

# MICROPLÁSTICOS EN EL LITORAL DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA

## CARACTERIZACIÓN, FOCOS Y ESTRATEGIAS DE CONTROL Y PREVENCIÓN

Amaia Mendoza Larrañaga  
2022



eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

Amaia Mendoza Larrañaga

Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, UPV/EHU

Donostia/San Sebastián, noviembre de 2022

# MICROPLÁSTICOS EN EL LITORAL DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA

## CARACTERIZACIÓN, FOCOS Y ESTRATEGIAS DE CONTROL Y PREVENCIÓN

Tesis doctoral presentada por  
**Amaia Mendoza Larrañaga**

Directoras:

**Dra. Cristina Peña Rodríguez**

**Dra. Oihane Cabezas Basurko**

Programa de Doctorado:

**Ingeniería de Materiales Renovables**

En colaboración con:



Donostia/San Sebastián, noviembre de 2022



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral ha sido posible gracias al apoyo y la financiación al proyecto Itsasmikro del Departamento de Medio Ambiente y Obras Hidráulicas de la Diputación Foral de Gipuzkoa. Gracias infinitas a la DFG por esta apuesta y por su firme apoyo a la investigación y a la sostenibilidad en el territorio de Gipuzkoa, lugar al que me siento orgullosa de pertenecer.

Han sido cuatro maravillosos años de camino, cuatro años en los que me he sentido enormemente afortunada por haber dado con este grupo de investigación, de una impresionante calidad humana y técnica. He disfrutado de cada etapa, cada una de modo distinto, pero siempre arropada. Eskerrik asko GMT emandako aukera zoragarri honengatik, eskerrik asko Cristina Peña horrenbeste gauzogatik, ez nuke jakingo legez laburtzen baina saiatuko naiz. Gracias por tu dirección, tu apoyo (académico y moral) y tu confianza, por dejarme hacer, pero siempre dispuesta a ayudar y a resolver. Por tu paciencia y todos los conocimientos que me has transmitido. Por esa visión multidisciplinar, técnica y eficaz, pero también humana, y por ese estilo de liderazgo en el que creo firmemente, transversal y siempre potenciando lo mejor de cada miembro del equipo. Ese estilo de liderazgo, del que alguna vez hemos hablado, y del que estoy convencida, ayudará a cambiar y a mejorar el mundo. Ha sido una enorme suerte haber dado contigo.

Por supuesto gracias infinitas a Oihane Cabezas, codirectora de la tesis. Gracias por haber confiado en mí y por estos años de apoyo, por enriquecer este proyecto con tu punto de vista marino y por abrirme una ventana a un mundo nuevo para mí. Por aportar sin duda una mayor excelencia a la tesis. Sin tu conocimiento en el ámbito marino, este proyecto no hubiera sido posible. Me siento muy orgullosa de haber tenido como directoras a dos grandes mujeres científicas fuertes y valientes. Milesker biori bihotzez.

Al resto del equipo, mila mila esker. Gurutz, nola ez... Eskerrak zuri, beti laguntzeko eta entzuteko prest. Horrenbeste ordu elkarrekin igarota, mila kafe, mila bazkari, afari-meriendaren bat edo beste... Urte hauei kolorea jarri diezu. Baita ere, nola ez! Juan, Eider, Asier, Ganix, Galder, Floren, Ángel, Agus, Nerea, Loli, Agnieszka, Iune, Iñaki, Ander, frutero de Gurutz...eta beste hainbat. Ekipo ezin hobea, zuek gabe tesi hau ez litzateke berdina izango. Zuetako bakoitzak proiektua aberastu duzue eta guztiongandik ikasi dut. Oso pozik nago bide hau zuen ondoan egin izanaz. Nola ez, Arantxa Eceiza, zure konfidantza eta indarragatik, GMT taldea esku ezin hobeetan dago. Y a todo el grupo GMT por la calidad humana y científica de tod@s l@s que lo integran. A Alicia Sánchez, Sgiker de Gasteiz, por su paciencia y disposición para ayudar. Sin olvidarme de Batis&Cia y al resto del personal de la Escuela de Ingeniería de Donostia, por cuidar

tan bien de mí y hacerme sentir como en casa en mis largos días en la escuela. Milesker bihotzez. Nire etxea izango da beti hau.

Al resto del equipo Azti, además por supuesto de Oihane; Izaskun, Ekaitz, Lander, Anna, Joxemi, Irene, Bea, Theo, Iratxe... Gracias por toda la logística facilitada, por atenderme siempre tan bien y por descubrirme todo un mundo nuevo bajo el agua. Me llevo de cada un@ de vosotr@s una pizca de mar, y la curiosidad por descubrir más. Eskerrik asko Azti taldeari!

Por supuesto, no quiero olvidarme del resto de colaboradores del proyecto Itsasmikro. Colaboraciones que han enriquecido esta tesis de las maneras más insospechadas y originales y que han hecho de él un proyecto multidisciplinar, aunando la ciencia y tecnología de polímeros con las ciencias marinas, la gestión industrial y el tratamiento de residuos, y del que personalmente me siento muy orgullosa. Incluyo aquí las valiosas colaboraciones del CEDEX; mil gracias a los técnicos y responsables por atenderme de manera exquisita tanto en la sede de Madrid como en su visita al litoral de Gipuzkoa. Sin su ayuda el arranque de esta tesis sin duda hubiera sido mucho más laboriosa. En mi recuerdo quedan las palabras de José Luis Buceta, quien respondió a mi agradecimiento con una frase maravillosa: “somos servidores públicos y es nuestro deber atender y facilitar el camino a los investigadores que requieren nuestra ayuda”, chapeau. Al Aquarium de Donostia, por abrirnos las puertas de su casa de par en par y facilitarnos sus instalaciones durante 2 años para el muestreo de microplásticos. Milesker bihotzez Esther, Amalia y al resto del equipo. También quiero destacar la colaboración en el proyecto de URA (Ur agentzia – Agencia Vasca del Agua), AgrupaLab y Picvisa. Gracias a Ana Ramos, Pilar Ruiz de Vergara y Daniel Carrero por vuestras ideas y aportaciones. Por supuesto a Inma Muguerza, amiga y gran sabia de la hidrogeología. A Asier Hilario de Geoparkea por sus indicaciones sobre ese maravilloso entorno del flysch. Ha sido un placer colaborar con vosotr@s en distintas fases de la tesis.

Ahora voy con los agradecimientos por el apoyo moral... nere familia bikainari doa eskeinia lan guzti hau. Aita&Ama, Ama&Aita, equipazo a prueba de todo. Horrenbeste daukat zuei eskertzeko beste tesi bat idazteko edukiko nukeela. ESKERRIK ASKO eman didazuen guztiagatik, baina batez ere eman diguzuen indarra eta baloreengatik. Erakutsi didazuen ikuspegi kritiko horrek piztu didalako hona ekarri nauen jakin-mina. Ezin dizuet emandako dena bueltatu ezta bost bizitzetan ere, baina behintzat lantxo hau zuen omenean doa. Entrenatzaileez aparte taldea osatzen dugun gainontzeko denei: Eider, Mikel, Mateo, Uxue, Leire, Mattin, Lander, Iker, Laia eta Nora. Eskerrik asko beti eman didazuen animoa eta konfidantzagatik. Tesi hau zuen bultzadari ere esker irten da aurrera. Muxu pillá danori.

Y como no incluir aquí a mi familia postiza, personas maravillosas que me acompañan y aguantan desde hace tanto y que me siento muy afortunada de tener a mi lado... Pero sobre todo que me han acompañado y apoyado en este camino. Que me han dado fuerzas cuando las he necesitado y que confían en mí en ocasiones más que yo misma. Arancha, con tu elegancia, sensibilidad y mano izquierda, gracias por ser así de maravillosa y por resituarme siempre que me ofusco. Maria&Txus&Colaboradoras, otro equipazo, gracias por todo familia, por tanto, por estar siempre ahí. ¡Jon! Por ese cocazo, por leerme y por aportarme ideas y noticias interesantes, nos vemos en la pared. A mis estimades noies del foro de residus. Iñigo, por estar ahí, por confiar en mí y darme esos empujoncitos que necesitaba sin saberlo, por tu fuerza y valentía, y por embarcarme en una de las aventuras más maravillosas de mi vida, mucha fuerza en el Med estos días. Y muchísimas más personas a las que querría agradecer por acompañarme y apoyarme en este camino. Milesker denei, mil gracias, gràcies a totes.

Por último, no puedo dejar de mencionar a esas personas que siempre he tenido presentes durante estos años, esas personas que al igual que lo hicieron muchos de nuestros antepasados, sólo buscan una vida mejor y lo mejor para los suyos. Esas personas que no se merecen que les dejemos a su suerte en el mar o en tierra, ni que les obliguemos a jugarse la vida para cruzar fronteras políticas o naturales. #SavePassage

También a esa comunidad científica que lucha por hacerse oír en este loco mundo y que cree que otra forma de hacer es necesario y posible. Gracias por seguir peleando por el futuro de tod@s.

El conocimiento ilumina nuevos caminos a explorar, y es el arma más eficaz contra la  
sinrazón y la oscuridad.

Ezagutzak arakatzeko bide berriak argitzen ditu, eta bidegabekeria eta iluntasunaren  
aurkako armarik eraginkorrena da.







Ama eta aitari



## RESUMEN

En las últimas décadas, el crecimiento de la población global unido a hábitos de consumo generalizados ha ocasionado un notable aumento del volumen de residuos generados, y en concreto, de los residuos plásticos. Parte de estos residuos son liberados de manera accidental o intencionada en el medio natural, de modo que estos materiales sintéticos con velocidades de degradación extremadamente bajas se acumulan en playas, fondos y aguas marinas a un ritmo muy elevado, convirtiéndose así en basura marina. Dentro de los distintos tamaños de basuras plásticas marinas, destacan los microplásticos (MPs): aquellos objetos de tamaño menor a 5 mm, procedentes bien de objetos plásticos de pequeño tamaño utilizados en productos y aplicaciones industriales (MPs primarios), o bien de la fragmentación de otros objetos de mayor tamaño (MPs secundarios). Los MPs destacan por su abundancia, pequeño tamaño y su capacidad de introducir especies alóctonas o contaminantes, así como por su capacidad de entrar en la cadena alimentaria. Incluso se ha llegado a detectar su presencia en la corriente sanguínea humana. A pesar de la presencia generalizada de estas partículas en el medio marino, la información sobre la distribución y los efectos de los MPs en los océanos sigue siendo limitada.

Por todo ello, existe una creciente preocupación por el impacto de los MPs sobre la salud humana y los ecosistemas y, en consecuencia, la comunidad científica está investigando la abundancia, origen y efectos de los MPs en distintas regiones de todo el mundo. Instituciones internacionales, tales como FAO, UNESCO-IOC, ONU, PNUMA y la Comisión Europea instan a incrementar la investigación para determinar la cantidad, origen, destino y efectos de los MPs en el medio ambiente.

En este contexto, se identifica la necesidad de ampliar el conocimiento sobre la presencia, distribución y fuentes de MPs a escala regional-local, y optimizar los métodos de muestreo y análisis de MPs en aras de avanzar hacia su estandarización, con el objetivo de aportar soluciones para su control y prevención.

Dado que algunos estudios señalan el golfo de Bizkaia (GdB) como zona de acumulación de basuras marinas, esta investigación pretende evaluar la presencia y composición de los MPs en el litoral del sudeste del GdB, identificando el origen potencial de los mismos y con ello, diseñar una serie de estrategias de control y prevención de MPs adaptadas a la casuística de la región.

Para ello, en el Capítulo 1 de esta tesis se analiza la situación general de los diferentes compartimentos marinos en la región del GdB en cuanto a presencia de MPs, determinando posibles tendencias que pudieran influir en el litoral del sudeste del GdB y destacando limitaciones, como la falta de estandarización de métodos, así como lagunas de conocimiento

sobre el estado de las aguas sub-superficiales, fondos marinos y biota. En el Capítulo 2 se cuantifican y evalúan, desde el punto de vista físico-químico, los MPs presentes en distintos compartimentos marinos del litoral del sudeste del GdB, identificando el poliestireno como el principal polímero constituyente, así como las partículas esponjosas, las fibras y pellets como principales tipologías, y el predominio del origen secundario frente al primario. En esta línea se desarrollan nuevos métodos de muestreo y caracterización de MPs en distintos entornos de litoral, incluyendo el muestreo de aguas sub-superficiales costeras mediante el aprovechamiento de las instalaciones fijas de captación de aguas marinas del Aquarium de Donostia-San Sebastián, así como el muestreo de litoral rocoso en el Geoparque de la Costa Vasca. Se evalúan, además, distintos métodos para la digestión de la materia orgánica de muestras marinas para la caracterización de macro y MPs, identificando el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) como disolvente más eficaz sin causar daños en los polímeros evaluados.

En el Capítulo 3 se evalúa la degradación y fragmentación de distintos materiales plásticos comerciales en el medio marino para comprobar su tendencia a la formación de MPs secundarios, a través del desarrollo de nuevas metodologías. En esta línea se identifican el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) expuesto a la intemperie, así como las fibras de polipropileno (PP) expuestas en litoral rocoso, como importantes generadores de MPs en el medio ambiente. Se incluye el estudio de modelización de trayectorias oceánicas, con el objeto de determinar el potencial recorrido, y por tanto el origen principal de los MPs que llegan al sudeste del GdB. Con ello, se analizan los principales focos y sectores de emisión de las principales tipologías de MPs identificadas en el sudeste del GdB, siendo éstas partículas de poliestireno y pellets, para finalmente evaluar y desarrollar distintas estrategias de control y prevención de MPs primarios y secundarios en el Capítulo 4, basadas en el control de vertidos industriales y la gestión de las basuras marinas. En esta línea se han identificado los sólidos en suspensión (SS) y sólidos en suspensión volátiles (SSV) como parámetros de control aplicables para la identificación preliminar de un posible vertido de MPs desde la industria. Se comprueba también la idoneidad de la separación óptica industrial de botellas de poli(etilen tereftalato) (PET) de origen marino, así como la viabilidad de la valorización energética de las basuras marinas, como estrategias de gestión de las mismas.

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de los distintos Capítulos, la tesis culmina en el Capítulo 4 con el diseño de una propuesta de medidas para la prevención y control de MPs en el sudeste del GdB, enfocadas a la industria del plástico y a los sectores de la construcción, el sector marítimo y pesquero y otros principales generadores identificados.

## **ABSTRACT**

In recent decades, the growth of the global population together with widespread consumption habits has caused a significant increase in the volume of waste generated, and in particular of plastic waste. Part of this waste is accidentally or intentionally released into the natural environment, so that these synthetic materials with extremely low degradation rates accumulate on beaches, seabeds and marine waters at a very high rate, thus becoming marine litter. Within the different sizes of marine plastic litter, microplastics (MPs) are highlighted: those objects smaller than 5 mm in size, coming either from small plastic materials used in industrial products and applications (primary MPs) or from the fragmentation of larger objects (secondary MPs). MPs stand out for their abundance, small size and their ability to introduce non-native species or contaminants, as well as to enter the food chain. They have even been detected in the human bloodstream. Despite the widespread occurrence of these particles in the marine environment, information on the distribution and effects of MPs in the oceans remains limited.

As a result, there is growing concern about the impact of MPs on human health and ecosystems, and consequently, their abundance, origin and effects are being investigated by the scientific community in different regions around the world. International institutions, such as FAO, UNESCO-IOC, UN, UNEP and the European Commission call for increased research to determine the amount, origin, fate and effects of MPs in the environment.

In this context, the need to expand knowledge about the occurrence, distribution and sources of MPs at a regional-local scale is identified, as well as to optimize MPs sampling and analysis methods in order to advance towards their standardisation, with the aim of providing solutions for control and prevention.

Given that some studies point to the Bay of Biscay (BoB) as an area of marine litter accumulation, this research aims to evaluate the occurrence and composition of MPs in the south-eastern coast of the BoB, identifying their potential origin and thus, designing a series of MP control and prevention strategies adapted to the casuistry of the region.

To this end, the general situation of the different marine compartments in the BoB region in terms of the occurrence of MPs is analysed in Chapter 1, identifying potential trends that could influence the south-eastern coast of the BoB and highlighting the limitations, such as the lack of standardisation of methods, as well as knowledge gaps on the state of sub-surface waters, seabed and biota. MPs occurrence in different marine compartments of the south-eastern coast of the BoB is quantified and evaluated in Chapter 2 from the physical-chemical point of view,

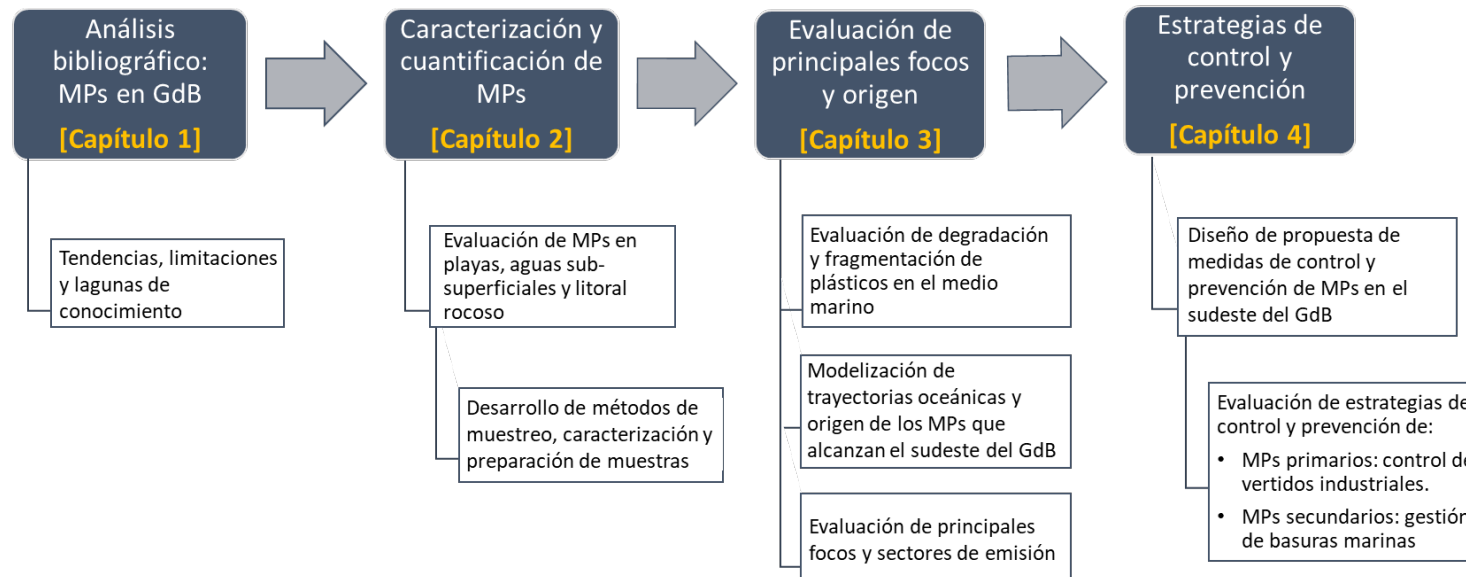
identifying polystyrene as the main constituent polymer, as well as foam particles, fibers and pellets as the main typologies and the predominance of secondary origin over primary origin. In this line, new methods are developed for the sampling and characterisation of MPs in different coastal environments, including the sampling of coastal sub-surface waters using fixed marine water collection facilities of the Aquarium of Donostia-San Sebastián, as well as the sampling of rocky shores in the Basque Coast Geopark. In addition, different methods for the digestion of organic matter from marine samples for the characterisation of macro and MPs are evaluated, identifying H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 15 % (v/v) as the most effective solvent without causing damage to the evaluated polymers.

The degradation and fragmentation of different commercial plastic materials in the marine environment is also evaluated in Chapter 3, to verify their tendency to generate secondary MPs, through the development of new methodologies. In this line, linear low-density polyethylene (LLDPE) exposed to outdoor conditions, as well as polypropylene fibers (PP) exposed on rocky shores, are identified as major generators of MPs in the environment. A modelling study of ocean trajectories is included, in order to determine the potential pathways, and therefore the main origin of the MPs reaching the south-eastern BoB. Thus, the main sources and emission sectors of the main types of MPs identified in the south-eastern BoB are analysed, focused on polystyrene particles and pellets, to finally evaluate and develop different strategies for the control and prevention of primary and secondary MPs in Chapter 4, based on the industrial emissions control and the marine litter management. In this line, suspended solids (SS) and volatile suspended solids (VSS) have been identified as applicable control parameters for the preliminary identification of a potential emission of MPs from the industry. The suitability of the industrial optical separation of poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles of marine origin, as well as the energy recovery from marine litter, as a marine litter management strategy, are also verified.

Based on the results obtained throughout the different chapters, the thesis culminates in Chapter 4 with the design of a proposal of measures for the prevention and control of MPs in the south-eastern BoB, focused on the plastics industry and the construction, maritime and fishing sectors as well as other main generators identified.

# Microplásticos en el litoral del sudeste del golfo de Bizkaia

## Caracterización, focos y estrategias de control y prevención







# MICROPLÁSTICOS EN EL LITORAL DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA. CARACTERIZACIÓN, FOCOS Y ESTRATEGIAS DE CONTROL Y PREVENCIÓN

## INDICE

### CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

<b>1. PLÁSTICOS MARINOS</b> .....	3
<b>2. MICROPLÁSTICOS</b> .....	7
<b>2.1. Definición</b> .....	7
<b>2.2. Clasificación</b> .....	8
2.2.1. Formación de microplásticos secundarios .....	10
<b>2.3. Dinámicas y efecto de los microplásticos en los océanos</b> .....	12
<b>2.4. Microplásticos y la actividad industrial</b> .....	13
<b>3. MICROPLÁSTICOS A NIVEL MUNDIAL</b> .....	16
<b>4. MICROPLÁSTICOS EN EL GOLFO DE BIZKAIA. ESTADO DEL ARTE</b> .....	19
<b>4.1. Introducción</b> .....	19
<b>4.2. El golfo de Bizkaia</b> .....	19
4.2.1. Geomorfología .....	19
4.2.2. Actividades humanas .....	22
4.2.3. Corrientes oceánicas y distribución de las basuras marinas.....	23
<b>4.3. Métodos y diseño de la investigación</b> .....	25
<b>4.4. Resultados</b> .....	26
4.4.1. Aguas superficiales oceánicas .....	27
4.4.2. Aguas sub-superficiales oceánicas .....	33
4.4.3. Sedimentos marinos.....	34
4.4.4. Sedimentos de playas.....	38
4.4.5. Biota .....	39
<b>4.5. Discusión: lagunas de conocimiento y desafíos</b> .....	42
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	49
<b>6. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	51

## CAPÍTULO 2. CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA

<b>1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO</b> .....	55
<b>2. EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS EN EL LITORAL DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA</b> .....	55
<b>2.1. Introducción</b> .....	55
<b>2.2. Materiales y métodos</b> .....	56
2.2.1. Playas.....	58
2.2.2. Litoral rocoso.....	67
2.2.3. Aguas sub-superficiales costeras.....	68
<b>2.3. Resultados</b> .....	73
2.3.1. Playas.....	73
2.3.2. Litoral rocoso.....	80
2.3.3. Aguas sub-superficiales costeras.....	81
<b>2.4. Discusión</b> .....	84
<b>3. PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS. ELIMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE PLÁSTICOS MARINOS MEDIANTE EL EMPLEO DE DISOLVENTES</b> .....	87
<b>3.1. Introducción</b> .....	87
<b>3.2. Materiales y métodos</b> .....	90
3.2.1. Materiales.....	90
3.2.2. Métodos.....	92
<b>3.3. Resultados y discusión</b> .....	94
3.3.1. Observaciones visuales.....	94
3.3.2. Análisis FTIR y microscopía óptica de las muestras de referencia RS.....	96
3.3.2.1. Muestras ensayadas con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 15 % (v/v).....	96
3.3.2.2. Muestras ensayadas con detergente enzimático al 100 % (v/v).....	98
3.3.2.3. Muestras ensayadas con KOH al 20 % y al 10 % (v/v).....	100
<b>3.4. Discusión de los principales resultados</b> .....	102
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	104

## CAPÍTULO 3. FOCOS Y ORIGEN POTENCIAL DE LOS MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA

<b>1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO</b> .....	109
<b>2. DEGRADACIÓN DE MATERIALES EN EL MEDIO MARINO Y POTENCIAL DE EMISIÓN DE MICROPLÁSTICOS SECUNDARIOS</b> .....	109
<b>2.1. Introducción</b> .....	109

<b>2.2. Materiales y métodos</b> .....	110
2.2.1. Materiales .....	110
2.2.2. Métodos .....	111
2.2.2.1. Estudio de degradación de plásticos comerciales en el medio marino.....	111
2.2.2.2. Simulación de la fragmentación de materiales en el litoral .....	114
2.2.3. Caracterización.....	116
2.2.4. Parámetros ambientales marinos .....	119
<b>2.3. Resultados</b> .....	119
2.3.1. Estudio de degradación de plásticos comerciales en el medio marino .....	119
2.3.1.1. Evolución de las muestras por causa del biofouling.....	119
2.3.1.2. Caracterización químico-física y morfológica de la degradación.....	124
2.3.2. Simulación de la fragmentación de materiales en el litoral.....	140
<b>2.4. Discusión</b> .....	142
<b>3. ORIGEN POTENCIAL DE LOS MICROPLÁSTICOS DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA. ESTUDIO DE MODELIZACIÓN DE TRAYECTORIAS OCEÁNICAS</b> .....	148
<b>3.1. Introducción</b> .....	148
<b>3.2. Métodos</b> .....	149
<b>3.3. Resultados y discusión</b> .....	150
<b>4. PRINCIPALES FOCOS Y SECTORES DE EMISIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA</b> .....	155
<b>4.1. Introducción</b> .....	155
4.1.1. Microplásticos de poliestireno .....	155
4.1.2. Microplásticos tipo pellets .....	158
<b>4.2. Métodos y diseño de la investigación</b> .....	160
<b>4.3. Resultados y discusión</b> .....	160
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	163

## **CAPÍTULO 4. ESTRATEGIAS DE CONTROL Y PREVENCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**

<b>1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO</b> .....	169
<b>2. ESTRATEGIAS DE PREVENCIÓN DE MICROPLÁSTICOS PRIMARIOS: CONTROL DE VERTIDOS INDUSTRIALES</b> .....	169
<b>2.1. Introducción</b> .....	169
<b>2.2. Materiales y métodos</b> .....	172
2.2.1. Materiales .....	172
2.2.2. Métodos .....	173

2.3. Resultados y discusión.....	173
<b>3. ESTRATEGIAS DE PREVENCIÓN DE MICROPLÁSTICOS SECUNDARIOS: GESTIÓN DE BASURAS MARINAS.....</b>	<b>177</b>
3.1. Introducción.....	177
3.2. Materiales y métodos.....	178
3.2.1. Materiales .....	178
3.2.2. Métodos .....	179
3.2.2.1. Ensayos de separación óptica .....	179
3.2.2.2. Cálculo de Poder Calorífico Inferior de basuras marinas.....	181
3.3. Resultados y discusión.....	182
3.3.1. Ensayos de separación óptica .....	182
3.3.2. Cálculo de Poder Calorífico Inferior de basuras marinas .....	184
<b>4. PROPUESTA DE MEDIDAS PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA .....</b>	<b>187</b>
4.1. Introducción.....	187
4.2. Propuesta de medidas.....	188
4.1.1. Control de vertidos de microplásticos desde la industria.....	188
4.1.2. Control de vertidos de microplásticos desde el sector de la construcción.....	192
4.1.3. Control de vertidos de microplásticos desde el sector marítimo y pesquero ..	193
4.1.4. Control de vertidos de microplásticos desde otros sectores.....	194
4.1.5. Prevención de microplásticos de origen secundario.....	195
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>198</b>

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN**

1. CONCLUSIONES GENERALES.....	203
2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN .....	207

## **BIBLIOGRAFÍA**

BIBLIOGRAFÍA .....	213
--------------------	-----

## **ANEXO 1. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS**

1. LISTADO DE FIGURAS.....	239
2. LISTADO DE TABLAS.....	245

**ANEXO 2. LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	251
--	-----

**ANEXO 3. PUBLICACIONES, DIFUSIÓN Y COLABORACIONES**

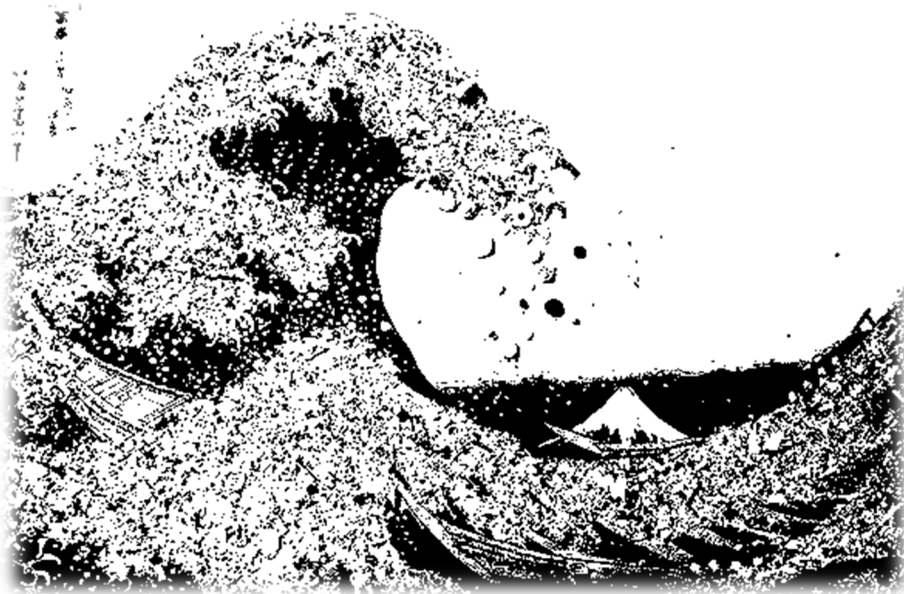
1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS .....	257
2. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y CONFERENCIAS .....	257
3. DIFUSIÓN .....	258
4. COLABORACIONES .....	260
5. ESTANCIAS DE CORTA DURACIÓN.....	260



# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUCCIÓN



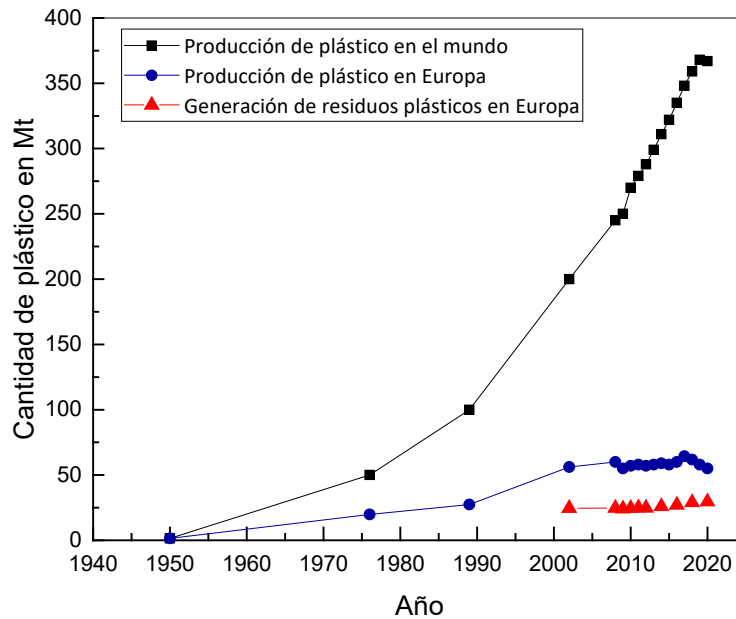
La Gran Ola de Kanagawa, adaptado de Bonnie Monteleone.



## 1. PLÁSTICOS MARINOS

El éxito del plástico como material ha marcado el desarrollo de la sociedad moderna, lo que ha llevado a definir la era actual como la Edad del Plástico (Thompson et al., 2009). En la actualidad son numerosos los beneficios sociales derivados de su uso, especialmente evidentes en la sanidad, la agricultura, el transporte, la construcción y el envasado (PlasticsEurope, 2021). Sin embargo, alrededor de la mitad de los plásticos producidos están diseñados para aplicaciones de un solo uso (Geyer et al., 2017), por lo que tienen una vida útil corta. En consecuencia, el plástico es ahora uno de los principales componentes de los residuos, lo que unido a su ineficiente gestión y su lenta degradabilidad natural ha dado lugar a lo que se conoce como contaminación plástica. Su presencia es ubicua en el medio ambiente, acumulándose en playas (Nelms et al., 2019) y en la superficie del mar (Law et al., 2010), en los sistemas de agua dulce como lagos y ríos (Eerkes-Medrano et al., 2015), en los suelos (Dris et al., 2016), e incluso en las zonas más remotas como las profundidades marinas (Woodall et al., 2014) o el hielo marino del Ártico (Obbard et al., 2014).

Los materiales plásticos son polímeros de estructura orgánica macromolecular de origen fósil o biológico. El primer plástico sintético, la baquelita, se produjo en 1907. Posteriormente se desarrollaron otros muchos plásticos. Sin embargo, la producción en masa de artículos de plástico de uso cotidiano comenzó en la década de 1950 (Thompson et al., 2009). Desde entonces, el uso del plástico está ampliamente extendido a nivel mundial en los sectores del embalaje, la construcción, la automoción, la electrónica y la agricultura (PlasticsEurope, 2021). La demanda de este material ha aumentado considerablemente (Figura 1.1), debido a sus numerosas ventajas: baja densidad y ligereza, resistencia a la corrosión, durabilidad y maleabilidad, adaptabilidad y bajo coste (GESAMP, 2015). Aunque los plásticos constituyen una amplia familia, el mercado está dominado por los siguientes: polietileno (PE) (de alta y baja densidad -HDPE y LDPE-), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU) y poli(etilen tereftalato) (PET) (GESAMP, 2015). Destacan por su elevada demanda el PE (films, envases, tubos, juguetes, etc.) (30,3 %) y el PP (envases de alimentos, contenedores, tuberías, piezas de automoción, etc.) (19,7 %) (PlasticsEurope, 2021). En 2020, el 40,5 % de la demanda europea de plásticos provino de la industria del embalaje, seguido de la construcción (20,4 %). A nivel mundial se produjeron 367 millones de toneladas (Mt) de plástico (55 Mt en Europa), siendo China el principal productor (32 %) (PlasticsEurope, 2021). Si la tendencia continúa, la producción de plástico podría alcanzar los 1200 Mt en 2050 (Abdul-Latif et al., 2020).



**Figura 1.1** Producción mundial de plástico entre 1950 y 2020 (PlasticsEurope, 2021; Statista, 2021) (adaptado de Mendoza et al., 2020a).

Como resultado del aumento en la producción y uso de materiales plásticos, la cantidad de residuos plásticos generados en todo el mundo ha aumentado significativamente en las últimas décadas. Además, casi dos tercios de estos residuos provienen de aplicaciones con una vida útil de menos de cinco años (OECD, 2022). En Europa los plásticos de un solo uso han sido regulados recientemente por la Directiva 2019/904 (Comisión Europea, 2019a) para reducir el impacto ambiental de determinados productos plásticos, transpuesta al ordenamiento jurídico estatal mediante la Ley 7/2022 de residuos y suelos contaminados para una economía circular (Cortes Generales de España, 2022). En ella se aplican medidas sobre diferentes productos que representan alrededor del 86 % de los plásticos de un solo uso que se encuentran en las playas de la UE. En un contexto global, en 2022 se ha alcanzado además un acuerdo en la Asamblea de Medio Ambiente de la ONU para la creación de un tratado mundial jurídicamente vinculante contra la contaminación por plásticos.

Según Geyer et al. (2017), entre 1950 y 2015 se produjeron 6300 Mt de residuos plásticos, de los cuales solo el 9 % ha sido reciclado, el 12 % incinerado y el 79 % acumulado en vertederos o en el medio natural. Por lo tanto, parte de este material acaba en el medio ambiente, intencionada o accidentalmente, debido a la inadecuada gestión de los residuos, al comportamiento humano negligente o a pérdidas accidentales (OSPAR Commission, 2017). Los mares y océanos son el destino de una gran parte de los residuos, debido a que se corresponden

con el nivel más bajo en la dirección del drenaje de las aguas continentales, y a que aproximadamente la mitad de la población mundial se concentra en los primeros 60 km de costa (UNEP, 2016). Los residuos que se encuentran en el mar se conocen como basuras marinas. Así, entre el 64 y el 95 % de las basuras marinas están compuestas por plásticos, denominados plásticos marinos, entre los que cuatro tipos de productos suponen casi la mitad (bolsas, botellas, envases y envoltorios de comida) (Morales-Caselles et al., 2021). Entre los principales tipos de plásticos marinos aparecen los principales materiales que dominan el mercado mundial del plástico (HDPE, LDPE, PP, PVC, PS, PU y PET) (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1** Frecuencia de aparición de distintos tipos de polímeros en microplásticos (MPs) muestreados en mares o sedimentos marinos a nivel mundial, en base a 55 estudios de investigación (Mendoza et al., 2020a, adaptado de Gago et al., 2018 e Hidalgo-Ruz et al., 2012).

<b>Polímero</b>	<b>Frecuencia de aparición en estudios (%)</b>
<b>Poliétileno (PE)</b>	76
<b>Polipropileno (PP)</b>	64
<b>Poliestireno (PS)</b>	31
<b>Poliamida (nylon) (PA)</b>	20
<b>Poliéster (PES)</b>	16
<b>Poliétilen tereftalato (PET)</b>	2
<b>Alquídico (AKD)</b>	2
<b>Acrílico</b>	7
<b>Poli metilacrilato (PMA)</b>	4
<b>Polioximetileno (POM)</b>	7
<b>Polivinil alcohol (PVA)</b>	5
<b>Policloruro de vinilo (PVC)</b>	4
<b>Poliuretano (PU)</b>	2

Los aportes más importantes de basuras plásticas proceden de actividades terrestres, transportadas a través de los ríos y el viento (78-86 %). Además del origen terrestre, las actividades marinas también son una importante fuente de basuras plásticas vertidas a los océanos (GESAMP, 2015; UNEP, 2016) suponiendo un 14-22 % (Andrady, 2011; Morales-Caselles et al., 2021; OSPAR Commission, 2017; Sherrington, 2016).

Según las estimaciones de Thompson (2006) una décima parte de los plásticos producidos terminan en los océanos. Jambeck et al. (2015) en un estudio más detallado estimaron una producción en 2010 de 275 Mt de plástico en los 192 países costeros del mundo, de las que entre 4,8 y 12,7 Mt llegan al mar, lo que representa el 1,7-4,6 % de la producción global de ese año. Además, según lo estimado por Schmidt et al. (2017), cada año se vierten al mar entre 0,41 y 4 Mt de plástico a través de los ríos. Se calcula que alrededor de 1600 ríos son responsables del 80 % de las emisiones anuales globales, con una importante aportación de ríos pequeños y medianos (Meijer et al., 2021).

