Microplásticos: su toxicidad y valores alerta pendientes de establecer

La contaminación por material plástico es una realidad en nuestros días, tal y como refleja su aglomeración en mares, ríos y cunetas de carretera. Eso supone un gran problema medioambiental, pero se desconocen sus posibles efectos para la salud cuando estos plásticos son degradados en pequeños tamaños y son susceptibles de ser asimilados por el organismo humano. Por ello, además de otras razones, es necesario emprender la tarea de determinar su presencia en las aguas, en los sistemas de consumo y en los residuos generados en ecosistemas agrícolas. Con este objetivo, Eurofins Iproma evalúa mediante dos técnicas (ATR/FTIR y TD/CG/MS) el perfil de plásticos contaminantes y el riego ambiental que suponen.

Palabras clave
Microplásticos, ATR/FTIR, TD/CG/MS.

MICROPLASTICS: TOXICITY AND TARGET VALUES TO BE ESTABLISHED

Plastic pollution is a reality nowadays, where it can be observed agglomerating in seas, rivers, and roadside ditches. This is a major environmental problem, but its possible health effects are unknown when they are degraded to small sizes and are susceptible to being assimilated by the human organism. For this reason, among others, we have undertaken the task of determining their presence in water, consumption systems and their presence in waste generated in agricultural ecosystems. In this way and by means of two techniques: ATR/FTIR and TD/CG/MS, Eurofins Iproma can evaluate the profile of contaminating plastics and the environmental risk they represent.

Keywords
Microplastics, ATR/FTIR, TD/CG/MS.

Antonio Rosado Sanz
director técnico de Atmosfera e Higiene Industrial de Eurofins Iproma

Laxmi Indra Rodriguez Rivas
técnica del Área de Microplásticos del Departamento de Laboratorio de Eurofins Iproma

Verónica Zofio Salvador
responsable del Departamento de Marketing de Eurofins Iproma

Estefania Ferrer Caraco
técnica del Departamento de Diversificación y Desarrollo de Eurofins Iproma

Itxaso Carranza Egaña
directora de Asesoría Técnica, Entidad de Inspección y Proyectos de Eurofins Iproma

1. INTRODUCCIÓN

La palabra microplásticos ya ha llegado para quedarse en nuestro diccionario, pero desde el punto de vista científico debería analizarse desde dos perspectivas distintas y a la vez interrelacionados en la actualidad. Un problema es el medioambiental, que es totalmente perceptible por nuestros ojos, solo el 9% del plástico se recicla, por lo que la gran mayoría termina disgregándose y contaminando el medio ambiente. El otro problema al que nos enfrentamos es el de la salud, sobre el que las investigaciones médicas no han hecho más que comenzar, y que muy probablemente tenga un impacto mayor del esperado (Smith *et al.*, 2018).

1.1. PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL

Desde el punto de vista medioambiental, es enorme el daño que se hace a nuestro entorno al no reciclar adecuadamente el plástico. Poco a poco se está convirtiendo el planeta en un basurero, algo que tiene una incidencia directa en el mundo animal y vegetal (EC, 2019).

Infinidad de imágenes impactantes han sido publicadas para hacer llegar la problemática de los microplásticos, para sensibilizar del daño que ocasionan, para contar el gran tiempo que es necesario para su degradación y lo que supone de momento un problema persistente.

