

Ecosistemas 29(3):2087 [Septiembre-Diciembre 2020] https://doi.org/10.7818/ECOS.2087

MONOGRÁFICO:

Plásticos en ecosistemas acuáticos: presencia, transporte y efectos

Editores: Gissell Lacerot, Juan Pablo Lozoya y Franco Teixeira de Mello



REVISTA CIENTÍFICA DE ECOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTI

ISSN 1697-2473 Open access / CC BY-NC 3.0 disponible en www.revistaecosistemas.net

Primer muestreo de microplásticos en arroyos y ríos de la España peninsular

D. León-Muez^{1,5,*}, P. Peñalver-Duque¹, C. Ciudad Trilla², M. Muñoz², O. Infante², S. Güemes Santos³, R. Parrilla Giráldez⁴, L. Serrano-Martín⁵

- (1) Asociación Hombre y Territorio, HyT. Alameda de Santa Eufemia, 24. Semisótano B. 41940 Tomares (Sevilla), España.
- (2) SEO/BirdLife. C/ Melquiades Biencinto, 34 28053 Madrid, España.
- (3) Proyecto LIBERA. ECOEMBES. C/ Cardenal Marcelo Spínola, 14, planta 2, 28016 Madrid, España.
- (4) Servicio de Microanálisis del Centro de Investigación, Tecnología e Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Avda. Reina Mercedes S/N 41012 Sevilla, España.
- (5) Departamento de Biología Vegetal y Ecología. Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes S/N 41012 Sevilla, España.

> Recibido el 07 de septiembre de 2020 - Aceptado el 22 de diciembre de 2020

León-Muez, D., Peñalver-Duque, P., Ciudad, C., Muñóz, M., Infante, O., Güemes Santos, S., Parrilla Giráldez, R., Serrano, L. 2020. Primer muestreo de microplásticos en arroyos y ríos de la España peninsular. *Ecosistemas* 29(3): 2087. https://doi.org/10.7818/ECOS.2087

Durante 2019 y 2020 se llevó a cabo una campaña de muestreo para la identificación de microplásticos en 157 arroyos y ríos de la España peninsular. El muestreo se realizó aplicando una metodología desarrollada por HyT (Asociación Hombre y Territorio) en el marco del Proyecto LIBERA y, en concurrencia con una campaña de análisis de contaminantes en IBA (Áreas Importantes para la Conservación de las Aves y la Biodiversidad) llevada a cabo por SEO/BirdLife. Las muestras fueron procesadas inicialmente para la detección de microplásticos bajo lupa y posteriormente fueron sometidas a análisis de espectroscopía infrarroja FTIR (Espectrofotómetro de transformada de Fourier) por el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los resultados de este muestreo, el primero de estas características que se realiza en España para la detección de estos contaminantes, reflejan que más de un 70% de las muestras tienen presencia de microplásticos, con una mayor presencia de fibras, fragmentos y films. Entre las muestras analizadas con FTIR se han identificado un total de 33 polímeros diferentes. El trabajo ofrece, por tanto, datos relevantes acerca de este problema en ríos y arroyos de España.

Palabras clave: ciencia ciudadana; FTIR; IBA; plásticos; protocolo

León-Muez, D., Peñalver-Duque, P., Ciudad, C., Muñóz, M., Infante, O., Güemes Santos, S., Parrilla Giráldez, R., Serrano, L. 2020. First sampling of microplastics in streams and rivers of peninsular Spain. *Ecosistemas* 29(3): 2087. https://doi.org/10.7818/ECOS.2087

During 2019 and 2020 a sampling campaign to identify microplastics was carried out in 157 streams and rivers in mainland Spain. The sampling was done by applying a sampling methodology developed by HyT, (Hombre y Territorio Association) within the framework of the LIBERA Project, and was concomitant with a pollutant monitoring in IBA (Important Bird and Biodiversity Areas) carried out by SEO/BirdLife. Samples were initially processed for the detection of microplastics under stereoscopic microscope and then, subjected to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis, by the Microanalysis Service of the University of Seville. The results of this sampling campaign, the first to be carried out in Spain for the detection of these pollutants, showed that more than 70% of the samples presented microplastics, with a predominance of fibers, fragments and films. Among the samples analyzed with FTIR, a total of 33 different polymers have been identified. This work offers relevant data about this problem in rivers and streams of Spain.