Debido a la escasa y lenta degradación natural de estos materiales sintéticos, el medio marino no es capaz de asimilar estas entradas antrópicas de residuos y en la actualidad se están acumulando a un ritmo cuyas consecuencias se desconocen. Además, la baja densidad de los polímeros, permiten su dispersión a través del viento o del agua, pudiendo extenderse a miles de kilómetros de la zona de origen, incluso a las zonas más alejadas del mundo (Barnes et al., 2009; Ryan et al., 2009).

Los plásticos marinos suelen clasificarse en general según su tamaño como macroplásticos (> 25 mm), mesoplásticos (5-25 mm) y microplásticos (MPs) (< 5 mm) o nano y microplásticos (NMPs) (< 5 mm, incluyendo escalas nanométricas < 1  $\mu$ m) (SAPEA, 2019). Los MPs han generado un gran interés y preocupación en los últimos años debido a su ubicuidad en los mares (Barnes et al., 2009; Ryan et al., 2009; Sanchez-Vidal et al., 2018; Woodall et al., 2014), y a su capacidad de entrada en la cadena alimentaria por su reducido tamaño (Lusher, 2015; SAPEA, 2019; Schwabl et al., 2018). Incluso se ha observado que pueden incorporarse a los tejidos celulares (Ramsperger et al., 2020). Por ello, resulta necesario ampliar la investigación para analizar las fuentes, los destinos y los efectos de los MPs a diferentes escalas, y con ello diseñar medidas de prevención y mitigación. Así, la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina de la Unión Europea (DMEM) (Comisión Europea, 2008) obliga a los Estados miembros a informar sobre la composición, cantidad y distribución espacial de las microbasuras de las costas, aguas superficiales y sedimentos de los fondos marinos para garantizar que éstas se encuentran en niveles no perjudiciales para el medio costero y marino.

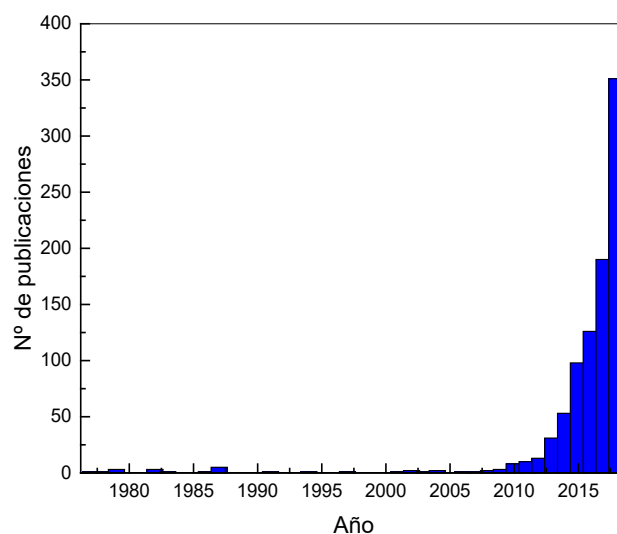
En este contexto, se presenta a continuación una descripción general sobre la procedencia y las dinámicas de los MPs, así como la situación general de los mismos en los diferentes compartimentos marinos a nivel mundial, destacando las limitaciones y necesidades de conocimiento sobre el tema.

## 2. MICROPLÁSTICOS

### 2.1. Definición

En la década de 1970, se publicó por primera vez en la literatura científica sobre los pequeños objetos de plástico en los océanos (Carpenter et al., 1972), indicando los efectos potenciales de la ingestión de estos objetos por parte de los organismos. Este tema fue descuidado tanto por la comunidad científica como por la no científica durante muchos años (GESAMP, 2015), hasta que Thompson et al. (2004) publicaron su investigación, en la que citaron por primera vez la palabra “microplástico”. Desde entonces, la presencia de MPs y sus posibles efectos sobre la salud humana y animal han recibido una mayor atención pública y científica (Galvani et al., 2015), aumentando el número de publicaciones de forma casi exponencial (Figura 1.2).

En la literatura científica se pueden encontrar muchas definiciones de MPs en función de su tamaño, lo que supone un problema a la hora de comparar los datos. En 2008, la Agencia Nacional de Oceanografía y Atmósfera de Estados Unidos (NOAA) propuso una definición para los MPs, como aquellos con un diámetro inferior a 5 mm (Arthur et al., 2009), basada en una mayor probabilidad de ingestión por la biota debido al tamaño (GESAMP, 2015). Esta es actualmente la definición más aceptada (Thompson, 2015), incluida en la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina (Comisión Europea, 2008). Asimismo, Frias et al. (2018), a través del proyecto BASEMAN para estandarizar la monitorización de MP en Europa, definen los MPs como: *cualquier partícula sintética, de matriz sólida o polimérica insoluble en agua, de forma regular o irregular, de tamaño entre 1  $\mu$ m a 5 mm y de origen primario o secundario.*



**Figura 1.2** Número de publicaciones anuales, entre 1977 y 2018, basado en la combinación de los siguientes términos de búsqueda: "microplastics" / "plastic pellets" / "plastic fibers" Y "sea" / "ocean" / "beach" / "coast" (Scopus, febrero de 2019) (adaptado de Mendoza et al., 2020a).

## 2.2. Clasificación

La mayoría de las micropartículas que aparecen en los océanos como basura marina corresponden a MPs, si bien existen otras micropartículas que llegan continuamente al medio marino, como cenizas de gases de combustión o partículas metálicas (Galgani et al., 2015). Los MPs forman un grupo heterogéneo: pueden clasificarse por tamaño, forma, color, composición química, densidad y muchas otras características (Tabla 1.2). Dependiendo del origen, pueden ser (i) MPs "primarios", creados para su empleo en productos y aplicaciones industriales, o (ii) MPs "secundarios", derivados de la fragmentación de objetos de plástico de mayor tamaño (Cole et al., 2011). Esta distinción entre primarios y secundarios contribuye a identificar las fuentes potenciales y a adoptar medidas encaminadas a reducir la cantidad que llega al medio ambiente.

Los MPs primarios incluyen abrasivos industriales para la limpieza de superficies, microesferas de productos cosméticos, polvos para el moldeo por inyección e impresión en 3D o nanopartículas de plástico utilizadas en numerosos procesos industriales. Además, pueden incluirse en este grupo la granza y los polvos de resina virgen utilizados para la fabricación de productos plásticos. Los MPs primarios llegan al mar principalmente a través de los ríos o las aguas residuales ya que, entre otros motivos, los procesos de tratamiento de las aguas residuales no pueden eliminarlos en su totalidad, sobre todo aquellos de menor tamaño (Kazour et al., 2018; Talvitie et al., 2017).

Los MPs secundarios surgen de la fragmentación de objetos de plástico más grandes. Esta fragmentación puede producirse durante el uso de determinados productos, como textiles, ruedas o pinturas, o una vez que estos productos han sido vertidos al medio ambiente. Por ejemplo, la limpieza de ropa es la fuente de la mayoría de las microfibras que terminan en el mar (Browne et al., 2011; Napper y Thompson, 2016; Thompson, 2015). Por otro lado, los objetos plásticos de mayor tamaño que se encuentran en el mar se vuelven frágiles debido al calor y la radiación ultravioleta (UV), y se fragmentan por efecto del viento y las olas (Andrady, 2015). Los macroplásticos son, por tanto, una fuente importante de MPs (Andrady, 2003, 2011). En esta línea, Sherrington (2016) estima que sólo el 8 % de los MPs marinos tiene origen primario, lo que sugiere el predominio de los procesos de degradación y fragmentación de los objetos de plástico de mayor tamaño en la generación de MPs en el medio marino.

**Tabla 1.2** Categorías utilizadas para clasificar los MPs (Galgani et al., 2013).

<b>Categoría</b>		<b>MPs</b>
<b>Origen</b>		Primarios
		Secundarios
<b>Tipo</b>		Fragmentos
		Pellets
		Filamentos
		Films
		Plásticos esponjosos
		Gránulos
		Espumas de poliestireno
<b>Forma</b>	Pellets	Cilíndricos
		Con forma de disco
		Planos
		Ovoides
		Esferas
	Fragmentos	Redondeados
		Sub-redondeados
		Sub-angulosos
		Angulosos
		Generales
	Alargados	
	Degradados	
	Bordes ásperos y rotos	
<b>Color</b>		Transparentes
		Cristalinos
		Blancos
		Color crema - claros
		Rojos
		Naranjas
		Azules
		Opacos
		Negros
		Grises
		Marrones
		Verdes
		Rosas
		Color bronce
		Amarillos

Otras características utilizadas en la caracterización de los MPs como la forma, el tamaño o el color (Galvani et al., 2013) (Tabla 1.2), proporcionan información sobre las fuentes potenciales de los MPs, así como sobre la probabilidad de atracción e ingestión que pueden generar en los organismos marinos (Martí et al., 2020). Como ejemplo, los MPs filamentosos en muchos casos provienen de fibras textiles (Browne et al., 2011). Los MPs granulares, por otro lado, se relacionan con MPs primarios utilizados en diferentes productos como abrasivos para el tratamiento de superficies, o productos cosméticos y de cuidado personal como pastas de dientes y exfoliantes para la piel (Napper et al., 2015; UNEP, 2016). También se ha demostrado que los MPs de color blanco producirían una mayor atracción de ingestión en algunos peces al confundirlos con sus presas habituales (Wright et al., 2013).

En lo relativo al tamaño, Lambert y Wagner (2016) demuestran que en la degradación de polímeros como PS o poli(ácido láctico) (PLA) se emiten nanopartículas de diferentes tamaños en función del polímero. El comportamiento de los diferentes tipos de polímeros y los efectos de las condiciones ambientales exigen un estudio en profundidad de los procesos de degradación que se generan en cada caso. Por lo tanto, además de los factores ambientales, los tamaños de partícula obtenidos dependen del tipo de polímero.

### 2.2.1. Formación de microplásticos secundarios

Los principales factores causantes de la degradación química de los polímeros en el medio ambiente son las reacciones de fotodegradación debido a la luz solar, las reacciones térmicas, incluida la termooxidación, la hidrólisis de polímeros y la biodegradación microbiana (Andrady, 2015). En el medio marino, no ocurre la misma degradación en los plásticos flotantes, expuestos a la radiación solar y al calor, o en aquellos que se encuentran sumergidos en el agua, ya que la ausencia de radiación UV, atenuada considerablemente por el agua del mar, las bajas temperaturas y la menor concentración de oxígeno pueden retrasar significativamente el proceso. La radiación solar, según indica Song et al. (2018), acentúa la degradación abrasiva en el medio marino en plásticos como PS, PP y PE, observando una fragmentación hasta 804 veces mayor en el caso del PP sometido a radiación UV durante 12 meses además de a la abrasión mecánica. Este aumento de fragmentación fue de 3,7 y 2,6 veces en el caso del PE y PS, respectivamente. Esto es debido a que la radiación UV tiene suficiente energía para producir radicales libres iniciales como productos fotoquímicos primarios pudiendo provocar la disociación de los enlaces C-C y C-H, lo que puede dar lugar a cambios químicos y a una fragilidad



en la superficie de los polímeros (Feldman, 2002). Por otro lado, Andrady (2011) comparó la pérdida de integridad mecánica de varios plásticos comunes expuestos mientras flotaban en el agua del mar con los expuestos en el aire en la misma localización, comprobando a los 12 meses de exposición una resistencia a la tracción por debajo del 15 % en las muestras al aire respecto al 65 % de las muestras flotantes en el caso del PP, en comparación con la resistencia inicial. Según Andrady (2011), las playas son lugares propicios para generar MPs en el medio marino.

Por lo tanto, la fotodegradación consecuencia de la exposición a la radiación UV y al oxígeno (Gewert et al., 2018) puede provocar la formación de MPs (ter Halle et al., 2016). Además, al oxidarse los enlaces C-H, los grupos carbonilos resultantes, como los aldehídos y las cetonas, facilitan una mayor cobertura de biofouling (biopelículas), lo que puede facilitar la pérdida de masa como consecuencia de la erosión superficial (Karlsson et al., 2018). La probabilidad de que se produzca una oxidación C-H fotoiniciada y una escisión de la cadena depende de la estructura del polímero. En términos generales, los polímeros sin hidrógenos terciarios, como el poli(metilmacrilato) (PMMA) y el politetrafluoroetileno (PTFE), suelen ser muy estables. En cambio, otros son moderadamente estables o poco estables debido a la presencia de enlaces C-H terciarios (PS, PVC), enlaces C=O (PA, PU, PET) y alifáticos como en el caso del PE (Rånby, 1993).

Los mecanismos de degradación que pueden afectar a las propiedades físico-químicas de los polímeros en el mar son tanto bióticos como abióticos. En general, estos procesos proceden lentamente y dependen de factores como el tipo de grupo funcional, el peso molecular y la relación superficie/volumen. La degradación abiótica suele preceder a la biodegradación y se inicia por vía térmica, hidrolítica o por la luz UV (Andrady, 2011). Hay numerosas bacterias y enzimas microbianas que pueden degradar polímeros con heteroátomos como la poliamida (Sudhakar et al., 2007) o las poliolefinas como el PE (Jacquin et al., 2019). Los índices típicos de estos procesos disminuyen de la siguiente manera: poliésteres > poliamidas > poliolefinas (Min et al., 2020).

Los polímeros con heteroátomos tienen una mayor estabilidad térmica pero pueden ser más susceptibles a la degradación hidrolítica, particularmente en el medio marino. La hidrólisis abiótica de los grupos funcionales como los ésteres o amidas, supone el fraccionamiento de las macromoléculas reduciendo la masa molecular (Gewert et al., 2015). Este proceso se ve facilitado por la alcalinidad del agua de mar (rango de pH 8-8,3) y la presencia de iones de hidroxilo (Marion et al., 2011).

### 2.3. Dinámicas y efecto de los microplásticos en los océanos

La distribución de los MPs en el medio marino depende de la densidad de los materiales que los componen. Según datos recopilados por Hidalgo-Ruz et al. (2012), los MPs con una densidad menor que el agua de mar flotan en la superficie del mar ( $0,022-8,654$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>, donde la palabra ítem se refiere a unidades de MPs). Pero los MPs también se presentan suspendidos en la columna de agua ( $0,014-12,51$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>). Los sedimentos marinos pueden considerarse como un sumidero de MPs (Sanchez-Vidal et al., 2018; Sherrington, 2016; Woodall et al., 2014) ( $18.000-125.000$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>). Las playas, por otro lado, que son medios intermedios, contienen tanto partículas flotantes como sedimentarias ( $185-80.000$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>).

En general, los MPs no se dispersan como los macroplásticos en los océanos: la distribución espacial de los macroplásticos depende de las corrientes y los vientos, mientras que los mecanismos que afectan a la distribución de MPs son menos conocidos, con una menor influencia de los vientos y factores adicionales que pueden influir en el transporte vertical como la agregación de partículas, la erosión o la actividad de la biota (Cozar et al., 2014; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Kooi et al., 2017; Rodríguez-Díaz et al., 2020). Los MPs en el mar tienden a crear biopelículas compuestas por microorganismos (biofouling), lo que provoca un aumento de la densidad específica de la partícula y, por tanto, su hundimiento. Por el contrario, la erosión puede conducir a una disminución de la densidad específica, lo que resulta en una transferencia variable de MPs entre la superficie, la columna de agua y el fondo marino.

Los modelos de distribución de los MPs en superficie han mostrado que las basuras marinas (incluidos los MPs) se acumulan en zonas de convergencia de diferentes escalas como en la superficie en zonas de giros oceánicos, regueros o zonas de corrientes, mares semi-cerrados (Mediterráneo) y zonas de entradas de mar o golfos (van Sebille et al., 2015). En los sedimentos de los fondos marinos se considera que las plumas de los ríos y los cañones son las principales vías de transporte (Galgani et al., 2000; Sanchez-Vidal et al., 2018). En las playas y en la costa se acumulan los MPs generados in-situ, así como los MPs flotantes procedentes del mar. Por último, la biota también representa otro compartimento marino donde se acumulan MPs absorbidos como alimento (Lusher, 2015).

Las investigaciones relacionadas con el efecto de los MPs en los organismos marinos indican que, debido a su tamaño, los MPs son más fácilmente ingeribles por los organismos y pueden introducirse en la cadena alimentaria. La evidencia indica que la biota marina (incluyendo aves, peces, tortugas, mamíferos e invertebrados) interactúa con los MPs y que existe una

transferencia trófica entre depredadores y presas (Lusher, 2015). Los efectos biológicos dependen del tamaño de los MPs. Los tamaños más grandes son fácilmente ingeribles y excretables, los más pequeños sin embargo podrían influir celularmente en los organismos (Lu et al., 2016; von Moos et al., 2012). De hecho, estudios recientes han detectado la presencia de MPs en la corriente sanguínea humana y evidencian posibles alteraciones del sistema digestivo debido a la ingesta de MPs (Leslie et al., 2022; Tamargo et al., 2022). No obstante, todavía no se comprenden bien los efectos de los MPs sobre las poblaciones naturales y las cadenas tróficas, y se requieren más estudios sobre los organismos para una mejor comprensión de las implicaciones de los MPs en el medio ambiente.

Por otro lado, su composición y superficie específica relativamente elevada podrían provocar la emisión de contaminantes orgánicos en el agua (POP, Persistent Organic Pollutant) y la lixiviación de aditivos tóxicos de los plásticos (estabilizadores, plastificantes, etc.) (Andrady, 2017). Por tanto, la ingestión de MPs puede introducir toxinas en la base de la cadena alimentaria, pudiendo provocar una bioacumulación (Teuten et al., 2009). Así por ejemplo, se han propuesto concentraciones de MPs de  $1,21 \times 10^5$  ítems/m<sup>3</sup> como nivel umbral por encima del cual se producen riesgos ecológicos significativos (Everaert et al., 2020). Según este estudio, este umbral ya se habría superado en el 0,17 % de la superficie del océano mundial incluyendo el Mediterráneo o el Mar Amarillo, y continuando con la tendencia actual, esta fracción podría aumentar al 0,52 % (2050) y al 1,62 % (2100). Por todo ello, organismos internacionales como la FAO, UNESCO-IOC, ONU, UNEP y la Comisión Europea están impulsando intensamente la investigación sobre los MPs para analizar su cantidad, las fuentes, el destino y sus posibles efectos sobre el medio ambiente y la salud humana.

#### **2.4. Microplásticos y la actividad industrial**

Las fuentes terrestres son consideradas como la principal entrada de MPs en los océanos (Andrady, 2011; Browne et al., 2011; Cole et al., 2011). Estas fuentes son diversas e incluyen los vertederos, los residuos sólidos y efluentes de las aguas residuales, el mantillo o cubierta agrícola de plástico empleada en cultivos a gran escala, las pinturas poliméricas, la abrasión de los neumáticos de los vehículos y las pérdidas de la actividad industrial (Chae y An, 2018).

Muchos emplazamientos industriales en los que se emplean materias primas de plástico están situados cerca de masas de agua. Si se derraman durante la producción, estos materiales pueden

entrar en el entorno circundante, alcanzando las vías fluviales y finalmente el mar (Sundt et al., 2014). Se identifican en la Tabla 1.3 diferentes fuentes industriales de contaminación por MPs.

**Tabla 1.3** Fuentes industriales de contaminación por MPs (Hale et al., 2020; Manshoven et al., 2022; Sundt et al., 2014). (MPs primarios: MPs creados intencionadamente. MPs secundarios: MPs como subproducto inherente al producto o al proceso).

Tipo de MP	Actividad o producto	Fuentes de emisión
<b>Fuentes industriales de MPs primarios</b>	Productos de uso comercial o industrial para aplicaciones abiertas o semicerradas que contienen MPs	Empleo en agentes de limpieza, revestimientos y pinturas con microesferas para estructuras, señalización vial, embarcaciones y otros elementos expuestos a la intemperie y, por tanto, al desgaste y emisión al medio.
	Medios abrasivos para el tratamiento de superficies	Chorro a presión con granalla o microesferas de plástico para el mantenimiento y tratamiento de superficies en astilleros, metalurgia, desgaste de textiles, piezas de automoción y utillaje.
	Materia prima para la fabricación de productos de plástico acabados	Mermas de resinas y pellets durante el transporte y/o manipulación.
	Industria extractiva	Empleo de productos químicos especiales con microesferas de plástico como fluidos de perforación en la industria del petróleo y el gas.
<b>Fuentes industriales de MPs secundarios</b>	Manipulación o mantenimiento de artículos de plástico	Emisión de polvo procedente del corte, el pulido y el moldeado de artículos de plástico, en astilleros, talleres de automoción, talleres de encerado, etc.
	Mantenimiento de superficies tratadas con plástico	Emisión de polvo procedente de la aplicación de pintura y trabajos de mantenimiento en construcciones e instalaciones metálicas como puentes, edificios, tuberías, plataformas marinas.
	Otras actividades, como la producción textil y de papel (industrias habitualmente ubicadas cerca de los cursos de agua)	Limpieza de equipos o limpieza del polvo de las instalaciones de producción. Derrame de pinturas y tintas que contienen MPs. Emisión de microfibras desde la industria de fabricación textil, especialmente si el tratamiento de las aguas residuales es inadecuado.

A la hora de caracterizar los MPs marinos, en algunos casos es posible distinguir el origen industrial de los MPs primarios, caso de los pellets utilizados por la industria transformadora de

plástico. Así, se han observado pellets en las costas cercanas a las instalaciones de fabricación de plásticos, e incluso en lugares alejados de industrias transportados por las corrientes (Antunes et al., 2013; Browne et al., 2010; Klein et al., 2015; Zbyszewski y Corcoran, 2011).

Sin embargo, en el caso de los MPs secundarios es más difícil distinguir su origen industrial. De hecho, los estudios sobre plásticos marinos no suelen reportar el origen industrial de los mismos. Así por ejemplo Schwarz et al. (2019), en su estudio de revisión sobre fuentes, transporte y acumulación de diferentes tipos de basura plástica en ambientes acuáticos no observaron plásticos procedentes de la industria en ninguno de los estudios revisados, entendiendo como artículos industriales aquellos de gran tamaño, como piezas de maquinaria (Schwarz et al., 2019). Sin embargo, el estudio sugería que la variación de la composición de los plásticos entre regiones podría ser debida a la actividad industrial (Schwarz et al., 2019; Zhao et al., 2015), aludiendo por tanto una importante influencia de la misma.

Los MPs causados por la actividad industrial están por lo tanto aún en fase inicial de investigación y, en general, existe una importante falta de conocimiento sobre las industrias específicas que contribuyen a la contaminación por MPs (Sundt et al., 2014; Wang et al., 2018). Según Sundt et al. (2014), la mayoría de los sectores industriales tienen poco conocimiento sobre la potencial descarga de MPs desde sus actividades, y sobre la eficacia de sus tratamientos de control de emisiones para capturar MPs. Por lo tanto, es necesaria la implicación de la industria y de las administraciones públicas para avanzar en la investigación destinada a cubrir estas lagunas de conocimiento sobre la emisión, la distribución y los impactos de los MPs desde la actividad industrial (Manshoven et al., 2022).

### 3. MICROPLÁSTICOS A NIVEL MUNDIAL

A pesar de que la presencia de MPs se ha evaluado a través de diversos estudios desarrollados en mares y océanos de todo el mundo (Lusher, 2015; Martí, 2019; Morales-Caselles et al., 2021), la información sobre la distribución a escala local, así como en la columna de agua, y los efectos de los MPs en los océanos sigue siendo limitada. Los estudios incluyen el análisis de la presencia de MPs en distintos compartimentos del medio marino; en las aguas marinas, tanto en la superficie (Browne et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012) como en la columna de agua (Lattin et al., 2004), en el fondo marino (Sanchez-Vidal et al., 2018; Woodall et al., 2014), en los sedimentos de las playas (Browne et al., 2011), en la biota (Lusher, 2015), y también en las fuentes de agua dulce, como en los ríos, lagos o el hielo polar (Cole et al., 2011; Eriksen et al., 2014; Obbard et al., 2014; Sadri y Thompson, 2014). En la actualidad, se están complementando estos estudios con el análisis de MPs en la atmósfera (Allen et al., 2022) y en los suelos, ya que además de otros aportes, el uso de fangos de depuradoras de aguas residuales como fertilizantes en cultivos o como rellenos de tierra supone nuevas fuentes (Liu et al., 2021; van den Berg et al., 2020). Por lo tanto, todos los compartimentos ambientales están interrelacionados a través del ciclo del agua, las corrientes oceánicas y la atmósfera, permitiendo el desplazamiento de los MPs de unos a otros (Allen et al., 2022; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Morales-Caselles et al., 2021). De hecho, la Directiva (UE) 2020/2184 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (Comisión Europea, 2020), incluye los MPs en la lista de observación de compuestos emergentes, con el objeto de realizar un seguimiento de los nuevos conocimientos sobre las metodologías de monitorización más adecuadas y sobre la relevancia para la salud humana de estos compuestos.

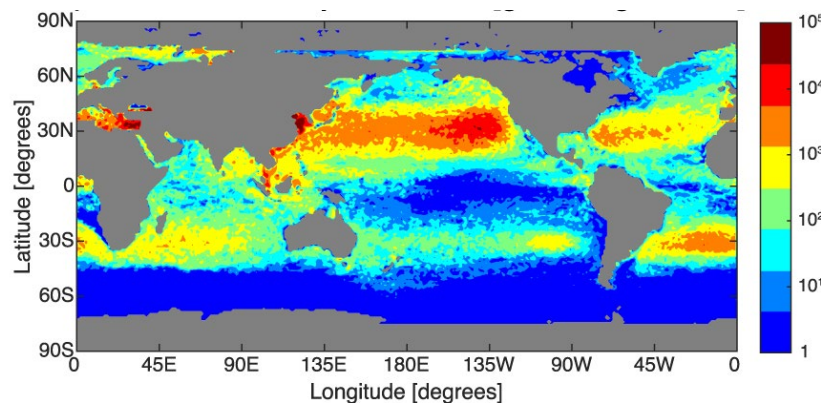
Los MPs se cuantifican de diferente manera, según el compartimento al que hacen referencia. Las más utilizadas son:

- Aguas superficiales:  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{km}^2$ .
- Aguas sub-superficiales:  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{m}^3$ .
- Sedimentos de fondo marino o playas:  $\text{ítems}_{\text{MP}}/50\text{mL}$  o  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{kg}_{\text{ms}}$  (ítems de MP por kilogramo de masa seca de sedimento).
- Biota:  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{g}_{\text{mh}}$  (ítems de MP por gramo de masa húmeda) o  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{individuo}$ .

Algunos estudios también reportan la fracción de masa de MPs por unidad de compartimento como información adicional (por ejemplo en gramos). Los resultados varían en función del compartimento muestreado, así como de la metodología de muestreo y de análisis utilizada. Las

diferencias geográficas y la época en la que se realice el muestreo también pueden influir. No obstante, la falta de metodologías estandarizadas dificulta en muchos casos la comparación entre diferentes estudios (Lusher, 2015). Por ello la comunidad científica reclama la necesidad urgente de una armonización de protocolos para la determinación de MPs con el fin de comparar los resultados entre regiones (SAPEA, 2019), así como garantizar la coherencia en la implementación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina.

En el caso de la superficie oceánica, se ha modelizado la distribución de los MPs a partir de datos reales monitorizados en diferentes zonas del mundo (Lebreton et al., 2012; Maximenko et al., 2012; van Sebille et al., 2015). Estos modelos consideran factores como la densidad de la población costera, la proporción de cuencas urbanizadas y la densidad de la flota marina; simulando la distribución de los MPs en los océanos en base a la geografía costera, el viento y las corrientes marinas. Van Sebille et al. (2015) estimaron que el número de MPs acumulados en la superficie de los océanos en 2014 oscilaba entre 15 y 51 trillones de partículas, con un peso de entre 93 y 236 mil Mt, encontrándose la mayor cantidad en el Pacífico Norte (Figura 1.3).



**Figura 1.3** Mapa de concentración de MPs ( $\text{g}/\text{km}^2$  en escala de  $\log 10$ ) en las superficies oceánicas según el modelo van Sebille et al. (2015) (reproducido de van Sebille et al., 2015. © IOP Publishing Ltd. CC BY 3.0).

Se estima que en 2100, podrían multiplicarse por 50 las concentraciones actuales de MPs flotantes (Everaert et al., 2020). Thompson et al. (2004) mostraron un aumento significativo en el número de MPs, a través de la monitorización con un registrador continuo de plancton para analizar los cambios en el tiempo en las aguas superficiales del norte de Escocia, comparando los datos de los años 1960 y 1970 con los de los años 1980 y 1990. Sin embargo, hay estudios que demuestran que las cifras de MPs proporcionadas por los estudios de monitorización no son

tan altas como cabría esperar, lo que puede indicar que se estaría produciendo una acumulación en el fondo marino (Sanchez-Vidal et al., 2018; Sherrington, 2016; Woodall et al., 2014) (Tabla 1.4). Según estudios realizados por Woodall et al. (2014) y Sánchez-Vidal et al. (2018) en sedimentos marinos a profundidades entre 42 y 3500 m, las microfibras constituyen la fracción principal de MPs.

**Tabla 1.4** Concentración de MPs en sedimentos marinos en distintos mares y océanos del mundo (Sanchez-Vidal et al., 2018; Woodall et al., 2014).

<b>Localización</b>	<b>Concentración (ítems<sub>MP</sub>/50 mL de sedimento)</b>
<b>Atlántico Norte Subpolar</b>	10-15
<b>Atlántico Noreste</b>	5-40
<b>Mediterráneo</b>	0-35
<b>Índico Sudoeste</b>	1,4-4

En cuanto a los sedimentos de playas, se han realizado numerosos estudios en distintas partes del mundo empleando distintas metodologías, y por lo tanto arrojan resultados muy dispares (Lusher, 2015). Sin embargo, Browne et al. (2011) analizaron con la misma metodología 18 playas de seis continentes, encontrando las mayores cantidades de MPs en zonas de elevada población. La concentración de MPs osciló entre 2 (Australia) y 31 ítems/250 mL de sedimento (Portugal y Reino Unido), refiriéndose a partículas < 1 mm, y las fibras procedentes de las aguas residuales del lavado de ropa fueron identificadas como una de las principales fuentes de MPs.



## 4. MICROPLÁSTICOS EN EL GOLFO DE BIZKAIA. ESTADO DEL ARTE

### 4.1. Introducción

El golfo de Bizkaia (en adelante GdB) es una región marina situada en el noreste del Océano Atlántico, que incluye las costas del norte de España y el oeste de Francia. Estudios recientes destacan esta región como zona de acumulación de basuras marinas debido a su particular oceanografía física (Gago et al., 2015; Lebreton et al., 2012; Pereiro et al., 2019; van den Beld et al., 2017; van Sebille et al., 2012).

Por ello, esta sección pretende identificar todos los estudios realizados hasta el 2019 sobre la presencia de MPs en esta región en cuanto a su presencia en aguas costeras y oceánicas, sedimentos marinos, playas y biota. Para ello, se evalúan los resultados obtenidos para valorar la situación global de la región en términos de presencia de MPs. Como resultado, se han establecido posibles tendencias, proporcionando una evaluación preliminar de la situación medioambiental en esta región europea. Asimismo, se discute una propuesta de estrategia de monitorización para esta región marina con respecto a los MPs en el marco de la implementación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina.

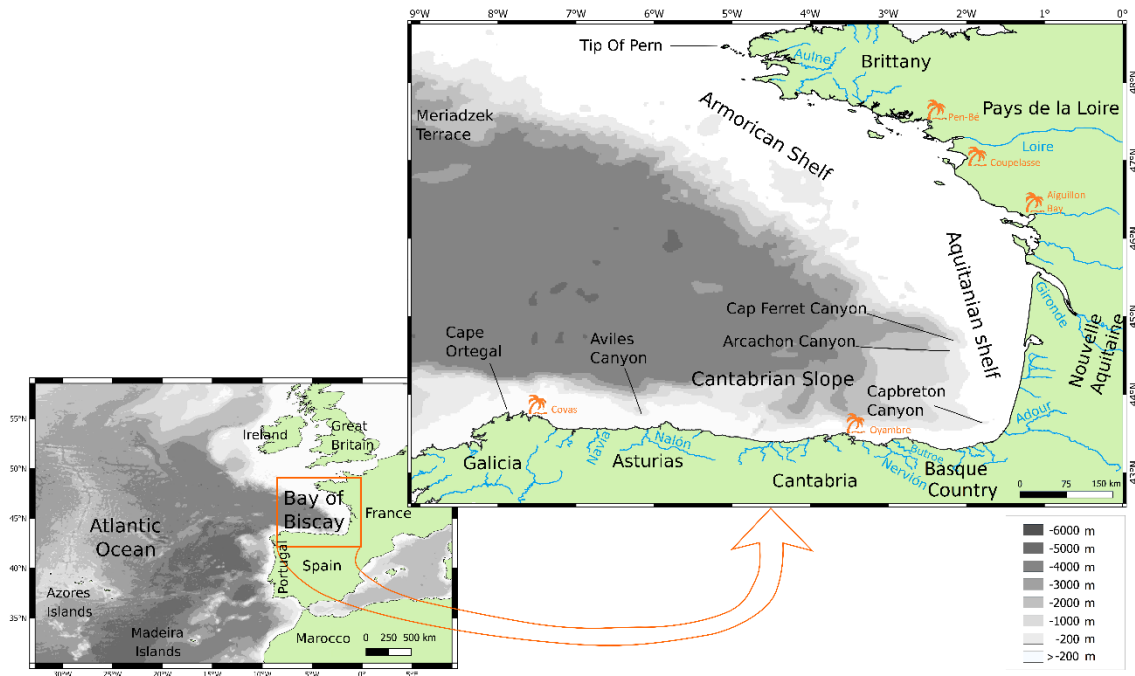
### 4.2. El golfo de Bizkaia

#### 4.2.1. Geomorfología

El GdB (43 - 48° N, 0 - 10° W) es un golfo semi-cerrado situado en el noreste del Océano Atlántico (Figura 1.4). Comprende el área marítima que abarca las costas desde el Cabo de Ortegal (Galicia) hasta la punta de Pern (Bretaña francesa), ocupando una superficie de aproximadamente 175.000 km<sup>2</sup> (Valdés y Lavín, 2002). Está incluido en la Región IV (GdB y Costa Ibérica) de la Comisión OSPAR. El GdB tiene una topografía y líneas costeras diversas, que incluyen una plataforma continental de anchura variable en las distintas subregiones, un talud continental cortado por varios cañones submarinos profundos y una llanura abisal con profundidades de hasta 4500 m (Pascual et al., 2004).

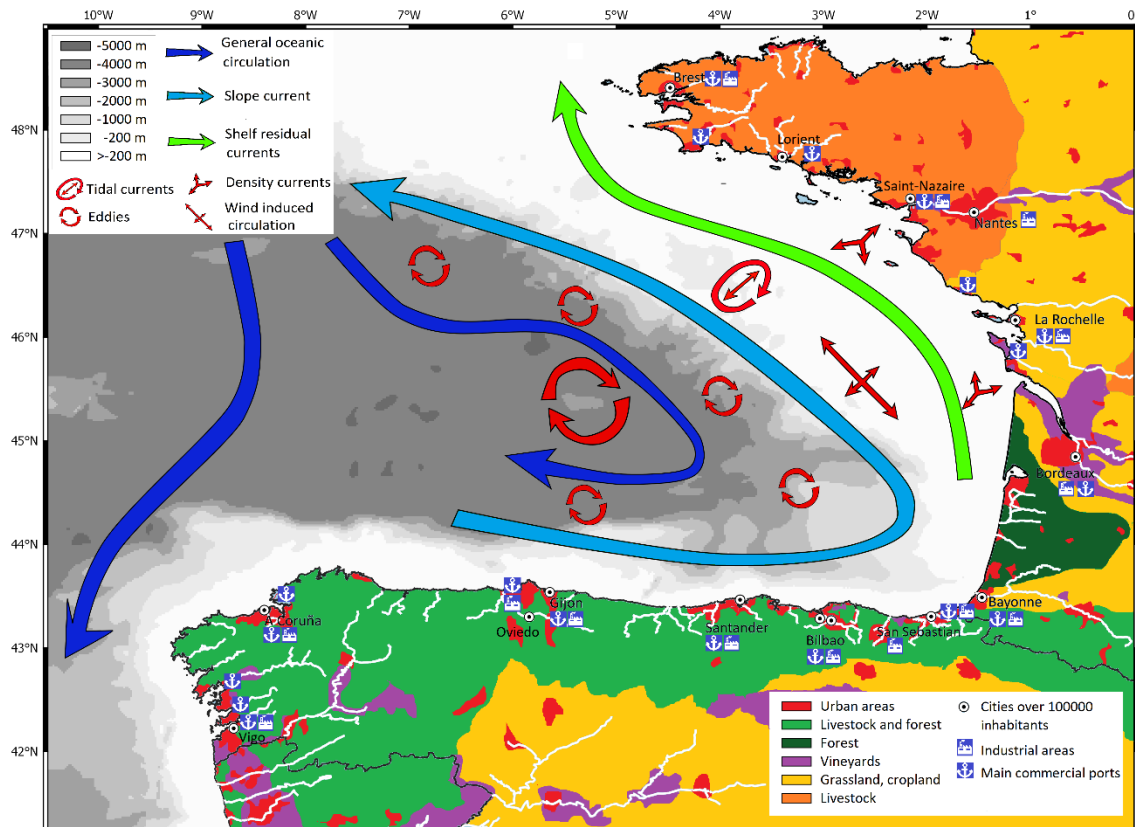
La plataforma continental a lo largo del norte de la Península Ibérica es estrecha (de 30 a 40 km de anchura media) (Solabarrieta et al., 2014), mientras que la plataforma aumenta de ancho progresivamente con la latitud a lo largo de la costa francesa (conocidas como la plataforma Armoricana y la plataforma Aquitana) (EMODNET, 2019). El litoral del norte de la Península Ibérica es también abrupto, con multitud de acantilados entre playas y pequeñas bahías,

mientras que el litoral francés (desde el sur hasta la desembocadura del río Loira) es recto, llano y arenoso; y la costa de Bretaña es rocosa con numerosos tramos de ensenadas, bahías y amplias playas de arena (OSPAR Commission, 2000).



