas aguas residuales urbanas, se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario a una EDAR, en la que se depuran según los niveles de exigencia marcados por la legislación.

Existen pocos estudios realizados sobre la existencia de microplásticos en plantas depuradoras y efluentes depurados. Cítese el elaborado por el Instituto de Estudios Medioambientales en cuatro EDAR de los Países Bajos, donde se comprobó la descarga de entre 9 y 91 partículas/L en agua depurada, siendo 52 partículas/L el valor medio medido [26]. Otros estudios similares se han desarrollado en depuradoras de Rusia, Francia y Estados Unidos. En concreto, en la EDAR de San Petersburgo (2014) la concentración de microplásticos a la entrada de la planta descendía significativamente con

el tratamiento físico y tras el reactor biológico, si bien no se eliminaban del todo del efluente depurado [27]. Otro estudio más reciente, en las depuradoras de Nueva York, determinó que 25 de las 34 EDAR muestreadas presentaban microplásticos [28], siendo sus orígenes las partículas derivadas de productos de cuidado personal y las fibras de lavandería descargadas a las aguas residuales municipales. Por último, otro trabajo en 10 EDAR urbanas de Dinamarca [47] encontró concentraciones medias de micropolásticos de 250 µg/L en aguas brutas y de solo 4,2 µg/L en aguas depuradas.

Lo anterior coincide con otro estudio realizado en Suecia [29], donde se generaban más de 1.000 T/año de microplásticos (desde productos de cuidado personal y lavado de fibras sintéticas), de los cuales tras depuración pasaban al medio ambiente entre 4 y 30 T/año. El diámetro de la mayoría de estas partículas era > 300 µm, y se sigue estudiando el destino de las partículas con diámetro <20 µm. Este estudio también indicaba que la eficacia de retención en lodos de depuración es superior al 90% para partículas > 20 µm y del 98% si el diámetro de las partículas es > 300 µm, mientras que la retención de estos compuestos en lodos procedentes de tratamientos físicos era insignificante. Finalmente, se cuenta con varios estudios más de diferentes autores [30,31] donde se constata la presencia de partículas de microplásticos en fangos de depuración.

ANÁLISIS DE MICROPLÁSTICOS EN AGUAS

Los microplásticos (fragmentos, fibras o esferas plásticas entre 1 µm y 5 mm de tamaño) están compuestos por polímeros sintéticos con variadas forma, densidad y color. Los niveles detectados en aguas oscilan según el tipo de agua (río, agua residual, mar, lagos, potable, embotellada...). Mientras que los métodos analíticos para determinar microplásticos en aguas de mar y residuales están bien desarrollados [32], su análisis en aguas continentales, y específicamente en aguas de captación y consumo, es hoy en día un reto analítico complejo debido al pequeño tamaño de las partículas, su baja concentración y su naturaleza química variable (polímeros puros o mezclas).

Las técnicas analíticas clásicas tienen como objetivo preconcentrar elevados volúmenes de agua, cuantificar de forma fiable el número de partículas plásticas por volumen de agua, identificar la naturaleza química de los polímeros y eliminar la contaminación externa durante el procesado y análisis de las muestras. El protocolo analítico estándar consta de varias etapas, que puede variar



ligeramente según el tipo de aguas a analizar [32], pero que responden a las siguientes fases: preconcentración a través de tamices; digestión; flotación; filtración con tamices; y análisis final para identificación de materiales (Figura 4).

Sobre el muestreo, muchos estudios de aguas utilizan redes de plancton lo que dificulta precisar el volumen muestreado, con lo que la tendencia actual es filtrar un volumen determinado de agua (1-10 L) a través de tamices de distinto tamaño de malla, para llevar a cabo una cuantificación exacta [33]. Una vez realizado el muestreo, el análisis posterior de microplásticos requiere el procesado de la muestra, con la finalidad de eliminar la materia orgánica y particulada interferente [34].

Los métodos de digestión más comunes usan NaOH, HNO₃ o HCl, o una oxidación con H₂O₂ en presencia de Fe (II) con o sin H₂SO₄. Sin embargo, el uso de ácidos fuertes puede degradar los polímeros plásticos [35]. Después, la concentración de partículas se realiza por flotación, puesto que la mayoría de los microplásticos (densidad entre 0,8 y 1,4 g/cc) flotan en un medio hipersalino. Para ello se emplean sales (NaCl, ZnCl₂), aceite de oliva o sucrosa [36], lo que produce la precipitación de partículas y la flotación de la fracción de microplásticos. Esta se recupera sobre un filtro de membrana de 1 μm o, si los fragmentos son grandes, en placa de Petri de vidrio [37].