Keywords: citizen science; FTIR; IBA; plastics; protocol

Introducción

Los microplásticos están considerados como un problema ambiental y sanitario que afecta prácticamente a todos los hábitats y ecosistemas terrestres, marinos y aéreos (Nelms et al. 2018; Cox et al. 2019; Zhang et al. 2019). Este tipo de contaminante saltó a la luz pública general hace pocos años y cobró tal importancia que la Fundéu (Fundación del Español Urgente) la denominó la palabra clave del año 2018 en España (Fundéu 2018).

En general, los microplásticos serían aquellos elementos que presentan un tamaño de hasta 5 mm. Tienen su origen en la degradación en el ambiente de objetos plásticos más grandes por efecto del contraste de temperatura, la radiación UV, el viento y la

lluvia (microplásticos secundarios) o directamente de elementos que, originalmente, tenían ya ese tamaño (microplásticos primarios). Sin embargo, también existen plásticos de dimensiones microscópicas que se fabrican ya en tamaños minúsculos, los llamados nanoplásticos (< 0.1 mm); algunos son de uso muy extendido en productos cosméticos y limpiadores. Si bien los nanoplásticos, cualquiera sea su origen, se han definido para un tamaño no superior a 1 µm (Gigault et al. 2018), el límite inferior de los microplásticos no siempre se establece en este tamaño, sino que varía según el propósito de cada estudio, centrándose en distintas franjas, hasta un límite superior de 5 mm: por ejemplo, de 1 a 100 µm, de 100 a 300-350 µm, o de 350 µm a 5 mm (Frias y Nash 2019).

^{*} Autor de correspondencia: D. León-Muez [davidleon@hombreyterritorio.org]

Las técnicas analíticas para la identificación de microplásticos y su monitorización en sistemas acuáticos están avanzando a un ritmo muy elevado, principalmente, por la necesidad de información requerida por parte de las Administraciones y la ciudadanía, con propuestas asociadas al medio acuático continental (Wagner et al. 2014; Anderson et al. 2016; Li et al. 2018; Liedermann et al. 2018; Zhang et al. 2019) y al medio marino (Viršek et al. 2016; Barrows et al. 2017; Coppock et al. 2017; Anderson et al. 2018; Gago et al. 2018; Lorenzo-Navarro et al. 2018). En relación con el muestreo y la analítica, existen distintas recopilaciones metodológicas disponibles, tanto para la toma de muestras, como para el procesado y análisis (Hidalgo-Ruz et al. 2011; Dümichen et al. 2015; Bradley et al. 2017; Maes et al. 2017; Dunn et al. 2019). En España, en 2019 se publicó el protocolo de muestreo y análisis de microplásticos en ríos, dentro del convenio de la Asociación Hombre y Territorio (HyT) con el Proyecto LIBERA, como una metodología sencilla, adaptable y versátil para muestrear e identificar microplásticos en ríos, accesible a distintos sectores de la sociedad.

Los ríos peninsulares españoles presentan características particulares que condicionan su caudal, profundidad, longitud y temporalidad (González del Tánago y García del Jalón 2006), por lo que parece necesario buscar herramientas de seguimiento, control o chequeo adaptadas a estas características. En estos momentos, normativas como la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea están actualizando algunos parámetros relacionados con los indicadores de calidad entre los que se encuentran los microplásticos, algo que, por ejemplo, ya incluye la Directiva Marco de Protección del Medio Marino.

El objetivo del presente estudio fue realizar el primer muestreo extensivo en arroyos y ríos en la región peninsular de España, aplicando la metodología creada por HyT dentro del Proyecto LIBERA, la iniciativa de SEO/BirdLife en alianza con ECOEMBES para reducir los residuos generados por el ser humano y abandonados en la naturaleza, y obtener una primera evaluación de estos residuos en espacios naturales. Para ello se usaron como referencia Áreas Importantes para la Conservación de las Aves y la Biodiversidad (IBA) de España, definidas por SEO/BirdLife. Estos espacios han sido referentes en la designación de los espacios protegidos de la Red Natura 2000 en España y están divididas en 7 tipologías de hábitats característicos de España (Infante et al. 2011).

Material y métodos

El muestreo de microplásticos se realizó en concurrencia con una campaña extensiva desarrollada durante 2019 y 2020 por SEO/BirdLife en 140 Áreas Importantes para la Conservación de las Aves y la Biodiversidad (IBA), para analizar la presencia de una gran variedad de contaminantes en muestras de agua, sedimento, suelo y heces de animales (Fig. 1). En los cursos y masas de agua de estos espacios se tomó al menos una muestra de microplásticos en puntos potencialmente contaminados. Estas zonas incluían efluentes de depuradoras, polígonos industriales, zonas urbanas, áreas de uso público y zonas de agricultura y ganadería.