**Figura 1.4** El golfo de Bizkaia (GdB) (Mendoza et al., 2020b).

Las cuencas hidrográficas de la costa sur del golfo son pequeñas, con ríos cortos que atraviesan zonas muy industrializadas, principalmente en el País Vasco (región sudeste del GdB). Sus caudales máximos se producen principalmente en primavera y otoño, y los más bajos a finales del verano. Entre los ríos españoles, el Navia, el Nalón y el Nervión son los más largos y los de mayor caudal ( $\sim 100 \text{ m}^3/\text{s}$ ) (Prego y Vergara, 1998). Por el contrario, en la costa oriental del golfo hay importantes ríos que fluyen a través de grandes cuencas de drenaje (Figura 1.5). Los dos ríos principales son el Loira y el Gironde, ambos situados en la costa atlántica francesa. Presentan caudales medios anuales de  $900 \text{ m}^3/\text{s}$ , con grandes picos en invierno o primavera que pueden superar los  $3000 \text{ m}^3/\text{s}$ , y valores mínimos en verano (Laiz et al., 2014). Asimismo, el río Adour, con caudales máximos que superan los  $1000 \text{ m}^3/\text{s}$  en intervalos cortos durante el invierno y la primavera, constituye la principal fuente de agua dulce de la plataforma continental vasca (Valencia et al., 2004). La Tabla 1.5 muestra los datos de las cuencas hidrográficas pequeñas (Nervión y Navia), medianas (Nalón y Adour) y grandes (Gironde y Loira) que desembocan en el GdB.



**Figura 1.5** Circulación oceánica general en el GdB (Mendoza et al., 2020b, adaptado de Ferrer et al., 2009). El mapa localiza también las principales ciudades costeras, las zonas urbanas, los puertos comerciales, las principales industrias y las principales actividades agrícolas del GdB.

**Tabla 1.5** Sistemas fluviales de pequeño, mediano y gran tamaño que desembocan en el GdB (Laiz et al., 2014; Prego y Vergara, 1998).

Río	Desembocadura	Superficie de cuenca hidrográfica (km <sup>2</sup> )	Caudal medio anual // caudal máximo (m <sup>3</sup> /s)
<b>Nervión</b>	Bilbao	1764	30 // 150
<b>Navia</b>	Navia	1850	67,3 // 119
<b>Nalón</b>	S. Juan de la Arena	4866	109 // 1250
<b>Adour</b>	Bayona	16.880	300 // 1000
<b>Gironde</b>	Burdeos	84.811	900 // 3000
<b>Loira</b>	Saint Nazaire	117.800	900 // 3000

Como resultado de las grandes descargas de los ríos, se observa a menudo una capa de agua de baja salinidad sobre la plataforma continental francesa (Reverdin et al., 2013). Estas aguas superficiales de baja salinidad se extienden progresivamente desde la plataforma continental

sobre el océano profundo de abril a noviembre (Reverdin et al., 2013). En su análisis (para el 2009), se observa que el agua dulce alcanza al menos 5,5° W a finales de septiembre.

#### 4.2.2. Actividades humanas

El litoral del GdB tiene hoy una densidad de población cercana a la media de la UE (116,7 habitantes por km<sup>2</sup>). La población total de las regiones españolas y francesas que bordean el golfo supera los 18 millones de habitantes, siendo la densidad más alta la del País Vasco (299,6 habitantes por km<sup>2</sup>) (Borja et al., 2019). La economía de la región tiene un intenso arraigo industrial. Sin embargo, el turismo, la urbanización de las zonas costeras y los usos recreativos de las playas y las costas han incrementado la presión en las últimas décadas. Los puertos más importantes de las costas del GdB son los de Avilés, Gijón, Santander, Bilbao, Pasaia, Bayona, Burdeos, Rochefort, La Rochelle, Nantes y Lorient. Las principales actividades del sector primario en los territorios costeros del sur del GdB son la ganadería y la explotación forestal, mientras que en el este del GdB también se encuentran pastizales, tierras de cultivo y viñedos (Figura 1.5). Las principales actividades humanas en la región marina son la pesca, el transporte marítimo y el turismo (OSPAR Commission, 2017). Teniendo en cuenta una demanda de 57,9 Mt de plásticos en 2019 en la UE28 + Noruega + Suiza (PlasticsEurope, 2021) con una población total de 527.642.640 habitantes (Eurostat, 2022), se estima un consumo anual de 1,98 Mt de plásticos en el GdB según su población.

Los ecosistemas son muy ricos y sustentan una rica fauna piscícola, especialmente importante para las aves migratorias. Se han identificado al menos 800 especies de fitoplancton, más de 100 especies de copépodos, alrededor de 400 especies de peces y 28 especies de cetáceos (Valdés y Lavín, 2002). Las flotas pesqueras francesa y española operan en esta zona, donde se explota una amplia gama de recursos marinos. Las capturas alcanzaron ~150.000 t en 2013. Las principales especies explotadas (en masa) son la sardina (21 %), la merluza (17 %), el jurel (10 %), la anchoa (7 %) y la caballa (6 %) (Moullec et al., 2017).

En una reciente revisión del estado ecológico del GdB, Borja et al. (2019) han identificado diferentes problemas acuciantes que pueden comprometer la riqueza del golfo, como la contaminación por sustancias peligrosas (que se encuentran en ubicaciones costeras cercanas a zonas urbanas e industriales), la eutrofización en algunos estuarios y bahías del norte de Bretaña (provocando la aparición de floraciones de algas), la disminución de la biodiversidad (diferentes especies amenazadas o en declive, incluyendo tiburones, rayas, aves marinas, ballenas, especies

de peces diádromos y comerciales) y la existencia de especies invasoras en el GdB (Zorita et al., 2013). La distribución de las basuras marinas en el GdB no ha sido ampliamente discutida, aunque las primeras referencias se remontan a finales de los años 90 (Duguy et al., 1998; Garcia-Castrillo, 1998) y algunas contribuciones destacan el golfo como un callejón sin salida para los plásticos (Gago et al., 2015; Pereiro et al., 2019).

#### 4.2.3. Corrientes oceánicas y distribución de las basuras marinas

El GdB representa una compleja mezcla de procesos de mar abierto y locales, que determinan la riqueza pesquera del golfo (Costoya et al., 2014). Se encuentra en una zona intergiro, rodeada de giros subpolares y subtropicales, y está conectada con las profundidades del océano principalmente a través de la Deriva del Atlántico Norte. La principal masa de agua que se observa en la capa superior (hasta 500 m de profundidad) en el GdB se denomina Agua Central del Atlántico Norte Oriental (ENACW - Eastern North Atlantic Central Water) (Lavín et al., 2006; van Aken, 2000), y delimita la termoclina permanente superior (Prieto et al., 2013). La capa mixta en este mar templado describe un ciclo estacional, en sintonía con el flujo solar neto. Durante el verano, la Profundidad de la Capa Mixta (MLD - Mixed Layer Depth) se sitúa entre los 30 m y los 50 m de profundidad (Louzao et al., 2019; Rubio et al., 2013).

La circulación superficial en la plataforma continental del GdB se ve afectada en gran medida por el viento y es marcadamente estacional. Además del viento, las mareas y las corrientes de densidad inducidas por las descargas fluviales añaden variabilidad a la circulación de la plataforma. También se ha observado que las descargas de agua dulce, especialmente en las plumas del Gironde, el Loira y el Adur, inducen una circulación importante sobre la plataforma interior (Ferrer et al., 2009; Lazure et al., 2006). Sobre el talud continental, la Corriente Ibérica del Polo (IPC - Iberian Poleward Current) fluye (centrada sobre los 400 m de profundidad y afectando a los 300 m superiores de la columna de agua) de sur a norte por la costa atlántica de la Península Ibérica y de oeste a este por la costa cantábrica, hasta alcanzar la costa francesa para desplazarse hacia el norte, vertiendo aguas cálidas y saladas en el GdB (le Cann y Serpette, 2009) (Figura 1.5). Esta corriente se intensifica a finales de otoño sobre el talud mientras que, de febrero a mayo, se debilita y parte de ella se propaga mar adentro (Teles-Machado et al., 2015). Luego, durante el final de la primavera y el verano, los vientos predominantes del norte inducen el flujo hacia el oeste a lo largo del sur del GdB (Pereiro et al., 2019). La desestabilización de la IPC principalmente en invierno, cuando la intensificada IPC interactúa con la abrupta

batimetría (Caballero et al., 2014, 2016; Garcia-Soto, 2002) conduce a la generación de remolinos de mesoescala, que pueden afectar a la exportación transversal de las aguas costeras superficiales hacia la cuenca oceánica más profunda (Rubio et al., 2018).

La región central del GdB (llanura abisal) se caracteriza por una circulación anticiclónica media débil (Koutsikopoulos y le Cann, 1996). Charria et al. (2013) sugieren que esta característica cambia estacionalmente de acuerdo con la deriva de Ekman impulsada por el viento que responde a los vientos del noroeste en primavera-verano y del suroeste en otoño-invierno (Isemer y Hasse, 1985; Pingree y le Cann, 1989, 1990). Además, debido a su orientación noroeste, el GdB es un área expuesta a las tormentas del Atlántico norte.

El GdB ha sido identificado por diferentes autores como una zona de acumulación de basuras marinas (Gago et al., 2015; Galgani et al., 1995; Lebreton et al., 2012; Pereiro et al., 2019; van den Beld et al., 2017; van Sebille et al., 2012). La dinámica de las corrientes oceánicas y los vientos podría jugar un papel crucial en este hecho. Pereiro et al. (2019) describieron recientemente los factores que controlan la acumulación de basura flotante en el sur del GdB a través de modelos numéricos. Los resultados muestran una mayor exposición costera a la basura flotante en el sudeste del GdB con respecto a las otras áreas costeras consideradas, proveniente de fuentes locales y distantes. Los autores sugieren que en otoño e invierno podría producirse un transporte a lo largo de la costa (debido a la IPC superficial) de la basura flotante hacia esta zona y que la basura tenderá a acumularse debido a la lenta circulación superficial característica. Por lo tanto, parte de la basura acabará varando en la costa sur de Francia tras recorrer una larga distancia a lo largo del sur del GdB. Otros factores adicionales, como la elevada densidad de población en las zonas costeras circundantes (ciudades como Santander y Bilbao) y la influencia de ríos como el Adour, contribuirían a una mayor exposición de basura flotante en el sudeste del GdB.

Además, los resultados de las modelizaciones que tienen en cuenta únicamente las fuentes locales de basuras marinas flotantes indican que la acumulación de basuras en esta zona está modulada estacionalmente (Declerck et al., 2019). Mientras que durante la primavera y el verano las corrientes, más variables y débiles, darán lugar a una elevada retención de partículas, la evacuación hacia el norte de las partículas a lo largo de la costa francesa se verá favorecida durante el otoño y el invierno por el régimen típico de corrientes superficiales. Sin embargo, si se considera que los ríos son las principales fuentes de basuras y que las cantidades de basura introducidas son proporcionales al caudal de los ríos, las mayores densidades a lo largo de la

costa se encuentran en invierno, ya que las mayores entradas de los ríos no se ven compensadas por el transporte de la plataforma interior. Los resultados también sugieren que la IPC puede actuar como una barrera para el transporte transversal de la costa en la zona.

La elevada abundancia de plástico encontradas por el estudio PELACUS en las aguas superficiales del sur del GdB, superiores a las del Mar Caribe, el golfo de Maine o incluso el giro del Atlántico Norte (Gago et al., 2015), apoyan la hipótesis de que el GdB puede considerarse una zona de acumulación de basura flotante (Lebreton et al., 2012). Además, van den Beld et al. (2017) encontraron en algunos cañones submarinos del GdB las mayores densidades jamás encontradas en los márgenes continentales europeos del Atlántico nororiental (hasta 59.000 ítems/km<sup>2</sup> en el cañón de Arcachon). Diversas variables influyen en gran medida en la distribución de la basura en el fondo marino, como la hidrodinámica y la geomorfología, así como la distancia de la costa, especialmente de las desembocaduras de los ríos y de los núcleos de población. Algunos estudios (Galgani et al., 2000; Sanchez-Vidal et al., 2018) sugieren que los cañones submarinos pueden actuar como conductos principales para el transporte de basuras desde la plataforma hasta la llanura abisal. En el cañón de Capbreton, en el sudeste del GdB, por ejemplo, se detectaron densidades superiores a 100.000 ítems/km<sup>2</sup>, probablemente debido a la influencia del río Adour (Galgani et al., 2000). En las plataformas continentales, las densidades medias de basura registradas con una metodología similar arrojaron valores de 74,14 ítems/km<sup>2</sup> en el sur del golfo, frente a una media de 142 ítems/km<sup>2</sup> en la plataforma oriental (Galgani et al., 2000; Lopez-Lopez et al., 2017). El menor tamaño y caudal de los ríos que desembocan en la zona puede ser un factor importante que contribuiría a una menor densidad de basuras marinas en la plataforma sur del GdB en comparación con las otras zonas del golfo. Asimismo, Lopez-Lopez et al. (2017) sugirieron que el sector geográfico, el radio de población, la intensidad pesquera y el número de puertos parecen tener un efecto significativo en la distribución de las basuras del fondo marino en el sur del GdB.

### **4.3. Métodos y diseño de la investigación**

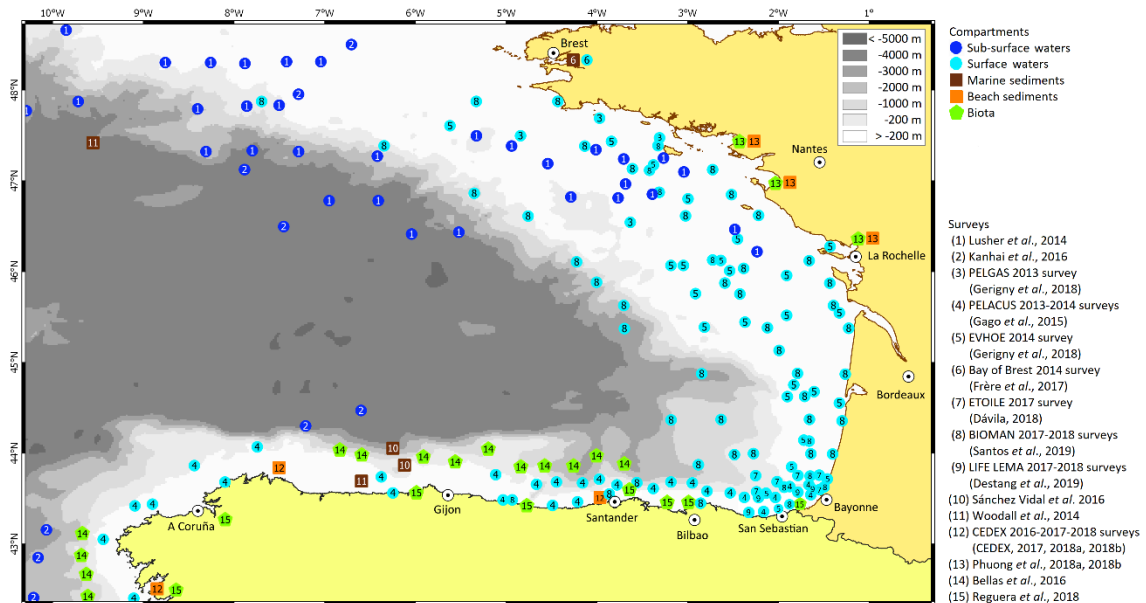
La revisión bibliográfica sobre los MPs en el GdB se ha realizado utilizando el directorio Science Direct, así como las bases de datos Scopus y Web of Science, mediante la búsqueda de las palabras clave "Bay of Biscay" Y "microplastics"/"plastic pellets"/"plastic fibers"/"plastic fibres". Se han elegido estas bases de datos porque cubren la mayoría de las revistas científicas del mundo. Se han encontrado nueve estudios relacionados con la presencia de MPs en el GdB. La

búsqueda se ha completado con información obtenida de estudios, informes técnicos, así como de presentaciones orales y pósters, durante la Conferencia Internacional MICRO 2018 "Destino e impactos de los microplásticos: conocimientos, acciones y soluciones", que se celebró en Lanzarote (España) en noviembre de 2018. Como resultado, se han encontrado un total de 18 contribuciones relacionadas con la presencia de MPs en el GdB (hasta octubre de 2019). La información recopilada se ha clasificado en compartimentos ambientales y se ha evaluado en consecuencia. Asimismo, se ha revisado la metodología utilizada en cada caso y se ha comparado con los resultados obtenidos. Las aguas superficiales y sub-superficiales se han clasificado por separado, considerando las aguas superficiales como el primer 1 m de la columna de agua que puede monitorizarse típicamente con los artes de arrastre (p. ej. redes neuston), y las aguas sub-superficiales como la columna de agua que se extiende desde 1 m de profundidad hasta 1 m sobre el fondo marino, y que se mide con muestreadores de profundidad (p. ej. CUFES). Los resultados se han dado como abundancias (ítems de MPs por superficie, ítems de MPs por volumen, ítems de MPs por masa o ítems de MPs por individuo) o como concentraciones (masa de MPs por superficie, masa de MPs por volumen o masa de MPs por masa).

#### **4.4. Resultados**

La investigación sobre MPs en el GdB se ha centrado principalmente en el estudio de la abundancia en la plataforma, desde el Cabo de Ortegal (Galicia) hasta la punta de Pern (Bretaña francesa) (Figura 1.6, Tabla 1.6-Tabla 1.8). Los primeros estudios sobre MPs en el GdB se publicaron en 2014 (Lusher et al., 2014; Woodall et al., 2014); se centraron en aguas sub-superficiales (hasta 11 m de profundidad) y en sedimentos marinos. Sin embargo, fue en 2018 cuando se publicó el mayor número de estudios sobre el tema en la región (seis). De 18 estudios encontrados, siete corresponden a aguas superficiales, dos a aguas sub-superficiales, tres a sedimentos marinos, cuatro a sedimentos de playa y tres a biota (uno de ellos investigó tanto sedimentos marinos como biota). No se ha encontrado ningún estudio sobre la presencia de MPs en la columna de agua por debajo de los 11 metros, lo que pone de manifiesto que la abundancia de MPs en el GdB aún no está suficientemente documentada.





**Figura 1.6** Localización de los muestreos de los estudios recopilados en Tabla 1.6-Tabla 1.8 (Mendoza *et al.*, 2020b).

#### 4.4.1. Aguas superficiales oceánicas

Los estudios más relevantes que tratan sobre los MPs en las aguas superficiales del GdB son: PELACUS, PELGAS (Gago *et al.*, 2015), BIOMAN (Santos *et al.*, 2019), EVHOE (Gerigny *et al.*, 2018), LEMA (Destang, 2019), ETOILE (Dávila, 2018) y Frère *et al.* (2017). El muestreo y el análisis desarrollado varía en los diferentes estudios (Tabla 1.6). El método más habitual consiste en primer lugar en arrastrar una red manta (malla de 333  $\mu\text{m}$ ) o una red neuston (malla de 500  $\mu\text{m}$ ) a lo largo de la superficie del mar en la capa superior de 0,1 m o 0,2 m. Para el tratamiento de las muestras, algunos siguen a Collignon *et al.* (2012), otros someten la muestra a una solución de NaOH seguida de un procedimiento de sonicación para eliminar la materia orgánica de la muestra. Ocasionalmente, también se analiza el tamaño, la forma o la composición de los MPs en las muestras recogidas.

**Tabla 1.6** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en aguas superficiales y sub-superficiales en el GdB (Mendoza et al., 2020b).

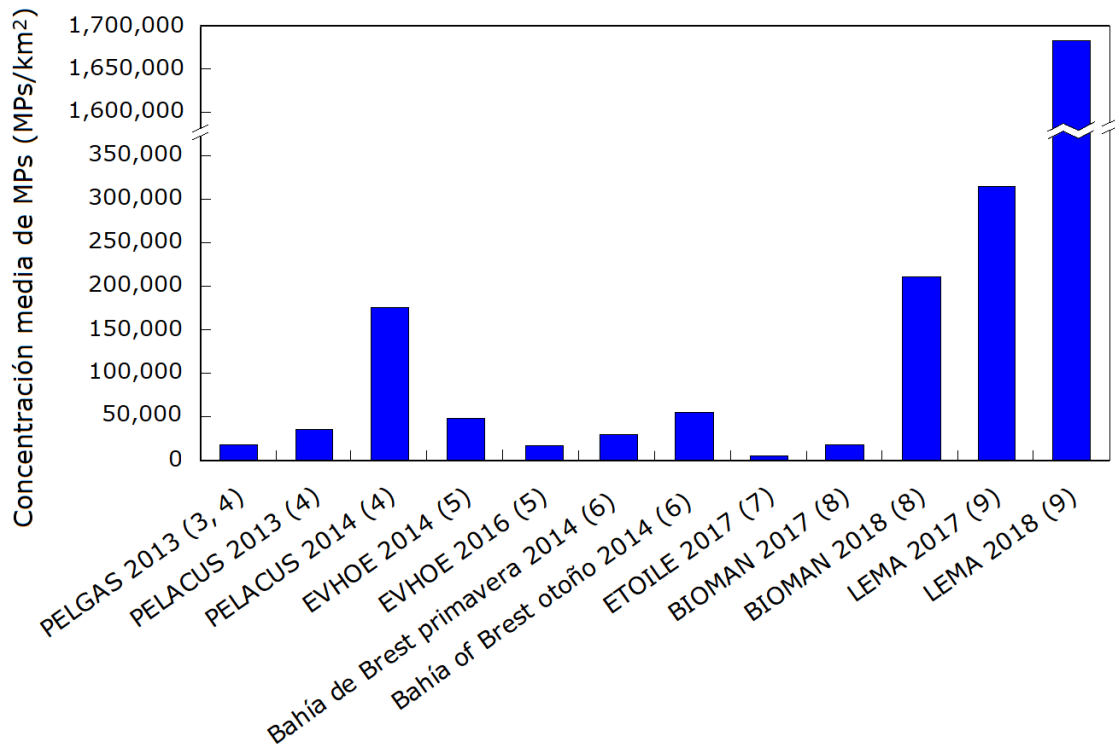
Localización	Año de muestreo	Nº de muestras	Método de muestreo y tratamiento aplicado	Rango de análisis	Tipo	Color	Presencia	Polímero	Tamaño de partículas	Abundancia (ítems = ítems de MPs); Concentración ( $\pm$ DS)	Ref
<b>AGUAS SUPERFICIALES</b>											
<b>S GdB</b>	2013 (primavera)- 2014 (primavera)	34 (41 en el estudio global)	Red manta, malla de 333 $\mu$ m, muestreo de los primeros 10 cm.  Método de separación de Collignon <i>et al.</i> , 2012.	333 $\mu$ m- 5 mm	No especificado	No especificado	En 100% de las muestras	No especificado	No especificado	2013: Media 35.000 $\pm$ 31.000 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; 72,1 $\pm$ 117 g/km <sup>2</sup> ; valores máx. cerca de Santander (146.000 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> )  2014: Media 176.000 $\pm$ 278.000 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; 7,73 $\pm$ 9,42 g/km <sup>2</sup>	Campaña PELACUS (Gago et al. 2015)
<b>E GdB</b>	2013 (primavera)	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	Media 18.000 $\pm$ 20.000 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>	Campaña PELGAS (Gago et al. 2015; Gerigny et al., 2018)
<b>SE GdB</b>	2017 (primavera)- 2018 (primavera)	44	Red neuston, malla de 500 $\mu$ m.  En 2017: sin tratamiento. En 2018: digestión en NaOH, sonicación.	500 $\mu$ m- 5 mm	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	2017: Media 17.502 $\pm$ 41.216 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; máx. 241.496 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>  2018 (incl. fibras): Media 210.477 $\pm$ 139.418 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; máx. 568.359 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>	Campaña BIOMAN (Santos et al., 2019)
<b>SE GdB</b>	2017 (verano)	21	Red neuston, malla de 500 $\mu$ m.  Sin tratamiento.	500 $\mu$ m- 5 mm	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	4891 $\pm$ 4393 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; máx. 16.448 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>	Campaña ETOILE (Dávila, 2018)

<b>SE GdB</b>	2017 (otoño)- 2018 (verano)	132	Red neuston, malla de 500 µm.  Combinación de no tratamiento y digestión en NaOH, sonicación.	500 µm- 5 mm	No especificado	No especificado	En 99% de las muestras	No especificado	No especificado	2017: Media 314.574±412.972 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; máx. 2.618.971 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>  2018: Media 1.678.532±4.534.007 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; máx. 26.384.897 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>	Proyecto LIFE LEMA (Destang, 2019)
<b>NE GdB (Bahía de Brest)</b>	2014 (primavera y otoño)	18	Red manta, malla de 335 µm, muestreo de los primeros 20 cm.  Filtración de vacío, poro de 1,6 µm.	335 µm- 5mm	Fragmentos 53%, fibras 25%, espumas 11%, láminas finas 8% y pellets 3%	No especificado	En 94% de las muestras	Análisis Raman: PE 67,4%; PP 16,5%; PS 16,1%	5-2 mm, 37%; 2-1 mm, 37%; 1-0.335 mm, 26%.	Primavera: media 29.450± 29.951 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; 63 ± 115 g/km <sup>2</sup>  Otoño: media 55.255 ± 73.475 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ; 79 ± 112 g/km <sup>2</sup>	Frère et al. 2017
<b>GdB</b>	2013-2016	19/año (4 en 2013)	Red manta, malla de 335 µm, muestreo de los primeros 20 cm.	335 µm- 5mm y superior	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado	1-0,335 mm, 50%.	Media 37.167 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ± 25.320  De 18.647 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup> ± 8800 a 52.833 ± 730 ítems <sub>MP</sub> /km <sup>2</sup>  De 7 ± 2,5 g/km <sup>2</sup> a 73 ± 20 g/km <sup>2</sup>	Campaña EVHOE (Gerigny et al., 2018)

<b>AGUAS SUB-SUPERFICIALES</b>											
<b>N GdB</b>	2013 (invierno)	± 20 (470 en el estudio global)	Bombeo desde 3m prof.  Filtración a 1mm, criba de 250 µm	250 µm- 1 mm	Estudio global: fibras (95,9%), fragmentos, gránulos y espumas. Ningún pellet encontrado	Estudio global: mayoría azul (37,7%)	Estudio global: En 94% de las muestras	No especificado	Estudio global: Tamaño más común 1,25-2,5 mm	Media 2 ítems <sub>SMP</sub> /m <sup>3</sup>	Lusher et al. 2014
<b>S GdB (frente a litoral de Asturias)</b>	2015 (otoño)	2 (76 en el estudio global)	Bombeo desde 11 m prof.  Filtración a 2 mm, criba de 250 µm.	250 µm- 2 mm	Estudio global: fibras (94%)	Estudio global: mayoría azul (72%)	No especificado	Análisis FTIR, estudio global: PES (49%), mezclas de PA o Acrílico/PES (43%)	No especificado	Media 2,25 ítems <sub>SMP</sub> /m <sup>3</sup> , máx. 3,5 ítems <sub>SMP</sub> /m <sup>3</sup>  Estudio global: media 1,15 ± 1,45 ítems <sub>SMP</sub> /m <sup>3</sup>	Kanhai et al. 2017

Los estudios difieren en los métodos de muestreo y análisis, en las áreas de muestreo (Figura 1.6) y en los objetivos, y en consecuencia, los resultados de abundancias muestran notables diferencias (Figura 1.7). Las campañas de PELACUS (costa española, primavera de 2013 y 2014), PELGAS (costa francesa, primavera de 2013) (Gago et al., 2015) y BIOMAN (primavera de 2017 y 2018) (Santos et al., 2019) fueron concebidas originalmente para realizar estudios rutinarios de poblaciones de peces en el GdB, y la recogida de MPs se incorporó posteriormente (2013 para PELACUS y PELGAS, 2017 para BIOMAN), sin cambiar la estrategia de muestreo espacio-temporal de los muestreos. De este modo, los estudios oceanográficos rutinarios se muestran como una herramienta útil para la evaluación de MPs en el medio marino, lo que reduce los costes de muestreo (Gago et al., 2015). Por el contrario, la campaña ETOILE (verano de 2017) fue un experimento ad hoc (en el marco del proyecto JERICO-NEXT, [www.jerico-ri.eu](http://www.jerico-ri.eu)) destinado a describir la oceanografía física en la plataforma de Aquitania, las características de los rasgos de mesoescala, y sus efectos sobre la circulación superficial y sobre la distribución de los organismos planctónicos y los MPs. Los estudios sobre MPs (Destang, 2019) y macroplásticos (Ruiz et al., 2020) de LEMA (otoño de 2017 y verano de 2018) (Basurko et al., 2022) pretendían cuantificar las abundancias de plásticos en las aguas superficiales del sudeste del GdB, así como sus distribuciones espacio-temporales (concretamente su concentración a lo largo de los regueros y áreas de acumulación de basuras). Por otro lado, Frère et al. (2017) presentaron un estudio centrado en la contaminación por MPs en la Bahía de Brest (noroeste del GdB, Francia). Esta bahía posee un rico ecosistema estuarino poco profundo con una fuerte influencia del río Aulne y de las mareas. En este contexto, se estudió la influencia de las actividades antropogénicas en la distribución de los MPs en las aguas superficiales y los sedimentos durante dos muestreos realizados en primavera y otoño de 2014.

La máxima abundancia media se ha encontrado en el estudio LEMA (Figura 1.7), en el sudeste del GdB, donde se estimaron  $1.678.532 \text{ ítems}_{\text{MP}}/\text{km}^2$  en 2018, pero la distribución general es irregular (incluye un valor máximo registrado de  $26.384.897 \text{ ítems}_{\text{MP}}/\text{km}^2$  medido cerca de la ciudad de San Juan de Luz en septiembre). Las muestras de las costas españolas muestran una mayor abundancia que las de las costas francesas (PELACUS frente a PELGAS). En aguas españolas, los valores más altos se observan cerca de la ciudad de Santander (Gago et al., 2015). Los resultados varían, incluso los datos recogidos en diferentes campañas con las mismas metodologías (PELACUS, LEMA, EVHOE, Frère et al., 2017). En cuanto a la bahía de Brest (Frère et al., 2017), las variaciones son más importantes en las zonas de turbulencia.



**Figura 1.7** Abundancia media de MPs en las aguas superficiales del GdB referida a las distintas campañas, al año de muestreo y al autor (no se incluyen las desviaciones estándar) (las campañas están referenciadas como en la Figura 1.6) (Mendoza et al., 2020b).

Sobre la plataforma continental francesa, y para el periodo 2013-2016 (Gerigny et al., 2018), las cantidades de MPs variaron entre un valor máximo de 47.940 ítems<sub>MP</sub>/km<sup>2</sup> y un valor mínimo de 17.019 ítems<sub>MP</sub>/km<sup>2</sup>, correspondientes a los años 2014 y 2016 respectivamente, sin ninguna tendencia significativa. El análisis en profundidad de las muestras entre 2014 y 2016 indicó también que el 50 % de los MPs recogidos estaban en el rango de 300 µm - 1 mm. Las mayores densidades se encontraron en la parte sur del GdB y, en menor medida, en la desembocadura del estuario del Gironde.

El sur del GdB ha sido considerado como un área de nivel medio de contaminación por MPs en la superficie del mar, en comparación con otras zonas del mundo como el Mar Caribe, el golfo de Maine o el giro del Pacífico Norte (Gago et al., 2015). Según los datos mundiales recopilados por Lusher (2015) (Tabla 1.9), esta afirmación es compartida por la autora de esta tesis para todo el GdB, a pesar de la dificultad de comparar los estudios debido a las diferencias en los procedimientos de medición. Sin embargo, los resultados de LEMA, relacionados con el sudeste del GdB, presentan los mayores valores de abundancia de MPs (Tabla 1.6, Figura 1.7), similares en algunos casos al giro central del Pacífico Norte (Lusher, 2015). Esto puede explicarse por los

mayores tiempos de residencia observados en esta zona en verano (Declerck et al., 2019; Pereiro et al., 2019) y por la proximidad a fuentes potenciales de MPs.

Solo el estudio de Frère et al. (2017) presenta datos sobre la forma, el tipo de polímeros y el tamaño de las partículas en el agua superficial marina. Los MPs encontrados en la bahía de Brest fueron principalmente fragmentos (53 %) y fibras (25 %), 11 % partículas esponjosas, 8 % láminas finas y 3 % pellets. Se identificaron tres polímeros: PE (67,4 %), PP (16,5 %) y PS (16,1 %). La densidad del material determina la capacidad de flotación de los MPs y estos tres polímeros (PE, PP y PS) son flotantes. Los MPs aparecen en las aguas superficiales en el 94 % (Gago et al., 2015) y en el 100 % de las muestras (Frère et al., 2017), lo que confirma la ubicuidad de los MPs en las aguas superficiales del GdB.

#### 4.4.2. Aguas sub-superficiales oceánicas

Solo dos estudios de muestreo y caracterización de MPs se centran en las aguas sub-superficiales oceánicas en el GdB (Kanhai et al., 2017; Lusher et al., 2014) (Tabla 1.6). Lusher et al. (2014) recogieron muestras en el norte del GdB a bordo del buque de investigación "Celtic Explorer" entre febrero y marzo de 2013, en el contexto de un estudio de investigación más amplio que cubrió el noreste del Atlántico. Kanhai et al. (2017) ampliaron la región de muestreo a todo el Océano Atlántico desde el sur del GdB hasta Ciudad del Cabo (Sudáfrica) durante noviembre de 2015 a bordo del buque "Polarstern". La metodología de muestreo fue similar en ambos: se bombearon 2 m<sup>3</sup> de agua oceánica desde 3 m (Lusher et al., 2014) u 11 m (Kanhai et al. 2017) de profundidad. A continuación, el agua muestreada se filtró y se observó por microscopía y los polímeros de las partículas de plástico separadas se identificaron mediante espectroscopía Raman o FTIR.

Las muestras del GdB recogidas por Lusher et al. (2014) presentaron una abundancia media de 2 ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>, valores similares a la abundancia media de MPs en todo el Atlántico nororiental (2,46 ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>). Pero en el extenso trabajo a lo largo del Atlántico oriental de Kanhai et al. (2017), que incluyó dos mediciones en el sur del GdB, éste fue señalado como una de las zonas muestreadas con mayor presencia de MPs, ya que una de las dos muestras arrojó un valor de 3,5 ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>. La abundancia de MPs de la segunda muestra fue de 1 ítem<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>, lo que concuerda con los valores de Lusher et al. (2014) tomados en el norte del GdB. Sin embargo, las diferentes profundidades (3 m y 11 m) y tamices primarios (1 mm y 2 mm), dificultan la comparación directa entre ambos estudios. Las diferencias en los procedimientos cuestionan la

fiabilidad de la comparación de las mediciones, lo que pone de manifiesto la importancia de utilizar metodologías comunes de muestreo y caracterización.

Ambos estudios confirmaron el predominio de las fibras en el compartimento de agua sub-superficial oceánica (94-96 % de presencia), con una elevada presencia de fibras celulósicas y sintéticas, como PES (49 %) y mezclas de PA o acrílico/PES (43 %) (Lusher et al., 2014). El color azul fue el predominante en los MPs. Sin embargo, no se proporcionó información detallada sobre las muestras concretas, lo que limita el análisis posterior sobre el tipo de polímero encontrado en el GdB.

Se utilizaron diferentes metodologías y unidades en los estudios de aguas superficiales y sub-superficiales (red manta o neuston frente a bombeo, e  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{km}^2$  frente a  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{m}^3$ ). No obstante, suponiendo que las muestras de aguas superficiales se tomaron de los 0,20 m superiores de la capa superficial oceánica, se puede añadir una tercera dimensión para convertir los valores de las aguas superficiales en una medida de volumen (convirtiendo primero  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{km}^2$  en  $\text{ítems}_{\text{MP}}/\text{m}^2$  y multiplicando después por 0,20 m) (Lusher, 2015). De este modo, las abundancias en las aguas superficiales resultaron más bajas que las registradas en las aguas sub-superficiales (todas por debajo de  $0,35 \text{ ítems}_{\text{MP}}/\text{m}^3$ ). Sin embargo, las aguas sub-superficiales del GdB arrojan valores medios en comparación con los resultados a nivel mundial (Lusher, 2015) (Tabla 1.9).

#### 4.4.3. Sedimentos marinos

Woodall et al. (2014) presentaron el primer estudio sobre la presencia de MPs en los sedimentos marinos de todo el mundo (abarcando el mar Mediterráneo, el suroeste del océano Índico y el noreste del océano Atlántico, incluido el GdB) (Tabla 1.7). Las abundancias fueron cuatro órdenes de magnitud más altas que las encontradas en las aguas superficiales marinas, señalando el fondo marino como un sumidero de MPs. Un cañón a 2000 m de profundidad frente a la costa asturiana (al SE del GdB, Figura 1.4) presentó una de las mayores abundancias de MPs del estudio. Se observaron 40  $\text{ítems}_{\text{MP}}$  por 50 mL de sedimento, por encima de la media de 13,3  $\text{ítems}_{\text{MP}}$  por 50 mL de sedimento en el estudio global. La costa asturiana recibió de nuevo especial atención por Sanchez-Vidal et al. (2018), donde se recogieron dos muestras a 1207 y 2000 m de profundidad. Al igual que en el caso anterior (Woodall et al., 2014), todos los MPs encontrados eran fibras, y de las seis zonas estudiadas, el GdB resultó ser una de las que presentaba mayores densidades de MPs (valor medio de 7,5  $\text{ítems}_{\text{MP}}$  por 50 mL de sedimento).



Estos resultados se complementan con el estudio sobre MPs en las aguas poco profundas de la bahía de Brest (Frère et al., 2017) en primavera y otoño de 2014, mostrando una abundancia media de 0,97 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> (ítems por kg de masa seca) y una alta variabilidad espacial y temporal. Sin embargo, las fibras no se incluyeron en la abundancia final de MPs debido a la alta incertidumbre de su conteo. Asumiendo una densidad media del sedimento seco de 1 g/cm<sup>3</sup>, los resultados de Woodall et al. (2014) equivaldrían a 800 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub>, y a 150 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> de media en el caso de Sánchez-Vidal et al. (2018). Los resultados de ambos estudios distan mucho de los de Frère et al. (2017), lo que puede apuntar a una subestimación en los resultados de Frère et al. (2017).

Aunque el procedimiento de muestreo varió ligeramente en los tres estudios sobre sedimentos marinos (Tabla 1.7), todos tomaron muestras de los 10 mm o 50 mm de la capa superior de los sedimentos del fondo marino con un dispositivo Van Veen, boxcorer o megacorer, y se extrajeron los MPs por separación de densidad en soluciones de NaCl y, ocasionalmente, de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. A continuación, los MPs se clasificaron según su tamaño, forma, color y tipo de polímero mediante examen visual y espectroscopía FTIR o Raman.