Para el análisis, la primera etapa consiste en la caracterización física y morfológica para determinar el tamaño, la forma y el color. Para fragmentos grandes la inspección es mediante microscopio óptico o estero-microscopio (mínimo aumentos 45X) equipado con cámara fotográfica para procesado de las imágenes adquiridas.

La segunda etapa, más compleja, es la identificación de la naturaleza química de los microplásticos y su cuantificación (partículas/L) o tamaño (fragmentos > 300 μm y de <20 nm, son rangos de trabajo habituales). Así, las técnicas de detección han ido evolucionando para analizar fragmentos cada vez más pequeños e identificar polímeros. Si bien es relativamente fácil identificar plásticos de tamaño > 300 μm, la dificultad de analizar microplásticos más pequeños queda patente en la bibliografía [36,50]. Inicialmente se usó la *hot needle*, que consistía en aplicar una aguja caliente al fragmento para asegurar si era material plástico, aunque esto no identificaba el tipo de polímero.

Actualmente las técnicas analíticas utilizan espectroscopía de infrarrojos (IR) o espectroscopía de infrarrojos

FIGURA 4. Proceso de investigación clásica de microplásticos en aguas.



por transformada de Fourier (FTIR) con *attenuated total reflection* (ATR), las cuales posibilitan discriminar los polímeros en función de su estructura molecular a través de su espectro característico. Existen otras técnicas como la espectroscopía Raman, que proporciona información química y morfológica de las partículas, aunque la presencia de color puede interferir la identificación. Para solucionar este problema, se ha propuesto el uso del tinte *Nile Red*, que tiñe las partículas plásticas y facilita la detección mediante espectroscopía Raman con fluorescencia [38]. También se ha descrito el uso de la microscopía electrónica, de elevada resolución pero con el inconveniente de ser una técnica costosa, destructiva y con problemas electrostáticos. Finalmente, la CG-EM con pirólisis analiza los productos de degradación térmica y es capaz de identificar el tipo de polímero y aditivos sin el uso de disolventes, por lo que se minimiza la contaminación externa.

El gran reto actual es determinar fragmentos en el intervalo de 1-300 μm, con técnicas muy sensibles, capaces de identificar fragmentos inmovilizados sobre un filtro sin necesidad de separar las partículas de forma individual, lo que imposibilita analizarlas todas, para lo cual hay pocos estudios disponibles debido a la dificultad de procesado y posterior análisis eficaz de los fragmentos pequeños, sujetos a contaminación ambiental en el propio laboratorio.

Una reciente innovación de Iproma, presentada en el V Congreso Iberoamericano de Laboratorios (Lisboa, 2018), ha abordado la cuantificación de microplásticos < 20 μm: se trata de diseñar una técnica cuantitativa que fija un umbral que informa objetivamente del contenido de microplásticos. A modo de ejemplo, si en un

TABLA 3

RELACIÓN ENTRE MASA Y RECUENTO DE PARTÍCULAS (BORG OLESEN, 2017).

Tipo de partícula	% masa	% partículas
Poliétileno	0,01	0,11
Polipropileno	0,30	1,03
Poliéster	3,11	3,22
Poliamida	0,37	0,69
Policloruro de vinilo	0,15	0,23
Poliuretano	1,21	1,49
Poliestireno	0,05	0,11
Epóxido	0,02	0,23
Poliacetal	0,01	0,11
Acetato de celulosa	0,15	0,23
Proteína	1,90	10,57
Celulosa	92,98	82,18
Poliuretano pinturas	0,10	0,23
Resina alquídica	0,16	0,46

agua se hallan 1.000 partículas/L de PET, con dimensiones medias de 10 µm x 3 µm x 3 µm, esto equivaldría a una concentración de 0,086 mg/L de PET. En la **Tabla 3** se comparan resultados de recuento de partículas y concentración estimada en masa (mg/L).

La metodología de Iproma no se fundamenta en la medición de partículas, sino en la propiedad intrínseca que presentan los plásticos, apoyada en estudios de degradación y descomposición térmica de polímeros [39,40] que indican que, a determinada temperatura, los polímeros sufren rotura y se generan distintos compuestos, desde el monómero a otros polímeros (según cada plástico).