La metodología de muestreo de microplásticos en campo se basó en el protocolo de muestreo, análisis e identificación de microplásticos en ríos, puesto en marcha por HyT dentro del marco del Proyecto LIBERA (León-Muez et al. 2020). Este se basa en el empleo de métodos de filtración activa usados habitualmente en limnología. Teniendo en cuenta las características de flotabilidad de los polímeros en agua, el muestreo se restringe a aquellos elementos en suspensión (flotabilidad positiva o neutra), y no considera aquellos de flotabilidad negativa o que por otras causas se depositan en el sedimento (Tabla 1).

El método de muestreo consistió en filtrar agua del río a través de un filtro de nylon de 50 µm de tamaño de poro. Para ello, y tras lavar cuidadosamente todos los materiales con el agua de la zona, se tomó agua directamente en el cauce si este era vadeable, o indirectamente con un cubo metálico si este presentaba dificultades de acceso o vadeo. El volumen de agua filtrado en cada punto se

basó en un esfuerzo de muestreo de 50 litros o 10 minutos de filtrado activo anotando el volumen en el caso de no llegar a 50 litros en esos 10 minutos. Los filtros de nylon se cortaron previamente al tamaño deseado, con el fin de usar un filtro distinto para cada muestra y reducir así el riesgo de contaminación cruzada. Se evitó el uso de prendas sintéticas durante los muestreos, manipulación de las muestras y análisis en laboratorio.



Figura 1. Mapa de la España peninsular con las IBA y puntos de muestreo (Gris: bosque atlántico; Verde: bosque mediterráneo; Azul oscuro: costero; Rojo: montaña y rocoso; Rosa: bosque de ribera; Naranja: agrícola y paramero; Celeste: acuático interior).

Figure 1. Map of Spain with the IBA sampling locations (grey: Grey: atlantic forest; Green: mediterranean forest; Dark blue: coastal; Red: mountain and rocky; Pink: riparian forest; Orange: agricultural; Light blue: inland aquatic).

Tabla 1. Flotabilidad de polímeros en agua (adaptado de Gago et al. 2018, proyecto BASEMAN).

Table 1. Buoyancy of polymers in water (adapted from Gago et al. 2018, BASEMAN project).

Polímero	Densidad (g cm-3)	Flotabilidad	
Poliestireno	0.01 – 1.06	Positiva (†)	
Polipropileno	0.85 - 0.92	Positiva (†)	
Polietileno de baja densidad	0.89 - 0.93	Positiva (†)	
Etilvinilacetato	0.93 - 0.95	Positiva (†)	
Polietileno de alta densidad	0.94 - 0.98	Positiva (†)	
Poliuretano	1.00 – 1.03	Positiva (†)	
Nylon	1.13– 1.15	Negativa (↓)	
(Polimetil) metacrilato	1.16 – 1.20	Negativa (↓)	
Policarbonato	1.20 – 1.22	Negativa (↓)	
Poliamida	1.12 – 1.15	Negativa (↓)	
Tereftalato de polietileno	1.38 – 1.41	Negativa (↓)	
Policloruro de vinilo	1.38 – 1.41	Negativa (↓)	
Politetrafluoretileno (teflón)	2.10 - 2.30	Negativa (↓)	

Tras el filtrado, se guardó y etiquetó cada filtro en un recipiente de 200 ml al que se añadió 10 ml de agua oxigenada comercial (10 volúmenes, 3%) para eliminar la materia orgánica, y agua de la zona de muestreo hasta completar el volumen del recipiente. Todas las muestras se almacenaron en oscuridad hasta su procesamiento en el laboratorio.

En el laboratorio, y siguiendo las indicaciones establecidas en León-Muez et al. (2020), el volumen final de cada muestra fue filtrado mediante bomba de vacío a través de un filtro de nitrato de celulosa cuadriculado y de 0.8 µm de tamaño de poro. Tras un periodo de secado de 48 horas en cámara oscura con desecante sílica gel, se visualizaron los filtros bajo lupa para detectar, inventariar y seleccionar los microplásticos presentes (Fig. 2). Además de seguir catálogos fotográficos de distintas tipologías de elementos plásticos (fibras, fragmentos, films, esferas, gomas, otros) frente a un catálogo fotográfico de elementos naturales, se realizaron diferentes técnicas de descarte directo e indirecto para facilitar la identificación bajo lupa y reducir la incertidumbre en la identificación. Estas técnicas se basaron en las propiedades fisicoquímicas de los plásticos frente a distintos elementos naturales y su reacción a con-

dicionantes como la temperatura, la tensión física o la rehidratación (Tabla 2). Los elementos identificados se contabilizaron por categoría y se ubicaron espacialmente en un esquema similar al filtro para su posterior análisis por micro-FTIR (Fig. 3).