La presencia de MPs en este compartimento marino varía según el estudio, con una presencia parcial en algunos casos (Frère et al., 2017; Sanchez-Vidal et al., 2018) y total en otros (Woodall et al., 2014). Woodall et al. (2014) y Sánchez-Vidal et al. (2018) obtuvieron resultados similares: todos los MPs encontrados en el fondo eran fibras, correspondiendo la mayor fracción de fibras al rayón (57 % y 80 % en cada estudio respectivamente) -una fibra artificial de celulosa- por encima de polímeros sintéticos (principalmente PES y PP), a pesar de que las fibras sintéticas dominan el mercado mundial textil (alrededor del 65 % según CIRFS, 2016). Las fibras eran mayoritariamente azules, negras y rojas. La elevada presencia de fibras celulósicas en el fondo marino podría explicarse porque estas son significativamente más densas que el agua de mar y, por tanto, son más propensas a hundirse. Dado que la bahía de Brest es un entorno poco profundo y semi-cerrado, se observan diferencias en los MPs en comparación con los sedimentos de mar abierto. Frère et al. (2017) observaron más fragmentos (71 %) que fibras (21 %), y los MPs estaban compuestos por PE (53,3 %), PP (30 %) y PS (16,7 %). De este modo, teniendo en cuenta ambos compartimentos marinos -aguas superficiales y sedimentos marinos- estudiados por Frère et al. (2017), los fragmentos de PE, PP y PS parecen ser predominantes en la bahía de Brest.

**Tabla 1.7** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en sedimentos marinos y de playas en el GdB (Mendoza et al., 2020b).

Localización	Año de muestreo	Nº de muestras	Método de muestreo y tratamiento aplicado	Rango de análisis	Tipo	Color	Presencia	Polímero	Tamaño de partículas	Abundancia (ítems = ítems de MPs); Concentración ( $\pm$ DS)	Ref
<b>SEDIMENTOS MARINOS</b>											
<b>NE GdB (Bahía de Brest)</b>	2014 (invierno y otoño)	18	Van Veen, muestreo de primeros 5 cm.  3 separaciones por densidad: NaCl y Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .	1,6 $\mu$ m-5 mm	Fragmentos 71%, fibras 21% y láminas finas 8%	No especificado	En 50% de las muestras	Análisis Raman: PE 53,3%; PP 30%; PS 16,7%	Mayoría de 1-0,335 mm (53,5%)	Media: 0,97 $\pm$ 2,08 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub> ; 0,11 $\pm$ 0,16 mg/kg <sub>ms</sub>	Frère et al. 2017
<b>S GdB</b>	2001-2012	1	Megacorers or boxcores, muestreo del 1 <sup>er</sup> cm.  3 separaciones por densidad: NaCl.	1,6 $\mu$ m-5 mm	Fibras 100%	Estudio global: mayoría de azul, negro, verde, rojo	En 100% de las muestras	Análisis FTIR: acrílico 25%; PES 25%; otros materiales sintéticos 50%	No especificado	40 ítems <sub>MP</sub> por 50 mL de sedimento; 800 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	Woodall et al. 2014
<b>S GdB</b>	2012	2	Multicorer o Van Veen, muestreo del 1 <sup>er</sup> cm.  3 separaciones por densidad: NaCl.	1,6 $\mu$ m-5 mm	Fibras 100%	Estudio global: mayoría de rojo, blanco, azul, negro	En 62% de las muestras	Análisis FTIR: PP 33,3%; PES 66,6%	No especificado	Media: 7,5 ítems <sub>MP</sub> por 50 mL de sedimento; 150 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	Sánchez-Vidal et al. 2018

SEDIMENTOS DE PLAYAS											
<b>S GdB</b>	2016 (primavera y otoño)	10: 5 réplicas, 2 playas, 1 campana	Cuadrícula de 50 x 50 cm, muestreo del 1 <sup>er</sup> cm.  Separación por densidad: NaCl.	50 µm- 5 mm	Mayoritariamente fragmentos, fibras	Mayoría de azul	En 60% de las muestras	No especificado	Mayoría de <0,2mm, 2- 3mm	Media mín. y máx.: 3,16±1,37 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub> – 12,08±1,08 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	CEDEX, 2017
<b>S GdB</b>	2017 (primavera y otoño)	20: 5 réplicas, 2 playas, 2 campanas	Cuadrícula de 50 x 50 cm, muestreo del 1 <sup>er</sup> cm.  Separación por densidad: NaCl.	50 µm- 5 mm	Mayoritariamente fragmentos, fibras, poliestireno	Mayoría de blanco, azul, indeterminado	En 85% de las muestras	No especificado	Mayoría de <0,2mm, 0,2-0,4mm, 3-4mm	Media mín. y máx.: 4,08±1,06 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub> – 23,00±0,33 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	CEDEX, 2018a
<b>S GdB</b>	2018 (primavera y otoño)	20: 5 réplicas, 2 playas, 2 campanas	Cuadrícula de 50 x 50 cm, muestreo del 1 <sup>er</sup> cm.  Separación por densidad: NaCl.	50 µm- 5 mm	Mayoritariamente fragmentos, fibras, pellets	Mayoría de indeterminado, verde, azul	En 75% de las muestras	No especificado	Mayoría de <0,2mm, 0,2-0,4mm, 1-2mm, 4- 5mm	Media mín. y máx.: 1,0 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub> – 22,0 ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	CEDEX, 2018b
<b>NE GdB</b>	2015 (otoño)- 2016 (primavera)	60	Cuadrícula de 50 x 50 cm, muestreo de primeros 10 cm  Centrifugación con agua milliQ, filtración a través de nitrato de celulosa (12 µm).	12 µm- 5 mm	Fragmentos 84% y fibras 16 %	Mayoría de gris	En 100% de las muestras	Análisis FTIR: PP 38%; PE 24%	Mayoría de > 100 µm, 50-100 µm	67 (± 76) ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub>	Phuong et al. 2018a

#### 4.4.4. Sedimentos de playas

En el momento del estudio, se monitorizan regularmente dos playas del suroeste del GdB como parte del "Programa de seguimiento de micropartículas en playas españolas", iniciado por el CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Ministerio de Fomento de España) en otoño de 2016. Las playas seleccionadas, Covas (Galicia) y Oyambre (Cantabria) (Figura 1.6), se muestrean bianualmente (en primavera y otoño). El seguimiento se enmarca en el subprograma español BM-6 (Micropartículas en playas) para el Seguimiento de Estrategias Marinas establecido en la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina (Ministerio de Alimentación, Agricultura y Medio Ambiente, 2014). Es el único programa de seguimiento de rutina de MPs existente en el GdB en la actualidad, aunque el CEDRE (Centro de Documentación, Investigación y Experimentación sobre la Contaminación Accidental del Agua, Brest (Francia)) planea iniciar un programa similar en 16 playas francesas, incluyendo varios puntos del GdB (Lacroix et al., 2018).

La metodología de muestreo y análisis de laboratorio se basa en la propuesta por el grupo de trabajo sobre basuras marinas de la UE (Galgani et al., 2013), aunque ha sido necesario introducir algunas modificaciones (CEDEX, 2017, 2018a, 2018b). En cada playa y estudio se recogen cinco muestras tomadas en la línea de la última pleamar. Las abundancias medias de MPs en los diferentes muestreos oscilaron entre 4,1 y 23,0 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> en la playa de Covas y entre 1,0 y 18,0 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> en la playa de Oyambre (CEDEX, 2017, 2018a, 2018b). No obstante, los resultados revelaron una alta variabilidad espacial y temporal, sin mostrar un patrón estacional claro (Tabla 1.7).

Phuong et al. (2018a) obtuvieron datos adicionales, muestreando y caracterizando MPs en sedimentos intermareales de tres playas de la región de Pays de la Loire (Francia), al noreste del GdB: Pen-Bé, Coupelasse y la Bahía de Aiguillon. Esta región costera reúne importantes zonas de acuicultura de mejillones y ostras, por lo que la caracterización de MPs es de gran interés. Se llevaron a cabo dos campañas: octubre de 2015 y marzo de 2016. El resultado, en este caso, mostró 67 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> sin diferencias significativas entre localizaciones y estaciones, lo que difiere de los datos del litoral español (1,0-23,0 ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub>), resultando valores más bajos y una alta variabilidad espacial y temporal entre los muestreos (Tabla 1.7), en comparación con la parte francesa. Sin embargo, es difícil razonar posibles factores geográficos para explicar estas diferencias entre los estudios, ya que la metodología de tratamiento de las muestras es diferente en ambos (centrifugación con agua Milli-Q® frente a separación de densidades por solución de NaCl). Por lo tanto, una vez más, se hace evidente la necesidad de estandarizar los métodos de

análisis para permitir la comparación entre estudios. El PP (38 %) y el PE (24 %) fueron los polímeros más comunes (Phuong et al., 2018a), asociados principalmente a fragmentos seguidos de fibras. No se observaron gránulos ni pellets, lo que sugiere la presencia predominante de MPs de origen secundario en los sedimentos de playas del GdB (CEDEX, 2017, 2018a, 2018b; Phuong et al., 2018a). Entre el 60 % y el 100 % de las muestras de sedimentos contenían MPs. Estos resultados corroboran la ubicuidad de los MPs también en los sedimentos de playas (Browne et al., 2011).

Comparando los estudios de sedimentos de playas en el GdB (CEDEX, 2017, 2018a, 2018b; Phuong et al., 2018a) con los resultados mundiales (Browne et al., 2011; Lusher, 2015) (Tabla 1.9), se puede concluir que el GdB presenta una baja concentración de MPs en los sedimentos de playas, asumiendo una densidad media del sedimento seco de 1 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.4.5. Biota

Según lo estimado por Phuong et al. (2018), en la región de Pays de la Loire (norte del GdB) los bivalvos (mejillones y ostras) contenían una abundancia de MPs diez veces superior a la de los sedimentos de playas muestreados en los mismos lugares (Phuong et al., 2018a y 2018b), lo que demuestra una potencial filtración selectiva de MPs pequeños (20-50 µm) por estos organismos. El PE y PP fueron mayoritariamente predominantes en ambos compartimentos (sedimentos y bivalvos). Tanto en la biota como en los sedimentos, los fragmentos fueron el tipo de MPs más común, seguido de las fibras, en proporciones similares (79-84 % fragmentos, y el resto fibras), siendo el gris el color más observado (Tabla 1.8). Los resultados cuantitativos fueron bastante similares para los mejillones y las ostras, con 0,178 ítems<sub>MP</sub>/g<sub>mh</sub> y 0,228 ítems<sub>MP</sub>/g<sub>mh</sub> (ítems por gramo de masa húmeda) respectivamente. Por el contrario, en los mejillones recogidos en el Mar Cantábrico (sur del GdB) por Reguera et al. (2019) se encontraron mayoritariamente fibras y pellets, donde la abundancia media de MPs fue de 2,55 ítems<sub>MP</sub>/g<sub>mh</sub> (mayor que la abundancia media en los individuos de la otra región muestreada en este estudio- Ría de Vigo), con los valores máximos detectados en mejillones cerca de Santander (~7,5 ítems<sub>MP</sub>/g<sub>mh</sub>). En consonancia con las muestras de las aguas superficiales marinas, Santander se reveló como una zona de alta abundancia de MPs (Gago et al., 2015). Se observaron diferencias considerables entre el sur y el noreste del GdB, encontrándose valores más altos en el sur. Sin embargo, la metodología para el tratamiento de las muestras difiere en ambos estudios. Las dos secuencias de separación por densidad realizadas en Phuong et al. (2018b), así como el tamaño de poro del

filtro de 12  $\mu\text{m}$  en comparación con el poro de 0,7  $\mu\text{m}$  de Reguera et al. (2019), podrían explicar la diferencia en los resultados. No obstante, los resultados de Reguera et al. (2019), son también significativamente más altos que los de otros estudios a nivel mundial sobre bivalvos (Lusher, 2015), mientras que los valores de Phuong et al. (2018b) son similares a aquellos. Esto confirma de nuevo la necesidad de una metodología estandarizada para poder comparar los diferentes estudios. En concreto, la falta de una metodología estandarizada para la extracción de MPs en la biota se percibe como la principal limitación para el estudio de la contaminación actual por MPs en los organismos vivos (Lusher et al., 2017). Como resultado, se observaron MPs en el 65-90 % de los mejillones y en el 80-93 % de las ostras muestreadas en el GdB (Phuong et al., 2018b; Reguera et al., 2019). Phuong et al. (2018b) es el único estudio sobre la biota del GdB que analiza el material de los MPs identificados.

Los estudios de MPs en la biota se extienden también a otros organismos como los peces (Bellas et al., 2016) y las aves (Franco et al., 2019), principalmente para utilizar estas especies como biomonitores dentro del Programa Español de Seguimiento de la Contaminación Marina y de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina. Recientemente, el análisis de pintarrojas (*Scyliorhinus canicula*) pescadas en la costa de Cantabria y Asturias (sur de GdB) a profundidades entre 46 y 302 m mostró que el 20 % de las pintarrojas tenían MPs en sus estómagos (Bellas et al., 2016). Las pintarrojas de la costa cantábrica mostraron niveles relativamente altos de MPs (1,20 ítems<sub>MP</sub>/individuo) en comparación con otros peces muestreados en las otras zonas del estudio, superados únicamente por los salmonetes de Barcelona (Mar Mediterráneo). No obstante, la comparación de estos resultados con otros estudios de peces a nivel mundial (Lusher, 2015) (Tabla 1.9), refleja niveles bajos en las pintarrojas del Cantábrico. Los resultados globales del estudio, incluyendo todas las zonas y especies muestreadas en las costas españolas, reflejan que los MPs detectados son principalmente fibras (71 %) y el color más frecuente es el negro (51 %).

Por otra parte, Franco et al. (2019) aportaron los primeros datos sobre ingestión de plásticos en aves marinas del GdB. Se analizaron 159 aves marinas de 15 especies con el objetivo de evaluar la idoneidad de las diferentes especies como biomonitores de la contaminación por plásticos en el norte y el sudeste del GdB. Se encontraron plásticos en el 16 % de los individuos, señalando al Arao común y al Frailecillo atlántico como los candidatos más prometedores como especies biomonitores de la contaminación por plásticos en la región. Sin embargo, este estudio no proporciona datos sobre el tamaño de las partículas de plástico encontradas, aunque es probable que estén incluidos los MPs, ya que también se encontraron pellets industriales.

**Tabla 1.8** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en la biota del GdB (Mendoza et al., 2020b).

Localización	Año de muestreo	Nº de muestras	Método de muestreo y tratamiento aplicado	Rango de análisis	Tipo	Color	Presencia	Polímero	Tamaño de partículas	Abundancia (ítems = ítems de MPs); Concentración ( $\pm$ DS)	Ref
<b>BIOTA</b>											
<b>NE GdB</b>	2015 (otoño)- 2016 (primavera)	60 ostras y 120 mejillones	MPs en ostras y mejillones.  Digestión en 10% KOH. Separación por densidad.	12 $\mu$ m- 5 mm	Fragmentos 79% y fibras 21%	Mayoría gris	En 65-90% de mejillones y 80-93% de ostras	Análisis FTIR: mayoría PP y PE	Mayoría 50-100 $\mu$ m	Mejillones: 0,178 $\pm$ 0,160 ítems <sub>MP</sub> /g <sub>mh</sub> Ostras: 0,228 $\pm$ 0,197 ítems <sub>MP</sub> /g <sub>mh</sub>	Phuong et al. 2018b
<b>S GdB</b>	2016	No especificado (7 puntos de muestreo)	MPs en mejillones.  Digestión en 10% KOH. Filtración a través de fibra de vidrio (0,7 $\mu$ m).	0,7 $\mu$ m- 5 mm	Fibras (34%), pellets (34%) y fragmentos (30%)	Mayoría de blanco (36%), azul (17%) y gris (13%)	Estudio global: en 88% de mejillones	No especificado	Mayoría 200-500 $\mu$ m (39%) y 100-200 $\mu$ m (19%)	Media mejillones: 2,55 $\pm$ 2,80 ítems <sub>MP</sub> /g <sub>mh</sub>	Reguera et al. 2019
<b>S GdB</b>	2014	24 pintarrojas	MPs en pintarrojas.  Digestión por adición de 10mL de NaOH 1M. Método de separación de Cole et al., 2014.	No especificado – 5mm	Estudio global: mayoría de fibras (71%)	Estudio global: mayoría negro (51%)	En 20% de estómagos de pintarrojas	No especificado	Estudio global: mayoría 0,5-1,0 mm	Pintarrojas: 1,20 $\pm$ 0,45 ítems <sub>MP</sub> /individuo	Bellas et al. 2016

**Tabla 1.9** Abundancia media mínima y máxima de MPs registrada en los océanos de todo el mundo y en el GdB (Mendoza et al., 2020b).

	Aguas superficiales (ítems <sub>MP</sub> /m <sup>3</sup> )	Aguas sub-superficiales (ítems <sub>MP</sub> /m <sup>3</sup> )	Sedimentos marinos (ítems <sub>MP</sub> /kg)	Sedimentos de playas (ítems <sub>MP</sub> /kg)	Biota	
					Bivalvos (ítems <sub>MP</sub> /g)	Peces (ítems <sub>MP</sub> /individuo)
	Lusher, 2015	Choy et al., 2019; Enders et al., 2015; Garcia et al., 2020; Lusher, 2015; Moore et al., 2005	Woodall et al., 2014; Sánchez-Vidal et al., 2018	Lusher, 2015	Lusher, 2015	
<b>Océano Pacífico Norte</b>	0,0000002-4137,3	0,017-2900	–	–	–	1-7,2
<b>Océano Pacífico Sur</b>	0,00085-0,0054	–	–	–	–	–
<b>Océano Atlántico Norte</b>	0,000012–543	2,46-501	100-800	31-800	0,36-0,47	1-4
<b>Océano Atlántico Sur</b>	0,00037-0,26	0,14	–	0,059-300	–	0,25-5
<b>Mar Mediterráneo</b>	0,012-0,27	–	0-700	672–2175	–	–
<b>GdB</b>	0,00098-0,35	2,0-2,25	0,97-800	1-67	0,178-2,55	1,2

#### 4.5. Discusión: lagunas de conocimiento y desafíos

Según los estudios realizados en el GdB, los MPs aparecen en todos los compartimentos muestreados en un amplio rango de abundancias (Tabla 1.9). Aunque son escasos, existen datos sobre todos los compartimentos marinos de la región, excepto sobre la columna de agua por debajo de los 11 m de profundidad, donde no se han encontrado estudios.

Los MPs están presentes en al menos el 50 % de las muestras en aguas superficiales y sedimentos, con una presencia del 100 % en algunos casos (Gago et al., 2015; Phuong, et al., 2018a; Woodall et al., 2014). El predominio de fragmentos y fibras sobre otro tipo de formas de MPs (láminas, espumas, gránulos) en todos los compartimentos muestreados (aguas superficiales, sedimentos y biota) sugiere que la fuente de MPs en el GdB está más relacionada con la degradación de basuras plásticas de mayor tamaño (Andrady, 2011; Cole et al., 2011) que con aportes primarios directos como pellets o microesferas. Las aguas residuales del lavado de ropa podrían ser una fuente significativa de microfibras derivadas de los textiles (Browne et al., 2011; Napper y Thompson, 2016; Thompson, 2015), así como las redes de pesca, teniendo en cuenta la importancia de la actividad pesquera en el GdB (Basurko et al., 2015). La proporción significativamente alta de fibras en los estudios de sedimentos marinos y aguas sub-superficiales (Gago et al., 2018), podría sugerir que estos compartimentos son un sumidero para este tipo de



MPs. Los estudios confirman la distribución ubicua de las fibras en el medio marino profundo del GdB, destacando la necesidad de incluir el análisis de las fibras en el protocolo de caracterización. Según Sánchez-Vidal et al. (2018), los sedimentos de la plataforma continental retienen el 33 % de las microfibras del fondo marino, el 29 % se encuentran en los cañones submarinos, el 18 % en los taludes abiertos y el 20 % de las fibras se acumulan en las profundidades marinas más allá de los 2000 m. Por lo tanto, los cañones submarinos son conductos preferentes para el transporte de fibras a las profundidades marinas (Galgani et al., 2000). Por otro lado, los estudios de sedimentos de playas reportan con mayor frecuencia MPs en forma de fragmentos (CEDEX, 2017; CEDEX, 2018a; CEDEX, 2018b; Phuong et al., 2018a). Sin embargo, se deberían realizar más estudios para validar estas hipótesis.

La biota parece seguir tendencias diferentes en cuanto a la presencia de MPs, con una mayor presencia en bivalvos (Phuong et al., 2018b; Reguera et al., 2019) que en pintarrojas (Bellas et al., 2016), y al tipo de forma predominante (fibras o fragmentos), según la especie evaluada. Los mayores valores de ingestión por parte de la pintarroja observados en la costa cantábrica (sur de GdB) en comparación con otras zonas de muestreo (Bellas et al., 2016) pueden estar relacionados con las características oceanográficas imperantes en esta región (como se describe en Gago et al., 2015), que pueden dar lugar a la acumulación de plásticos en el sur del GdB. Se destaca la presencia de MPs de color azul en la mayoría de los compartimentos evaluados, así como de color negro, gris y blanco. El color de los MPs puede influir en la probabilidad de ingestión por parte de los organismos marinos y, por tanto, en la biodisponibilidad debido a la semejanza con los alimentos (Wright et al., 2013).

La evaluación de los polímeros en todos los estudios que aportan la determinación del material de los MPs en el GdB (Woodall et al., 2014; Frère et al., 2017; Kanhai et al., 2017; Sánchez-Vidal et al., 2018; Phuong et al., 2018a; Phuong et al., 2018b) (Tabla 1.6-Tabla 1.8), arroja un predominio de PE, PP, PES y PS, en concordancia con los principales polímeros reportados en estudios de todo el mundo (Hidalgo-Ruz et al., 2012) (Tabla 1.10), así como con los principales polímeros consumidos a nivel mundial (GESAMP, 2015). La Figura 1.8 también muestra los materiales poliméricos detectados en el GdB, recopilados por compartimentos marinos.

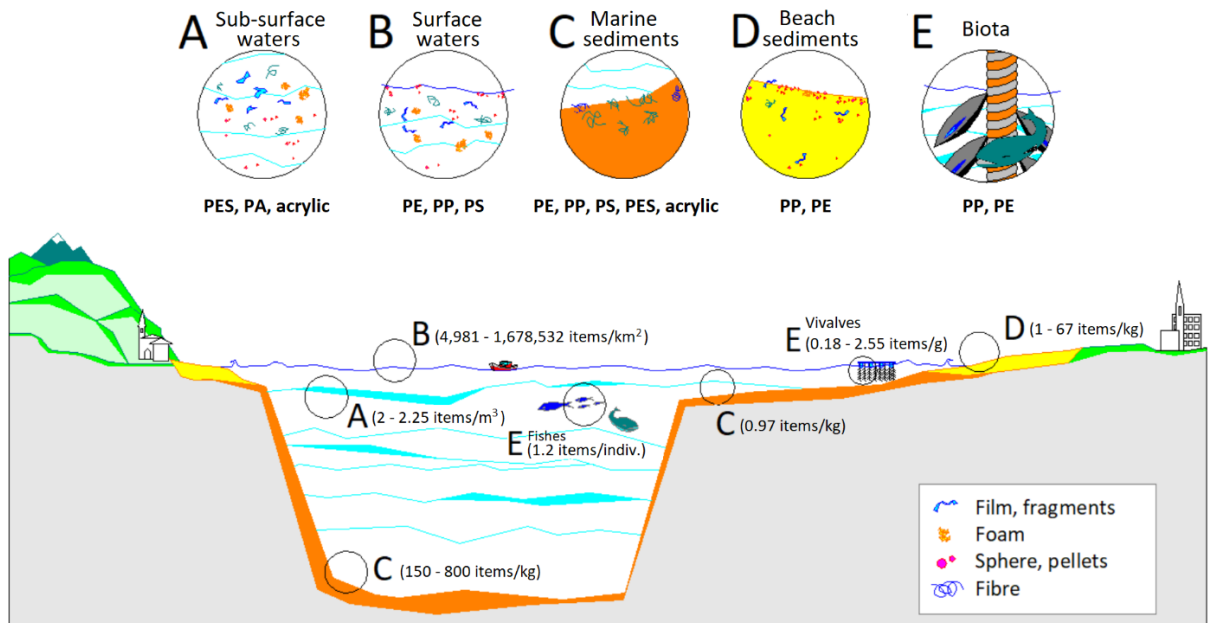
El PE se presenta como predominante en las aguas superficiales, mientras que el PP representa la mayor proporción de MPs observados en los sedimentos de las playas y en la biota. Estos materiales son positivamente flotantes debido a su densidad (Andrady, 2011). Por otro lado, las aguas sub-superficiales y los sedimentos marinos reportan más a menudo elementos de PES, un material más denso y con flotabilidad negativa. Sin embargo, la mayoría de los estudios

realizados en la región omiten la identificación del polímero, por lo tanto, si se quieren determinar las fuentes potenciales de MPs y las tendencias, sería conveniente considerar la identificación del polímero en los estudios venideros.

La abundancia de MPs es heterogénea entre los diferentes compartimentos marinos del GdB, e incluso en cada uno de ellos se observa una alta variabilidad espacial y temporal. Los elevados valores de las desviaciones estándar de los estudios (Tabla 1.6-Tabla 1.8), en algunos casos del mismo orden de magnitud que el valor promedio, dan una idea de la dispersión de los resultados. En el caso de las aguas superficiales, esta variabilidad se detecta incluso en las mismas estaciones del año (PELACUS, EVHOE), lo que sugiere que la estacionalidad no explica toda la variabilidad observada en la distribución de MPs flotantes en el GdB (Pereiro et al., 2019), y que la variabilidad en la circulación superficial a corto plazo puede tener una alta influencia en la distribución de la basura flotante.

**Tabla 1.10** Frecuencia de aparición de diferentes tipos de polímeros en siete estudios de MPs muestreados en el GdB y en 55 estudios de MPs muestreados en el mar o en sedimentos marinos en todo el mundo (Tabla 1.1) (Mendoza et al., 2020b, adaptado de Hidalgo-Ruz et al., 2012 y Gago et al., 2018).

<b>Tipo de polímero</b>	<b>Frecuencia de aparición en estudios en GdB (%)</b>	<b>Frecuencia de aparición en estudios a nivel mundial (%)</b>
<b>Polipropileno (PP)</b>	57	64
<b>Polietileno (PE)</b>	43	76
<b>Poliéster (PES)</b>	43	16
<b>Polietilen tereftalato (PET)</b>	-	2
<b>Alquídico (AKD)</b>	-	2
<b>Poliestireno (PS)</b>	29	31
<b>Poliamida (nylon) (PA)</b>	14	20
<b>Acrílico</b>	14	7
<b>Poli metilacrilato (PMA)</b>	-	4
<b>Polioximetileno (POM)</b>	-	7
<b>Polivinil alcohol (PVA)</b>	-	5
<b>Policloruro de vinilo (PVC)</b>	-	4
<b>Poliuretano (PU)</b>	-	2



**Figura 1.8** Compartimentos marinos, principales materiales poliméricos y concentración de los MP del GdB (Mendoza et al., 2020b).

La distribución irregular observada sugiere que hay factores de corto plazo (corrientes, episodios de lluvias intensas, viento). Además, la compatibilidad química de los MPs tiende a atraer contaminantes orgánicos y a crear un biofilm, lo que modifica su densidad junto con los procesos de erosión, por lo que existe una traslación vertical reversible entre la superficie, la columna de agua y el fondo marino (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Sin embargo, los factores de erosión y biofouling deben estudiarse más a fondo (ver Cózar et al., 2014) para entender mejor la distribución y transferencia de MPs entre compartimentos. La dinámica espacial y temporal de los MPs está poco evaluada. Los estudios en este ámbito son recientes, y es necesario realizar más investigaciones a lo largo del tiempo, cubriendo diferentes áreas de muestreo a lo largo del GdB.

Son necesarios programas de seguimiento para recopilar datos y así poder evaluar las tendencias. Por tanto, completar estos datos con futuros muestreos permitirá establecer patrones espaciales o temporales en la distribución de MPs en el GdB, así como conocer las fuentes potenciales de los mismos si se amplía el análisis con la determinación de polímeros. Además, con la base de la experiencia del programa de seguimiento del CEDEX para los sedimentos de las playas del sur del GdB, sería de gran interés ampliar los futuros programas de seguimiento de rutina a los demás compartimentos marinos (aguas oceánicas, sedimentos marinos, biota) para establecer dinámicas de interacción respecto a los MPs entre compartimentos.

Sin embargo, aunque se están dando los primeros pasos hacia una estandarización de las metodologías utilizadas para el muestreo, la detección y la identificación de MPs en muestras ambientales (Galgani et al., 2013; Gerdts, 2019), es necesario armonizar internacionalmente los métodos de medición de MPs, de modo que puedan aplicarse de forma rutinaria y comparable. Esto permitiría a los investigadores priorizar las medidas y prever con mayor precisión el grado de afección, tanto para la salud humana como para el medio ambiente (SAPEA, 2019), y establecer un tamaño inferior para la evaluación de los MPs. Esto incluye la estandarización de los procedimientos de muestreo (por ejemplo, el uso de redes de muestreo y tamaños de malla específicos), el tratamiento de las muestras y la identificación de las partículas de MPs a escala de laboratorio. Además, un diseño de muestreo estandarizado y espacialmente integrado facilitaría la generación de datos comparables, teniendo en cuenta la distribución irregular de los MPs en los compartimentos ambientales marinos (Löder y Gerdts, 2015). Asimismo, durante el procesamiento analítico, algunos productos químicos utilizados para digerir la biota y la materia orgánica pueden dañar los polímeros plásticos, lo que podría evitarse mediante una metodología de procesamiento estandarizada. En esta línea, en el siguiente Capítulo se evalúan distintos métodos aplicados en bibliografía para la digestión de la materia orgánica de muestras marinas, analizando su influencia en distintos polímeros comerciales.

Además, el material de las partículas debería confirmarse analíticamente en todos los estudios, lo que puede ser especialmente crítico en el caso de las fibras y la fracción más pequeña (< 1mm). Una base de datos internacional conjunta facilitaría la recogida de datos y mejoraría la normalización y la comparabilidad. La estandarización de los formatos de informes también facilitaría el tratamiento de los datos (Galgani et al., 2015).

Para evaluar más a fondo la distribución, las propiedades y los impactos potenciales de los MPs, según lo prescrito por la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina, se indica a continuación una propuesta de estrategia de monitorización para el GdB. Dado que las orillas del litoral son probablemente las zonas más significativas de generación de MPs secundarias debido a la incidencia directa de la radiación UV y las condiciones de oxidación térmica (Andrady, 2011), se considera un compartimento de seguimiento preferente, tanto de MPs como de macrobasura, con el fin de averiguar aquellas zonas de acumulación de basura y, por tanto, de mayor probabilidad de generación y difusión de MPs al medio marino. Esto posibilitará el establecimiento de estrategias de prevención efectivas, señalando aquellas zonas preferentes de limpieza del litoral. No sólo deben incluirse las playas arenosas, sino también las costas rocosas, donde las basuras plásticas están muy expuestas a la degradación. Se ha observado que las playas de piedras son hasta 100 veces más eficaces en la fragmentación del plástico que las

playas de arena (Chubarenko et al., 2019). Por lo tanto, las costas del sur y del noreste del GdB podrían ser más propensas a la fragmentación del plástico (y, por lo tanto, a la generación de MPs), ya que tienen sustratos rocosos (OSPAR Commission, 2000). En el siguiente Capítulo se desarrolla un método de muestreo específico para zonas rocosas de litoral, y además en el Capítulo 3 se evalúa la fragmentación de distintos materiales plásticos en litoral arenoso y rocoso.

Sin embargo, los programas de seguimiento costero deberían abarcar todo el litoral francés y español, con especial incidencia en el sudeste del GdB (litorales de Nueva-Aquitania y País Vasco), dado que los estudios lo señalan como zona preferente de acumulación de basura (Pereiro et al., 2019), y donde es necesaria una mayor investigación. En esta línea, en el siguiente Capítulo de la tesis se evalúan durante cuatro campañas de muestreo y caracterización, tres puntos de litoral y un punto de aguas sub-superficiales costeras, en este último caso mediante un nuevo método de muestreo basado en el aprovechamiento de instalaciones fijas de captación de aguas marinas. Asimismo, aún no se han publicado estudios de la columna de agua por debajo de los 11 m de profundidad en el GdB, que podrían ser de gran interés. En cuanto a las aguas superficiales, debería implementarse un programa de monitorización que cubra más puntos cercanos a la costa y fuera de ella en todo el GdB, diseñando puntos de muestreo teniendo en cuenta la proximidad a zonas pobladas (Avilés, Gijón, Santander, Bilbao, Pasaia, Bayona, Burdeos, Rochefort, La Rochelle, Nantes y Lorient), las desembocaduras de los ríos (Nalón, Navia, Nervión, Adour, Loira y Gironde) y las principales características de las corrientes marinas (corrientes inducidas por el viento, IPC, remolinos y su variabilidad espacio-temporal asociada). Los sedimentos marinos deberían estudiarse más a fondo a lo largo del tiempo, realizando muestreos en las zonas de la plataforma continental, pero también en los cañones, especialmente los cercanos a las desembocaduras de los ríos (por ejemplo, el cañón de Capbreton), que podrían representar un conducto preferente para la distribución de los MPs. Según Sánchez-Vidal et al. (2018), la acumulación de fibras en aguas profundas puede estar relacionada con las condiciones oceanográficas imperantes y la presencia de procesos activos de transporte de sedimentos, más que con factores de proximidad de densidad humana. Los fondos marinos del sudeste del GdB tienen el mayor espesor de sedimentos de la región (Straume et al., 2019), lo que sugiere una mayor tendencia a la deposición de partículas. Por lo tanto, podría ser una zona preferente para el análisis de MPs en sedimentos marinos.

La presencia de MPs en la biota es un área de investigación de gran potencial, ya que existe un vacío de conocimiento en la mayoría de las especies presentes en el GdB. Es interesante además el enfoque adoptado por los estudios de Miralles et al. (2018) y Rech et al. (2018), en los que se

analizó la biota adherida a la basura antropogénica varada a lo largo del litoral de Asturias (sur del GdB). En ambos estudios se identificaron especies alóctonas e invasoras adheridas a los elementos recogidos, y se observó que los plásticos tenían adherida una comunidad mucho más diversa que los materiales no plásticos (Rech et al., 2018). Aunque centrados en macrobasura, podría ser de gran interés completar estos estudios con el análisis de los organismos adheridos en los MPs del medio marino, para estimar los riesgos de introducción de especies no autóctonas (NIS- Non-indigenous Species) a través de los MPs. La interacción entre los microorganismos y los MPs marinos también es considerada como una laguna de conocimiento científico (Harrison et al., 2011).

Además de los estudios que analizan la aparición de MPs en los diferentes compartimentos marinos del GdB, Kedzierski et al. (2018) evaluaron la degradación y fragmentación de diferentes materiales plásticos (PVC, PET y PBAT) en un entorno marino real en el puerto de Lorient (norte del GdB), confirmando la emisión al cabo de un año de fragmentos de MPs en el PVC posiblemente debido a la degradación oxidativa. La extensión de este tipo de estudios de degradación a otros compartimentos marinos con diferentes tipos de materiales podría permitir obtener información valiosa sobre los materiales con mayor tendencia a la generación de MPs, y por tanto adoptar estrategias de prevención eficaces. En el Capítulo 3 se evalúa la degradación y fragmentación de distintos materiales plásticos en distintas condiciones marinas, analizando además el origen potencial y los focos de MPs en la región sudeste del GdB. Con todo ello, en el Capítulo 4 de la presente tesis se evalúan distintas estrategias de prevención para finalmente elaborar una propuesta de estrategias de control y prevención de MPs adaptada a la casuística de la región sudeste del GdB.

## 5. CONCLUSIONES

- La cantidad de trabajos encontrados en la literatura, sobre todo en la última década, subraya el interés y la importancia que han adquirido los MPs por su presencia e impacto en el medio ambiente. La comunidad científica y las autoridades ambientales han esbozado en los últimos años la definición de MP, que engloba las partículas de plástico de tamaño inferior a 5 mm. Diversos trabajos de investigación han tenido como objetivo analizar el origen de los MPs y se ha avanzado en el conocimiento del origen y su transporte. Los ríos son la principal vía de transporte de los MPs primarios de tierra a mar. Los MPs procedentes de fuentes marinas también forman una fracción importante.
- Una vez que los MPs han llegado al medio marino, su dinámica no es exactamente la misma que la de los macroplásticos. Influyen las corrientes y, en menor medida, los vientos. Influyen también la densidad de los MPs, la erosión y el biofouling. Se han encontrado MPs en todos los compartimentos marinos: superficie y columna de agua, sedimentos (fondo marino, playas y costa en general) y biota. Las cantidades de MPs varían significativamente en función del compartimento observado, la técnica de medición, el ámbito geográfico y el momento de medición, lo que supone una gran variabilidad en la presencia de MPs.
- Los modelos de distribución de los MPs en superficie, han mostrado que las basuras marinas (incluidos los MPs) se acumulan en superficie en zonas de giro, regueros o zonas de corrientes, mares semi-cerrados y zonas de entradas de mar o golfos. En los sedimentos de los fondos marinos se considera que las plumas de los ríos y los cañones son los principales medios de transporte. En las playas y en la costa se acumulan los MPs generados in-situ, así como los MPs flotantes aportados por las corrientes marinas. Por último, también se acumulan absorbidos por la biota como alimento a lo largo de toda la cadena trófica. Además del riesgo medioambiental en la biodiversidad, se están desarrollando estudios para analizar el riesgo potencial para la salud humana.
- A la hora de caracterizar los MPs marinos, en algunos casos es posible distinguir el origen industrial de los MPs primarios, caso de los pellets utilizados por la industria transformadora de plástico. Pero en el caso de los MPs secundarios es más difícil distinguir su potencial origen industrial. Los MPs causados por las materias primas industriales están por lo tanto aún en fase inicial de investigación y, en general, existe una importante falta de conocimiento sobre las industrias específicas que contribuyen a la contaminación por MPs. La mayoría de los sectores industriales tienen poco conocimiento sobre la potencial

descarga de MPs desde sus actividades, y sobre la eficacia de sus tratamientos de control de emisiones para capturar MPs. Por lo tanto, es necesaria la implicación de la industria y de las administraciones públicas para avanzar en la investigación destinada a cubrir estas lagunas de conocimiento sobre la emisión, la distribución y los impactos de los MPs desde la actividad industrial.

- En lo que respecta a la región concreta del golfo de Bizkaia (GdB), varios estudios han definido esta región marina como una zona de acumulación de basuras marinas. La evaluación comparativa de las investigaciones sobre MPs realizadas hasta la fecha en las diferentes masas de agua, sedimentos y biota en el GdB, pone de manifiesto la gran variabilidad espacial y temporal de la distribución de los MPs en la región. Los MPs aparecen en al menos el 50 % de las muestras en aguas y sedimentos. El PP, el PE, el PES y el PS son los polímeros más frecuentes, con un predominio significativo de fragmentos y fibras. Sin embargo, son necesarios programas de seguimiento de rutina para recopilar datos a lo largo del tiempo y evaluar así las tendencias históricas de la contaminación por MPs.
- A partir de los datos recopilados hasta la fecha, la abundancia de MPs en el GdB podría considerarse como a un nivel medio para los diferentes compartimentos marinos, en comparación con los valores medios obtenidos en los océanos a nivel mundial. Sin embargo, es necesario destacar la dificultad del ejercicio comparativo entre los estudios, debido al uso de diferentes metodologías. Por ello, es necesario un consenso urgente para estandarizar las metodologías de muestreo y análisis de MPs en todos los compartimentos y obtener resultados comparables.