Para aislar los posibles microplásticos del agua, se filtran entre 250 mL y 5.000 mL según la naturaleza de la muestra y contenido en sólidos, a través de un filtro de cuarzo de 47 mm CHM QF1 previamente acondicionado. El residuo filtrado es lavado para eliminar materia orgánica, compuestos orgánicos y grasas según la secuencia agua – H₂O₂ – agua – acetona – agua – metanol – agua, y posteriormente secado a 90 °C durante 60 minutos. El filtro se trocea en 4 partes y se introduce en un tubo de acero de ATD 650 quedando listo para su análisis (ver **Figura 5** con varias fases del proceso).

Para cada plástico de estudio se obtuvo el patrón cromatográfico, alguno recogido en la **Figura 6**. Además, se han elaborado rectas de calibrado de los distintos plásticos (**Figura 7**), obteniendo unas significativas correlaciones lineales que demuestran que la degradación térmica no es errática, y que se puede cuantificar según la cantidad del subproducto de degradación generado. De los análisis llevados a cabo acerca del contenido en microplásticos para algunas muestras de aguas, se presentan como ejemplo los resultados de la **Tabla 4**: se deducen concentraciones muy bajas y del orden de pocos µg/L solamente y por debajo del límite de detección en la mayoría.

Pese a todo, sigue existiendo incertidumbre sobre la concentración y el tipo de microplásticos en aguas por discrepancias en el método analítico empleado. Por tanto, se requiere desarrollar técnicas armonizadas y fiables que permitan validar los resultados de diferentes fuentes [34,50]. Esto permitirá homogenizar contenidos, categorizar tipos de polímeros hallados y, especialmente, proporcionar información sobre partículas pequeñas, que son las que podrían detectarse en aguas potables a concentraciones más elevadas y potencialmente causantes de preocupación para el consumidor.

FIGURA 5. Proceso de análisis de microplásticos vía degradación térmica.





FIGURA 6. Cromatogramas típicos para algunos polímeros plásticos. De arriba a abajo: gasa de algodón (testigo), polietileno, PVC, lana (testigo) y polipropileno.

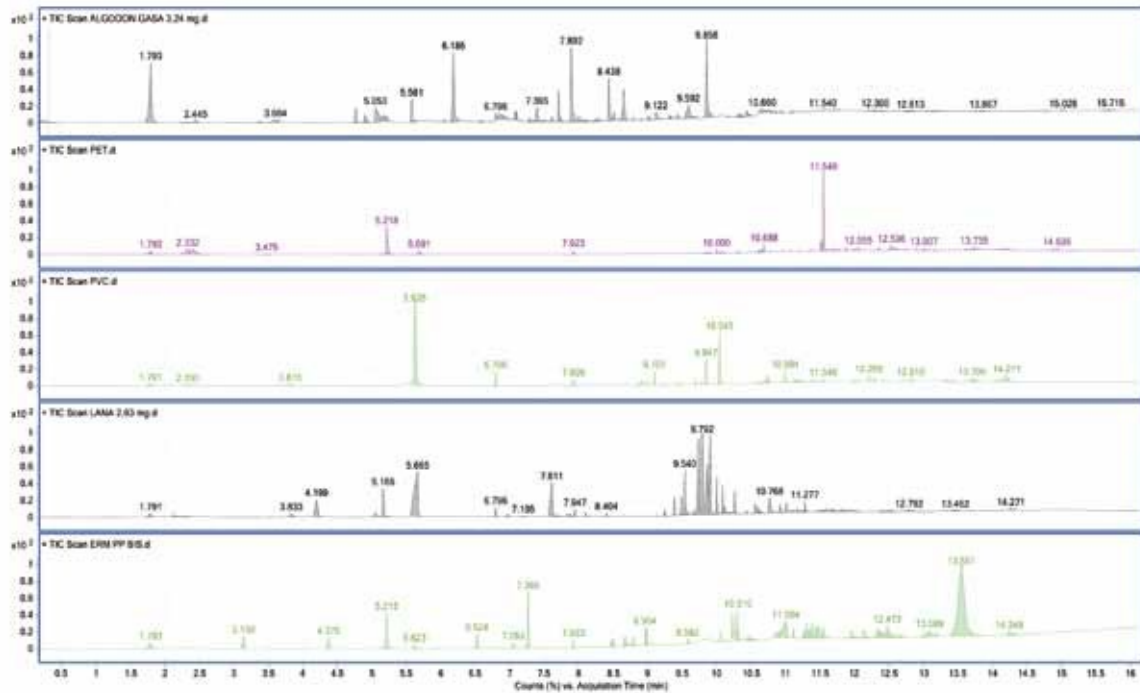


FIGURA 7. Rectas de calibrado para polietileno de alta densidad (izquierda) y poliestireno (derecha).