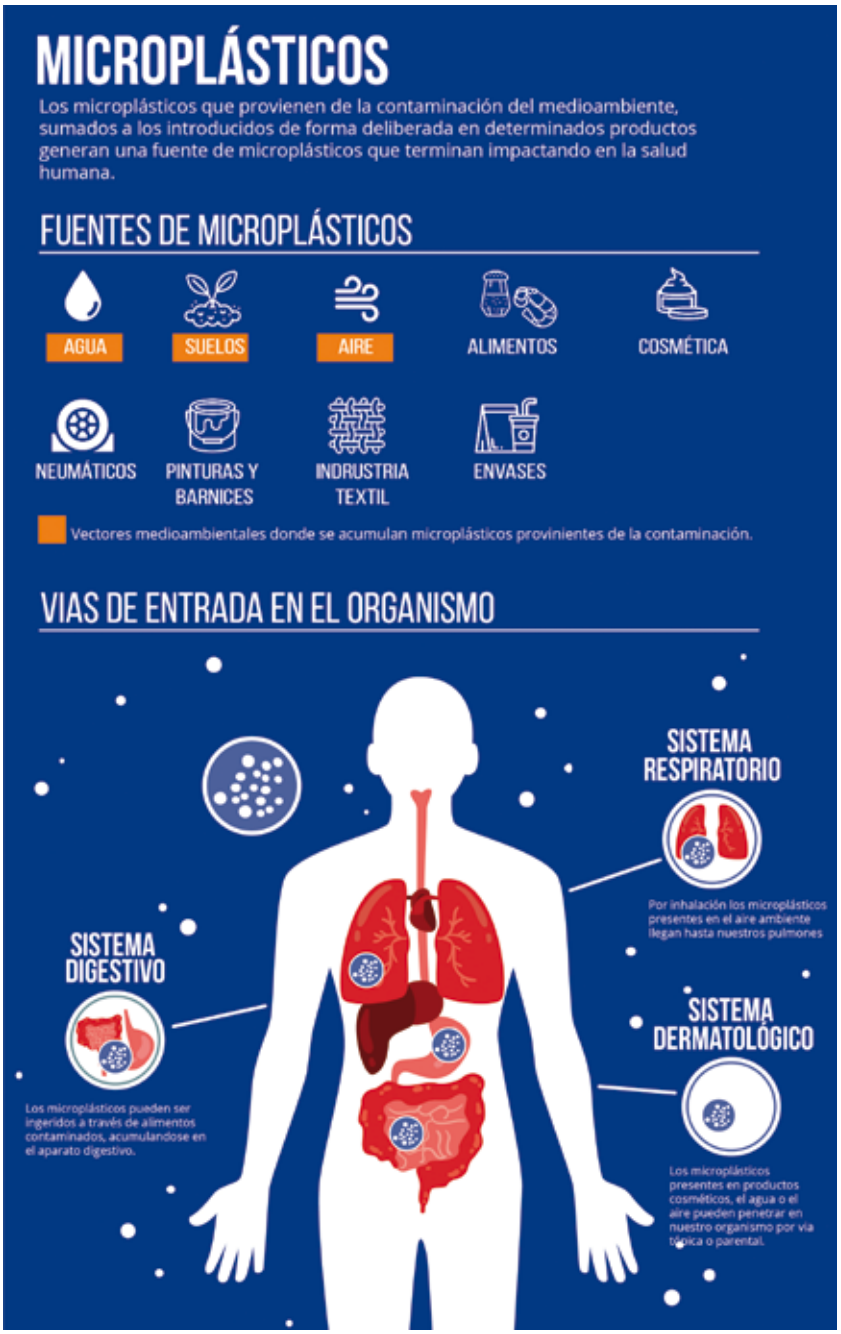
No se debe perder de vista la deposición que se está produciendo de forma continuada en las redes tróficas de diferentes ecosistemas y que empiezan a afectar a seres vivos.

Parece que no se es consciente, pero con el tiempo esos plásticos de uso domésticos se degradarán en trozos más pequeños, que unidos a los que se han introducido deliberadamente en determinados productos (cremas, exfoliantes, cremas dentales…), tendrán una mayor capacidad de movilidad y, por tanto, mayor impacto en los tres vectores: aire, agua y suelo.

1.2. PROBLEMA DE SALUD

Recientemente, en el año 2020, ISO ha definido como microplástico a "cualquier partícula sólida insoluble en agua con cualquier dimensión entre 1 y 1.000 µm" (ISO/TR 21960:2020 Plastics - Environmental aspects - State of knowledge and methodologies), mientras que la Directiva 2019/904 reconoce la contaminación terrestre y del suelo introduciendo a los microplásticos como sustancias emergentes y prioritarias en el análisis de las aguas.

FIGURA 1. Infografía sobre las vías de entrada en el organismo humano en relación con los microplásticos.



Cualquier contaminante tiene 4 posibles vías de introducción en el cuerpo humano, según el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabaj (INSST):

- Vía respiratoria o inhalatoria, a través de nariz, boca, pulmones, etc.
- Vía dérmica a través de la piel.
- Vía digestiva, boca, estómago e intestinos.
- Vía parenteral, a través de las heridas.

En la **Figura 1** se resumen los vectores de entrada reconocidos en el ser humano y las zonas de bioacumulación de estos micro o nanocompuestos en el hombre.