## 6. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Debido a la problemática presentada en la introducción, se identifica la necesidad de ampliar el conocimiento sobre la presencia, distribución y fuentes de MPs a escala regional-local, y optimizar los métodos de muestreo y análisis de MPs en aras de avanzar hacia su estandarización, así como aportar soluciones para su control y prevención.

Por ello, esta tesis parte de la **hipótesis** de que a partir del estudio de los MPs presentes en el sudeste del GdB, es posible evaluar sus fuentes potenciales y con ello, diseñar una serie de estrategias de control y prevención de MPs adaptadas a la casuística de la región. Esta hipótesis se concreta a través del desarrollo de los siguientes **objetivos específicos**:

1. La identificación de todos los estudios realizados sobre la presencia de MPs en el GdB, para tratar de agrupar y valorar los resultados obtenidos en las distintas investigaciones, con el fin de evaluar la situación en la región en cuanto a presencia de MPs y determinar posibles tendencias que pudieran influir en el litoral del sudeste del GdB. [Análisis realizado en la sección 4 de este Capítulo].
2. La cuantificación y caracterización de los MPs en distintos compartimentos marinos del litoral del sudeste del GdB -concretamente en los sedimentos de tres playas de la región y en las aguas sub-superficiales de la bahía de La Concha (Donostia-San Sebastián)-, identificando los polímeros constituyentes, la tipología y su origen primario o secundario. [Capítulo 2].
3. El desarrollo de nuevos métodos para el muestreo y caracterización de MPs en distintos entornos de litoral, incluyendo el muestreo de aguas sub-superficiales costeras mediante el aprovechamiento de instalaciones fijas de captación de aguas marinas, así como el muestreo de litoral rocoso, y la evaluación de la eficacia de los métodos para la digestión de materia orgánica de muestras marinas para la caracterización de macro y MPs. [Capítulo 2].
4. La evaluación del origen potencial de los MPs identificados en la región, mediante el estudio de la degradación y fragmentación de distintos materiales plásticos en el medio marino y su potencial de generación de MPs secundarios, a través del desarrollo de nuevas metodologías. Incluye la simulación de trayectorias oceánicas, para determinar el recorrido, y por tanto el origen potencial de los MPs que llegan al sudeste del GdB. Así mismo se dedica una sección a la evaluación de los principales focos y sectores de emisión de las principales tipologías de MPs identificadas en el sudeste del GdB, con el objeto de determinar en una siguiente etapa las estrategias específicas de control y prevención. [Capítulo 3].

5. La evaluación de estrategias de gestión y prevención de MPs primarios y secundarios, basadas en el control de vertidos industriales y la gestión de las basuras marinas. [Capítulo 4].
6. El diseño de una propuesta de medidas para la prevención y control de MPs en el sudeste del GdB, sobre la base de los resultados obtenidos a lo largo de los distintos capítulos de la tesis. [Capítulo 4].

# CAPÍTULO 2

---

**CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE  
MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**



## **1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO**

En este Capítulo se evalúa la presencia de MPs en el litoral del sudeste del GdB, mediante la cuantificación y caracterización de MPs en tres playas a lo largo de primavera y otoño del 2019-2020. Además, se diseñan nuevas metodologías para el muestreo y cuantificación de MPs en aguas sub-superficiales -a través de las instalaciones de captación de agua de mar del Aquarium de Donostia-San Sebastián-, así como en zonas de litoral rocoso.

Por otro lado, se detecta la necesidad de evaluar distintas metodologías de preparación de muestras empleadas en la literatura científica para la digestión de la materia orgánica de muestras marinas. Por ello, se comprueba la eficacia de cinco disolventes y sus posibles efectos sobre varios polímeros de referencia, con el doble objetivo de digerir la materia orgánica de muestras de aguas marinas filtradas para facilitar la identificación de MPs, así como digerir el biofouling de plásticos marinos para poder caracterizar el polímero y su potencial degradación. El desarrollo de esta metodología cubre así las necesidades de preparación de muestras de las aguas sub-superficiales del presente Capítulo, así como de las muestras de plásticos marinos evaluados en el Capítulo 3.

## **2. EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS EN EL LITORAL DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**

### **2.1. Introducción**

Para conocer el alcance de la presión de los MPs en el litoral, se requiere determinar su presencia, tipología y composición polimérica. En la actualidad no existen normas ni protocolos estandarizados en el ámbito del muestreo y análisis de los MPs marinos, a pesar de que desde la comunidad científica internacional se está trabajando en su desarrollo (Galgani et al., 2013; Gerds, 2019). Consecuencia de ello, los datos disponibles en la actualidad difícilmente son comparables entre sí (Mendoza et al., 2020b).

En esta línea, en 2010, la Comisión Europea estableció un Subgrupo Técnico sobre Basura Marina (TSG-ML) para ayudar a los Estados Miembros a armonizar los protocolos de monitoreo de basuras marinas. Como resultado, en 2013 se publicó la “Guía para el seguimiento de la basura marina en los mares europeos” (Galgani et al., 2013), un documento de orientación dentro de la estrategia de implementación común para la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina, con

el objetivo de proporcionar a los estados miembros las recomendaciones y la información necesaria para realizar el monitoreo del descriptor 10 (basuras marinas), incluyendo el sub-programa 4 “micropartículas en el litoral”. Describe protocolos y consideraciones específicas para recopilar, informar y evaluar datos sobre basuras marinas, en los distintos compartimentos marinos (playas, fondo marino, agua superficial y biota), incluyendo en particular los MPs.

El único antecedente de estudio encontrado sobre la presencia de MPs en las playas del litoral del sudeste del GdB es el programa de seguimiento semestral de MPs en playas del litoral español del CEDEX, donde a partir de 2019 se ha incorporado la playa de Itzurun (Zumaia, Gipuzkoa) (CEDEX, 2020, 2021). Por lo tanto, se considera relevante obtener datos complementarios y comparables con los resultados obtenidos en el marco del programa de muestreos en playas españolas iniciado en 2016 por el CEDEX, cuya metodología de muestreo y caracterización se basa en la guía europea (Galgani et al., 2013).

Sin embargo, el litoral del sudeste del GdB presenta también litoral rocoso (Mendoza et al., 2020b). En este caso el método utilizado para playas no es viable, puesto que no es posible extraer la matriz con métodos manuales sin alterar el entorno. Además, se ha identificado escasa bibliografía sobre muestreos de MPs en zonas rocosas, únicamente trabajos preliminares realizados (McWilliams et al., 2018). Por otro lado, resulta necesario mejorar el conocimiento sobre la presencia de MPs en la columna de agua en el GdB cercana al litoral (Mendoza et al., 2020b).

El objetivo de esta sección del Capítulo 2 es, por lo tanto, (1) cuantificar los MPs en playas y aguas sub-superficiales mediante muestreos estacionales en distintos puntos de Gipuzkoa y Nueva Aquitania, adaptando procedimientos establecidos en bibliografía en algunos casos y desarrollando nuevos métodos en otros, (2) caracterizar e identificar los polímeros constituyentes, y (3) evaluar el origen potencial, distinguiendo origen primario o secundario.

## **2.2. Materiales y métodos**

La estrategia de muestreo de MPs en el sudeste del GdB se ha centrado en estudiar tres playas del litoral vasco-aquitano, concretamente dos de ellas ubicadas en la provincia de Gipuzkoa y una ubicada en Nueva Aquitania (Francia), así como una zona de litoral rocoso en el Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia, Gipuzkoa) y las aguas de la bahía de La Concha (Donostia-San Sebastián, Gipuzkoa) (Tabla 2.1).

Las metodologías del estudio de las playas se han basado en los protocolos de muestreo y caracterización de MPs de CEDEX (2017) y de la Guía europea (Galgani et al., 2013), si bien ha resultado necesaria su modificación para optimizar la fase de separación y caracterización de los MPs. Se ha desarrollado además un método preliminar de muestreo adaptado a zonas rocosas, así como un sistema novedoso de toma de muestras para determinar la presencia de MPs en aguas sub-superficiales costeras, basado en el aprovechamiento de la instalación de suministro de agua de mar procedente de la bahía de La Concha del Aquarium de Donostia-San Sebastián.

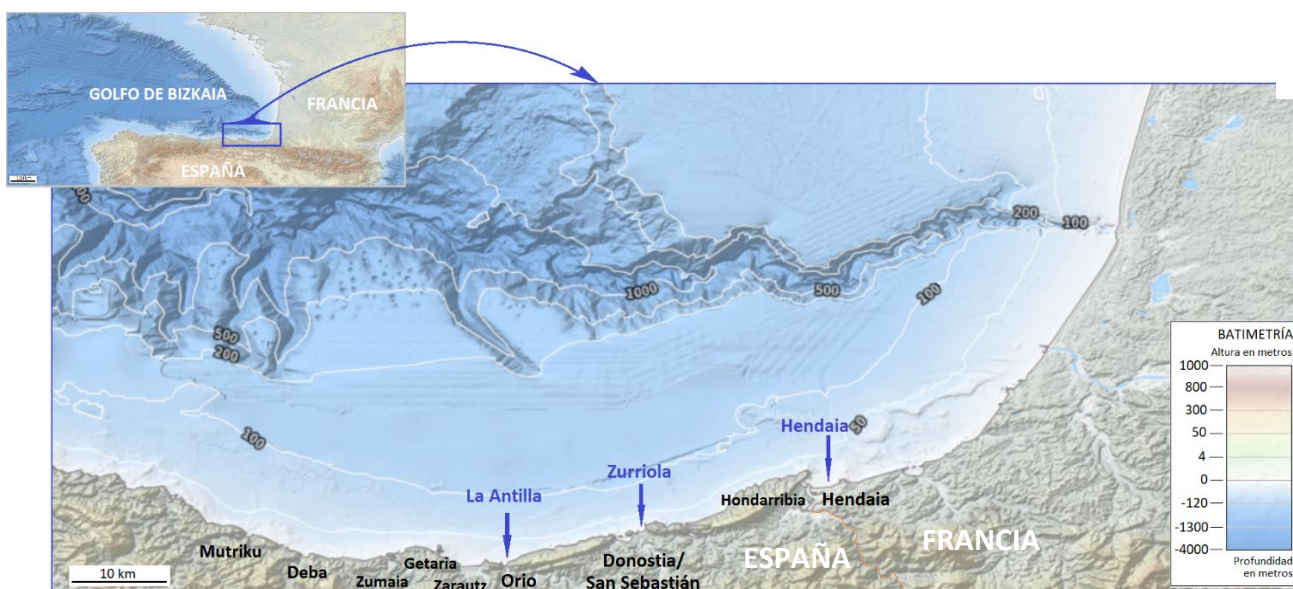
**Tabla 2.1** Resumen de estrategias de muestreo de MPs en el litoral del sudeste del GdB.

Compartimento muestreado	Localización	Campañas y fechas	Nº de muestras	Tipo de muestras	Método de muestreo
<b>Playas</b>	La Antilla (Orio, Gipuzkoa): 43°28'90,6" N, 2°12'77,7" W	Primavera 2019 (Zurriola y La Antilla, 16/5/2019; Hendaia, 31/5/2019)	5 réplicas por campaña y localización	Arena	Sobre la línea de la última pleamar, muestreo de la capa superficial de 1 cm de arena en una cuadrícula de 50 x 50 cm.
		Otoño 2019 (5/12/2019)			
	Primavera 2020 (Zurriola y La Antilla, 27/5/2020; Hendaia, 22/6/2020)				
	Otoño 2020 (8/10/2020)				
<b>Litoral rocoso</b>	Baratzazarrak, Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia): 43°29'51,2" N, 2°28'07,9" W	Primavera 2019 (06/6/19)	4	Restos de materiales plásticos	Aspiración mecánica en una cuadrícula (50 x 50 cm) alrededor de basuras plásticas.
<b>Aguas sub- superficiales</b>	Punto de captación de aguas marinas del Aquarium de Donostia-San Sebastián, entrada de la bahía de La Concha: 43°30'50,5" N, 2°12'04,7" W Profundidad aprox. de 4 m.	Primavera 2019 (08/5/2019)	5 réplicas por campaña	Aguas sub- superficiales	Filtrado de 2000 L de agua a través de un tamiz primario de 5 mm y un tamiz secundario de 100 µm.
		Otoño 2019 (04/12/2019)			
		Primavera 2020 (12/6/2020)			
		Otoño 2020 (09/10/2020)			

2.2.1. Playas

a) Toma de muestras en playas

La ubicación de las playas objeto de muestreo (Tabla 2.1, Figura 2.1) se ha determinado en base a su localización geográfica (sudeste del GdB) y los distintos grados de influencia antropogénica, así como la presencia cercana de desembocaduras de ríos. Se han considerado las características morfodinámicas de la ubicación, procurando escoger playas disipativas y expuestas a las condiciones oceanográficas (Wright y Short, 1984). Las tres playas seleccionadas se corresponden con playas urbanas o semi-urbanas, adyacentes a desembocaduras de ríos y con presencia de puerto deportivo o pesquero a menos de 1 km (Figura 2.2, Tabla 2.2).



**Figura 2.1** Ubicación de los potenciales emplazamientos evaluados (indicados en negro), y señaladas en azul las playas finalmente muestreadas.



**Figura 2.2** Ubicación de las playas de La Antilla, Zurriola y Hendaia (indicadas en azul), con respecto a población (en negro) y desembocadura de río (en rojo) más próximas.



**Tabla 2.2** Características de las playas seleccionadas (Confederación Hidrográfica del Cantábrico, 2022; Eustat, 2022; Insee, 2022).

PLAYA	La Antilla	Zurriola	Hendaia
<b>Municipio</b>	Orio	Donostia-San Sebastián	Hendaia
<b>Población (habs.)</b>	6107	179.103	16.328
<b>Río adyacente</b>	Oria	Urumea	Bidasoa
<b>Caudal medio anual (m<sup>3</sup>/s)</b>	23	10	25

En cada campaña de muestreo y localización (Tabla 2.1), se han adquirido cinco réplicas tomadas sobre la línea de la última pleamar, y distribuidas en un transecto de 100 m (Figura 2.3) (CEDEX, 2017). Se ha muestreado la capa superficial de 1 cm de arena dentro de una cuadrícula de 50 x 50 cm (Figura 2.4a), correspondiente a una masa total de alrededor de 3,5 kg<sub>ms</sub> de arena.

Las muestras se han envasado e identificado (Tabla 2.3) para su posterior almacenamiento. Todo el material de muestreo utilizado ha sido metálico, con el fin de evitar contaminaciones cruzadas con otros materiales plásticos durante la manipulación de muestras (Figura 2.4b).

**Figura 2.3** Distribución de puntos de muestreo en la playa de Zurriola.



**Figura 2.4** Superficie de muestreo de MPs antes (a) y después (b) de la toma de muestras.

**Tabla 2.3** Identificación de muestras, donde x corresponde al nº de réplica (1-5), O/P a la campaña de otoño o primavera, e y el año de muestreo (19-20).

Identificación	Playa
AxO/Py	La Antilla
ZxO/Py	Zurriola
HxO/Py	Hendaia

### b) Preparación de muestras

El procedimiento de análisis desarrollado una vez las muestras son transportadas al laboratorio se resume en la Figura 2.5. Las muestras de arena se han secado a 50 °C, para prevenir daños al material constituyente de los posibles MPs. Posteriormente se han cribado en tamiz de acero inoxidable a través de luces de malla de 5 y 1 mm, descartando la fracción > 5 mm.

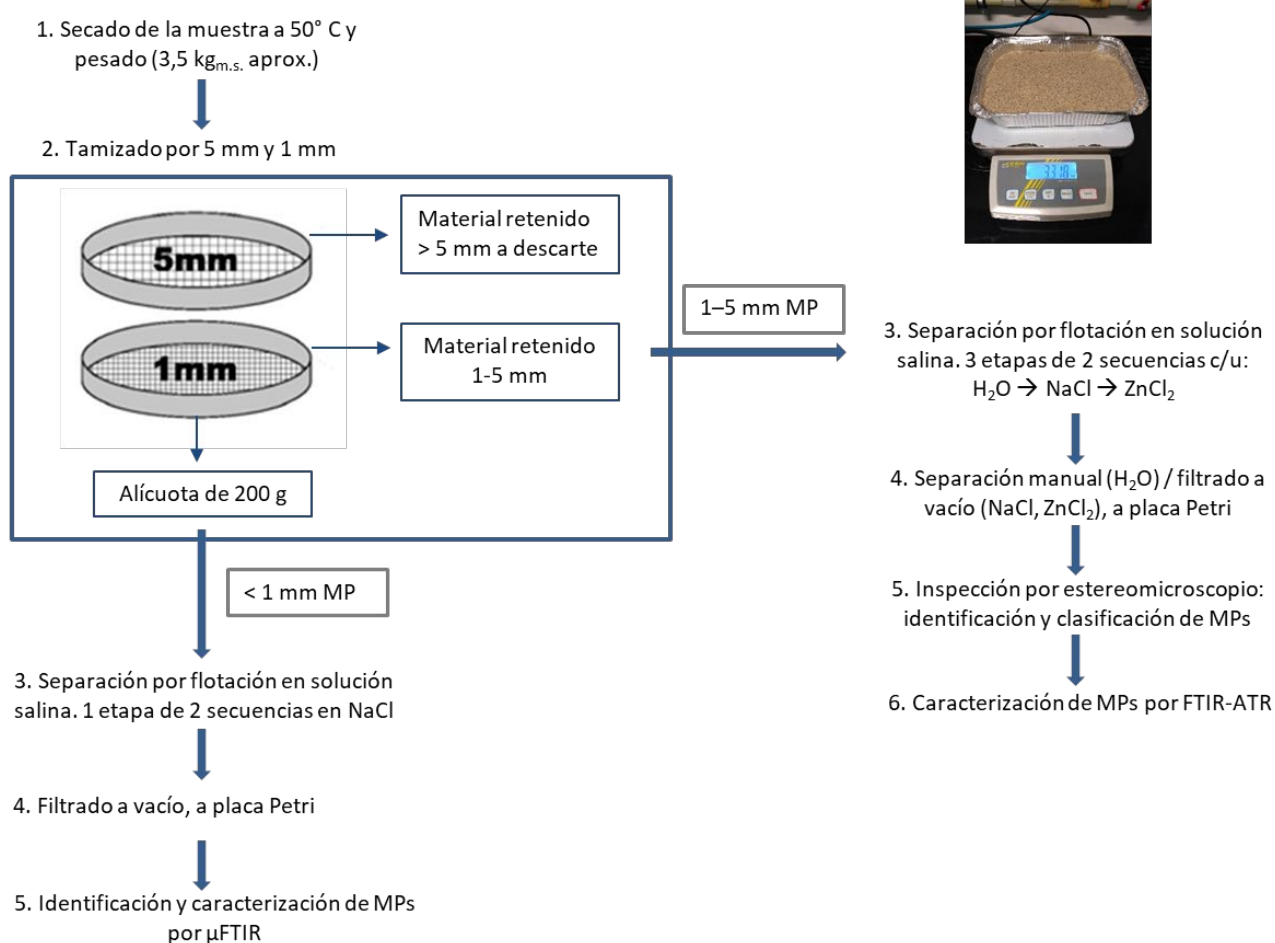
Se han analizado por separado y mediante diferentes metodologías, la fracción de partículas de tamaño comprendido entre 1 y 5 mm (retenidas en el tamiz de 1 mm) y las de tamaño inferior a 1 mm, tomando en este caso una alícuota de unos 200 g del material pasante del tamiz de 1 mm. No ha sido necesario tratar previamente este tipo muestras para la correcta identificación del tipo de polímero de los MPs, puesto que las partículas en general no presentan restos de biofouling u otras impurezas orgánicas o inorgánicas.

#### Fracción 1-5 mm:

Se ha realizado un proceso de separación de los MPs mediante flotación en una solución salina saturada y filtración del sobrenadante, tal y como indica la Guía de la Comisión Europea (Galvani

et al., 2013), basado en la diferencia de densidad entre los plásticos ( $0,8$  a  $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) (Tabla 2.4) y la arena u otros sedimentos ( $2,65 \text{ g/cm}^3$ ) (Galgani et al., 2013).

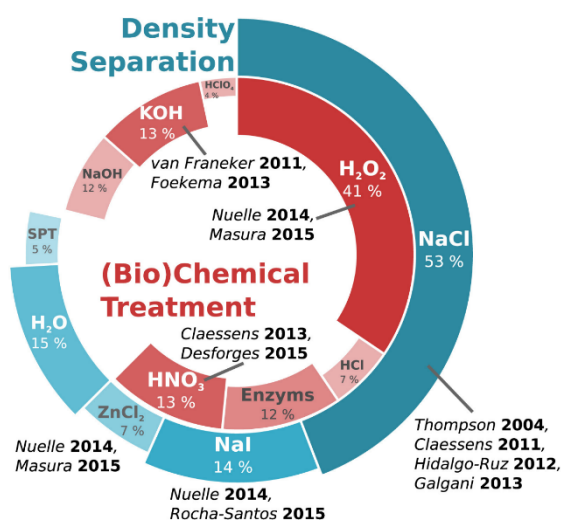
La mayoría de trabajos realizados hasta la fecha (Figura 2.6) recomiendan una separación por flotación en solución salina de NaCl ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ), al resultar económico, fácilmente disponible, no tóxico y lograr una buena separación para la mayoría de los polímeros según la densidad (Galgani et al., 2013; Renner et al., 2018). Este enfoque está limitado en cuanto a que la densidad de algunos polímeros como el PVC, el PET, el PC o el PU es mayor que la del NaCl saturado (Andrady, 2017) y, por tanto, la separación de estos polímeros será relativamente baja.



**Figura 2.5** Esquema del protocolo de caracterización de MPs de playas (adaptado de CEDEX, 2018a).

**Tabla 2.4** Rango de densidades de los polímeros (Andrady, 2017; Greene, 2021; Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Polímero	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0,91–0,93
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)	0,916–0,93
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0,96–0,97
Polipropileno (PP)	0,90
Poliestireno (PS)	1,04–1,10
Policloruro de vinilo (PVC)	1,16–1,58
Poliuretano (PU)	1,20
Poliamida (PA)	1,02–1,05
Poliéster (PES)	1,24–2,30
Polietileno tereftalato (PET)	1,37–1,45
Alquídico (AKD)	1,24–2,10
Acrílico	1,09–1,20
Poli metilacrilato (PMA)	1,17–1,20
Polioximetileno (POM)	1,41–1,61
Polivinil alcohol (PVA)	1,19–1,31



**Figura 2.6** Protocolos más comunes de separación de densidad (anillo externo) y tratamiento (bio)químico (anillo interno), incluidos sus autores de referencia. Los valores en % están relacionados con 67 y 53 artículos respectivamente, en los que se describe una separación por densidad o un tratamiento (bio)químico (Renner et al., 2018).

En este estudio se ha desarrollado un nuevo protocolo de separación por flotación en una secuencia de distintas soluciones salinas, en base a las diferentes densidades de los polímeros (Tabla 2.4). Se han realizado inicialmente tres etapas de separación utilizando agua desionizada, NaCl y ZnCl<sub>2</sub> consecutivamente. Cada etapa ha requerido a su vez de dos secuencias consecutivas para asegurar una correcta extracción de todo el material flotante.

Cabe destacar que, a partir del procesado de la segunda campaña de muestreo, y en vista de los resultados obtenidos, se ha suprimido la segunda etapa de separación en NaCl a favor de una optimización del proceso (Tabla 2.5).

**Tabla 2.5** Esquema de la secuencia de separación de polímeros.

Etapa	Solución salina	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Polímeros separables por flotación
1	H <sub>2</sub> O	1,0	polietileno (LDPE) polietileno (HDPE) polipropileno (PP)
2	ZnCl <sub>2</sub>	1,5–1,7	polietileno (LDPE) polietileno (HDPE) polipropileno (PP) poliestireno (PS) poliamida (PA) acrílico poli metilacrilato (PMA) poliuretano (PU) polivinil alcohol (PVA) cloruro de polivinilo (PVC) polietilen tereftalato (PET) polioximetileno (POM)

La fase de separación por flotación en la fracción 1-5 mm ha requerido por tanto de dos etapas:

- Primera etapa de separación: se ha cubierto el material de la muestra con agua desionizada en un vaso de precipitado. Se han realizado dos secuencias consecutivas de 5 min de agitación mecánica y 30 min de reposo, cubriendo con una tapa el vaso en todo momento para evitar la entrada de partículas externas (Figura 2.7). Tras cada secuencia

se han retirado con una espátula metálica los sobrenadantes a una placa Petri de vidrio para su inspección posterior.

- Segunda etapa de separación: se ha cubierto la muestra remanente de la primera etapa con disolución de densidad  $1,7 \text{ g/cm}^3$  de  $\text{ZnCl}_2$  suministrado por Labkem (Barcelona, España) (1800 g/L). Se han realizado dos secuencias consecutivas de 5 min de agitación mecánica y 30 min de reposo, cubriendo el vaso con una tapa en todo momento. Tras cada secuencia se ha realizado un filtrado a vacío del sobrenadante sobre filtro de membrana de nitrato de celulosa de  $8 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, con cuadrícula y 47 mm de diámetro (Sartorius), enjuagando finalmente el filtro con agua desionizada. Tras la segunda secuencia de separación se ha retirado el filtro a placa Petri de vidrio. Para optimizar el uso del  $\text{ZnCl}_2$ , la primera secuencia se ha realizado con solución reciclada y se ha desechado la solución filtrada. La segunda secuencia se ha realizado con solución nueva y se ha reciclado la solución filtrada, controlando que la densidad de la solución reciclada sea próxima a  $1,7 \text{ g/cm}^3$ .



**Figura 2.7** Proceso de separación de MPs por flotación en solución salina.

#### Fracción < 1 mm:

Se han analizado 12 muestras, correspondientes a la réplica de mayor concentración de MPs en la fracción 1-5 mm de cada playa y en cada una de las campañas.

La elevada densidad de la solución de  $\text{ZnCl}_2$  hace inviable su utilización para la detección de MPs de tamaño  $< 1 \text{ mm}$ , por lo que la separación por flotación se ha realizado en una sola etapa con disolución de densidad  $1,2 \text{ g/cm}^3$  filtrada (Filter Lab MFV3) de  $\text{NaCl}$  suministrado por Panreac (Barcelona, España) (358 g/L). Se han realizado dos secuencias consecutivas de 5 min de

agitación mecánica y 30 min de reposo, cubriendo el vaso de precipitado en todo momento. Tras cada secuencia se ha realizado un filtrado a vacío del sobrenadante sobre filtro de membrana de policarbonato de 5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 47 mm de diámetro (Filter-Lab), enjuagando finalmente el filtro con agua desionizada. Tras la segunda secuencia de separación se ha retirado el filtro a placa Petri de vidrio.

### c) Caracterización de microplásticos

#### Fracción 1-5 mm:

La determinación del contenido y caracterización de los MPs presentes en cada muestra de la fracción 1-5 mm se ha realizado por inspección mediante estereomicroscopio triocular Zuzi 235 (Auxilab S.L., Navarra, España) provista de ocular micrométrico de 10/100, y separación manual (Figura 2.8).



**Figura 2.8** Proceso de inspección de MPs (fracción 1-5mm) mediante estereomicroscopio y separación manual.

Durante este proceso de inspección, se han contabilizado los MPs detectados y se han clasificado por tamaño, forma y color (Tabla 2.6). Para la clasificación por tamaños se considera siempre como longitud de la partícula la longitud máxima de ésta, independientemente de su forma. Los resultados se han expresado en número de partículas ( $\text{ítems}_{\text{MP}}$ ) por unidad de masa seca de arena ( $\text{kg}_{\text{ms}}$ ), por volumen ( $\text{m}^3$ ) y por superficie ( $\text{m}^2$ ), así como en masa de partículas (mg) por unidad de masa seca de arena ( $\text{kg}_{\text{ms}}$ ), por volumen ( $\text{m}^3$ ) y por superficie ( $\text{m}^2$ ). Se ha estimado que los pellets y las microesferas se corresponden con MPs primarios, mientras que el resto son secundarios (CEDEX, 2017).

**Tabla 2.6** Clasificación de MPs según características morfológicas (adaptado de CEDEX, 2017).

Tamaño (mm)	Forma	Color
	Fibras/ filamentos	
	Fragmentos	Planos angulosos
		Planos Redondeados
	Pellets	Granulares
1-2		Esféricos
2-3		Cilíndricos
3-4		Discos
4-5		Otros
	Microesferas	Amarillo
	Film/láminas	Negro
	Partículas esponjosas	Gris
	Gomaespumas	Otro color
	Otros	

Como última etapa de la caracterización de los MPs, y aportando información adicional respecto a otros estudios realizados en el litoral estatal (CEDEX, 2017, 2018b, 2018a, 2020, 2021) se ha realizado la identificación de los polímeros constituyentes de los MPs mediante espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Se ha analizado el material en un 10 % de las partículas separadas por cada tipología (filamentos, pellets, fragmentos, láminas, partículas esponjosas, microesferas, gomaespumas, otros) (Galgani et al., 2013). El análisis se ha llevado a cabo mediante FTIR-ATR (espectroscopia FTIR de Reflectancia Total Atenuada) utilizando un equipo espectrómetro infrarrojo Nicolet Nexus 670 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE.UU.), equipado con un sistema Golden Gate ATR con cristal de ZnSe, realizando 32 escaneos con resolución 4.0, en un rango de 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Fracción < 1 mm:

En este caso, se ha desarrollado una metodología de análisis mediante espectroscopia infrarroja de barrido o  $\mu\text{FTIR}$ , utilizando un equipo de microscopía infrarroja Jasco IRT-7000 acoplado a un espectrómetro Jasco FT/IR-6300 (Jasco Analítica, Madrid, España).

Tras realizar pruebas en transmitancia y reflectancia en distintos tipos de filtros (fibra de vidrio, acero inoxidable y policarbonato), se ha seleccionado el modo de reflectancia en filtros de



poli carbonato como el mejor compromiso entre fiabilidad y calidad de los espectros resultantes y coste (Harrison et al., 2012; Löder et al., 2015; Olesen et al., 2017; Vianello et al., 2013).

En el análisis de  $\mu$ FTIR, se han realizado 60 escaneos con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$ , apertura  $150 \times 150\ \mu\text{m}$  y detector MCT, en un rango de  $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . De cada filtro se ha analizado una superficie aproximada de  $80\text{ mm}^2$  (8,5 % de la superficie total filtrada) como el mejor compromiso entre fiabilidad y tiempo de procesado, seleccionada aleatoriamente de la superficie total del filtro, obteniendo un total de 3600 espectros por filtro. La identificación y preselección de los potenciales MPs se ha realizado mediante el software Jasco Spectra Manager V2, por imágenes de IR de falso-color obtenidos mediante la integración de los picos de absorbancia correspondientes al rango  $2980\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$ , entendido como el rango de bandas presentes en los principales polímeros (Harrison et al., 2012; Löder et al., 2015; Olesen et al., 2017).

Los espectros de los potenciales MPs detectados se han comparado con una biblioteca autogenerada a partir de polímeros comerciales estándar: LDPE, PP, PVC, PS, PET, PES, PA y PU. Los espectros de referencia se han medido en Jasco Spectra Manager V2, utilizando un ATR de Pike (Cottonwood Drive, Madison, EEUU) con cristal de diamante y detector TGS. Los espectros de IR se han registrado en el rango de número de onda  $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 50 escaneos.

### 2.2.2. Litoral rocoso

#### a) Toma de muestras en litoral rocoso

Se ha seleccionado el entorno del Geoparque de la Costa Vasca en Zumaia (Gipuzkoa), al considerarla una zona rocosa emblemática de especial interés del litoral del sudeste del GdB, que por su difícil acceso no está incluida en el programa de limpieza de costas habitual (Tabla 2.1, Figura 2.9). Se trata de una playa larga de cantos grandes, con una gran zona supramareal con abundante acumulación de residuos.

El muestreo se ha realizado mediante un dispositivo manual de aspiración H.Koenig UP810 (Ruhr, Alemania) (Figura 2.10), aplicando una aspiración mecánica en un área superficial acotada ( $50 \times 50\text{ cm}$ ) alrededor de basuras plásticas encontradas en la zona.



**Figura 2.9** Identificación de emplazamiento en el litoral rocoso del Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia, Gipuzkoa).



**Figura 2.10** Muestreo de MPs en litoral rocoso.

### 2.2.3. Aguas sub-superficiales costeras

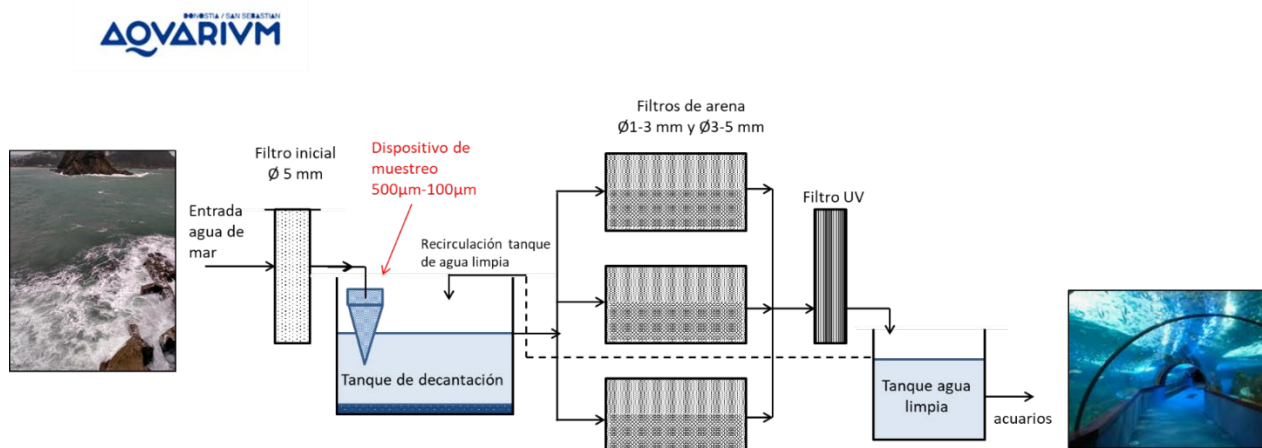
#### a) Toma de muestras en aguas sub-superficiales costeras

El punto de captación de aguas marinas del Aquarium de Donostia-San Sebastián se encuentra a la entrada de la bahía de La Concha situado a una profundidad aproximada de 4 m, en una zona que alcanza una profundidad total de 10-15 m (Larreta et al., 2021). Por lo tanto, se consideran aguas sub-superficiales (considerando las aguas sub-superficiales como la columna de agua que se extiende desde 1 m de profundidad hasta 1 m sobre el fondo marino).

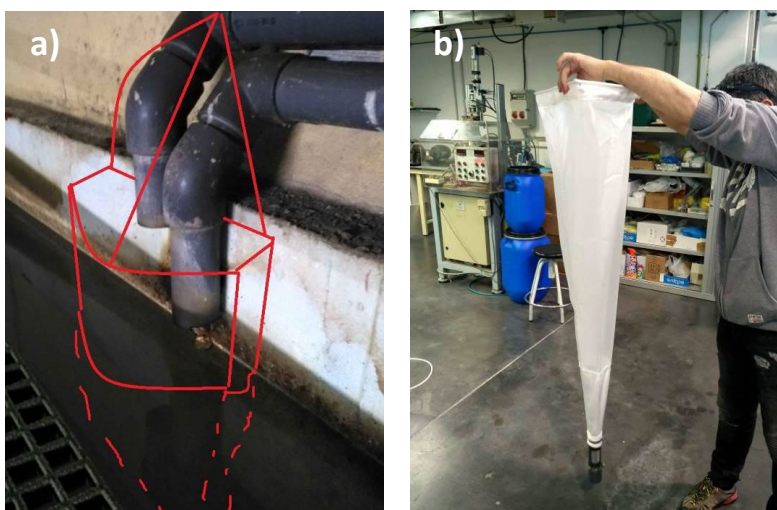
Para esta estrategia de muestreo, se ha diseñado un sistema de filtrado del agua marina a la entrada del tanque de decantación (Figura 2.11 y Figura 2.12), permitiendo retener los sólidos < 5 mm presentes en el agua, lo que permite determinar la concentración de MPs en las aguas de la bahía de La Concha de Donostia-San Sebastián ( $\text{items}_{\text{MP}}/\text{m}^3$ ). El dispositivo se coloca de

manera manual y provisional, y sin provocar ningún tipo de distorsión a la operativa normal del Aquarium.

En cada una de las cuatro campañas se han recogido 5 réplicas de muestra, cada una de ellas resultantes de filtrar 2000 L de agua a través de un tamiz primario de 5 mm y un tamiz secundario de 100  $\mu\text{m}$  (Figura 2.13 y Figura 2.14). Las muestras se han etiquetado y almacenado en cámara frigorífica.



**Figura 2.11** Esquema del punto de muestreo en el Aquarium de Donostia-San Sebastián.



**Figura 2.12** Diseño del sistema de muestreo del Aquarium de Donostia-San Sebastián (a) y dispositivo construido (b).



**Figura 2.13** Toma de muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián.



**Figura 2.14** Arrastre de partículas del dispositivo para la toma de muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián.

### **b) Preparación de muestras**

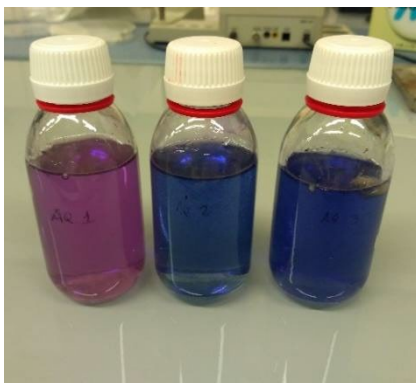
Las muestras de agua provenientes del Aquarium de Donostia-San Sebastián contienen gran cantidad de materia orgánica (algas y restos vegetales, plancton, etc.) que es necesario eliminar previo a la caracterización físico-química de las muestras. Esta operación se ha de realizar sin causar deterioro en el material constituyente de los posibles MPs que puedan contener las muestras, con el fin de permitir su posterior detección e identificación. Las muestras se han

digerido sometiéndolas a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % de concentración (v/v) durante una semana a una temperatura de 40 °C (protocolo descrito en la Sección 3 de este Capítulo).