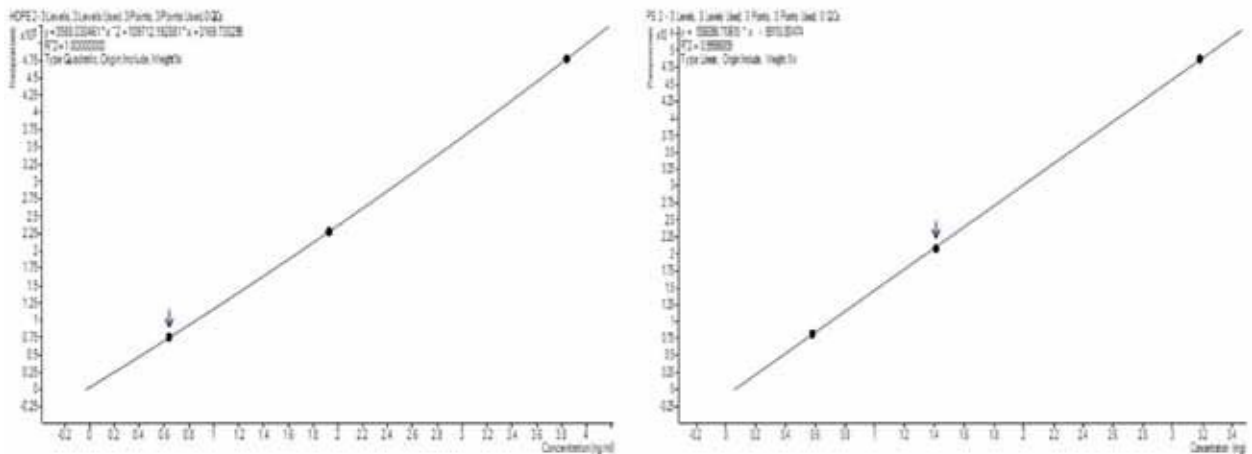


TABLA 4

RESULTADOS DE ANÁLISIS EN DISTINTOS TIPOS DE AGUAS.

Tipo de agua	Contenido de plásticos en aguas (µg/L)										
	PE	PET	PP	Nylon	PU	PVC	Caucho	PS	PACN	CEL	LN
Agua Mineral 1 en PET	<5,0	6,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Agua Mineral 2 en vidrio	<5,0	5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Agua del grifo 1	<5,0	10,0	<5,0	<5,0	<5,0	25,0	<5,0	6,0	<5,0	36,0	<5,0
Agua del grifo 2	<5,0	5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Agua Milli Q	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

INCIDENCIA Y RIESGO REAL DE LOS MICROPLÁSTICOS EN AGUAS DE CONSUMO

Las vías preferentes de exposición a microplásticos para el ser humano son: cosméticos, alimentación y bebidas, así como polvo del desgaste de superficies plásticas. También algunos tratamientos médicos e implantación de prótesis [48]. Aunque el riesgo asociado a cosméticos parece descartarse, sí se ha datado la presencia de estos sustratos en varios alimentos (mejillones, cerveza y miel), lo que ha movilizó a la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) sobre el tema. Un problema relevante a escala global puede ser la acumulación de contaminantes con capacidad toxicológica (por ejemplo PCB, HAP, polibromo-difeniléteres, nonilfenoles, ftalatos o bisfenol A usado en envasado de alimentos) sobre los microplásticos y de aquí pasar a la cadena alimentaria. Una vez dentro del organismo, ingresarían en los tejidos. Además, los nanoplasticos (< 20 µm) podrían acceder directamente a las células humanas con una potencial afección derivada de esta circunstancia.

Como introducción, los microplásticos existentes en aguas brutas destinadas a potabilización deberían, antes de llegar al consumidor, superar la barrera de seguridad impuesta por el propio tratamiento en las ETAP que, en general, es muy eficaz: la decantación elimina gran parte de todos los sólidos presentes en el agua en curso de tratamiento, la filtración sobre arena puede eliminar partículas >10 µm, y los procesos de oxidación (por ejemplo ClO₂) pueden degradar las partículas de microplásticos a unidades más pequeñas, según estudios desarrollados en Irlanda por la EPA [42]. Si aparte del tratamiento convencional se empleasen técnicas más eficaces (microfiltración, nanofiltración, ósmosis inversa), la presencia de microplásticos en aguas tratadas se reduciría más.