Según la Real Academia Española, una sustancia se considera tóxica cuando por inhalación, ingestión o penetración cutánea en pequeñas cantidades, provocan efectos agudos o crónicos para la salud e incluso la muerte. En el caso que nos ocupa, al tratarse de material particulado, las vías respiratoria y digestiva son las que potencialmente resultan más preocupantes.

Un tema necesario a puntualizar es que lo presuntamente más probable es que los microplásticos pudieran producir una toxicidad crónica, es decir, la resultante de un tiempo prolongado de exposición, pero no una toxicidad aguda, que es debida a una alta dosis en corto espacio de exposición (Wright *et al.*, 2013).

Si una sustancia es tóxica, para poder establecer un valor límite o un umbral de seguridad de exposición se debe de conocer la denominada curva de dosis/respuesta (**Figura 2**). Hoy en día, se desconocen dichas curvas para los distintos materiales plásticos, que además deberían ser relacionados con un determinado tamaño.

FIGURA 2. Curva de dosis-respuesta.

2. PROYECTO µNANOCARE

El proyecto µNanoCare es un proyecto de I+D+i incluido en el programa Retos 2017-2020, cuya finalidad es la cuantificación de micro y nanoplásticos en aguas regeneradas y ecosistemas agrícolas, y la evaluación del riesgo ambiental.

Dicho proyecto se inició en 2020 y acabará a finales de 2023. El proyecto se lleva a cabo junto con dos entidades: Fomento Agrícola Castellonense (Facsa) e IMDEA Agua. En su realización se han propuesto distintos objetivos para cada uno de los socios integrantes. De forma resumida, estos objetivos son:

- Objetivo 1. Desarrollo de un método analítico, sensible, selectivo y de un solo paso, a ser posible, que identifique y cuantifique estos micronanoplásticos en diferentes matrices (agua residual y regenerada, lodos y suelos, organismos vivos).
- Objetivo 2. Desarrollo de un método de muestreo eficiente que permita la recolección de micronanoplásticos de una forma fiable y asequible.
- Objetivo 3. Evaluar y optimizar la capacidad de tratamiento de las tecnologías implementadas actualmente en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) en términos de micronanoplásticos.
- Objetivo 4. Determinar el destino y carga ambiental de micronanoplásticos en ecosistemas agrícolas donde se apliquen lodos y se utilicen aguas regeneradas.
- Objetivo 5. Evaluar la exposición y el riesgo potencial asociado a dichas partículas sobre los organismos acuáticos, terrestres, y para la salud humana.

Los resultados obtenidos ayudarán a entender mejor cuál es la posible exposición a microplásticos que están en dos de los tres vectores del medio, como son agua y suelo, además de aportar información sobre su incorporación a organismos vivos (**Figura 3**).

Para la obtención de los resultados analíticos que necesita el proyecto, Eurofins Iproma trabaja con espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) para muestras de plásticos mayores de 0,5 mm, y con desorción térmica acoplada a cromatografía de gases

FIGURA 3. Esquema simplificado del proyecto µNanoCare.

FIGURA 4. Preparación de muestras y analítica TD/CG/MS.