La caracterización de las muestras ya digeridas se ha realizado mediante doble secuencia de separación por flotación en solución de ZnCl<sub>2</sub> y posterior tinción del sobrenadante con Rojo de Nilo, previo a la filtración por membrana. Esta coloración permite identificar los MPs presentes en las muestras por fluorescencia (Erni-Cassola et al., 2017; Maes et al., 2017; Shim et al., 2016; Tamminga, 2017), de modo que las partículas poliméricas resaltan sobre el resto de la muestra al utilizar una fuente de iluminación azul y un filtro naranja. La fase de separación por flotación y tinción ha requerido de las siguientes etapas:

- Etapa previa: se ha trasladado la muestra resultante de la digestión en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15 %) a vaso de precipitado y se ha evaporado el agua a 50 °C antes de la etapa siguiente, para evitar la generación de agregados (Rodrigues et al., 2020).
- Etapa de separación por flotación: se ha cubierto la muestra con solución de ZnCl<sub>2</sub>, elaborada según se detalla en la sección 2.2.1 de este Capítulo. Se han realizado dos secuencias consecutivas de 5 min de agitación mecánica en incubadora (100 rpm) y 24 h de reposo (para que los agregados que se forman decanten), cubriendo el vaso en todo momento para evitar la entrada de partículas externas. Tras cada secuencia de separación se ha vertido el sobrenadante en un recipiente de vidrio de 125 mL. Para optimizar el uso del ZnCl<sub>2</sub>, la primera secuencia se ha realizado con solución reciclada y se ha desechado la solución filtrada. La segunda secuencia se ha realizado con solución nueva y se ha reciclado la solución filtrada, controlando que la densidad de la solución reciclada sea próxima a 1,7 g/cm<sup>3</sup>.
- Etapa de tinción: se han añadido al recipiente con el sobrenadante, 1000 µL de disolución de Rojo de Nilo en acetona (1 mg/mL) (Maes et al., 2017; Tamminga, 2017) con una pipeta. Se ha descartado la disolución del Rojo de Nilo en cloroformo (Tamminga, 2017) al comprobarse que: 1) el cloroformo puede dañar algunos polímeros como el PS; y 2) es inmiscible en ZnCl<sub>2</sub>. Con un contenido de sobrenadante en el recipiente de 100 mL, la disolución de Rojo de Nilo queda al 1 % de concentración (recomendado por Maes et al., 2017). Se ha aplicado una agitación suave en incubadora (100 rpm) durante 30 mins (Figura 2.15) (Maes et al. 2017, desaconsejan más tiempo para evitar que la materia orgánica empiece también a teñirse).

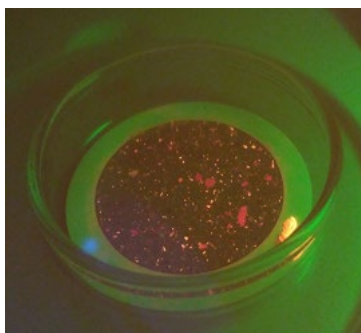
- Etapa de filtración: inmediatamente después se ha realizado un filtrado a vacío de todo el contenido del recipiente sobre filtro de membrana de nitrato de celulosa de 8  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, con cuadrícula y 47 mm de diámetro (Sartorius), vertiendo la mínima cantidad de agua desionizada posible para evitar agregados. Se ha retirado el filtro a placa Petri de vidrio.



**Figura 2.15** Muestras procesadas del Aquarium de Donostia-San Sebastián, tras la adición de Rojo de Nilo y agitación.

### c) Caracterización de microplásticos

La identificación y conteo de los MPs o partículas fluorescentes (en el rango de 0,1–5 mm) se ha realizado mediante inspección en estereomicroscopio, utilizando una fuente de iluminación azul de 450-510 nm de frecuencia y un filtro naranja de 529 nm (Figura 2.16). Se han identificado el tamaño (< 0,2 mm, 0,2-0,4 mm, 0,4-0,6 mm, 0,6-0,8 mm, 0,8-1 mm, 1-2 mm, 2-3 mm, 3-4 mm y 4-5 mm) y la forma de las partículas (fibras/filamentos, fragmentos, pellets, microesferas, film/láminas, partículas esponjosas, gomaespumas, otros e indeterminados), separando las partículas > 1 mm de manera manual para su posterior identificación por FTIR-ATR.



**Figura 2.16** Recuento de MPs en muestra del Aquarium de Donostia-San Sebastián, sometido a separación por flotación, tinción con rojo de Nilo y filtrado. Se observan partículas fluorescentes al utilizar una fuente de luz azul y un filtro naranja.

## 2.3. Resultados

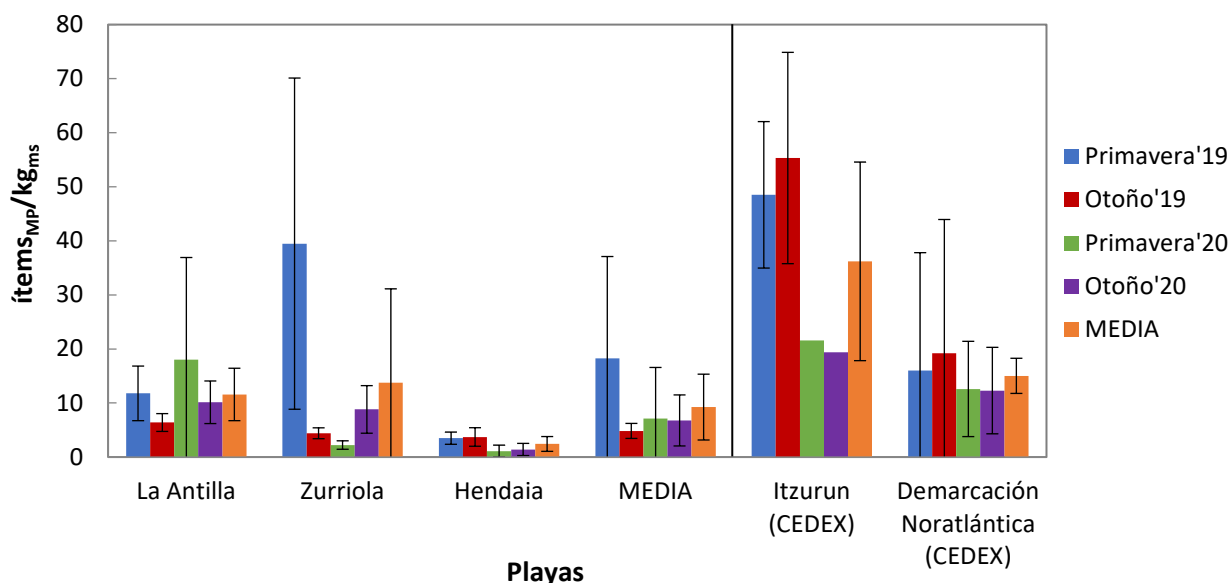
### 2.3.1. Playas

La campaña de primavera de 2019 ha resultado en una mayor concentración media de MPs ( $18,3 \pm 18,8$  ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub>), en comparación con las campañas de otoño del mismo año y primavera y otoño de 2020, si bien dicha campaña ha presentado una amplia variabilidad entre las playas, determinada principalmente por la elevada concentración de Zurriola respecto al resto de playas (Tabla 2.7 y Figura 2.17). La mayor concentración se ha obtenido en la playa de Zurriola, con una media de  $39,5 \pm 30,6$  ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub> en la campaña de primavera de 2019, seguida de la playa de La Antilla en la campaña de primavera de 2020 ( $18,0 \pm 18,9$  ítems<sub>MP</sub>/kg<sub>ms</sub>). No obstante, destacan los elevados valores de la desviación estándar en ambos casos, lo que evidencia una gran heterogeneidad espacial en las concentraciones de MPs en dichas playas en esas campañas. La playa de Hendaia ha presentado una concentración menor de MPs en las cuatro campañas realizadas (Tabla 2.7 y Figura 2.17), si bien en el caso de las dos campañas de primavera esta playa fue muestreada en una fecha distinta al resto por motivos de logística y debido a las restricciones de movimiento por COVID-19, respectivamente.

En comparación con los resultados de las campañas realizadas por CEDEX en la playa de Itzurun (Zumaia) y con la media obtenida en las playas de la Demarcación Noratlántica en 2019 y 2020 (CEDEX, 2020, 2021), los valores resultantes se encuentran en un rango similar (Tabla 2.7 y Figura 2.17), con una mayor concentración de MPs en la playa de Itzurun. Los resultados obtenidos en este estudio han sido significativamente más bajos respecto a otras regiones marinas a nivel global y en el mismo rango que las concentraciones a nivel del GdB (Tabla 2.8).

**Tabla 2.7** Concentración media de MPs en playas, en las campañas realizadas en primavera y otoño de 2019 y 2020, junto con los resultados obtenidos por CEDEX en la región.

Campaña	Concentración de MPs (ítems <sub>MP</sub> /kg <sub>ms</sub> )				Itzurun (CEDEX)	Demarcación Noratlántica (CEDEX)
	La Antilla	Zurriola	Hendaia	MEDIA		
<b>Primavera'2019</b>	11,8±5,1	39,5±30,6	3,5±1,1	18,3±18,8	48,5±13,5	16,0±21,8
<b>Otoño'2019</b>	6,4±1,6	4,4±1,0	3,7±1,7	4,8±1,4	55,3±19,5	19,2±24,7
<b>Primavera'2020</b>	18,0±18,9	2,2±0,8	1,1±1,1	7,1±9,5	21,6±n.d.	12,6±8,8
<b>Otoño'2020</b>	10,1±3,9	8,8±4,4	1,4±1,2	6,8±4,7	19,4±n.d.	12,3±8,0
<b>MEDIA</b>	11,6±4,8	13,7±17,4	2,4±1,4	9,2±6,0	36,2±18,4	15,0±3,3



**Figura 2.17** Concentración media de MPs en playas, en las campañas realizadas en primavera y otoño de 2019 y 2020, junto con los resultados obtenidos por CEDEX en la región. (No se dispone del dato de desviación estándar de Itzurun de las campañas de primavera y otoño de 2020).

**Tabla 2.8** Concentración media mínima y máxima de MPs en playas registrada en las regiones marinas a nivel global y en el GdB (Mendoza et al., 2020b), incluyendo los resultados del presente estudio.

Región marina	Concentración (ítems <sub>MP</sub> /kg)
Océano Atlántico norte	31-800
Océano Atlántico sur	0,059-300
Mar Mediterráneo	672-2175
GdB	1-67
La Antilla, Zurriola, Hendaia (sudeste del GdB)	1,1-39,5

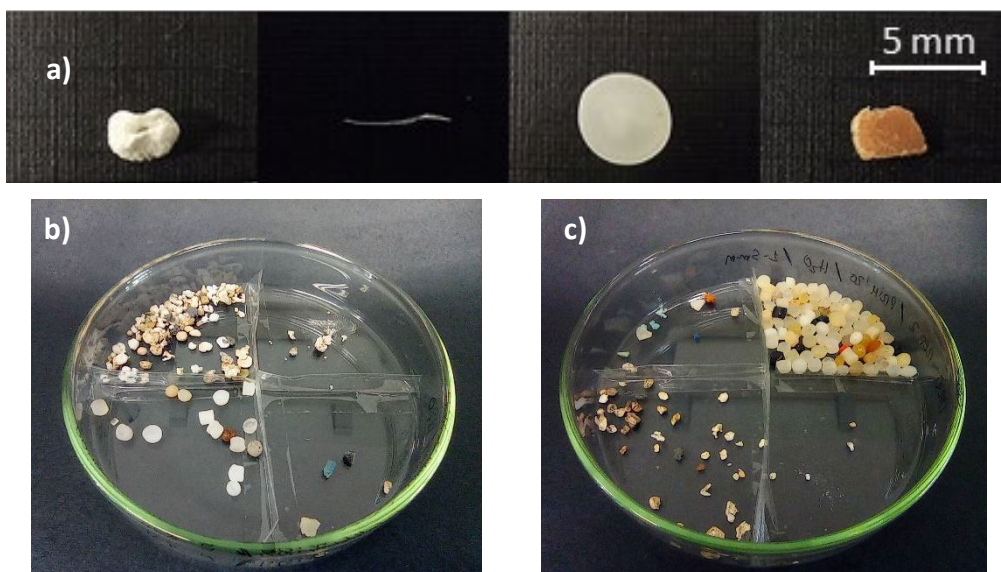
La forma de los MPs detectados en las playas del sudeste del GdB ha sido mayoritariamente del tipo partículas esponjosas (tipo poliespán) en un 49,6 % (Tabla 2.9 y Figura 2.18), confirmándose mediante análisis FTIR-ATR que se trata mayoritariamente de PS (87,4 %) (Figura 2.19a). También se han detectado MPs en forma de pellets (17,5 % del total de MPs identificados), constituidos mayoritariamente de LDPE (72,5 %) y PP (23,5 %) (Figura 2.19b). Igualmente, se han identificado MPs de tipo fibras o filamentos en un 24,5 %, no obstante, esta tipología ha presentado dificultades para su análisis por FTIR-ATR debido a su reducida sección, por lo que en la mayoría de los casos no se ha podido confirmar si se trata de MPs o de otro tipo de fibras de origen natural (Figura 2.19c). Los fragmentos han representado un 7,7 % de los MPs detectados, constituyéndose en su mayoría de LDPE (40,8 %) y PP (32,7 %) (Figura 2.19d). Por



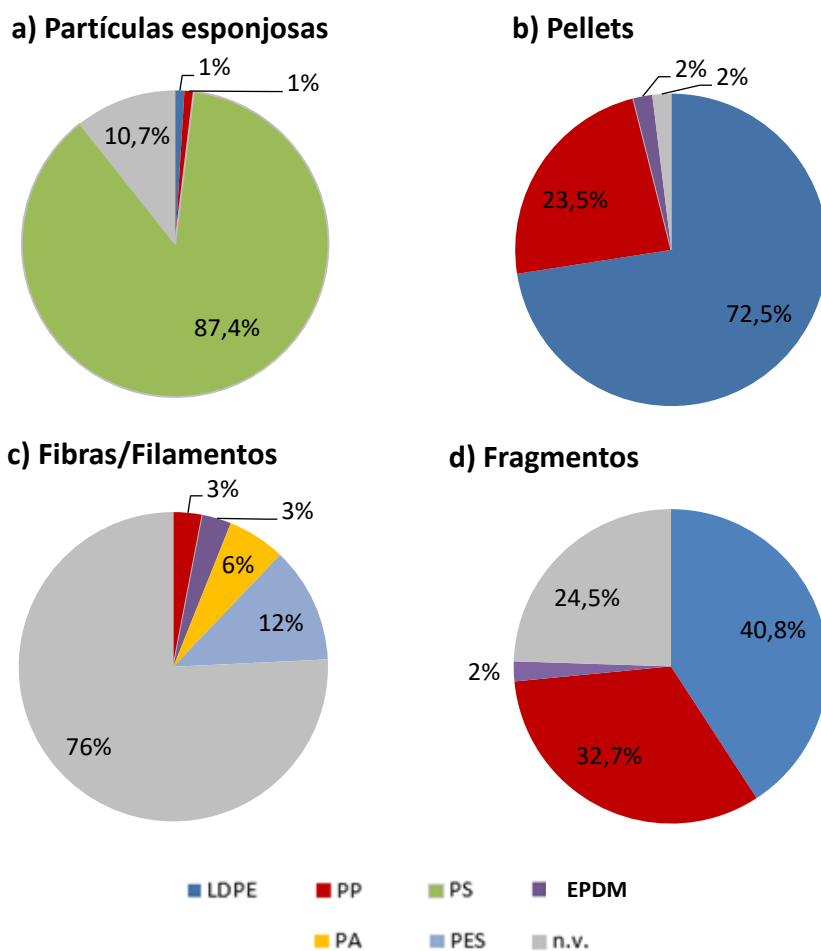
último, un 0,5 % de los MPs identificados han sido de tipo film/láminas y un 0,1 % se han clasificado como ‘otros’. Cabe destacar que no se han detectado MPs en forma de microesferas.

**Tabla 2.9** Clasificación de los MPs identificados en las playas en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020. (N.v.: No verificable).

	Clasificación de MPs (%)			
	La Antilla	Zurriola	Hendaia	Media
<b>Rango tamaños (mm)</b>				
1-2	18,9	26,4	43,2	24,5
2-3	21,9	30,5	27,3	26,7
3-4	21,6	21,8	12,1	21,0
4-5	37,6	21,3	17,4	27,8
<b>Forma</b>				
Fibras/Filamentos	20,2	20,6	78,0	24,5
Fragmentos	8,3	7,0	9,8	7,7
Pellets	30,8	8,9	1,5	17,5
Microesferas	0,0	0,0	0,0	0,0
Film/láminas	0,5	0,3	1,5	0,5
Partículas esponjosas	40,2	62,9	9,1	<b>49,6</b>
Gomaespumas	0,0	0,0	0,0	0,0
Otros	0,0	0,2	0,0	0,1
<b>Color</b>				
Incoloro/transparente	4,6	1,6	0,8	2,8
Ambarino	8,1	5,8	3,0	6,5
Blanco	62,1	66,0	25,0	<b>61,5</b>
Azul	2,5	3,0	10,6	3,3
Verde	1,0	0,9	3,0	1,1
Rojo	3,8	1,2	8,3	2,8
Amarillo	0,3	1,9	1,5	1,2
Negro	11,8	13,0	43,9	14,7
Gris	4,8	6,1	3,0	5,3
Otro color	0,9	0,6	0,8	0,8
<b>Materiales</b>				
LDPE	23,9	8,8	5,0	16,5
PP	10,2	17,6	6,6	7,9
PS	40,3	29,9	11,7	<b>43,5</b>
EPDM	1,0	0,1	3,9	1,3
Celofán	0,0	0,8	0,0	0,1
PA	0,5	0,6	0,0	1,5
PES	0,0	14,7	0,0	2,9
N.v.	5,3	27,6	29,9	26,3
<b>Origen</b>				
Primario	30,8	8,9	1,5	17,5
Secundario	69,2	91,1	98,5	<b>82,5</b>

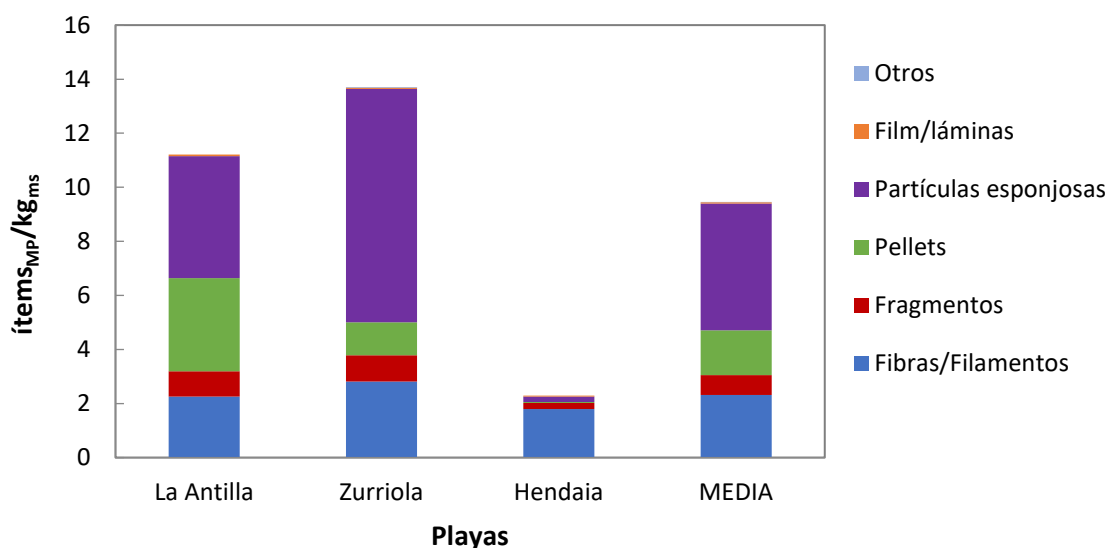


**Figura 2.18** MPs obtenidos en las playas: de izda. a dcha., muestra de partícula esponjosa, fibra, pellet y fragmento (a), MPs resultantes de muestra Z4P19 (b) y MPs resultantes de muestra O5P20 (c).



**Figura 2.19** Materiales identificados por tipologías de los MPs identificados en las playas, en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020; fragmentos (a), pellets (b), partículas esponjosas (c) y fibras/filamentos (d). (N.v.: No verificable).

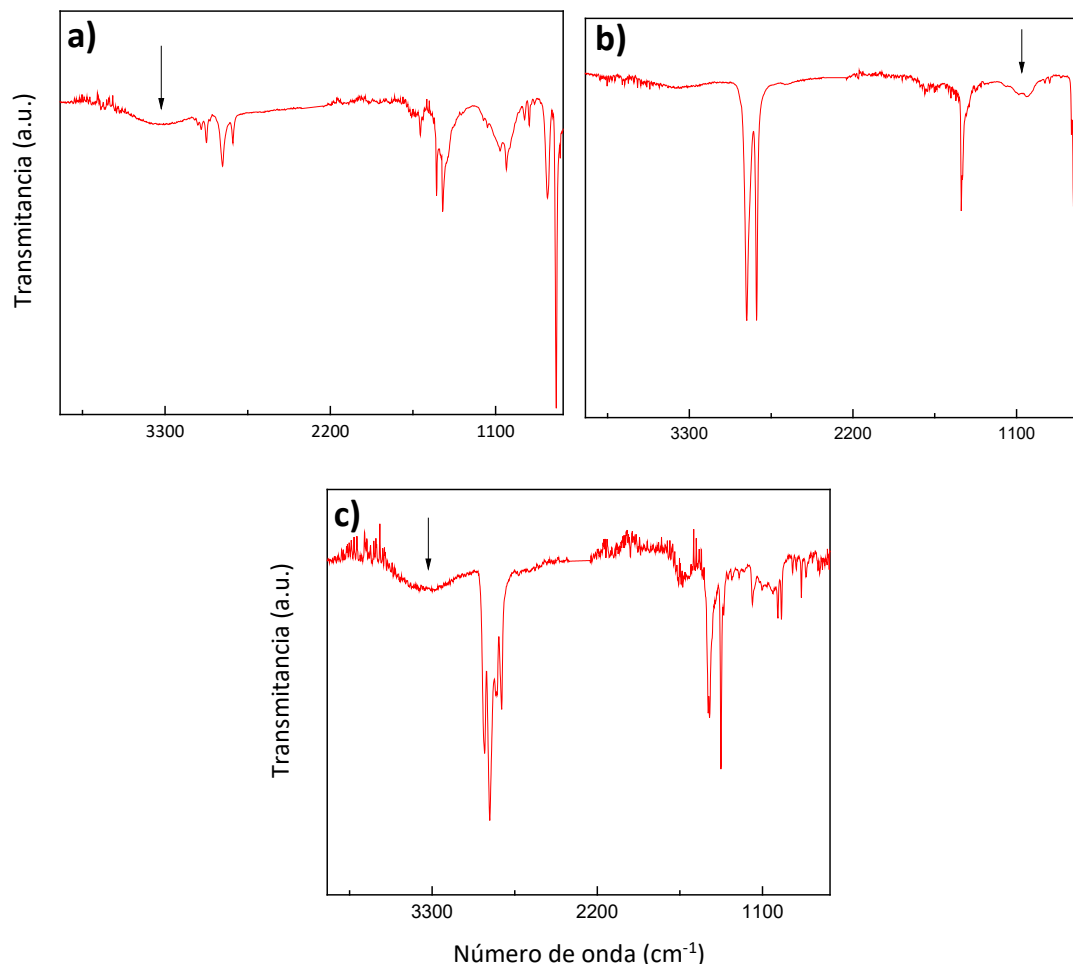
Por lo tanto, considerando que los pellets y las microesferas se corresponden con MPs primarios, mientras que el resto de tipologías son MPs secundarios (CEDEX, 2017), se puede estimar que un 17,5 % de los MPs identificados en las playas del sudeste del GdB han sido MPs primarios (emitidos al medio en la configuración de MP) y el 82,5 % restante se han correspondido con MPs de origen secundario (resultantes de la fragmentación de plásticos de mayor tamaño) (Tabla 2.9). No obstante, la distribución en las tres playas en este aspecto ha diferido notablemente, con 1,5 % y 8,9 % de MPs de origen primario en las playas de Hendaia y Zurriola respectivamente, mientras que en La Antilla se ha encontrado un 30,8 % de MPs de origen primario. Esto se debe a la elevada presencia de pellets en La Antilla respecto a Hendaia y Zurriola, donde ha sido más notoria la presencia de MPs de tipo fibras y partículas esponjosas, respectivamente (Figura 2.20).



**Figura 2.20** Concentración media de MPs en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020, por playas y tipologías.

En las 60 muestras de playas evaluadas en la fracción 1-5 mm (cinco réplicas por cada una de las tres playas, en cuatro campañas) se han analizado por FTIR-ATR un total de 246 partículas. Se ha identificado el PS como principal material constitutivo de los MPs detectados en las cuatro campañas (43,5 %) (Tabla 2.9). El 16,5 % de los MPs han sido identificados como LDPE y el 7,9 % como PP. En los espectros de infrarrojo de los MPs identificados como PS (a), LDPE (b) y PP (c) se han podido observar en muchos casos bandas relacionadas con degradación (Figura 2.21). Asimismo, el 26,3% de los MPs identificados no han podido ser verificados mediante FTIR-ATR (Tabla 2.9) debido a que la gran mayoría de fibras y filamentos no se han podido analizar en el

equipo por su reducida sección, y a que el grado de deterioro de algunos MPs ha resultado en espectros no identificables.



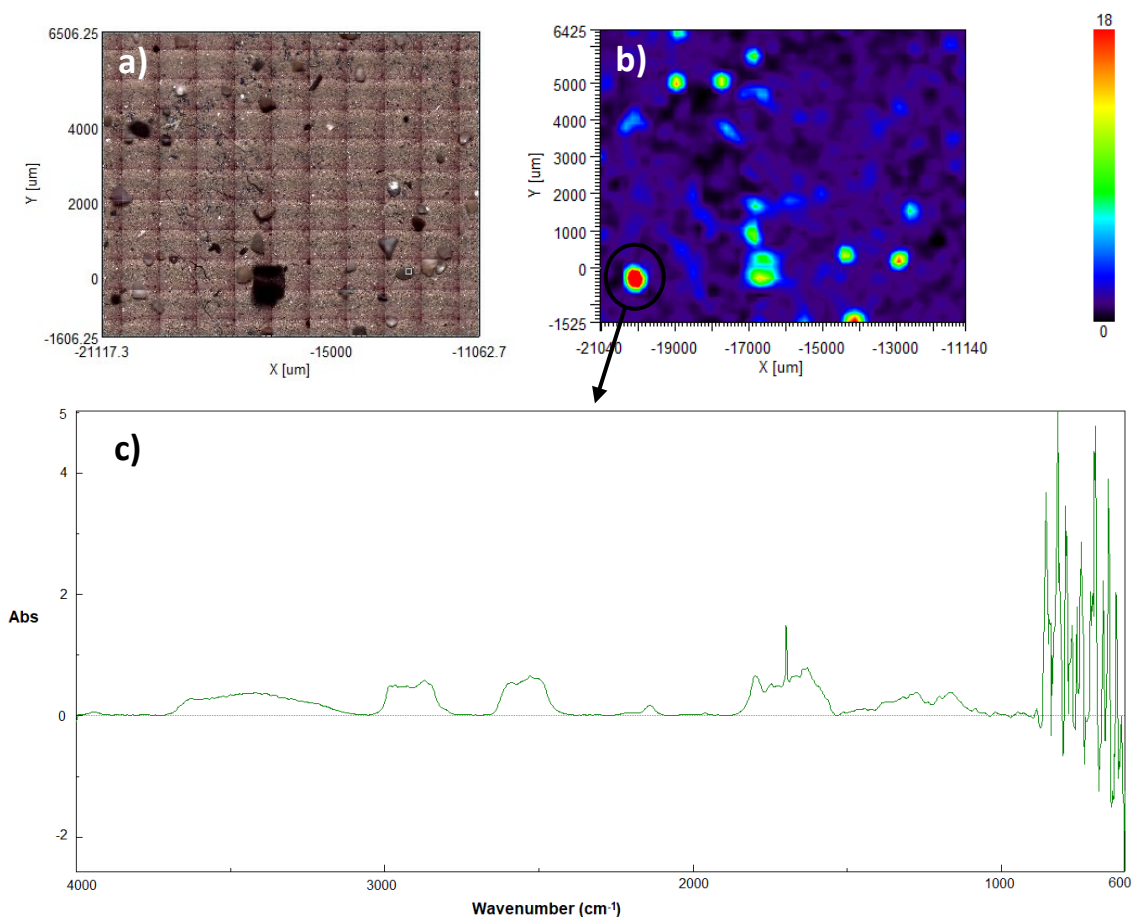
**Figura 2.21** Espectros de absorción (FTIR) de distintos MPs identificados como: PS (partícula esponjosa de muestra Z1P19) (a), LDPE (fragmento de muestra A1P20) (b) y PP (pellet de muestra Z1P19) (c). Las flechas indican las zonas de degradación.

Existen diferencias entre las playas en lo que respecta a los principales materiales constitutivos. Mientras que en La Antilla y Zurriola el PS ha sido el principal material identificado, en el caso de Hendaia la mayoría de MPs no ha podido ser verificada por FTIR-ATR, debido a la predominancia de fibras.

En las 12 muestras analizadas mediante  $\mu$ FTIR se han identificado 136 potenciales MPs de tamaño  $< 1$  mm, que sin embargo no han podido ser confirmados como tal al realizar la comparativa de los espectros con la biblioteca de referencia. Por lo tanto, debido al alto grado de incertidumbre de estos datos, no se han considerado en los resultados. La visualización de la

intensidad y la ubicación de las bandas IR características de los principales polímeros (2980–2780  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 2.22) debería facilitar la comprobación de todos los espectros de IR en las áreas marcadas para verificar el polímero plástico de las posibles partículas microplásticas y el rechazo de los "no MPs". Sin embargo, se han identificado dos posibles motivos por los que no se han podido confirmar los espectros como MPs.

- El método de  $\mu\text{FTIR}$  de reflectancia tiene la desventaja de que la medición de MPs de forma irregular presentes en muestras ambientales puede resultar en espectros incomprensibles como resultado de errores de refracción (Harrison et al., 2012).
- Debido a la gran heterogeneidad química que presentan las muestras ambientales, materiales naturales habitualmente presentes en los compartimentos analizados pueden mostrar bandas de infrarrojos también presentes en los MPs, y en concreto en el rango de banda utilizado como referencia (Löder et al., 2015).



**Figura 2.22** Análisis de  $\mu\text{FTIR}$  de la muestra < 1 mm de A2O19; fotografía de la superficie de filtro analizada (a), imagen de falso-color resultante con la escala de intensidades en el rango de banda 2980–2780  $\text{cm}^{-1}$  (b) y espectro de potencial partícula de MP, no identificable con ninguno de los polímeros de la biblioteca de referencia (c).

La distribución ha sido homogénea en lo que respecta al rango de tamaños identificados en la fracción 1-5 mm y el color de los MPs ha sido mayoritariamente blanco (en un 61,5 %) (Tabla 2.9). Esta predominancia del color blanco viene establecida dada la presencia mayoritaria de MPs de tipo partículas esponjosas y pellets, tipologías que presentan en su mayoría dicho color. El color blanco ha predominado en las playas de La Antilla y Zurriola (62,1 % y 66 %, respectivamente), mientras que en Hendaia ha sido mayoritario el color negro debido a una mayor presencia de fibras de ese color (43,9 %).

### 2.3.2. Litoral rocoso

Se han obtenido varias muestras de MPs alrededor de una serie de objetos de materiales muy característicos (un cabo de PP, un objeto de PS, un fragmento de PU y un neumático), en los que se ha constatado visualmente la dispersión de MPs y microfibras a su alrededor (Figura 2.23).



**Figura 2.23** MPs desprendidos alrededor de un cabo de amarre de PP (a) y muestras obtenidas en el Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia) (b).

Debido a la heterogeneidad de formas y tamaños de las rocas y cantos rodados en el área de muestreo (Figura 2.10), es probable que muchos de los MPs se encontraran hundidos en los huecos entre los cantos a diferentes profundidades (Efimova et al., 2018; McWilliams et al., 2018). El sistema de aspiración mecánica evaluado ha permitido acceder a zonas más profundas en comparación con los métodos manuales, sin necesidad de alterar o mover las rocas y cantos que pueden provocar un hundimiento adicional de MPs hacia el fondo (McWilliams et al., 2018). Sin embargo, no ha sido posible evaluar la profundidad que alcanza el sistema de aspiración, así como garantizar una profundidad de aspiración homogénea a lo largo del área muestreada.

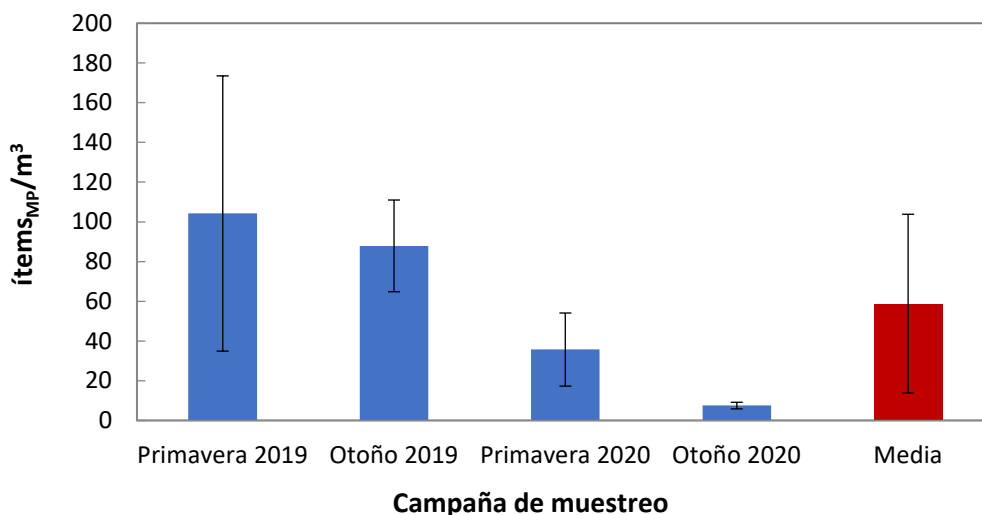
### 2.3.3. Aguas sub-superficiales costeras

Las cuatro campañas realizadas en 2019 y 2020 en las aguas de entrada del Aquarium de Donostia-San Sebastián, han resultado en una media de  $58,8 \pm 45,0$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup> de agua proveniente de la bahía de La Concha (Tabla 2.10 y Figura 2.24). Se ha observado una elevada variabilidad entre las campañas, con una aparente tendencia descendente. No obstante, el elevado valor de la desviación estándar en la campaña de primavera de 2019 ( $104,2 \pm 69,3$  ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>) no ha permitido confirmar esta hipótesis. El mayor valor medio obtenido coincide en la misma campaña que en el caso de playas; primavera de 2019 en la playa de Zurriola (situada también en el municipio de Donostia-San Sebastián). Pero dadas las distintas fechas de muestreo y la elevada variabilidad no es posible establecer una relación directa entre ambos resultados. Sería necesario un mayor número de campañas durante un período más prolongado para poder establecer tendencias consistentes.

Al comparar estos valores con los resultados de otros estudios en aguas sub-superficiales en el GdB y a nivel global (Tabla 2.11), en la bahía de La Concha se han observado concentraciones más bajas respecto al Pacífico norte y en el mismo rango que los obtenidos en el Atlántico norte. Por otro lado, las concentraciones han sido superiores a los publicados en otros estudios realizados en el GdB (Kanhai et al., 2017; Lusher et al., 2014), si bien el rango de tamaño cuantificado en este estudio ha sido mayor que en aquellos casos (0,1-5 mm frente a 0,25-1 mm y 0,25-2 mm), poniendo de manifiesto una vez más la dificultad de la comparación directa entre diferentes estudios, tal y como se concluye en el Capítulo 1.

**Tabla 2.10** Concentración media de MPs en aguas de entrada al Aquarium de Donostia-San Sebastián, resultantes en las campañas de 2019 y 2020, así como la media de las cuatro campañas. Los datos se refieren al rango de tamaño 0,1–5 mm.

<b>Campaña</b>	<b>Concentración de MPs (ítems<sub>MP</sub>/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Primavera 2019</b>	104,2±69,3
<b>Otoño 2019</b>	87,9±23,1
<b>Primavera 2020</b>	35,7±18,4
<b>Otoño 2020</b>	7,5±1,7
<b>MEDIA</b>	58,8±45,0



**Figura 2.24** Concentración media de MPs en aguas de entrada al Aquarium de Donostia-San Sebastián, resultantes en las campañas de 2019 y 2020, así como la media de las cuatro campañas. Los datos se refieren al rango de tamaño 0,1–5 mm.

**Tabla 2.11** Concentración media mínima y máxima de MPs en aguas sub-superficiales registrada en las regiones marinas a nivel global y en el GdB (Mendoza et al., 2020b; Pakhomova et al., 2022), incluyendo los resultados del presente estudio.

Región marina	Concentración (items <sub>MP</sub> /m <sup>3</sup> )
Océano Pacífico norte	0,017–2900
Océano Atlántico norte	2,46–501
Océano Atlántico sur	0,14
GdB	2,0–2,25
<b>Bahía de La Concha (Donostia-San Sebastián, sudeste del GdB)</b>	<b>7,5-104,2</b>

Un 96,4 % de los MPs identificados en las muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián se han correspondido con un tamaño < 0,8 mm (Tabla 2.12). Esta presencia mayoritaria de MPs de reducido tamaño ha dificultado la clasificación de los mismos por formas y materiales, puesto que el recuento se ha realizado mediante estereomicroscopio y este método no ha permitido discriminar la forma de la partícula más allá de los 0,8 mm. De igual forma, la determinación del material de las partículas por FTIR-ATR está limitada a partículas > 0,8 mm.

No obstante, el análisis de los MPs en el rango 0,8-5 mm ha permitido identificar las fibras, las partículas esponjosas y los films como las formas mayoritarias (Tabla 2.12). El material más frecuente se ha correspondido con la PA, identificada en el 71,4 % de las fibras analizadas y en



el 86,4 % de las partículas esponjosas analizadas. Otros materiales identificados se han correspondido con el PU en forma de fibra y el LDPE en forma de film y fragmentos (Tabla 2.12).

**Tabla 2.12** Clasificación de los MPs identificados en el Aquarium de Donostia-San Sebastián en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020. La clasificación por formas y materiales de los MPs se ha realizado en el rango 0,8–5 mm. (\*MPs que no se han podido clasificar por forma debido a su reducido tamaño [ $< 0,8$  mm]). (N.v.: No verificable).