¿Cuál es la potencial presencia de microplásticos en aguas de consumo? Lo cierto es que no hay muchas referencias al respecto. Uno de ellos es un reciente estudio realizado por Orb Media (Estados Unidos), con una extraordinaria repercusión mediática [43]. Se extendió a 159 muestras distribuidas por Estados Unidos, Líbano, Indonesia, Uganda, India, Ecuador y varios países

de Europa: Eslovaquia, Reino Unido, Alemania, Suiza, Irlanda, Francia e Italia. El espectro abarcó metrópolis como Nueva Delhi o Yakarta y pequeñas ciudades como Pinebluff (Estados Unidos, 1.400 habitantes). Las tomas de muestras se llevaron a cabo por particulares, sin formación en el control de calidad de aguas y con una sistemática cuestionable desde el punto de vista académico y técnico.

Como conclusiones generales, el 83% de las muestras analizadas contenían microplásticos, con un tamaño comprendido entre 100 µm y 5 mm de longitud (99,7% de las muestras), oscilando los porcentajes a escala mundial entre el 17% en Nueva Delhi y el 94% en Estados Unidos y Líbano. En este estudio, así mismo, ya el agua testigo (desionizada) presentaba una significativa tasa de detección de microplásticos, del 17%, consecuencia posiblemente del método de procesamiento del agua para su análisis, la cual se almacenó en recipientes de PE. Además, el rango de detección varió entre 0 y 57 partículas por L, con un valor medio de 4,34 partículas/L. No obstante, el principal hándicap de este estudio y que le resta validez objetiva (aunque no mediática, desafortunadamente) es que no ha sido llevado a cabo por profesionales ni sus resultados han sido contrastados por expertos.

Otro estudio, este sí consistente y de acuerdo a los cánones y usos admitidos por la comunidad científica internacional, fue el realizado por la Asociación Noruega de Aguas [44], que publicó sus resultados en 2018. Abarcó 24 aguas de grifo en salida de ETAP de este país: 23 de estas muestras contenían menos de 1 partícula de microplástico/L y la muestra positiva contuvo 2,4 partículas/L. Además, 19 de estas aguas en red de distribución tampoco mostraron presencia de microplásticos y de las aguas con presencia, el valor osciló entre 2,0 y 3,7 partículas/L. El estudio concluía que los microplásticos >150 µm no eran absorbidos por el ser humano (sin existir estudios contrastados que indicasen ninguna afección toxicológica en humanos por parte de la OMS, EPA ni de otros organismos internacionales) y que de los de inferior tamaño solo se absorbía una pequeña

» Mientras que los métodos analíticos para determinar microplásticos en aguas de mar y residuales están bien desarrollados, su análisis en aguas continentales, y específicamente en aguas de captación y consumo, es hoy en día un reto analítico complejo debido al pequeño tamaño de las partículas, su baja concentración y su naturaleza química variable (polímeros puros o mezclas)



» Ninguna normativa internacional sobre calidad de aguas de consumo humano, incluyendo las indicaciones de la OMS, contempla la necesidad de controlar microplásticos en aguas, por lo que con los datos disponibles se concluye que el consumo de agua de grifo es totalmente seguro para el ser humano

fracción, luego eliminada del organismo vía heces fecales. Como conclusión, el agua de los abastecimientos noruegos era totalmente segura.

Por último, datos de aguas subterráneas para abastecimiento en Dinamarca [49] encontraron una media de $0,7 \times 10^{-3}$ partículas/L en aguas tratadas con un tamaño de microplásticos $> 20 \mu\text{m}$ (2019).

Pero, ¿qué conclusiones para el consumidor se extraen de los datos aportados? Según el supuesto de una fibra típica de microplásticos (PET, por ejemplo) de unos $10 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (que permitiría su entrada en el organismo) en 1 L de agua, a la que se le aplica, para establecer la masa, la densidad media del PET empleado en botellas y pack para líquidos (0,925 g/cc), se concluye que la concentración media de microplásticos en el agua de grifo podría potencialmente estimarse en $\approx 9 \mu\text{g/L}$, inferior a la admitida para muchos metales pesados según la normativa vigente, también inferior a la de tricloroetileno+tetracloroetileno y casi dos órdenes de magnitud inferior al límite admisible para THM (100 $\mu\text{g/L}$). Además, suponiendo la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de los microplásticos, su concentración esperable sería algunos órdenes de magnitud inferior, supongamos dos. Así, la cantidad de orgánicos adsorbidos podría ser de $10^{-2} \mu\text{g/L}$, muy similar a las concentraciones más bajas admisibles para orgánicos limitados en aguas según el RD 140/2003 (aldrín, dieldrín, heptacloro y heptacloro epóxido).