A través del Servicio de Microanálisis del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CI-TIUS), se analizaron las partículas marcadas en los filtros mediante microscopía infrarroja por transformada de Fourier (micro-FTIR por sus siglas en ingles Fourier Transformed Infra Red) con un objetivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance). El equipo utilizado fue el microscopio Hyperion 2000 acoplado a espectrómetro Tensor II de Bruker. Las mediciones se realizaron con el objetivo ATR 20x en el rango de 4000 a 500 cm-1 y una resolución de 4 cm-1. Dada la escasa superficie de análisis y la posible heterogeneidad de los elementos se decidió realizar un mínimo de tres mediciones (constando, cada una de ellas, de 32 repeticiones o scans) en diferentes puntos de cada partícula. Para el desarrollo de las mediciones se creó un prototipo de porta muestras realizado mediante impresión 3D, para asegurar la inmovilización del filtro durante la toma de datos (Fig. 3).











Figura 2. Diferentes tipologías de microplásticos identificados bajo lupa: fibra, fragmento, film, esfera, goma (de izquierda a derecha).

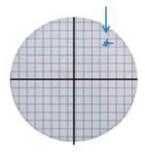
Figure 2. Different microplastic typologies identified under stereoscopic microscope: fiber, fragment, film, sphere, rubber (from left to right).

Tabla 2. Pruebas de reducción de incertidumbre.

Table 2. Tests for uncertainty reduction.

	Rocas/ minerales	Escamas	Algas	Crustáceos/moluscos	Algodón	Planta superior	Plástico
Flotabilidad	-	0	0, +	0,+	+	+	+
Rehidratación	0	0	+	0, +	+	0, +	-
Simetría	0,+	-	+	0,+	-	0,+	-
Flexibilidad	-	0,+	0,+	0,+	+	0,+	+
Elasticidad	-	-	0,-	0,+	-	0,+	+
Reacción a oxidante	-	-	0,+	0,+	0,-	0,+	-
Reacción a temperatura	-	-	-	-	-	-	+
Luz UV	-	-	-	-	-	-	+
Color y aspecto		Va	riable y de _l	pendiente de la naturaleza de	e cada elemen	to	
Microscopio óptico	Variable y dependiente de la naturaleza de cada elemento						





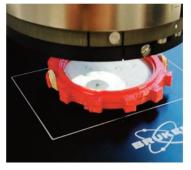




Figura 3. Traslado de información del filtro desde la lupa al análisis FTIR.

Figure 3. Information transfer of the filter from the stereoscopic microscope to the FTIR analysis.

Una vez obtenida la caracterización espectral MIR de las muestras, estas se compararon con bibliotecas espectrales como la base de datos OPUS Spectral Libraries – Forensics de Bruker, con más de 180 plásticos identificados, así como con datos provenientes de distintas publicaciones (Jung et al. 2018; Primpke et al. 2018).

Se puede consultar y descargar el protocolo de muestreo y análisis de microplásticos en Proyecto LIBERA.

Resultados

Se muestrearon un total de 157 puntos de agua. Estos puntos incluyeron 127 de las 140 IBA muestreadas por SEO/BirdLife en el marco del Proyecto Ciencia LIBERA y puntos de ríos y arroyos seleccionados por HyT en Andalucía (Sur de España) fuera del inventario inicial de las IBA. De las 157 muestras totales, en 71 de ellas (45%) se pudieron filtrar 50 I, el volumen mínimo filtrado en ese tiempo fueron 6 I y el promedio de todas las muestras fue 37 I (Fig. 4).