	Clasificación de MPs (%)				Media
	Primavera 2019	Otoño 2019	Primavera 2020	Otoño 2020	
<b>Rango tamaño (mm)</b>					
< 0,2	75,0	67,8	60,2	41,3	69,0
0,2-0,4	13,0	20,7	14,6	29,3	16,6
0,4-0,6	6,4	6,5	12,6	16,0	7,7
0,6-0,8	2,4	2,4	5,9	8,0	3,1
0,8-1	1,2	1,3	2,8	2,7	1,5
1-2	1,3	0,9	3,4	2,7	1,5
2-3	0,4	0,1	0,6	0,0	0,3
3-4	0,2	0,3	0,0	0,0	0,2
4-5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
<b>Forma (en el rango 0,8–5 mm)</b>					
Fibras/Filamentos	1,1	1,8	3,4	5,3	1,8
Fragmentos	0,2	0,1	1,7	1,3	0,4
Film/láminas	0,5	0,5	1,7	0,0	0,6
Partículas esponjosas	0,9	0,2	3,4	0,0	1,0
Gomaespumas	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Indeterminado*	97,4	97,3	89,9	93,3	96,1
<b>Materiales</b>					
LDPE	0,3	0,1	0,6	0,0	0,2
PU	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3
EVA	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1
Alquídicos	0,2	0,0	0,0	1,3	0,1
PA	1,4	1,2	6,2	0,0	2,2
Monoelaidin	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1
EPDM	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1
N.v.	0,5	0,3	2,9	0,0	0,9

En base a la clasificación por formas, se ha podido determinar que el 100 % de los MPs identificados en el Aquarium en el rango de tamaño 0,8-5 mm se han correspondido con MPs de origen secundario, ya que no se ha identificado ningún MP en la forma de microesfera o pellet.

#### 2.4. Discusión

Los MPs identificados en este estudio se han correspondido mayoritariamente con MPs secundarios (82,5 % y 100 % en el caso de las playas y las aguas sub-superficiales, respectivamente). Por lo tanto, los MPs en las playas y las aguas sub-superficiales del sudeste del GdB estarían asociados mayoritariamente a la fragmentación de objetos de mayor tamaño. Únicamente se han identificado MPs primarios en las playas (17,5 % del total), correspondientes en su totalidad a pellets o granza de material polimérico. Estos pellets se han identificado mayoritariamente como LDPE (72,5 %) y PP (23,5 %). La presencia de pellets, y por tanto de MPs de origen primario, ha sido mayor en la playa de La Antilla (30,8 %) en comparación con Zurriola (8,9 %) y Hendaia (1,5 %), dato a evaluar en capítulos posteriores dado el unívoco origen industrial de esta tipología de MPs.

La presencia mayoritaria de MPs de PS en las playas (43,5 %) pone de relieve la importancia de este material y su potencial fragmentación en el entorno del litoral del sudeste del GdB. La identificación de este material en la forma de partículas esponjosas (tipo poliespán) confirmaría que los MPs en las playas del sudeste del GdB están asociados mayoritariamente a la fragmentación de objetos de PS espumado (EPS/XPS) de mayor tamaño. El PS en su forma expandido (EPS) o extruido (XPS) es un material fácilmente fragmentable por la acción mecánica (viento, oleaje...) además de ser un material muy ligero y por lo tanto muy fácil de transportar a través del viento y del agua. Esto puede suponer un factor determinante por el cual su presencia en las playas es más significativa, ya que además es un material flotante. La presencia mayoritaria de MPs de tipo partículas esponjosas y pellets, ha determinado que el color de los MPs identificados sea mayoritariamente blanco (en un 61,5 %). Según Wright et al. (2013) los MPs de color blanco producirían una mayor atracción de ingestión en algunos peces por confusión con sus presas habituales.

La distribución de tamaños en el rango 1-5 mm ha sido muy homogéneo, sin embargo, no ha resultado posible confirmar los materiales de los posibles MPs < 1 mm detectados mediante el método de  $\mu$ FTIR empleado. En este sentido, un avance muy prometedor para la detección

automatizada de MPs de menor tamaño en muestras ambientales (Löder et al., 2015; Primpke et al., 2017, 2018, 2019) es el  $\mu$ FTIR de plano focal (FPA). Este método utiliza una cuadrícula de múltiples elementos detectores (FPA) y permite la grabación simultánea de varios miles de espectros dentro de un área con una sola medición. El empleo de esta técnica, junto con el software SIMPLE (simple-plastics.eu) para el análisis automatizado de las imágenes obtenidas, debería posibilitar la medición de grandes áreas, minimizando el gasto de tiempo y el sesgo humano. Esta es la técnica considerada par la futura estandarización de análisis de MPs en aguas europeas (Gerdtts, 2019).

Por otro lado, el análisis de los MPs en el rango 0,8-5 mm de las aguas sub-superficiales de La Concha (Donostia-San Sebastián), ha permitido identificar las fibras como forma mayoritaria. No obstante, un 96,4 % de los MPs identificados en las muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián se ha correspondido con un tamaño < 0,8 mm, en los que no ha sido posible clasificar su forma ni confirmar sus materiales constituyentes por FTIR-ATR.

El material más frecuente en aguas se ha correspondido con la PA (identificada en más de la mitad de las fibras analizadas). Así, se observan diferencias entre los materiales mayoritariamente identificados en las aguas sub-superficiales con respecto a los materiales identificados en las playas. Esto se debe a las diferentes densidades de los materiales encontrados en cada medio; la PA es un material de mayor densidad que el agua de mar, mientras que el PS, LDPE y PP encontrados mayoritariamente en las playas son materiales flotantes.

La gran dispersión de los resultados, reflejada en los elevados valores de desviación estándar, no permite obtener tendencias claras en la concentración de MPs a lo largo de las cuatro campañas realizadas en las playas ni en las aguas sub-superficiales. En este último caso, según Larreta et al. (2021) debido a la configuración geográfica de la bahía de La Concha, la mayor parte del intercambio de agua entre el litoral y la bahía se produce por el lado este de la isla de Santa Clara, es decir, por el canal donde se sitúa el punto de captación de aguas sub-superficiales. Si bien la marea y el oleaje desempeñan un papel relevante, es el viento el factor que explica mayor porcentaje de la variabilidad de las corrientes en la costa vasca. No obstante, el número de campañas realizadas y la cantidad de datos disponibles no es suficiente para realizar una evaluación de tendencias o distribuciones espaciales o temporales, si bien establece un punto de partida para posteriores campañas. La comparativa de las concentraciones obtenidas en este estudio con otras regiones marinas, reflejaría menores concentraciones de

MPs en las playas del sudeste del GdB y un rango medio para el caso de las aguas sub-superficiales.

El nuevo método de muestreo de MPs desarrollado para las aguas sub-superficiales, a través del sistema de captación de una instalación de aquarium, es idóneo para el seguimiento de la evolución en el tiempo de la concentración de MPs en aguas marinas puesto que constituye un punto fijo de captación de muestras. El método presenta grandes ventajas en cuanto a coste, tiempo y precisión de la localización del punto de muestreo, y es transferible a otras localizaciones que dispongan de captaciones fijas de agua de mar, caso de instalaciones de acuicultura o instalaciones de refrigeración industriales, lo que permitiría una mayor precisión en la monitorización de MPs a lo largo del tiempo. Por lo tanto, puede constituir una herramienta para la implementación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina en cuanto al seguimiento de MPs en el litoral.

El método diseñado para el muestreo de MPs en zonas de litoral rocoso permite una primera aproximación para la monitorización de MPs en una matriz compleja como es el sustrato rocoso. El método aporta mejoras respecto a métodos manuales previos (McWilliams et al., 2018) y resulta viable como método de muestreo preliminar de MPs en un área acotada de zonas rocosas de litoral. Sin embargo, requiere de un mayor desarrollo para su optimización, comprobando entre otros aspectos, distintas potencias de aspiración que probablemente deberán ser ajustadas en función del tamaño de las rocas, de modo que se garantice la representatividad de la cantidad de MPs en el entorno. Por tanto, el método de muestreo desarrollado está orientado a una valoración semi-cuantitativa y abre paso a nuevas líneas de investigación para un mayor desarrollo y validación de este ámbito de trabajo.

### 3. PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS. ELIMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE PLÁSTICOS MARINOS MEDIANTE EL EMPLEO DE DISOLVENTES

#### 3.1. Introducción

Las muestras de aguas oceánicas contienen gran cantidad de materia orgánica en forma de algas, plancton y semillas, por lo que la detección de MPs en muestras de agua de mar requiere una preparación previa de las muestras para digerir la materia orgánica que puedan contener y facilitar el triado de MPs (Löder y Gerdts, 2015).

Además, los plásticos marinos engloban un número cada vez mayor de materiales en los que se puede favorecer el biofouling. El biofouling o incrustación biológica es la acumulación no deseada de depósitos, especialmente de organismos vivos, en superficies artificiales húmedas. Puede clasificarse en microfouling (adherencia de biopelículas y bacterias) y macrofouling (adherencia de organismos más grandes como invertebrados y macroalgas) (Menchaca et al., 2014). Por lo tanto, cualquier superficie del medio marino será colonizada por la formación de biofilms, lo que dará lugar al biofouling (Lobelle y Cunliffe, 2011). En consecuencia, para determinar el tipo de polímero y el nivel de degradación de los plásticos marinos según diferentes parámetros (pérdida de masa del polímero, coeficiente de fragmentación, grado de oxidación del material, etc.) por gravimetría, FTIR o microscopía óptica, -estudio realizado en el Capítulo 3 de la presente tesis donde se evalúa la degradación y fragmentación de diferentes plásticos marinos-, es necesario limpiar su superficie de cualquier material externo (Napper y Thompson, 2019). Pero la eliminación del biofouling puede dañar la superficie del material (Karami et al., 2017) y por ello, es necesario el desarrollo de un método de preparación de muestras con un disolvente de alta capacidad que elimine eficazmente toda la materia orgánica externa sin degradar los polímeros plásticos, permitiendo así su posterior identificación y caracterización (Löder y Gerdts, 2015).

Varios autores han desarrollado métodos para la digestión de la materia orgánica en distintos tipos de muestras marinas mediante el uso de disolventes (Figura 2.6) como el hidróxido de potasio (KOH) (Dehaut et al., 2016; Gago et al., 2018; Karami et al., 2017; Reguera et al., 2019), el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Claessens et al., 2013; Erni-Cassola et al., 2017; Gago et al., 2018; Nuelle et al., 2014; Tagg et al., 2015), métodos enzimáticos (Cole et al., 2015; Löder et al., 2017) o el etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (Napper y Thompson, 2019). Algunos de estos protocolos se han desarrollado para la extracción de MPs de matrices biológicas (peces, mejillones, cangrejos) (Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017; Reguera et al., 2019). El KOH se ha utilizado con éxito

con una concentración del 10 % para la disolución de tejidos biológicos a 40 °C, durante 48 o 72 h, o a 60 °C durante 24 h, mientras que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostró una aplicación limitada como solución de digestión para extraer MPs de tejidos biológicos en estas condiciones (Karami et al., 2017). Por otro lado, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50 °C mostró un buen rendimiento en la disolución de materiales biológicos en 96 h, pero alteró el color del PET y degradó el PA y el PS, según análisis Raman.

Específicamente para la digestión de la materia orgánica de las muestras de agua de mar para la detección de MPs, Gago et al. (2018) recomendaron utilizar KOH al 10 % durante 72 h en un primer paso y, si es necesario, un paso adicional utilizando una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % a 40 °C. Otros autores sugirieron el uso de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % durante la noche para eliminar la materia orgánica natural de muestras de sedimentos (Löder y Gerdts, 2015). La misma solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % también fue utilizada para la detección de MPs en aguas residuales por Tagg et al. (2015), demostrando que una exposición de hasta 7 días a RT (temperatura ambiente) eliminó la mayor parte de la materia orgánica biogénica (al contrario que Karami et al. (2017) para digerir los tejidos biogénicos) y no tuvo un impacto significativo en los espectros FTIR de los polímeros empleados en el estudio, incluyendo PE, PS y PET. Nuelle et al. (2014) también concluyeron que una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % tenía un buen rendimiento para la eliminación de materia orgánica biogénica en sedimentos marinos después de una semana, pero sin caracterización química de los polímeros implicados. Por último, Erni-Cassola et al. (2017) demostraron que la adición de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % a muestras filtradas de agua de mar y sedimentos de playa, mantenida a 60 °C durante 1 h, seguida de un paso prolongado de 7 horas a 100 °C, era eficaz para la eliminación de materia orgánica, incluso de lignina y quitina de la madera, sin que se realizara un seguimiento químico posterior de los polímeros para comprobar su potencial de degradación de los materiales.

El reactivo de Fenton, basado en el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de un catalizador (Fe<sup>2+</sup>), se ha aplicado con éxito para la eliminación de materia orgánica en otros sustratos ambientales complejos (Möller et al., 2020), como el suelo y los lodos (Hurley et al., 2018), las aguas residuales (Tagg et al., 2017) o muestras de sedimento de los ríos (Frei et al., 2019). Los componentes orgánicos y la complejidad de estas matrices podrían ser muy diferentes a la marina. Sin embargo, algunos materiales pueden verse alterados durante el proceso debido probablemente a las temperaturas de reacción, que pueden llegar a 89 °C en matrices orgánicas (Hurley et al., 2018). Por ello, Hurley et al. (2018) recomiendan no dejar que las temperaturas de reacción superen los 40 °C para disminuir la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Además, se han aplicado con éxito enfoques de digestión enzimática para la purificación de muestras de agua de mar ricas en biota y organismos marinos con enzimas como la proteinasa-K (Cole et al., 2015) o enzimas de grado técnico (proteasa, celulasa, quitinasa) (Löder et al., 2017), proporcionando una purificación eficiente para el posterior análisis espectroscópico, aunque constituye un método más caro. Por otro lado, se ha encontrado poca información sobre la limpieza específica del biofouling de materiales sumergidos en el mar. Napper y Thompson (2019) utilizaron etanol puro antes del análisis FTIR, con el fin de eliminar cualquier residuo de las muestras de PE marino, pero no proporcionan más detalles sobre el procedimiento de limpieza específico. Otros autores se limitaron a utilizar un pañuelo de papel (O'Brine y Thompson, 2010) o a enjuagar las muestras con agua desionizada o destilada para limpiar los materiales plásticos marinos (Kedzierski et al., 2018; Welden y Cowie, 2017), los cuales parecen ser soluciones insuficientes para un buen rendimiento de muchos análisis posteriores como el FTIR. En cuanto al uso de ácidos y bases como disolventes (por ejemplo, HCl, HNO<sub>3</sub> o NaOH), se observaron alteraciones en los materiales plásticos tras algunos estudios (Dehaut et al., 2016; Hurley et al., 2018; Karami et al., 2017; Reguera et al., 2019), ya que varios polímeros plásticos (p.ej. poliamida, polioximetileno, policarbonato) reaccionan a soluciones ácidas o alcalinas fuertes (Löder y Gerds, 2015).

Por lo tanto, no existe un protocolo estandarizado para digerir la materia orgánica y el biofouling de las muestras de macro y MPs del agua de mar, como lo revelan algunos enfoques que se realizan con éxito en algunos estudios, pero fallan en otros. La efectividad del disolvente puede depender del origen o del tipo de muestra; por ejemplo, si la materia orgánica a eliminar está relacionada con organismos marinos o tejidos biogénicos, los protocolos empleados pueden no tener éxito para aquellos casos en los que hay un mayor predominio de materia vegetal. Además, hay una falta de información sobre métodos eficaces para la eliminación del biofouling de los macroplásticos sumergidos y, es más, no todos los estudios realizan una monitorización química de los plásticos durante el tratamiento de digestión. Sin embargo, no se puede subestimar la importancia de garantizar la integridad de los polímeros al monitorizar los procesos de degradación de los plásticos en el medio marino.

El objetivo de este estudio es, por tanto, establecer un protocolo adecuado que sirva tanto para digerir la materia orgánica de las muestras filtradas de agua de mar para facilitar la detección e identificación de MPs (estudio realizado en la sección 2 del presente Capítulo donde se evalúa la presencia de MPs en aguas sub-superficiales del sudeste del GdB), como para digerir el biofouling de la superficie de los materiales plásticos extraídos del mar antes de su

caracterización (estudio realizado en el Capítulo 3 de la presente tesis donde se evalúa la degradación y fragmentación de diferentes plásticos marinos). La eliminación de esta materia orgánica y del biofouling de una forma segura y rentable en coste, garantizando la integridad de los materiales, permitirá la identificación y caracterización tanto de los macroplásticos como de los MPs del agua de mar, minimizando las interferencias durante los posteriores análisis de FTIR u otros análisis de caracterización. Para ello, se ha probado la eficacia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (15 % (v/v)), el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 % (v/v)), un detergente enzimático comercial (quitamanchas KH7, KH Lloreda, S.A., Barcelona, España) y el KOH en dos concentraciones diferentes (20% y 10% (v/v)) sobre diferentes tipos de muestras marinas (muestras de agua de mar filtradas y muestras de plásticos marinos), verificando además mediante microscopía óptica (OM) y análisis FTIR su efecto sobre la estructura físico-química de cuatro materiales plásticos vírgenes de referencia: polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), nylon 6 (PA), poli(tereftalato de etileno) (PET) y poliestireno (PS), cuatro de los polímeros más comúnmente encontrados en el medio marino (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Mendoza et al., 2020a).

## 3.2. Materiales y métodos

### 3.2.1. Materiales

El  $\text{H}_2\text{O}_2$ , adquirido en Labkem al 30 % (v/v), se ha diluido en agua destilada hasta el 15 % (v/v). El  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Pharmapur® extra puro al 96 % (v/v) ha sido suministrado por Scharlau (Barcelona, España). Además, se ha utilizado como detergente enzimático al 100 % de concentración un producto comercial (quitamanchas KH7) compuesto por lauril éter sulfato sódico, dodecibenceno sulfonato sódico y alcohol graso etoxilado con un contenido enzimático inferior al 5 %. El KOH se ha adquirido en Panreac Applichem en forma de gránulos con una pureza del 85 % y luego se ha diluido con agua destilada hasta obtener soluciones al 20 y al 10 % (v/v), respectivamente.

Se han ensayado tres tipos de muestras (muestras de Aquarium (AQ), muestras de plástico marino bruto (MS) y muestras de referencia (RS)) (Tabla 2.13) y se ha analizado el efecto de los cinco disolventes mencionados sobre ellas. Las muestras AQ corresponden a muestras de agua marina sub-superficial filtrada, que contienen materia orgánica para digerir, mientras que las muestras MS y RS corresponden a muestras de plástico marino y de laboratorio de referencia, respectivamente.



**Tabla 2.13** Tipos de muestras evaluadas en los ensayos con los distintos disolventes.

Identificación	Tipo de muestra	Origen	Objetivo
<b>AQ</b>	Muestras de agua de mar filtradas (< 5 mm)	Agua de entrada al Aquarium de Donostia-San Sebastián (aguas sub-superficiales)	Comprobar la capacidad de los disolventes de digerir la materia orgánica presente en las muestras de agua de mar filtradas, para facilitar la detección y extracción de posibles MPs
<b>MS</b>	Muestras de plástico marino bruto (LLDPE)	Aguas superficiales de la costa mediterránea (L'Ametlla de Mar, Cataluña)	Comprobar la capacidad de los disolventes de digerir el biofouling y las impurezas adheridas a los plásticos marinos, para su posterior caracterización
<b>RS</b>	Muestras de referencia (PET, LLDPE, PA y PS)	Materiales plásticos comerciales	Analizar el efecto de los disolventes sobre la estructura físico-química de cuatro materiales plásticos de referencia

Las muestras AQ se recogieron en el bombeo de entrada del Aquarium de Donostia-San Sebastián (norte de España, costa atlántica) el 8 de mayo de 2019, y son el resultado de filtrar 2000 L de agua de la bahía de La Concha a 4 m de profundidad, a través de un tamiz primario de 5 mm y otro secundario de 100  $\mu\text{m}$  (sección 2.2.3.a). El objetivo de la prueba realizada en las muestras del Aquarium (AQ) ha sido comprobar la capacidad de digestión de la materia orgánica en forma de algas, zooplancton y restos vegetales presente en las muestras de agua de mar (Figura 2.25a), para facilitar la detección y extracción de posibles MPs.

Las muestras MS son muestras de plástico marino en bruto que contienen biofouling e impurezas adheridas a su superficie (Figura 2.26a). La prueba sobre las muestras MS se ha realizado con el fin de comprobar la capacidad de los disolventes para eliminar el biofouling y las impurezas adheridas a los macropásticos marinos. Para ello, se recogieron dos láminas de macropástico de tipo film de LLDPE (20 x 10 cm) de color blanco y transparente en las aguas

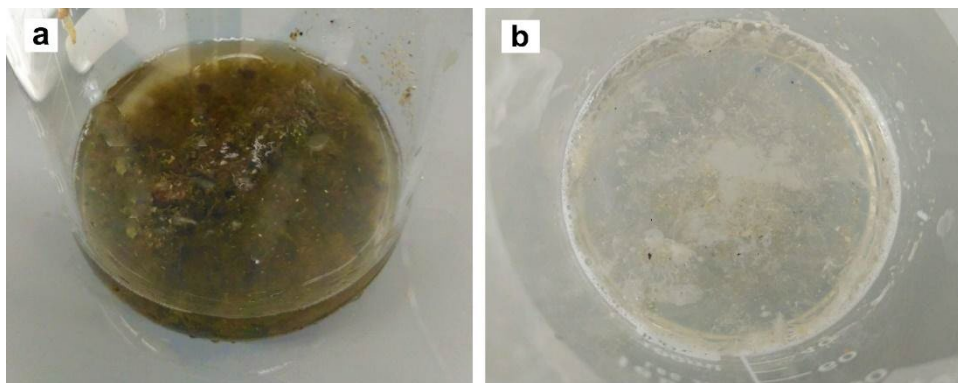
superficiales de la costa mediterránea (L'Ametlla de Mar, Cataluña) en agosto de 2019, al considerar de interés evaluar los métodos sobre muestras de distintas regiones marinas.

Las muestras RS corresponden a cuatro materiales plásticos comerciales de referencia de laboratorio (PET, LLDPE, PA y PS) (mostrados como RS0d en la sección de observación visual de las muestras RS) sin ningún daño inicial por envejecimiento, con el fin de garantizar la detección de cualquier posible efecto perjudicial debido exclusivamente al proceso de digestión en los polímeros ensayados. Los espectros FTIR de los materiales de referencia RS iniciales se muestran en la sección de análisis FTIR, identificados como LLDPE RS0d, PA RS0d, PET RS0d y PS RS0d, verificando que no hay daños iniciales en ninguno de los cuatro materiales de referencia. En el ensayo con RS se ha analizado el efecto de los disolventes sobre la estructura físico-química de los cuatro materiales plásticos de referencia. Como muestras de PET se han seleccionado botellas comerciales recientemente adquiridas (Nestlé Aquarel), sin componentes reciclados, transparentes, incoloras y con una superficie lisa y sin perfiles para facilitar su limpieza posterior. Las muestras de LLDPE proceden de un lote de bolsas comerciales de film blanco sin ningún tipo de impresión, donde la ausencia de la banda de  $-\text{CH}_3$  a  $1379\text{ cm}^{-1}$  (Zhang et al., 2009) en el FTIR de LLDPE RS0d (ver sección de análisis FTIR) indicaría que el material es un PE de tipo LLDPE, habitual en la fabricación de bolsas. Las de PA proceden de una red de linternas de acuicultura sin uso previo, confirmando en el FTIR de PA RS0d (ver sección de análisis FTIR) que es un nylon 6 al presentar dos bandas alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $927$  y  $959\text{ cm}^{-1}$ ). Las muestras de PS se han tomado del material de relleno de un embalaje comercial típico.

### 3.2.2. Métodos

En cada ensayo, se han colocado las muestras correspondientes en vasos de precipitado de vidrio: 30 mL para las muestras AQ, fragmentos de  $2\text{ cm}^2$  de cada material para las muestras RS y dos trozos de  $25\text{ cm}^2$  en el caso de las MS. A continuación, se ha añadido el disolvente necesario a cada vaso de precipitado hasta cubrir los materiales (40 mL para las muestras de RS y AQ y 100 mL para las de MS) (Figura 2.25a). Todo el material de laboratorio utilizado ha sido de vidrio, para evitar cualquier otro tipo de contaminación o reacción del material plástico durante los procesos de limpieza con disolventes que pudiera alterar los materiales evaluados. Los ensayos se han realizado a  $40\text{ °C}$  (excepto para el KOH al 10 % (v/v), realizado a RT, basado en el trabajo de Gago et al. (2018)) durante una semana, realizando observaciones visuales de las muestras a las 24 h, 72 h y a la semana, y anotando los cambios observados. Los resultados de la inspección

visual de la eliminación de la materia orgánica y el biofouling para las muestras marinas AQ y MS se han clasificado según una escala numérica de 1 a 4, que refleja el grado de eliminación de la materia orgánica y el biofouling de las muestras después de los ensayos: '1' se refiere a la ausencia de cambios, '2' a un nivel de eliminación bajo, '3' a un nivel de eliminación alto y '4' a la eliminación completa de la materia orgánica y el biofouling (Figura 2.25). Para evitar posibles alteraciones físicas adicionales en las muestras, no se han aplicado métodos de agitación o ultrasonidos durante el proceso. En el caso del ensayo con MS, las muestras se han limpiado después del ensayo con agua destilada y etanol al 96 % (v/v) mediante un pañuelo de papel, para observar el grado de eliminación del biofouling y las impurezas inicialmente presentes. Las muestras remanentes de AQ y MS se han mantenido en los disolventes durante tres meses más a RT después del ensayo.



**Figura 2.25** Muestra AQ, antes del ensayo (nivel 1 de la escala) (a) y después de una semana de tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 15% (v/v) (nivel 4 de la escala) (b) (Mendoza et al., 2021).

En cuanto a las muestras RS, además de la observación visual, se han recogido submuestras de cada material para su caracterización físico-química al inicio, a las 24 y 72 h, y una semana después del inicio del ensayo. Concretamente, se han analizado por OM y FTIR-ATR las muestras RS correspondientes a los tratamientos que presentaron el mejor rendimiento en la eliminación de la materia orgánica y el biofouling en las muestras AQ y MS sin ningún efecto visual importante en las muestras de plástico RS, para poder detectar posibles cambios químicos de los materiales. Tras el ensayo, las submuestras se han limpiado con agua destilada y etanol, y se han secado a 50 °C para su caracterización. En el caso de las muestras de LLDPE y PS, ambos materiales flotantes en los disolventes, se ha incluido el análisis de dos lados opuestos de las muestras a las 72 h, para comprobar las posibles diferencias entre el lado en contacto con el disolvente y el lado en la superficie. Los espectros FTIR se han registrado utilizando un

espectrómetro de infrarrojos Nicolet Nexus 670 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), equipado con un sistema Golden Gate ATR con cristal de ZnSe, realizando 32 barridos con una resolución de 4.0, en el rango 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . Se ha utilizado un equipo OM Nikon 80i (Nikon Instruments Inc., Melville, NY, USA) para observar la superficie de los materiales después de los ensayos, con 100 aumentos, para detectar posibles cambios físicos visualmente.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Observaciones visuales

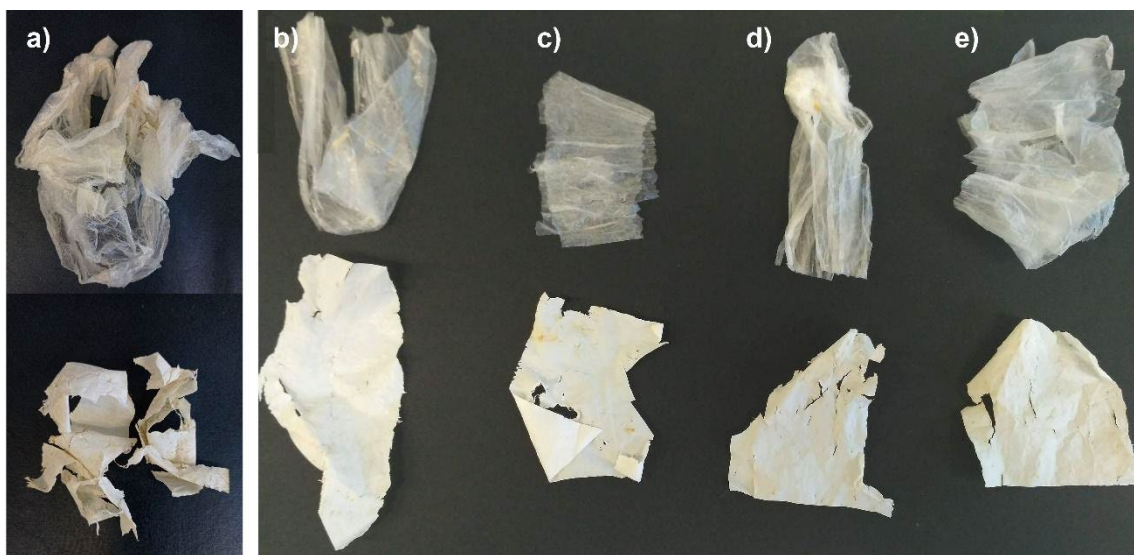
El  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha mostrado el mejor rendimiento para eliminar la materia orgánica de las muestras AQ y MS (Tabla 2.14), tal y como sugieren Gago et al. (2018). Después de 24 h, se han eliminado prácticamente todas las algas en las muestras AQ y después de una semana ha desaparecido toda la materia orgánica (Figura 2.25b). Del mismo modo, la mayoría de las impurezas y el biofouling presentes en las muestras MS también han desaparecido (Figura 2.26).

**Tabla 2.14** Resultados de la inspección visual de la eliminación de la materia orgánica y el biofouling para los ensayos AQ y MS. La escala 1-4 se refiere al grado de eliminación de la materia orgánica y del biofouling en las muestras: 1-ningún cambio, 2-poca eliminación, 3-elevada eliminación, 4-eliminación total. ('-' prueba no realizada) (Mendoza et al., 2021).

Parámetros de ensayo	Período de ensayo (días)	Muestras de Aquarium (AQ)				Muestras de plástico marino bruto (MS)			
		1	3	7	97	1	3	7	97
	Temperatura de ensayo (°C)	40	40	40	RT	40	40	40	RT
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (15 % v/v)	3	3	4	4	3	3	3	3
	Etanol (96 % v/v)	1	1	1	1	2	2	2	2
Disolventes	Detergente enzimático (100 % v/v)	1	2	3	3	2	2	2-3	2-3
	KOH (20 % v/v)	2	2	2	2	2	2	2	2
	KOH (10 % v/v)	2	2	2	2	-	-	-	-

El KOH (en cualquiera de las dos concentraciones probadas) y el etanol han resultado ineficaces para disolver la materia orgánica y el biofouling en las muestras AQ y MS, incluso después de tres meses de ensayo. Por el contrario, el detergente enzimático parece ser moderadamente eficaz para disolver la materia orgánica de las muestras AQ, así como para eliminar el biofouling

de las MS, tal y como concluyeron Cole et al. (2015), aunque su tratamiento con proteinasa-K dio como resultado un mejor rendimiento para la digestión de la materia orgánica que en este caso.



**Figura 2.26** Muestras a tiempo 0 de MS (línea superior correspondiente a la muestra de LLDPE transparente, y línea inferior correspondiente a la muestra de LLDPE de color blanco) (a) y muestras MS ensayadas con diferentes disolventes después de una semana: detergente enzimático al 100 % (b),  $H_2O_2$  al 15 % (c), KOH al 20 % (d) y etanol al 96 % (e). Tras las pruebas, las muestras se limpiaron con agua destilada, etanol y un pañuelo de papel (Mendoza et al., 2021).

Comparando con los estudios de otros autores (Dehaut et al., 2016; Karami et al., 2017; Reguera et al., 2019), el KOH a esas concentraciones puede resultar adecuado para digerir tejidos biológicos, pero no para fibras vegetales como algas o zooplancton como en este caso. También Gago et al. (2018) recomendaron un primer paso de tratamiento en KOH al 10 % para digerir muestras de agua de mar, pero según los resultados del presente estudio, este paso no es efectivo y puede ser suprimido. En la Tabla 2.14 se pueden encontrar también las observaciones después de tres meses para las muestras AQ y MS a RT, sin que se observen cambios significativos.

En cuanto a las muestras de referencia RS, ninguno de los cuatro materiales ensayados (LLDPE, PA, PET y PS) ha mostrado evidencia visual de afección por el tratamiento con  $H_2O_2$  y etanol (imágenes mostradas en la Tabla 2.15), aparte de la pérdida de color de la PA observada después de 24 h. El PS ha adquirido un color marrón después de 72 h, muy probablemente debido al colorante de la PA, ya que los cuatro materiales se colocaron en el mismo vaso de precipitado para cada disolvente. Tampoco existe evidencia visual de afección en las muestras RS por el

detergente enzimático, como concluyeron Cole et al. (2014) para el PS, el PE y la PA, aparte de la pérdida significativa de colorante de la PA detectada en las muestras RS desde el principio, lo que ha dado lugar a una coloración marrón del PS después de una semana. En el caso del tratamiento con KOH, la superficie del PET de las muestras RS se ha vuelto translúcida después de 24 h en KOH al 20 % y después de 72 h en KOH al 10 % (Tabla 2.15). Después de una semana, la superficie del PET muestra gránulos y se ha vuelto muy frágil (como se muestra en la sección de análisis FTIR), lo que sugeriría una posible afección por el KOH. Al igual que con los otros disolventes, la PA muestra pérdida de colorante después de 24 h en KOH al 20 %, y después de una semana en KOH al 10 %.

### 3.3.2. Análisis FTIR y microscopía óptica de las muestras de referencia RS

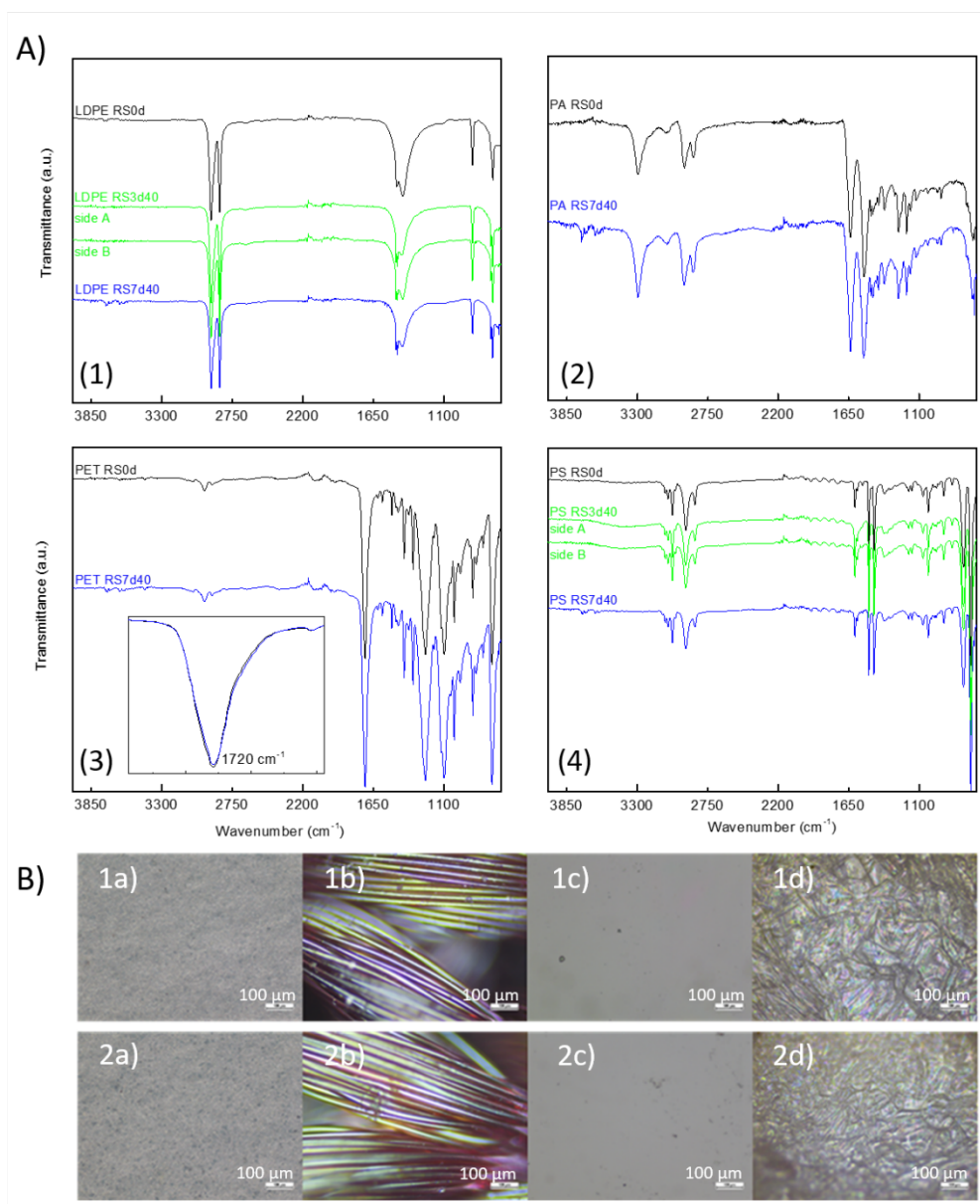
Dado que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15 % v/v) y el detergente enzimático (100 % v/v) han proporcionado el mejor rendimiento en la eliminación de la materia orgánica y el biofouling de las muestras AQ y MS sin ningún efecto visual importante en las muestras de plásticos de referencia RS, se han analizado a continuación en FTIR y OM para detectar cualquier posible cambio químico en los materiales. También se han analizado las muestras RS tratadas con KOH, ya que este disolvente es ampliamente utilizado en bibliografía (Dehaut et al., 2016; Gago et al., 2018; Karami et al., 2017; Reguera et al., 2019), a pesar de que -según el presente estudio- algunas muestras RS han mostrado evidencia visual de afección.

#### 3.3.2.1. Muestras ensayadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v)

No se aprecia ningún efecto de degradación en los análisis FTIR (Figura 2.27.A), ya que se encuentran espectros FTIR muy similares para todos los polímeros analizados de las muestras RS a lo largo del ensayo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 %. Asimismo, no se han encontrado diferencias en el caso del LLDPE y el PS entre las caras en contacto con el disolvente y las que no lo están. Los resultados coinciden con los de Tagg et al. (2015), quienes no encontraron ningún impacto significativo en los espectros FTIR del PE, PS y PET tras 7 días de exposición en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una concentración superior, del 30 %. El análisis de OM tampoco muestra evidencia de daño en la superficie de los materiales debido al tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % después de una semana (Figura 2.27.B).

**Tabla 2.15** Observación visual de las muestras de referencia (RS) durante el ensayo con diferentes disolventes. Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente (Mendoza et al., 2021).