Con las pocas valoraciones de riesgo o toxicológicas realizadas hasta la fecha, ni la OMS, ni la EPA ni ninguna normativa internacional sobre calidad de aguas de consumo humano contempla la necesidad de controlar microplásticos en aguas (este punto parece que no se incluirá en la nueva Directiva de la UE). Como resumen y ante la inexistencia de estudios contrastados de la potencial incidencia toxicológica de los microplásticos sobre el ser humano, puede deducirse que la seguridad en el consumo de agua de grifo está totalmente garantizada cumpliendo todos los estándares de calidad exigibles [48].

Con respecto a las aguas embotelladas, también existen pocos estudios. Orb Media también llevó a cabo otro muestreo [45] a escala mundial, que adolece de

los defectos reseñados para el realizado en aguas de grifo (250 botellas de 11 marcas). Los resultados medios hablan de 325 partículas/L, cantidad muy superior a la detectada para aguas de grifo, y de que el 90% de las aguas embotelladas contenía más partículas que las del agua de grifo. Y otro estudio en aguas embotelladas de Alemania [41] indicaba que las aguas en envases retornables y de un solo uso contenían una media de 118 partículas/L, que las aguas envasadas en tetrabrik tenían una media de 11 partículas/L y que las aguas envasadas en vidrio contenían 50 partículas/L de media, así como que hasta el 80% de las partículas de microplásticos encontradas eran $< 50 \mu\text{m}$. No obstante, de estos datos y con las evidencias actuales no pueden extraerse consecuencias toxicológicas para el ser humano.

CONCLUSIONES

La presencia de microplásticos en aguas se extiende hasta entornos tan remotos como los océanos Ártico y Antártico y profundidades abisales ($> 5.000 \text{ m}$ de profundidad: $4.000 \text{ partículas/m}^3$), así como en aguas de ríos y lagos de todo el mundo (Norteamérica, Europa, Asia). Los microplásticos penetran en organismos marinos filtradores, plancton y organismos superiores (ballenas, tortugas), dificultando seriamente su actividad vital.

Se estima que la acumulación de microplásticos en las aguas se inicia alrededor de 1975, constituyendo el plástico el 80% de la basura marina, y accediendo a este medio vía terrestre (80%) sobre todo desde bolsas, textiles, pinturas, botellas, neumáticos y productos cosméticos. Se cifra en unos 35.000 millones de T el contenido de microplásticos en la superficie de los océanos.

Así mismo, los estudios realizados sobre las aguas residuales de diferentes lugares del mundo (Rusia, Estados Unidos, Francia...) indican que estas contienen microplásticos que, tras el proceso de su depuración en las EDAR, se reducen entre el 90% y el 98% en el agua depurada, pudiendo acumularse en los fangos de depuración de las plantas depuradoras.

No existen metodologías consensuadas para el análisis de microplásticos y las clásicas pasan por un proceso de concentración, digestión, flotación, filtración y cuantificación final de fibras mediante espectroscopía

IR o Raman, siendo poco eficientes para partículas < 300 µm de tamaño. Recientemente se ha abordado la determinación y cuantificación de partículas < 20 µm mediante la aplicación del comportamiento térmico de los polímeros que conforman los microplásticos: estos se degradan según secuencias conocidas, lo que permite la identificación y cuantificación conjunta de todos los presentes en la matriz estudiada. Con este procedimiento, los resultados obtenidos indican contenidos de plásticos en aguas del orden o inferiores a pocos µg/L.

En relación al agua de consumo, existen muy pocos estudios contrastados sobre presencia de microplásticos en aguas de grifo o de botella, pero los disponibles hablan de una presencia mínima de partículas en aguas sobre el total muestreado, y en estos casos del orden de 2-3 partículas/L. Si se lleva a cabo una estimación sobre concentración en masa de microplásticos en aguas de grifo, así como de los potenciales orgánicos adsorbidos sobre ellos, los valores obtenidos resultan muy bajos y del orden de los umbrales aplicados para los orgánicos más restringidos en las normativas aplicables sobre aguas de consumo (RD 140/2003).