Tras filtración en laboratorio y análisis con lupa binocular, 114 de las 157 muestras analizadas, es decir el 73%, presentaron microplásticos. De ellas, las fibras y los fragmentos fueron los más abundantes, apareciendo en 82 y 62 muestras, respectivamente, representando un 52.2% (1060) y un 39.5% (856) de las muestras

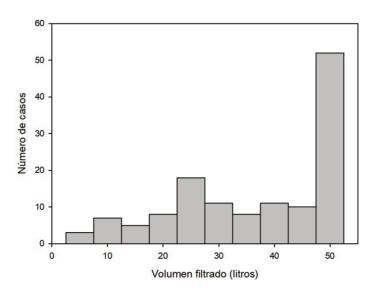


Figura 4. Histograma del volumen filtrado (litros) para el total de muestras (N=157).

Figure 4. Histogram of filtered volumen (liters) in the total of samples (N=157).

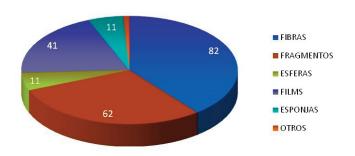


Figura 5. Número de muestras con presencia de cada uno de los tipos de elementos (N=157) en porcentaje de muestras que contienen microplásticos. Fibras 52.2%; Fragmentos 39.5%; Films 26.1%; Esferas 7%; Gomas 7%; Otros 2%.

Figure 5. Total number of samples with occurrence of the different types of elements (N=157) in percentage of samples containing microplastics. Fibers 52.2%; Fragments 39.5%; Films 26.1%; Spheres 7%; Rubbers 7%; Others 2%.

(Fig. 5 y Fig. 6). Los elementos tipo films fueron los terceros elementos más abundantes, localizados en un 26% de las muestras, seguidos de esferas (7%), esponjas (7%) y gomas (1.2%).

La detección de microplásticos dentro de los parámetros establecidos de esfuerzo de filtración fue del 89.5 % en el subconjunto de muestras analizadas en las que se midió, tanto el tiempo de filtración, como el volumen filtrado (n=157). Teniendo en cuenta que no se detectaron microplásticos tras un volumen filtrado de 50 l en 5 ocasiones, de un total de 52, la efectividad para detectar microplásticos (mediante un esfuerzo de filtración de 10 minutos o 50 l) fue del 92.9 % con un límite de sensibilidad de 1/50 l (ó 0.02 l-1).

Los datos analizados por FTIR arrojaron una coincidencia positiva con la pre-identificación en el 80% de los 53 filtros analizados. De las 80 partículas individuales a validar con FTIR, el 75% fueron confirmadas como microplásticos, siendo el 25% restante materiales no plásticos o con resultado desconocido. Se identificaron un total de 33 tipos distintos de polímeros y derivados mediante microscopía FTIR, mientras que 13 tipos resultaron ser materiales no plásticos. Entre los polímeros detectados, el poliéster, el polietileno, el fibroplástico y el policloruro de vinilo fueron los más abundantes (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados de la identificación de muestras en microscopio de infrarrojos FTIR (N total= 80 muestras).

Table 3. Identification of materials under the FTIR infrared microscope (N=80 samples).

Polímeros identificados	Materiales no plásticos identificados			
Polipropileno	Yeso			
Poliestireno	Fibra vegetal			
Poliestireno pintura	Latex sintético			
Poliamida	Pomez			
Policloruro de vinilo	Algodón			
Poliuretano	Mortero			
Esmalte acrílico (uñas)	Mcc (celulosa microcristalina)			
Polietileno alta d	Cesped			
Polietileno baja d	Granito			
Polietileno clorosulfonatado	Hierba			
Esmalte metálico	Tiza			
Anticorrosivo verde	Lyocell			
Anticorrosivo blanco	Concha molusco			
Anticorrosivo plateado				
Anticorrosivo rojo				
Anticorrosivo dorado				
Fibra acrílica				
Pintura acrílica				
Clorofibra				
Copoliamida				
Olefina				
Poliester				
Polivinilo				
Polivinilo acetato				
Fibroplástico				
Poliuretano				
Lana de vidrio				
Abe (acrilonitrilo butadieno estire	eno)			
Fibra nitrocelulosa				
Nylon				
Acetato				
Copolímero (pet, acrílico)				
Resina epoxi				

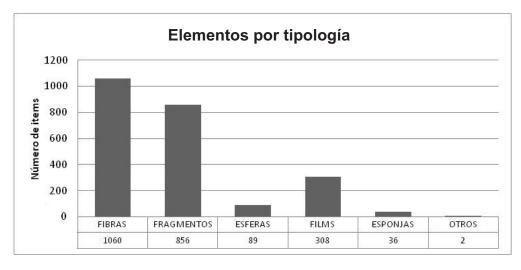


Figura 6. Número total de elementos contabilizados en todas las muestras (N=157).