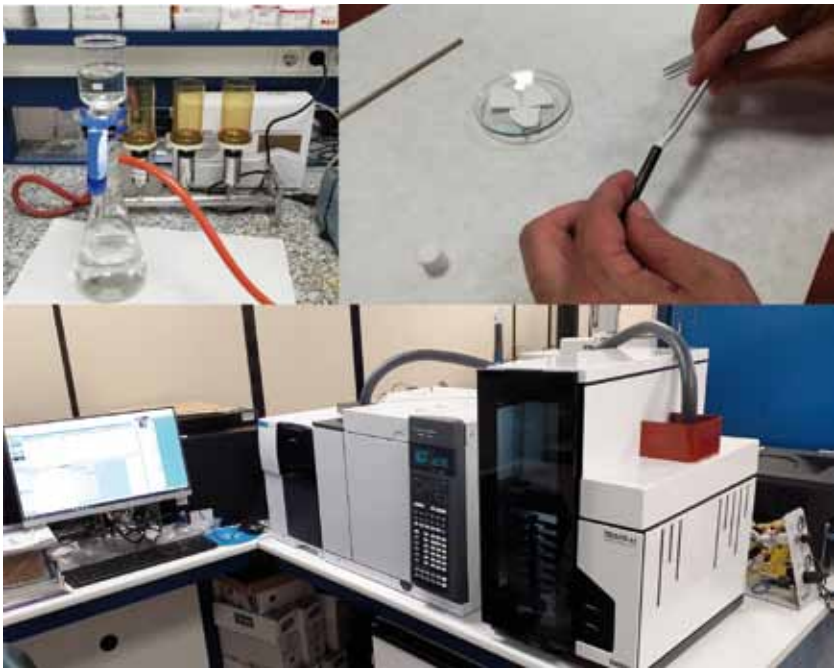
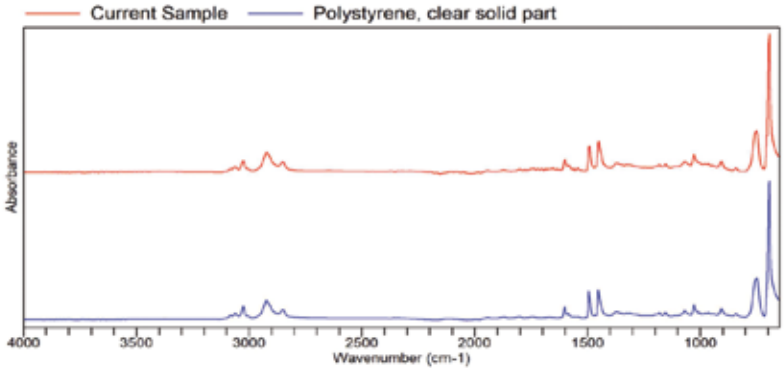


FIGURA 5. Espectro cualitativo tipo obtenido por ATR/FTIR.



con detección de espectrometría de masas (TD/CG/MS) para muestras < 0,5 mm y hasta 0,30 µm de tamaño de partícula según los filtros a utilizar.

El proceso de forma simplificada pretende separar los microplásticos que pueden encontrarse en las distintas matrices de estudio mediante tamices metálicos para la técnica ATR/FTIR, y filtros de fibra de cuarzo para la técnica TD/CG/MS.

Los plásticos de mayor tamaño son caracterizados directamente en el accesorio ATR/FTIR, mientras que los de menor tamaño son separados por filtración.

En el caso de muestras sólidas o biota, es necesaria una digestión previa para la eliminación de la materia orgánica hasta tener una solución clara que es filtrada para retener los microplásticos que contiene la muestra original.

Además de los perfiles de cada tipo de plástico, también es posible determinar otros aditivos de elevada toxicidad como los ftalatos o bisfenol A de forma esquemática (**Figura 4**).

La cualificación mediante ATR/FTIR se efectúa mediante la comparación espectral obtenida en el plástico problema, respecto a una librería de referencia adaptada (**Figura 5**). Una vez caracterizado el plástico, este se pesa en una balanza con una resolución de ± 1 µg.

Es posible separar los plásticos de mayor tamaño en distintos intervalos, de forma que se puede tener también un recuento de partículas plásticas detectadas, así como la masa de estas.

Un ensayo tipo de cualificación es la que se muestra en la **Figura 5**. Una vez caracterizada la muestra, esta es cuantificada mediante pesada.

La cualificación y cuantificación de plásticos de pequeño tamaño

<1 mm se efectúa mediante el acoplamiento de TD/CG/MS. La degradación controlada de los plásticos consiste en la ruptura de la cadena del polímero en monómeros u otros oligómeros de forma controlada a temperatura controlada y atmósfera inerte (Beyler y Hirschler, 2002). De forma esquemática, la ruptura de un poliestireno se muestra en la **Figura 6** (Dümichen *et al.*, 2017).

De esta forma, se puede obtener una 'huella digital' característica de cada polímero, y aislar aquellos compuestos de interés mediante el acoplamiento de CG/MS para poder tener una técnica cuantitativa (**Figura 7**). El método desarrollado se fundamenta en esta propiedad descrita por varios autores (Hourston, 2010; Beyler y Hirschler, 2002) sobre estudios de degradación y descomposición térmica de polímeros.

Usando un intervalo de pesadas de distintos polímeros se puede efectuar una curva de calibrado que permite su cuantificación en masa. El uso de ambas técnicas combinadas permitirá la cuantificación de micro y nanoplásticos en los distintos vectores de ensayo, para ayudar a conocer cuál podría ser un umbral toxicológico de exposición a dichos parámetros.