Dado que no hay normativas internacionales al efecto ni indicaciones de la OMS, se concluye que, con los datos disponibles, el consumo de agua de grifo es totalmente seguro tanto desde la óptica de las propias partículas sólidas potencialmente existentes, como considerando su potencial capacidad de adsorción de compuestos orgánicos negativos para el ser humano.

El caso del agua embotellada es similar al del agua de consumo, si bien con un contenido sensiblemente más alto de partículas que el agua del grifo. No obstante, como se indica con el agua de grifo, estos datos tampoco pueden acreditar un efecto negativo sobre el consumidor.

Bibliografía

- [1] Andradý, A.L. (2011). *Marine Pollution Bulletin*, núm. 62, págs. 1.596-1.605.
- [2] Ivar do Sul, J.A.; Costa, M.F. (2014). *Environmental Pollution*, núm. 185, págs. 352-364.
- [3] Rochman, C.M.; Manzano, C.; Hentschel, B.T.; Simonich, S.L.M. (2013). *Env. Sci. and Tech.*, núm. 47, págs. 1.3976-1.384.
- [4] UNEP (2016). *United Nations Environment Programme*, Nairobi.
- [5] Derraik, J.G.B. (2002). *Marine Pollution Bulletin*, núm. 44, págs. 842-852.
- [6] De la Sota Zubillaga, A. (2017). *Actas XXXIV Jornadas Técnicas AEAS (2017)*, págs. 553-562 y referencias citadas.
- [7] Neufeld, L.; Stassen, F.; Sheppard, R.; Gilman T. (2016). *World Economic Forum*.
- [8] Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. COM (2018).
- [9] Carpenter, E.J.; Smith K.L. (1972). *Science*, núm. 175, págs. 1.240-1.241.
- [10] Colton, J.B.; Knapp, F.D.; Burns, B.R. (1974). *Science*, núm. 185, págs. 491-497.
- [11] Araújo, M.C.; Costa, M.F. (2007). *Environ. Qual. An. Int. J.*, núm. 18, págs. 6-12.
- [12] Rech, S.; Macaya-Caquilpán, V.; Pantoja, J.F.; Rivadeneira, M.M.; Jofre Madariaga, D.; Thiel, M. (2014). *Marine Pollution Bulletin*, núm. 82, págs. 66-75.
- [13] Eriksen, M.; Lebreton, L.C.M.; Carson, H.S.; Thiel, M.; Moore, C.J.; Borrorro, J.C.; Galgani, F.; Ryan, P.G.; Reisser, J. (2014). *PLoS One*, núm. 9.
- [14] Eriksen, M.; Mason, S.; Wilson, S.; Box, C.; Zellers, A.; Edwards, W.; Farley, H.; Amato, S. (2013). *Marine Poll. Bull.*, núm. 77, págs. 177-182.
- [15] Imhof, H.K.; Ivleva, N.P.; Schmid, J.; Niessner, R.; Laforsch, C. (2013). *Current Biology*, vol. 23, núm.19.
- [16] Su, L.; Xue, Y.; Li, L.; Yang, D.; Shi, H. (2016). *Env. Poll.*, núm. 216, págs. 711-719.
- [17] Horton, A.A.; Walton, A.; Spurgeon, D.J.; Lahive, E.; Svendsen, C. (2017). *Science of the Total Environment*, núm. 586, págs. 127-141
- [18] Zhang, K.; Gong, W.; Lv, J.; Xiong, X.; Wu, C. (2015). *Env. Poll.* núm. 204, págs. 117-123.
- [19] Corcoran, P.L.; Norris, T.; Ceccanese, T.; Walzak, M.J.; Helm, P.A.; Marvin, C.H. (2015). *Env. Poll.*, núm. 204, págs. 17-25.
- [20] Lechner, A.; Ramlar, D. (2015). *Env. Poll.*, núm. 200, págs. 159-160.
- [21] Eerkes-Medrano, D.; Thompson, R.C.; Aldridge, D.V. (2015). *Water Research*, núm. 75, págs. 63-82.
- [22] Tanaka, K.; Takada, H. (2016). *Sci. Reports*, 6:34351.
- [23] Iñiguez, M.E.; Conesa, J.A.; Fullana, A. (2017). *Sci. Reports*, 7: 8620.
- [24] Jambeck, J.R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T.R.; Perryman M.; Andradý, A.; Narayan, R.; Law K.L. (2015). *Science*, núm. 347, págs. 768-771.