Figure 6. Total number of elements counted in all the samples (N=157).

Discusión

La implementación de técnicas de monitoreo rápidas, efectivas y de reducido coste pueden ser ideales para ser puestas en marcha a la mayor celeridad posible por Demarcaciones, Confederaciones Hidrográficas, Empresas de Gestión Hidrológica, Oficinas de Parques, así como por los técnicos o guardas de los Espacios Protegidos, sin olvidar el potencial que para la educación ambiental y la ciencia ciudadana se ofrece. Además, los ríos y arroyos de la España peninsular requieren de clasificaciones y propuestas específicas, debido a sus particulares condiciones bioclimáticas, geográficas y ambientales. Este ha sido el caso de la propuesta de ecorregiones por la European Environment Agency, la de la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (González del Tánago y García del Jalón 2006) o del índice de diversidad (Pardo et al. 2002).

El muestreo del agua superficial del río coincide con muchos otros estudios que buscan explícitamente los microplásticos en suspensión o con flotabilidad neutra/positiva (Mani et al. 2015; Barrows et al. 2018; Hübner et al. 2020) frente a otros trabajos dirigidos a la captura de estos contaminantes en el lecho de los ríos (Tibbetts et al. 2018).

Los filtros de nylon son ampliamente utilizados en limnología, permiten una mejor custodia, trazabilidad y favorecen ampliamente el tiempo efectivo total de muestreo, al no tener que limpiar o purgar el material cada vez que se cambia de localización. En cada punto de muestreo se utiliza un filtro de nylon que se coloca en el muestreador y que, después, se deposita en el recipiente de la muestra, junto con todo el material retenido, hasta su procesado en el laboratorio. Asimismo, el diseño de filtración por gravedad de 50 l durante 10 minutos, seguida del uso de filtros de 0.8 µm de poro en laboratorio con bomba de vacío, parece ser un esfuerzo equilibrado para la detección de microplásticos, al menos en los sistemas estudiados en este trabajo, tanto por los resultados obtenidos como por comparación con otros proyectos y campañas similares, con promedios de filtrado menores (Cedro y Clearly 2015, 5 l; Barrows et al. 2018, 1 l). Por lo tanto, podemos decir que la metodología seleccionada cumple con criterios para muestreos extensivos, seguimiento espacio-temporal de elementos y versatilidad, porque permite campañas extensivas con varios puntos de colecta realizados en una sola jornada, sin comprometer la recogida de otras muestras, ni su trazabilidad, y evitando la contaminación cruzada.

Los resultados obtenidos reafirman que se encuentran microplásticos en prácticamente todos los tipos de hábitat de la península ibérica, incluyendo zonas naturales o de interés para la biodiversidad. Aún siendo esta una campaña puntual, ofrece datos relevantes del estado de las aguas de arroyos y ríos españoles en zonas importantes para la conservación de la biodiversidad. La elevada presencia de fibras, fragmentos y films frente a otras tipologías requiere de análisis de trazabilidad de las muestras en relación con las fuentes cercanas, aunque es habitual que estos sean los elementos más frecuentes en aguas continentales de otras zonas de estudio (Barrows et al. 2018; Hübner et al. 2020), posiblemente por la influencia de los efluentes de ciudades, restos de agricultura y el efecto de los agentes ambientales sobre lo que el Proyecto LIBERA denomina "basuraleza" o basura abandonada en espacios naturales.

La validación de las muestras pre-identificadas con microplásticos mediante microscopía FTIR fue del 80%, comparable a la obtenida en otros estudios. Por ejemplo, Tibbetts et al. (2018) no pudieron confirmar mediante técnicas FTIR el 20% de las partículas visualmente sospechosas de ser microplásticos, bien por ofrecer una señal espectral muy débil o porque resultaron ser de origen natural. Asimismo, Barrows et al. (2018) detectaron microplásticos en un 57% de las muestras en su estudio en Montana, USA, con un protagonismo notable de las fibras respecto al resto de tipologías. Hübner et al. (2020) reflejaron un 40% de las partículas como desconocidas en su trabajo realizado en Alemania. Esto muestra la relevancia del chequeo *a posteriori* de las muestras identificadas como plásticos mediante métodos ópticos.