3. RESULTADOS OBTENIDOS EN MUESTRAS AMBIENTALES

El proyecto µNanoCare, debido a su corto periodo de aplicación, aún no ha dado resultados que puedan darse como definitivos, pero sí se han obtenido resultados de diversas matrices en trabajos previos de puesta a punto y desarrollo del método que lo hacen muy atractivo, además de una metodología a evaluar para el ensayo de microplásticos. Según las distintas matrices ensayadas, se obtienen los siguientes apuntes.

FIGURA 6. Escisión de poliestireno.

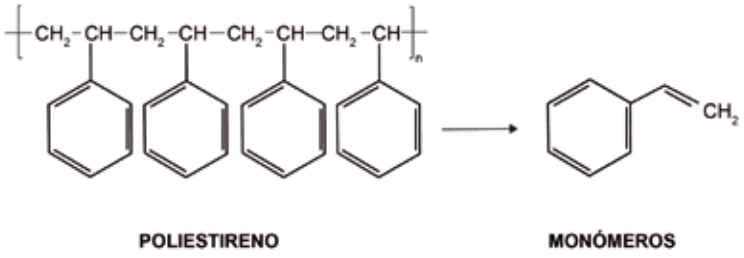
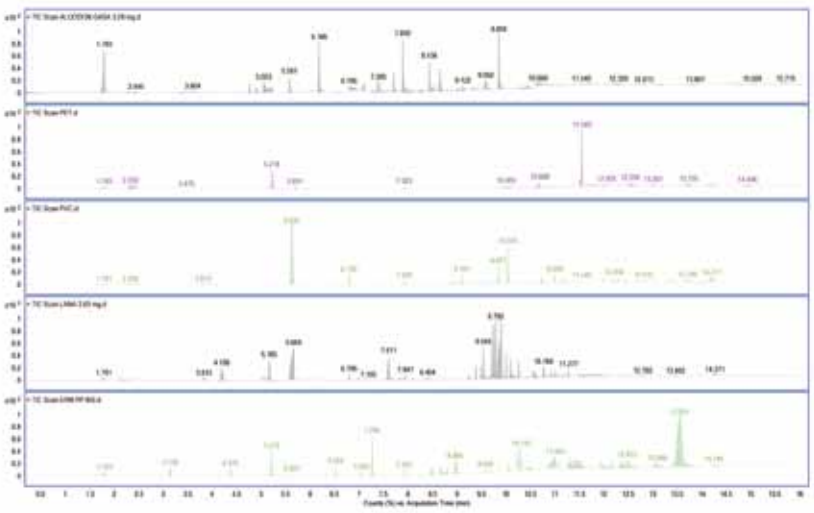


FIGURA 7. Cromatogramas tipo con distintos tipos de polímeros obtenidos por TD/GC/MS.



3.1. AGUAS

Se han ensayado distintos tipos de aguas (de consumo, envasadas, residuales, etc.), utilizando la técnica de filtración y TD/CG/MS. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 1**. En ella se puede observar que se detectan distintos plásticos en distintas tipologías de muestras. Cabe destacar el alto porcentaje de fibras textiles en el caso de aguas residuales de depuradoras urbanas.

3.2. PRODUCTOS DE CONSUMO

Se han efectuado ensayos en muestras de sal marina para determinar si existe concentración de microplásticos derivados de la presencia de los mismos en el agua del mar y que pudieran quedar atrapados en la etapa de cristalización. Los resultados se muestran en la **Tabla 2**, en la que solo se detectan pequeñas cantidades en la sal marina, no así en la sal procedente del Himalaya.

3.3. BIOTA

Se han ensayado muestras liofilizadas de mejillones para conocer si se podían detectar en organismos que tienen capacidad de filtrar grandes cantidades de agua de mar, y concentrar así los posibles microplásticos. Los resultados obtenidos por gramo de muestra liofilizada se muestran en la **Tabla 3**. En ella se puede comprobar que se detectan distintos tipos de plásticos, especialmente los de la familia de polietileno de alta y baja densidad.

TABLA 1

PERFIL DE PLÁSTICOS PRESENTES POR TD/CG/MS EN DIVERSAS MUESTRAS DE AGUA.