- [25] Law, K.L.; Thompson, R.C. (2014). *Science*, núm. 345, págs. 144-145.
- [26] Leslie, H.A.; Van Velzen, M.J.M.; Vethaak, A.D. (2013). *Amsterdam: Institute for Environmental Studies, VU University. Final Report R-13/11.*
- [27] Talvitie, J.; Heinonen, M. (2014). *Helcom Base project 2012-2014.*
- [28] Office of New York State Attorney General Eric T. Schneiderman. (2015). Disponible en: http://ag.ny.gov/pdfs/Microbeads_Report_5_14_14.pdf.
- [29] Magnusson, K.; Eliasson, K.; Fråne, A.; Haikonen, K.; Hulthen, J.; Olshammar, M.; Stadmark, J.; Voisin, A. (2016). *Swedish Environmental Protection Agency, Report number C 183.*
- [30] Habib, D.; Locke, D.C.; Cannone, L.J. (1998). *Water, Air, and Soil Pollution*, núm 103(1-4), págs. 1-8.
- [31] Bayo, J.; Olmos, S.; López-Castellanos, J.; Alcolea, A. (2016). *Int. Journal of Int. Sustainable Develop. and Planning*, núm. 11(5), págs. 812-821.
- [32] Masura, J.; Baker, J.; Foster, G.; Arthut, C. (2015). *NOAA Marine Debris Program. NOAA Technical memorandum NOS-OR&R-48.*
- [33] Dyachenko, A.; Mitchell, J.; Arsem, N. (2017). *Anal. Methods*, núm. 9, págs. 1.412-1.418.
- [34] Rochman, C.M.; Regan, F.; Thompson, R.C. (2017). *Anal. Methods*, núm. 9, págs. 1.324-1.325.
- [35] Claessens, M.; Van Cauwenberghe, L.; Vandegehuchte, M.B.; Janssen, C.R. (2013). *Mar. Poll. Bull.*, núm. 70, págs. 227-233.
- [36] Rodrigues, M.O.; Gonçalves, A.M.M.; Gonçalves, F.J.M.; Nogueira, H.; Marques, J.C.; Abrantes, N. (2018). *Ecological Indicators*, núm. 89, págs. 488-495.
- [37] Silva, A.B.; Bastos, A.S.; Justino, C.I.L.; da Costa, J.P.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T.A.P. (2018). *Analytica Chimica Acta*, núm. 1.017, págs. 1-19.
- [38] Erni-Cassola, G.; Gibson, M.I.; Thompson, R.C.; Christie-Oleza, J.A. (2017). *Environ. Sci. Technol.*, núm. 51, págs. 13.641-13.648.
- [39] Hourston, D.J. (2010). *Degradation of plastics and polymers*. Ed. Elsevier B.V., vol. 2, págs. 18-53.
- [40] Sarker, M.; Rashid, M.M. (2013). *Int. J. of Sustainable Energy and Environment*, núm. 1(3), págs. 78-86.
- [41] Shymanski, D.; Goldbeck, C.; Humpf, H.U.; Frust, P. (2018). *Water Research*, núm. 129, págs. 154-162.
- [42] Mahon, A.M.; Officer, R.; Nash, R.; O'Connor, I. (2017). *EPA Research Report 210.*
- [43] Orb Media (2017). https://orbmedia.org/stories/Invisibles_final_report/multimedia.
- [44] Asociación Noruega de Aguas (2018). *Mapping microplastics in Norwegian drinking water*, 6 págs.
- [45] Orb Media (2018). Reproducido en: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-43411826>.
- [46] Marín Galvín, R. *et al.* (2019). *Actas del XXXV Congreso de AEAS, Valencia*, págs. 156-166.
- [47] Simon, M.; Van Alst, N.; Vollertsen, J. (2018). *Water Research*, núm. 142, págs. 1-9.
- [48] Oliveira, M.; Almeida, M.; Miguel, I. (2019). *Trends in Analytical Chemistry*, núm. 112, págs. 196-200.
- [49] Mintening, S.M.; Löder, M.G.J.; Primpke, S.; Gerdt, G. (2019). *Sci. of the Total Envir.*, núm. 648, págs. 631-635.
- [50] Llorca Porcel, J. *et al.* (2019). *Actas del XXXV Congreso de AEAS, Valencia*, págs. 605-613. 