Conclusiones

El primer muestreo extensivo de microplásticos en ríos y arroyos de la España peninsular ofrece una valoración inicial de este problema en los ecosistemas acuáticos continentales. Se han obtenido datos relevantes acerca de la tipología de los elementos plásticos más abundantes, así como de su composición química. Estos resultados, que incluyen además analítica avanzada acerca de la naturaleza de los polímeros, abren la vía al desarrollo de programas permanentes de monitorización de espacios naturales y áreas protegidas o de interés. La información recogida a lo largo del tiempo puede ayudar a identificar las fuentes y el origen de estos contaminantes, algo esencial para reducir su presencia en el medio natural y sus efectos en la biodiversidad.

Los resultados obtenidos en este trabajo refuerzan el papel del protocolo de muestreo y análisis de microplásticos en ríos utilizado, que se organizó con un triple objetivo: el técnico-científico, el participativo y el educativo. Pretende ser una herramienta accesible, modulable y versátil para distintos proyectos, investigaciones y acciones en relación con la detección, seguimiento, trazabilidad o cuantificación de microplásticos, pudiendo ser por tanto compatible o complementaria a estudios de mayor envergadura.

Asimismo, las pruebas llevadas a cabo en laboratorio han permitido desarrollar un procedimiento normalizado de trabajo para el análisis mediante FTIR que puede ser implementado en otros estudios.

Agradecimientos

Agradecemos a Proyecto Libera el apoyo en el trabajo realizado. Asimismo, agradecer la asesoría y ayuda prestada durante el desarrollo del protocolo, el muestreo y la analítica a Alfonso Losa, Aída Fernando de Fuentes, Eduardo Benfatti, Eduardo Franco Fuentes, Laura Comes Aguilar, María Plaza Arroyo, Estíbaliz López-Samaniego, los voluntarios del proyecto LIFE FOLLOWERSSRN2000, Sergio Mayordomo, Ángel Tomás Mejías, Julia Toja Santillana y elchinoviene.com. Por último, queremos expresar nuestro agradecimiento a los editores de la revista ecosistemas, en concreto al Dr. Franco Teixeira de Mello y a la Dra. Gissell Lacerot por su gestión durante el desarrollo de esta publicación.

Referencias

- Anderson, J.C., Park, B., Palace Vince, P. 2016. Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environmental Pollution* 218:269-280.
- Anderson, Z.T., Ian, W., Croudace, C., Warwick, P.E., Celis-Hernandez, O. 2018. A rapid method for assessing the accumulation of microplastics in the sea surface microlayer (SML) of estuarine systems. *Scientific Reports* 8:9428.
- Barrows, A., Neumann, C.A., Berger, M.L., Shaw, S.D. 2017. Grab vs. neuston tow net: a microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field. *Analytical methods*_9:1446-1453.
- Barrows, A., Christiansen, K.S.A., Bode, E.T.C., Hoellein, T.J. 2018. A watershed-scale, citizen science approach to quantifying microplastic concentration in a mixed land-use river. *Water Research* 147: 382-392.
- Bradley, M., Sukumaran, S., Lowry, S., Woods, S., 2017. Tracking Microplastics in the Environment via FT-IR Microscopy. *Spectroscopy*, Special Issue, 32-8:17-23.
- Cedro, A., Cleary, J. 2015. Microplastics in Irish freshwaters: a preliminary study. En: Lekkas, T.D. (ed.), Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 3-5 September 2015, Vol. 3, pp. 1666-1669. Global Network for Environmental Science and Technology (Global-NEST) / Univestity of the Aegean. Atenas, Grecia.
- Coppock, R.L., Cole, M., Lindeque, P.K., Queiros, A.M., Galloway, T.S. 2017. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution* 230: 829-837.
- Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E. 2019. Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science Technology* 53:7068-7074.
- Dümichen, E., Barthel, A.-K., Braun, U., Bannick, C.G., Brand, K., Jekel, M., Senz, R. 2015. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research* 85:451–457.
- Dunn, C., Owens, J., Fears, L., Nunnerley, L., Kirby, J., Armstrong, O.L., et al. 2019. Methodology for quantifying microplastics. An affordable methodology for quantifying waterborne microplastics an emerging contaminant in inland-waters. *Journal of Limnology* 79(1):92-95. https://doi.org/10.4081/jlimnol.2019.1943
- Frias, J., Nash, R. 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* 138:145147. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022
- Fundéu 2018. Microplástico, palabra del año 2018 para la Fundéu BBVA. [online], Fundéu, Madrid, España. Disponible en: https://www.fundeu.es/recomendacion/microplastico-palabra-del-ano-2018
- Hübner, M.K., Michler-Kozma, D.N., Gabel, F. 2020. Microplastic concentrations at the water surface are reduced by decreasing flow velocities caused by a reservoir. Fundaments of Applied Limnology 194/1:49–56.
- Gago, J., Frias, J., Filgueiras, A., Pedrotti, M.L., Suaria, G., Tirelli, V., et al. 2018. Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. Report number: D4.1 BASEMAN Project. JPI-Oceans BASEMAN project. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14181.45282