Referencias	Aguas (mg/L)										
	PE	PET	PP	Nylon	PU	PVC	Caucho	PS	PACN	CEL	LN
Agua Milli Q	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Agua mineral 1 en plástico PET	<0,005	0,006	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Agua mineral 2 en vidrio	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Agua del grifo 1	<0,005	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	0,025	<0,005	0,006	<0,005	0,036	<0,005
Agua del grifo 2	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Refresco con gas en PET	<0,005	0,13	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,011	<0,005
Agua residual 2 (41 mg/L SS)	15	0,71	<0,005	<0,005	0,32	0,039	0,092	0,33	<0,005	2,08	0,18
Agua residual 1 (540 mg/L SS)	38	3,96	<0,005	<0,005	0,82	0,215	0,67	0,42	<0,005	20,5	4,25

TABLA 2

PERFIL DE PLÁSTICOS PRESENTES POR TD/CG/MS EN DIVERSAS MUESTRAS DE SAL DE CONSUMO.

Muestra	Sal de consumo (µg/g)					
	N6	PE	PP	PS	PVC	PET
Sal marina comercial 1	<2	6	<2	<2	<2	<2
Sal marina comercial 2	<2	8	<2	<2	<2	3
Sal del Himalaya	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sal de mar Celta	<2	9	<2	10	<2	<2

TABLA 3

PERFIL DE PLÁSTICOS PRESENTES POR TD/CG/MS EN DIVERSAS MUESTRAS DE BIOTA (MEJILLÓN).

Referencias Iproma	Biota -mejillón- (µg)								
	PVC	PU	PS	PP	PET	PACN	N6	LDPE	HDPE
33056A	<10	<10	<30	<30	<30	<10	<10	<300	549
33056B	<10	<10	<30	<30	<30	<10	<10	<300	557
33057A	<10	<10	<30	<30	<30	<10	<10	<300	<300
33057B	<10	<10	46	<30	<30	<10	<10	<300	<300
33058	<10	<10	<30	<30	<30	<10	<10	1450	336
33059A	17	34	82	<30	<30	<10	33	<300	2070
33059B	19	92	110	<30	<30	<10	21	<300	2310
33060A	23	34	46	<30	<30	<10	<10	<300	1910
33060B	22	48	106	<30	<30	<10	<10	<300	2160
33061	<10	<10	47	<30	<30	<10	<10	<300	528
33062	<10	<10	<30	<30	<30	<10	<10	<300	312

» Del trabajo efectuado por Eurofins Iproma hasta la fecha se concluye que las técnicas ATR/FTIR y TD/CG/MS aplicadas para la cuantificación de micro y nanoplásticos son complementarias y ofrecen resultados satisfactorios

4. CONCLUSIONES

Los trabajos efectuados hasta la actualidad pueden concluir que ambas técnicas aplicadas para la cuantificación de micro y nanoplásticos son complementarias y permiten trabajar en distintas matrices de ensayo con resultados satisfactorios.

Por supuesto, queda mucho camino que recorrer hasta que se tengan valores de referencia para cada tipo de plástico, así como técnicas de ensayo normalizadas de uso universal que puedan ser contrastadas mediante ejercicios de intercomparación.

Así, el proyecto µNanoCare tiene planteado ese doble objetivo de desarrollo metodológico y de estudio de la toxicidad en el entorno, que sin duda ayudará a tener información que pueda ser utilizada para establecer un valor umbral de exposición y, por ende, un trabajo para preservar la salud.

Bibliografía

[1] Beyler, C.L.; Hirschler, M.M., (2002). Thermal Descomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1, Chapter 7, pages 111-131.

[2] Dümichen, E.; Eisentraut, P.; Bannick C.G.; Barthel, A.N.; Senz, R.; Braun, U., (2017). Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. Chemosphere, núm. 174, págs. 572-584.

[3] European Comission -EC- (2019). European Comission: Plastics and the circular economy. A STAP document. June 2018. https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy-brochure.pdf.

[4] Hourston, D. (2010). Degradation of plastics and polymers. Shreir's Corrosion, núm. 3, págs. 2.369-2.386.

[5] INSST. Vías de entrada de los agentes químicos en el organismo. https://www.insst.es/-/vias-de-entrada-de-los-agentes-quimicos-en-el-organismo.

[6] ISO/TR 21960:2020. Plastics - Environmental aspects - State of knowledge and methodologies.