- Gigault, J., Ter Halle, A.L., Baudrimont, M., Pascal, P., Gauffre, F., Thuy Phi, L., et al. 2018. Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution* 235:1030-1034. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024
- Gonzalez del Tánago, M., Garcia de Jalón, D. 2006. Propuesta de caracterización jerárquica de los ríos españoles para su clasificación según la Directiva Marco de la Unión Europea. *Limnetica* 25(3):693-712. https://doi.org/10.23818/limn.25.47
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M. 2011. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science Technology* 46(6):3060–3075.
- Infante, O., Fuente, U., Atienza, J.C. 2011. Las Áreas Importantes para la Conservación de las Aves en España. SEO/BirdLife. España. Disponible en: https://seo.org/iba
- Jung, M., Horgen, F., Orski, S., Rofriguez, V., Beers, K., Balazs, G., et al. 2018. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin* 127:704-716.
- León-Muez, D., Peñalver, P., Franco, E., Benfatti, E., Comes, L., Ciudad, C., et al. 2020. Protocolo para la planificación, muestreo, análisis e identificación de microplásticos en ríos. Proyecto LIBERA y Asociación Hombre y Territorio (HyT). España. Disponible en: https://proyectolibera.org/wpcontent/uploads/2020/06/Protocolo_muestreo_an%C3%A1lisis_micropl%C3%A1sticos r%C3%ADos Proyecto Libera HyT-web.pdf
- Li, J., Liu, H., Chen, P. 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* 137:362-374.
- Liedermann, M., Gmeiner, P., Pessenlehner, S., Haimann, M., Hohenblum, P., Habersack, H. 2018. A Methodology for Measuring Microplastic Transport in Large or Medium Rivers. Water, 10(4):414. https://doi.org/ 10.3390/w10040414
- Lorenzo-Navarro, J., Castrillón-Santana, M., Gómez, M., Herrera, A., Marín-Reyes, P. 2018. Automatic Counting and Classification of Microplastic Particles. En: Marsico, M., Sanniti di Baja, G., Fred, A. (eds.), Proceedings of the 7th International Conference on Pattern Recognition Applications and Methods ICPRAM, Funchal, Madeira, Portugal, 18 January, 2018, Vol 1: pp. 646-652. INSTICC, Lisboa, Portugal. https://doi.org/10.5220/0006725006460652
- Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes, A.G. 2017. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. Scientific Reports 7: 44501. https://doi.org/10.1038/srep44501
- Mani T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P. 2015. Microplastics profile along the Rhine River. Scientific Reports 5:17988. https://doi.org/ 10.1038/srep17988
- Nelms, S.E., Galloway, T.S., Godley Dan, B.J., Jarvis, S., Lindeque, P.K. 2018. Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. *Environmental Pollution* 238:999-1007.
- Pardo, I., Álvarez, M., Casas, J., Moreno, J.L., Vivas, S., Bonada, N., Alba-Tercedor, J., et al. 2002. El hábitat de los ríos mediterráneos. Diseño de un índice de diversidad de hábitat. *Limnetica* 21(3-4):115-133.
- Primpke, S., Wirth, M., Lorenz, C., Gerdts, G. 2018. Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410:5131-5141.
- Tibbetts, J., Krause, S., Lynch, I., Sambrook, G., Smith, H. 2018. Abundance, Distribution, and Drivers of Microplastic Contamination in Urban River Environments. Water 10(11):1597. https://doi.org/10.3390/w10111597
- Viršek, K., Palatinus, M., Koren, A., Peterlin, Š., Horvat, M., Kržan, P. 2016. Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *Journal of Visualized Experiments* 118:55161. https://doi.org/ 10.3791/55161
- Wagner, M., Scherer, C., Álvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, E., Grosbois, C., et al. 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe* 26(12). https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7
- Zhang, S., Wang, J., Qu, F., Wang, X., Wang, X., Li, Y., Sun, Y. 2019. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *Trends in Analytical Chemistry* 111: 62-72