[7] Smith, M.; Love, D.; Rochman, C.; Neff, R. (2018). Microplastics in seafood and the implications for human health. Current Environmental Health Reports, núm. 5, págs. 375-386.

[8] Wright, S.; Thompson, R.; Galloway, T. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. Environmental Pollution, núm. 178, págs. 483-492.

Normas de publicación para autores

Estimado Colaborador:

Para facilitar la publicación de los artículos técnicos (o procesos y sistemas) en nuestra revista TECNOAQUA se han elaborado unas breves normas de forma y contenidos para sus autores.

RECOMENDACIONES A LOS AUTORES DE ARTÍCULOS

1. Los artículos deben ser inéditos, nuestra política editorial requiere exclusividad para publicarlos. No obstante, si tuviera interés en publicarlos en otro medio a posteriori, dicho medio deberá pedirnos autorización.

2. Deberán figurar el nombre y dos apellidos del autor o autores, su titulación y/o cargo en la entidad a la que pertenezcan, dirección completa, teléfono de contacto, fax, e-mail y web.

3. El título no debe sobrepasar las 20 palabras, con su traducción al inglés. (La traducción no es necesaria en caso de procesos y sistemas).

4. Se debe incluir un breve resumen del artículo de unas 100 palabras, junto a 5-8 palabras clave, y la traducción de todo ello al inglés (Todo este punto debe obviarse en el caso de procesos y sistemas).

5. El texto seguirá una línea de explicación coherente y progresiva, contando de partes con títulos y subtítulos numerados, que habitualmente empiezan con una introducción al tema (número 1), para pasar a su estudio de planteamientos, resultados, discusión.....- número 2, 3, 4, 4.1, 4.2...), terminando con las conclusiones y, si los hubiera, los agradecimientos (punto final). Por último, se añade la bibliografía (numerada dentro de corchetes [1], [2]...).

6. El artículo se redactará evitando el lenguaje académico o excesivamente denso, sin por ello dejar de mantener un rigor conceptual, explicando cuando convenga aquellos términos o conceptos de uso poco habitual.

7. Preferentemente se utilizarán frases y párrafos cortos. Debe evitarse la inclusión de notas a pie de página, incorporándolas dentro del texto.

8. Se cuidará la correcta expresión de las unidades, símbolos y abreviaciones.

9. El texto tendrá una extensión de unas 5-8 hojas, formato DIN A4 a espacio simple. Tipo de letra preferente: Times New Roman, 12.

10. Se incluirán gráficos, esquemas o fotografías en color para facilitar la comprensión del texto, todos ellos bajo el epígrafe de Figura, indicándose su ubicación en el texto escrito. Cada figura llevará su número y pie explicativo. Todas las figuras deben tener la suficiente calidad gráfica para su reproducción (300 píxeles por pulgada) y deben enviarse por separado. (Es aconsejable añadirlas en el texto escrito en baja calidad para, al menos, conocer su ubicación).

11. Las fotografías y dibujos deben tener un mínimo de 300 píxeles de resolución, tamaño 13x8 cm (mínimo), y en formato jpg, tiff o bmp, preferentemente.

12. El artículo se dirigirá al coordinador editorial de la revista TECNOAQUA, vía e-mail a: tecnoaqua@infoedita.net

13. Una vez recibido el artículo, la dirección de la revista estudiará su contenido. En caso de aceptación se indicará la fecha aproximada de publicación, que depende del tema del artículo y su relación con el contenido de cada número de la revista, así como del orden de artículos recibidos con anterioridad.

14. Una vez publicado el artículo, la revista envía un ejemplar de cortesía a cada autor firmante. A solicitud del interesado se puede enviar una carta o fax donde se especifique la aceptación del mismo antes de su publicación.

eurofins | Environment Testing

CONTROL AMBIENTAL INTEGRAL

Tenemos todo lo que necesita

- Control de calidad y vigilancia ambiental
- Toma de muestras y análisis en todos los vectores ambientales bajo la ISO 17025
- Inspecciones ambientales bajo la norma ISO 17020
- Consultoría medioambiental y asesoramiento especializado
- Software para la adquisición, explotación y análisis de datos ambientales

Eurofins Environment Testing cuenta en España con excelente soporte logístico y laboratorios en todos los puntos clave del territorio

eurofins Analytico | eurofins IPROMA | eurofins Envira Ingenieros Asesores | eurofins CIMERA | eurofins Químico Onubense

www.eurofins.es