Muestras de referencia (RS)					
Disolvente	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15 % v/v)	Etanol (96 % v/v)	Detergente enzimático (100 % v/v)	KOH (20 % v/v)	KOH (10 % v/v)
Período	RS0d / RS1d40 / RS3d40/RS7d40	RS0d / RS1d40 / RS3d40 /RS7d40	RS0d / RS1d40 / RS3d40/RS7d40	RS0d / RS1d40 / RS3d40 /RS7d40	RS0d / RS1dRT / RS3dRT /RS7dRT
Material					
LLDPE					
PA					
PET					
PS					



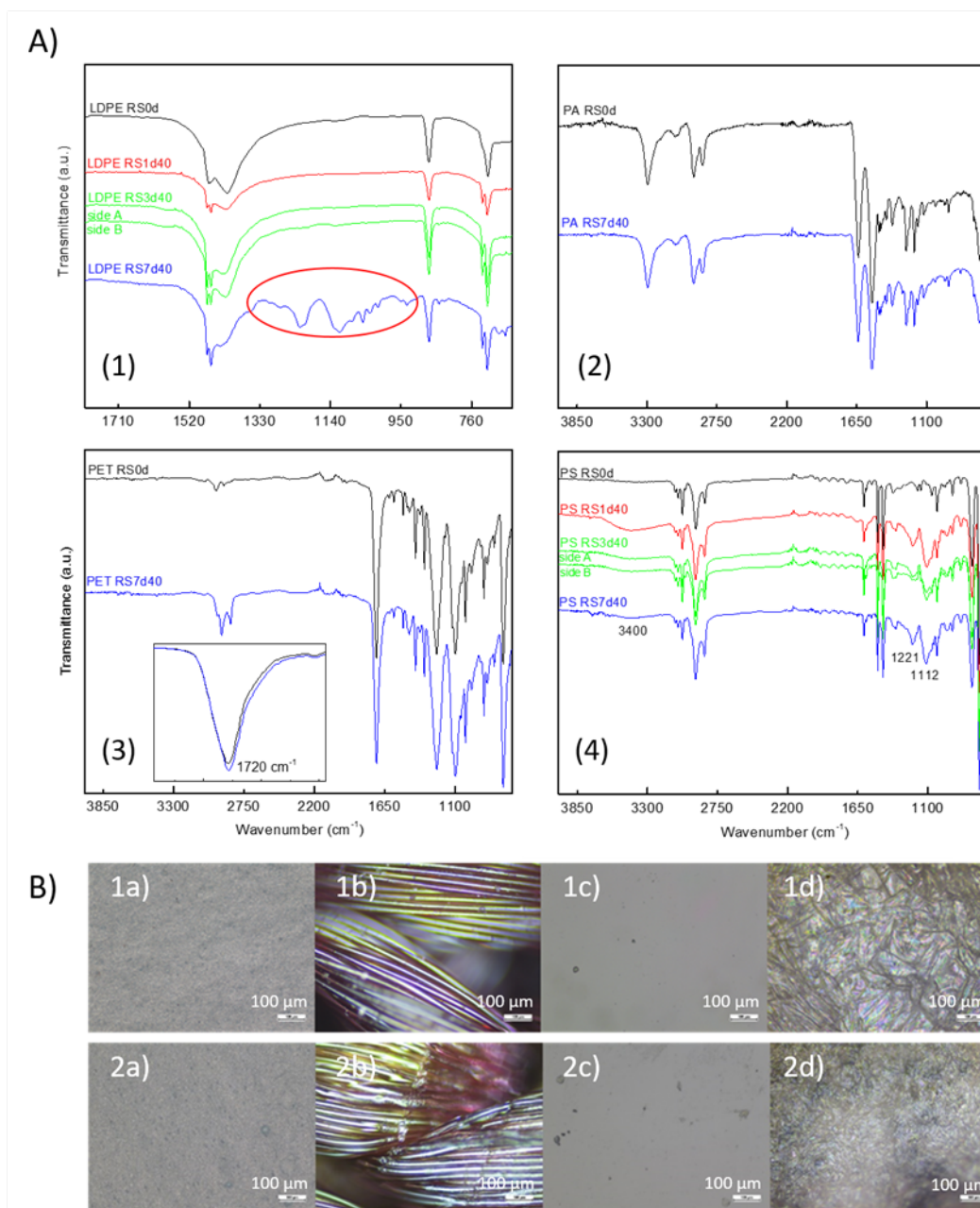
**Figura 2.27** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) a 40 °C y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente (Mendoza et al., 2021).

### 3.3.2.2. Muestras ensayadas con detergente enzimático al 100 % (v/v)

La Figura 2.28 muestra los espectros FTIR de los materiales poliméricos tratados con el detergente enzimático, junto con las correspondientes imágenes de OM. Los espectros FTIR se muestran en la región correspondiente a los principales cambios detectados. Los espectros de absorción presentan modificaciones para el LLDPE y el PS, lo que sugiere posibles efectos del detergente enzimático sobre estos materiales, mientras que la PA y el PET no parecen verse



afectados. En lo que respecta a las muestras de LLDPE después de una semana, han surgido nuevas bandas de absorción en torno a la región de  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 2.28.A1), el rango espectral de los enlaces carbono-oxígeno de la oxidación del material (Brandon et al., 2016; Esmaili et al., 2013).



**Figura 2.28** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en detergente enzimático a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en detergente enzimático (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente, y el círculo rojo indica una región espectral de interés mencionada en el texto (Mendoza et al., 2021).

Por otro lado, después de 24 h los espectros FTIR de PS muestran un ensanchamiento de la banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los grupos hidroxilo, junto con la presencia de picos a  $1112$  y  $1221\text{ cm}^{-1}$  relacionados con el estiramiento del enlace C-O del grupo éster, lo que podría indicar un proceso de oxidación. En cambio, los efectos potenciales citados para el LLDPE y el PS no han sido evidentes en la superficie de los materiales mostrados por las imágenes de OM (Figura 2.28.B).

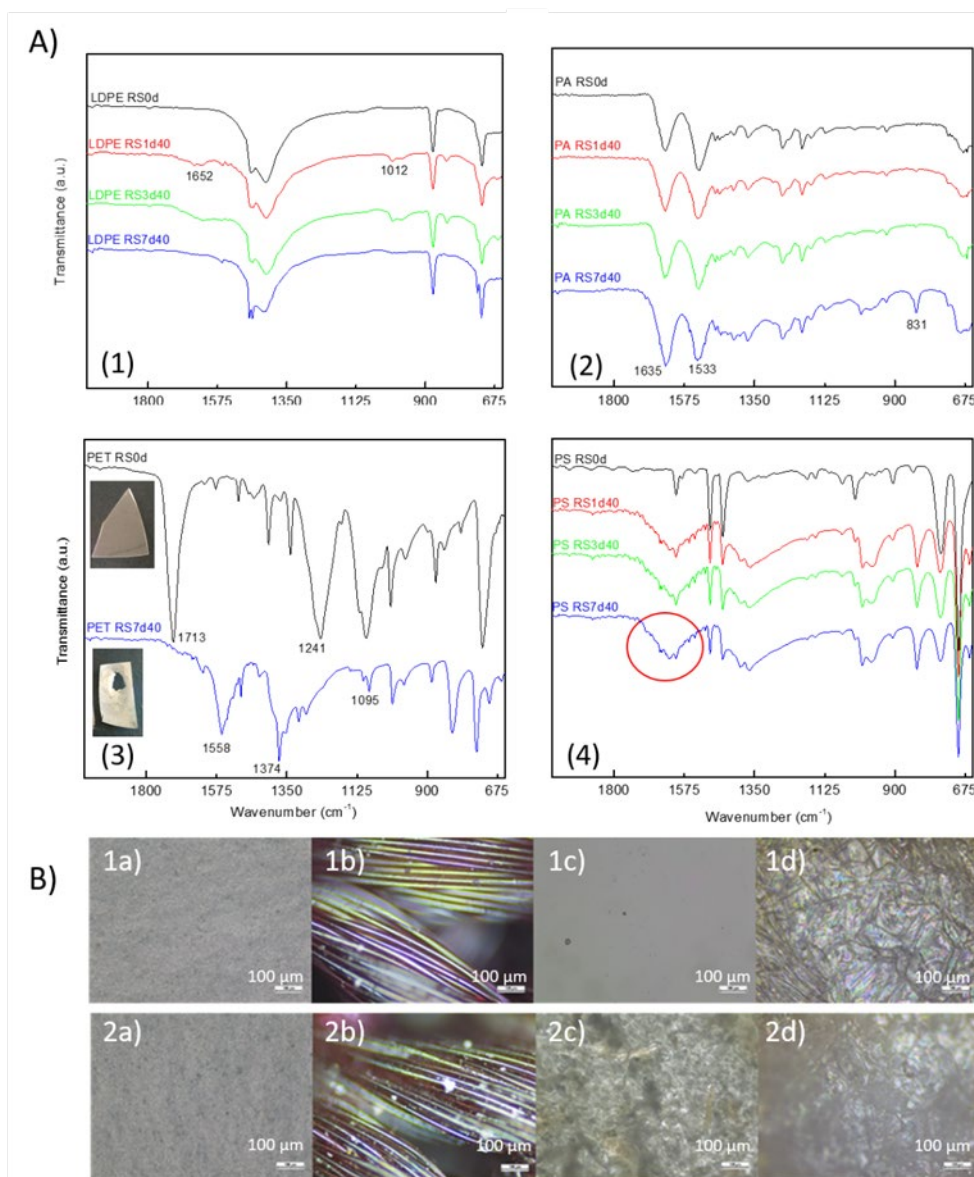
### 3.3.2.3. Muestras ensayadas con KOH al 20 % y al 10 % (v/v)

Los espectros FTIR relacionados con las muestras ensayadas con KOH al 20 % (v/v) (Figura 2.29) sugieren cambios en todos los materiales. En el caso de la PA, la disminución de la intensidad de la banda a  $1533\text{ cm}^{-1}$ , en comparación con la de  $1635\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a las regiones de la amida II y la amida I, respectivamente (Chércoles Asensio et al., 2009) y la presencia de la banda a  $831\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la forma cristalina  $\alpha$  podrían indicar algún efecto sobre la estructura. El principal cambio de los espectros FTIR del PS durante el ensayo ha sido la ampliación de la banda en torno a  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . Aparte de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento C=C en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la presencia de grupos carbonilo procedentes del proceso de oxidación en torno a  $1700\text{ cm}^{-1}$  para las muestras tratadas podría explicar el ensanchamiento de esta zona del espectro FTIR.

En el caso del LLDPE, la principal diferencia con los espectros FTIR del LLDPE sin tratar ha sido la presencia de dos nuevas bandas pequeñas después de 24 h, centradas en  $1652$  y  $1012\text{ cm}^{-1}$  y relacionadas con grupos carbonilo (Abraham et al., 2017; Fotopoulou y Karapanagioti, 2017), lo que posiblemente indica algún proceso de oxidación del polímero.

En cuanto a las muestras de PET, parecen ser las más afectadas por el disolvente. Se han observado cambios significativos en algunas bandas de absorción del espectro FTIR, especialmente después de una semana (Figura 2.29.A). La banda característica a  $1713\text{ cm}^{-1}$  atribuida al grupo éster C=O (Chércoles Asensio et al., 2009; Jung et al., 2018; Sánchez Mora, 2003) casi ha desaparecido después de una semana, al igual que la banda a  $1241\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a la vibración asimétrica de estiramiento del C-O) (Jung et al., 2018). La banda a  $1095\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente a la vibración simétrica de estiramiento del C-O) (Sánchez Mora, 2003) ha disminuido significativamente después de una semana. Por otro lado, la intensidad de las bandas a  $1558$  y  $1374\text{ cm}^{-1}$  (relacionadas con enlaces C-H simétricos y asimétricos, respectivamente) (Chércoles Asensio et al., 2009) ha aumentado significativamente. Así, parece evidente un cambio en la estructura del PET puesto que algunas bandas relacionadas con los

grupos ésteres han disminuido o han tendido a desaparecer. Además, la modificación en la estructura del PET durante el ensayo también parece evidente por observación visual (véase la imagen interna en el espectro FTIR del PET en la Figura 2.29.A), así como por OM (Figura 2.29.B), donde son visibles afecciones profundas en la superficie del PET, mientras que no se han encontrado efectos en la superficie del resto de los materiales.



**Figura 2.29** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en KOH 20 % a 40 °C y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en KOH 20 % (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente, y el círculo rojo indica una región espectral de interés mencionada en el texto (Mendoza et al., 2021).

Con respecto al tratamiento con KOH al 10 % a RT, los cambios parecen ser más leves que con el KOH al 20 % a 40 °C. En el caso de las muestras de LLDPE, PA y PET, los espectros FTIR (mostrados en el material suplementario del artículo Mendoza et al., 2021) no han mostrado diferencias de acuerdo con Karami et al. (2017), cuyos espectros Raman del PET permanecieron inalterados, lo que refleja el efecto de la concentración de disolvente en las muestras. Sin embargo, en lo que respecta a la observación por OM, se han encontrado pequeñas grietas en la superficie del PET, mientras que no se han evidenciado efectos en la superficie del resto de los materiales (material suplementario de Mendoza et al., 2021). Esta modificación en la estructura del PET debido al tratamiento con KOH al 10 % también se ha observado visualmente, al volverse translúcido a las 72 h (Tabla 2.15). Karami et al. (2017) también evidenciaron este efecto según los resultados del microscopio electrónico de barrido (SEM), encontrando huecos de erosión en la superficie del PET tratado con KOH al 10 % durante 96 h a 40 °C, aumentando este efecto con la temperatura. Los espectros FTIR del PS muestran más modificaciones observables que podrían evidenciar una afección del material después de 24 h en KOH al 10 %, de forma similar a lo encontrado en el caso del KOH al 20 %. Por lo tanto, el PS parece ser un material sensible al KOH incluso para una concentración del 10 % (v/v), al contrario de lo observado por Karami et al. (2017), quienes no encontraron cambios remarcables en los espectros Raman del PS tras una semana de tratamiento en KOH al 10 % a 40 °C.

### 3.4. Discusión de los principales resultados

El control visual de la digestión de la materia orgánica y del biofouling en las muestras AQ y MS, respectivamente, indica que los disolventes etanol y KOH (en concentraciones del 20 % y 10 %) no han sido lo suficientemente eficientes para la eliminación de estos materiales orgánicos. Por otro lado, los tratamientos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) y detergente enzimático a 40 °C aplicados durante una semana, han revelado un buen rendimiento en la eliminación de materia orgánica y biofouling de las muestras marinas AQ y MS. Mediante el análisis físico-químico basado en FTIR y OM para los cuatro polímeros vírgenes de referencia RS ensayados (LLDPE, PA, PET y PS), el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15% (v/v) no parece afectar a ninguno de los materiales de referencia. No obstante, el detergente enzimático puede afectar a la estructura química del LLDPE y el PS, como revelan las modificaciones identificadas en los espectros FTIR, lo que sugiere un posible proceso de oxidación química. Aunque el KOH no ha mostrado buenos resultados para la digestión de la materia orgánica en las muestras AQ y MS, también se ha llevado a cabo una caracterización físico-química adicional de los polímeros de referencia de RS para los tratamientos con KOH al 20 % y al 10 %, ya que este disolvente es ampliamente utilizado en

bibliografía. Sin embargo, los resultados revelan cambios en la estructura química de todos los polímeros ensayados (LLDPE, PA, PET y PS), alterando notablemente el tratamiento con KOH al 20 % la estructura química del PET. En este caso, también se observan algunas modificaciones en la superficie de las muestras de PET, presentando el material pequeñas grietas en la imagen del OM, mientras que la superficie se ha vuelto translúcida en 24 h, según las observaciones visuales. Las concentraciones más bajas de disolvente KOH también han mostrado afecciones superficiales en el material de PET, aunque no se reflejan en la caracterización química por FTIR. Además, el PS parece verse afectado químicamente incluso por la concentración más baja. Por lo tanto, este estudio pone de manifiesto la falta de idoneidad del KOH como reactivo para la eliminación de la materia orgánica en los estudios de MPs o para la digestión del biofouling de los plásticos recogidos en el mar, debido a su baja eficiencia y a la degradación causada en algunos polímeros.

Para analizar más a fondo cualquier proceso de degradación en los materiales debido a los tratamientos de digestión, se puede calcular el índice de carbonilo ( $CI = I_{1720}/I_{1410}$ ) para proporcionar datos cuantitativos en el caso del PET, siendo el único material de los cuatro evaluados con bandas de intensidad en la región del carbonilo ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ). Tras normalizar los espectros FTIR en la banda correspondiente a  $1410\text{ cm}^{-1}$ , se puede observar (imagen interior en la Figura 2.27.A3, Figura 2.28.A3 y S1A3 (Mendoza et al., 2021)) que en comparación con el ratio CI del material PET inicial ( $CI = 2,852$ ), el CI se mantiene en valores muy similares tras los tratamientos en  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 15 % ( $CI = 2,878$ ), detergente enzimático ( $CI = 3,024$ ) y KOH al 10 % ( $CI = 2,928$ ). Estos resultados corroboran la ausencia de una degradación química significativa en el material PET debido a estos disolventes. En el caso del KOH al 20 %, la severa modificación de la estructura química del PET evidencia la desaparición de los grupos carbonilo.

En base a estos resultados, se ha identificado el  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 15 % (v/v) aplicado a  $40\text{ °C}$  durante una semana como el protocolo óptimo para eliminar eficazmente la materia orgánica y el biofouling de las muestras recogidas en el mar, preservando además los materiales plásticos para su caracterización. Este tratamiento se ha aplicado con éxito sin necesidad de métodos adicionales de agitación o ultrasonidos. No obstante, en el caso de muestras que contienen materia orgánica muy recalcitrante, estos pasos auxiliares pueden ser tenidos en cuenta para la optimización del método. En estos casos no se recomienda aplicar concentraciones de disolvente o temperaturas de tratamiento más elevadas, ya que pueden provocar la degradación de algunos polímeros (Hurley et al., 2018; Karami et al., 2017). Por el contrario, en casos de menor presencia de materia orgánica o biofouling a eliminar, se puede considerar la aplicación de tiempos de incubación más cortos.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los MPs en las playas y las aguas sub-superficiales del sudeste del GdB estarían asociados mayoritariamente a la fragmentación de objetos de mayor tamaño (82,5 % y 100 %, respectivamente). Únicamente se han identificado MPs primarios en las playas (17,5 % del total), correspondientes en su totalidad a pellets, grana de resina polimérica empleada en la industria de la transformación del plástico, identificados mayoritariamente como LDPE (72,5 %) y PP (23,5 %). La presencia de pellets, es mayor en la playa de La Antilla (30,8 %) en comparación con Zurriola (8,9 %) y Hendaia (1,5 %).
- La presencia mayoritaria del material PS en los MPs de las playas (43,5 %) pone de relieve la importancia de este material y su potencial fragmentación en el entorno del litoral del sudeste del GdB.
- No se ha podido caracterizar el material de los MPs < 1 mm mediante el método de  $\mu$ FTIR empleado. En este sentido, resulta necesario el empleo de otras técnicas más avanzadas para la detección automática de MPs en muestras ambientales, como el  $\mu$ FTIR de plano focal (FPA). Esta técnica, junto con el uso de software específico para el análisis automatizado de las imágenes obtenidas, debería posibilitar la medición de grandes áreas, minimizando el gasto de tiempo y el sesgo humano.
- El análisis de los MPs en el rango 0,8-5 mm de las aguas sub-superficiales de La Concha (Donostia-San Sebastián), ha permitido identificar las fibras como forma mayoritaria. No obstante, un 96,4 % de los MPs identificados en las muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián se corresponden con un tamaño < 0,8 mm, en los que no ha sido posible clasificar su forma ni confirmar sus materiales constituyentes por FTIR-ATR.
- Se observan diferencias entre los materiales mayoritariamente identificados en las aguas sub-superficiales con respecto a los materiales identificados en la última línea de marea de las playas muestreadas. Esto se debe a las diferentes densidades de los materiales encontrados en cada medio; la PA (material más frecuente en las aguas sub-superficiales de La Concha, Donostia-San Sebastián) es un material de mayor densidad que el agua de mar, mientras que el PS, LDPE y PP encontrados mayoritariamente en las playas son materiales flotantes.
- La gran dispersión de los resultados, reflejada en los elevados valores de desviación estándar, no permiten obtener tendencias claras en la concentración de MPs a lo largo de las cuatro campañas realizadas en las playas ni en las aguas sub-superficiales. La comparativa de las concentraciones obtenidas en este estudio con otras regiones

marinas, reflejaría bajas concentraciones de MPs en las playas del sudeste del GdB y un rango medio para el caso de las aguas sub-superficiales.

- El nuevo método de muestreo de MPs desarrollado para las aguas sub-superficiales, a través del sistema de captación de una instalación de aquarium, presenta grandes ventajas en cuanto a coste, tiempo y precisión de la localización del punto de muestreo, y es transferible a otras localizaciones que dispongan de captaciones fijas de agua de mar. Por lo tanto, puede constituir una herramienta para la implementación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina en cuanto al seguimiento de MPs en el litoral.
- El método diseñado para el muestreo de MPs en zonas de litoral rocoso permite una aproximación para la monitorización de MPs en una matriz compleja como es el sustrato rocoso. El método está orientado a una valoración semi-cuantitativa y abre paso a nuevas líneas de investigación para un mayor desarrollo y validación de este ámbito de trabajo.
- La solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) aplicada durante una semana a 40 °C, es la más adecuada para la eliminación de la materia orgánica, tanto de muestras de agua de mar con el fin de identificar MPs, como para el tratamiento de la superficie de macroplásticos sumergidos, eliminando el biofouling de una manera rentable en términos de coste y garantizando la integridad de los polímeros.
- El detergente enzimático es eficaz para la eliminación de la materia orgánica, pero podría afectar a las estructuras de algunos plásticos como el LLDPE y el PS, según lo detectado por el análisis FTIR. El etanol, aunque no afecta a la estructura de los plásticos ensayados, no es eficaz para digerir la materia orgánica. El KOH al 20 % (v/v) y 40 °C podría ejercer una alteración significativa principalmente en la estructura química del PET (probablemente debido a su oxidación), y afectar también al PS en menor grado.





# CAPÍTULO 3

---

**FOCOS Y ORIGEN POTENCIAL DE LOS MICROPLÁSTICOS  
EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**



## **1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO**

El objetivo principal de este Capítulo es evaluar las principales fuentes de MPs en el sudeste del GdB. Para ello, se analiza en primer lugar la degradación de distintos plásticos comerciales en el medio marino y su potencial de generación de MPs secundarios. Por otro lado, se realiza una modelización de trayectorias oceánicas mediante análisis lagrangiano para identificar el potencial origen geográfico predominante de los MPs que tienen como destino el litoral del sudeste del GdB. Ello permite finalizar el Capítulo con el análisis de los principales sectores de emisión de MPs en la principal región de origen acotada, identificando las áreas de mayor concentración de sectores potencialmente emisores.

## **2. DEGRADACIÓN DE MATERIALES EN EL MEDIO MARINO Y POTENCIAL DE EMISIÓN DE MICROPLÁSTICOS SECUNDARIOS**

### **2.1. Introducción**

Los mecanismos de degradación de los polímeros, principalmente del PE y PP, están descritos en la literatura científica (Lv et al., 2015; Ojeda et al., 2011). Sin embargo, estos estudios se centran en el debilitamiento del material plástico hasta que ya no es útil para una aplicación específica, por lo que el proceso de fragmentación posterior no se ha investigado suficientemente (Jahnke et al., 2017). Los mecanismos de fragmentación comienzan a recibir más atención con el creciente interés sobre los MPs en el océano (Andrady, 2015). No obstante, las investigaciones sobre el proceso de degradación y fragmentación de plásticos en el mar realizadas hasta la fecha se han centrado en condiciones de laboratorio, ignorando procesos ambientales clave como el biofouling (Nelson et al., 2021). Además, son escasos los estudios llevados a cabo en condiciones ambientales y marinas reales (Muthukumar et al., 2011; Napper y Thompson, 2019; O’Brine y Thompson, 2010; Weinstein et al., 2016; Welden y Cowie, 2017).

El objetivo de esta sección es la identificación de los procesos por los que los macroplásticos se fragmentan en MPs, realizando para ello un estudio de degradación de distintos plásticos comerciales en condiciones de laboratorio exterior y en el mar simultáneamente, simulando condiciones reales de exposición en una playa y en la superficie marina. Dado que la línea de marea es la parte más dinámica de la zona cercana a la costa, se incluye además el estudio del efecto en la formación de MPs de la interacción de los polímeros con los sedimentos en la zona

de impacto de las olas con la orilla (zona de barrido) mediante estudios simulados de abrasión. Éste es uno de los mecanismos de degradación marina más eficaces por la abrasión mecánica ejercida por los sedimentos y la fragmentación en la zona de rotura del mar y de las olas, especialmente durante los eventos tormentosos (Chubarenko et al., 2018; Chubarenko y Stepanova, 2017; Efimova y Chubarenko, 2018).

## 2.2. Materiales y métodos

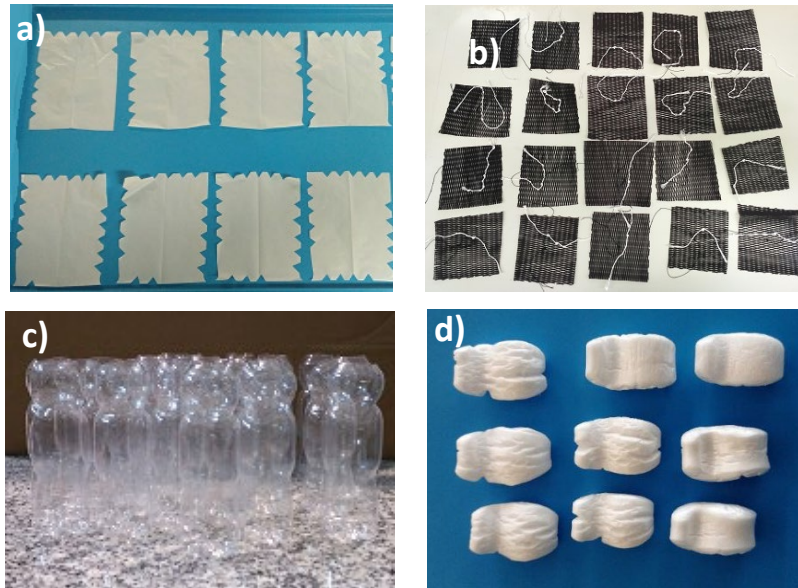
### 2.2.1. Materiales

El estudio de degradación de plásticos en el medio marino se ha desarrollado con polímeros comerciales post-consumo, sin ningún daño inicial por envejecimiento, con el fin de garantizar la detección de cualquier posible efecto de degradación debido exclusivamente al proceso de exposición ambiental. Los polímeros estudiados han sido el LLDPE, PA, PET y EPS, todos ellos descritos en la sección 3.2.1 del Capítulo 2, y cuyas densidades se indican en la Tabla 2.4 del Capítulo 2. Los polímeros se han seleccionado en base a sus abundancias reportadas en basuras de diferentes compartimentos marinos (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Mendoza et al., 2020b), estando todos ellos relacionados con productos de envasado y con redes de pesca y tejidos (Andrady, 2015), abundantes en la zona de estudio (Ruiz et al., 2020).

Las muestras de LLDPE han sido obtenidas a partir de un lote de bolsas comerciales de film blanco sin ninguna impresión. Las muestras de PA se han obtenido a partir de una red de linterna de acuicultura sin uso previo y las de PET a partir de botellas comerciales (Nestlé Aquarel) de 330 mL, sin componentes reciclados, transparentes, incoloras y con una superficie lisa. Las muestras de EPS utilizadas han sido chips de relleno de estructura celular cerrada para la protección de productos y el llenado de cajas (Figura 3.1). La composición química se ha comprobado mediante FTIR-ATR. Las muestras se han identificado mediante el desarrollo de distintos diseños de corte (LLDPE), el marcado mediante punzón (PET) o la incorporación de hilos en el caso de la PA.

Para los ensayos de simulación de la fragmentación de materiales en el litoral, además de estos materiales se han empleado muestras de basuras marinas procedentes de un cabo de PP (PP<sub>LIT</sub>), un neumático (compuesto mayoritariamente de caucho) (NEUM<sub>LIT</sub>), un fragmento de EPS (EPS<sub>LIT</sub>) y un fragmento de espuma de PU (PU<sub>LIT</sub>) (Figura 3.2). Estos materiales degradados en condiciones ambientales, se recogieron el 6/6/2019 en el litoral rocoso del Geoparque de la Costa Vasca en Zumaia, País Vasco (43° 29'50" N, 2° 28'21" W), verificados in-situ como fuentes

de MPs a través de la inspección visual de las inmediaciones de la ubicación de las muestras (ver sección 2.3.2 del Capítulo 2).



**Figura 3.1.** Plásticos comerciales post-consumo ensayados: LLDPE (a), PA (b), PET (c) y EPS (d).



**Figura 3.2.** Materiales plásticos marinos de origen y muestras ensayadas: cabo de PP (PP<sub>LIT</sub>) (a), neumático (NEUM<sub>LIT</sub>) (b), fragmento de EPS (EPS<sub>LIT</sub>) (c) y fragmento de PU (PU<sub>LIT</sub>) (d).

## 2.2.2. Métodos

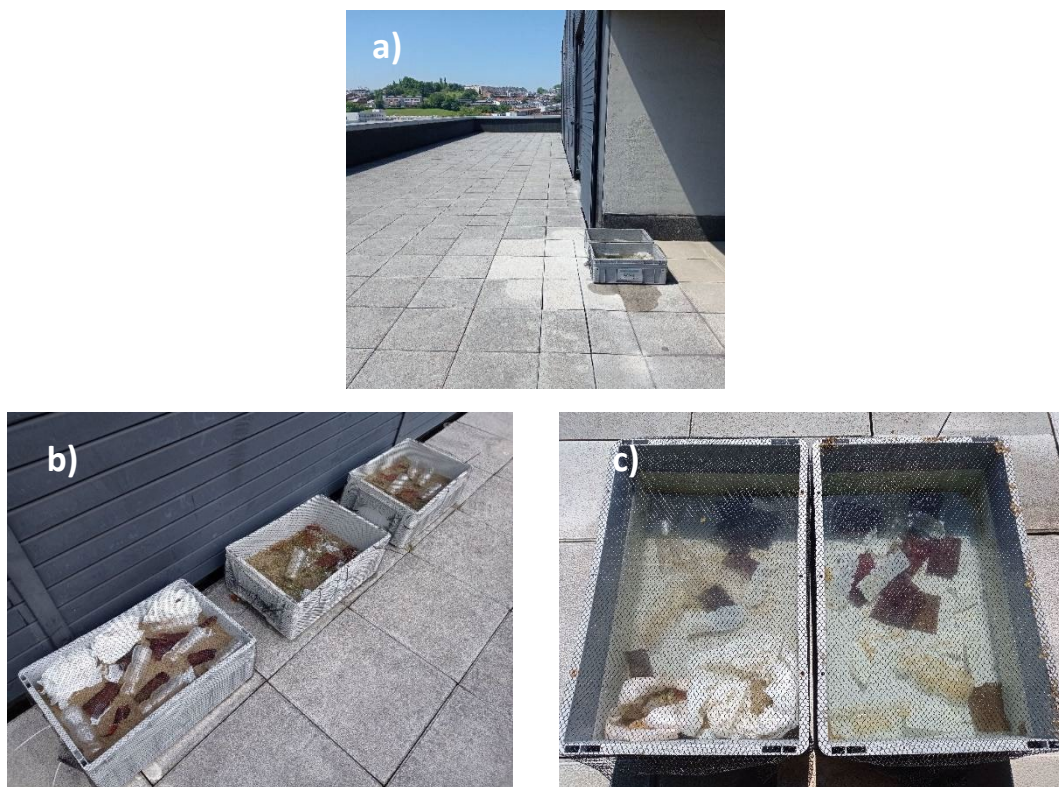
### 2.2.2.1. Estudio de degradación de plásticos comerciales en el medio marino

#### a) Estudio de degradación de plásticos comerciales en laboratorio

El estudio en laboratorio exterior ha consistido en la instalación de varios depósitos de dimensiones 60x40x20 cm, al aire libre y bajo la luz solar directa en la cubierta de la Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, ubicado en Donostia-San Sebastián, País Vasco (43° 30'92,7" N, 2°

00'92,9" W), reproduciendo las condiciones de temperatura y radiación UV superficial de un ambiente marino.

En cada uno de los depósitos se ha incorporado un tipo de medio: a) 10 cm de lecho de arena (LAR) procedente de la playa de Zurriola (Donostia-San Sebastián, País Vasco) ( $43^{\circ} 32'63,9''$  N,  $1^{\circ} 97'44,6''$  W) y b) 20 cm de agua de mar (LMAR) recogida en la bocana del puerto de Pasaia, País Vasco ( $43^{\circ} 32'67,5''$  N,  $1^{\circ} 92'20,8''$  W) que ha sido renovada periódicamente según la tasa de evaporación (en invierno cada 2-3 meses, en verano cada 2-3 semanas) (Figura 3.3). En cada uno de ellos se han depositado muestras identificadas individualmente de tres materiales: tiras de LLDPE, de 14x10 cm (LAR) y 14x5 cm (LMAR), tiras de PA, de dimensiones 12x10 cm (LAR) y 12x5 cm (LMAR) y botellas de PET de 330 mL. Los depósitos se han protegido con una malla de luz 6-7 mm a modo de tapa, para evitar la pérdida de muestras por el viento y otros factores externos (aves, etc.).



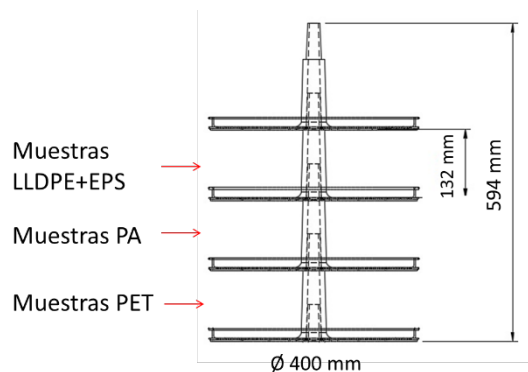
**Figura 3.3.** Laboratorio exterior para el seguimiento de la degradación de plásticos comerciales en condiciones marinas simuladas (a); lecho de arena (b) y agua de mar (c) (muestras LAR y LMAR, respectivamente).

## b) Estudio de degradación de plásticos comerciales en el mar

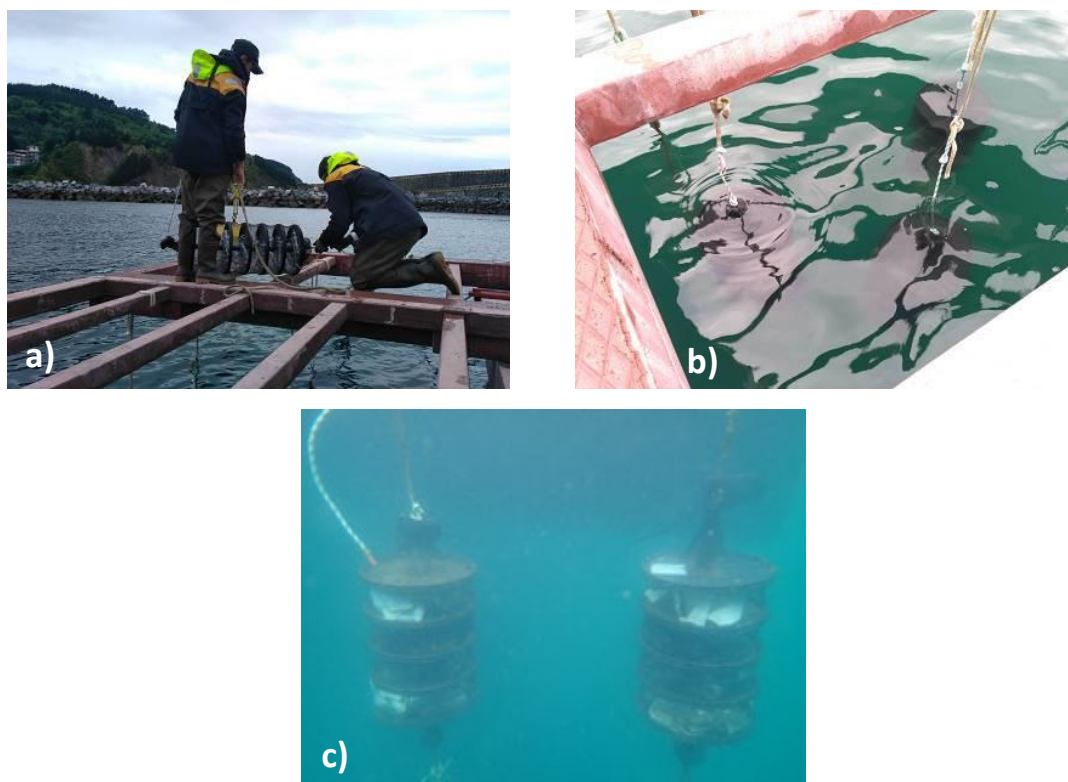
Este estudio desarrollado en condiciones reales de mar (MAR), ha permitido analizar el efecto adicional de la biología marina y el oleaje en la degradación y en la formación de MPs. Para ello se han sumergido muestras en el mar a 1,5 m de profundidad, almacenados en tres linternas de acuicultura (Tepsa, Lugo) cubiertas con malla de luz 6-7 mm, fijadas a la batea experimental flotante que el centro tecnológico AZTI tiene implementado en el puerto de Mutriku, País Vasco ( $43^{\circ} 18'40''$  N,  $2^{\circ} 22'36''$  W) (Figura 3.4 y Figura 3.5).

En cada linterna se han colocado muestras identificadas de LLDPE (26x22 cm), PA (22x20 cm) y botellas de PET (330 mL), además de chips comerciales de EPS (3x2x1 cm), de menor a mayor profundidad en función de la densidad con el objetivo de reproducir su ubicación natural en el mar (Figura 3.4). La identificación de muestras de los tres ensayos se ha realizado según se indica en la Tabla 3.1.

La experimentación se ha llevado a cabo durante 24 meses, de junio de 2019 a junio de 2021, realizando un muestreo y análisis de los materiales a los 2, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 meses. Cabe destacar que en febrero de 2020 se constató la pérdida de los materiales de ensayo MAR por causa de una serie de fuertes temporales de mar sucedidos en esa época, disponiendo por tanto el primer año de resultados hasta los 4 meses de duración. En junio de 2020 se sumergió una nueva linterna de muestras en el mar que se ha mantenido durante 12 meses.



**Figura 3.4.** Diseño de los dispositivos para el ensayo MAR de seguimiento de muestras sumergidas en el puerto de Mutriku.



**Figura 3.5.** Ensayos de seguimiento de la degradación de plásticos comerciales en el mar; personal de AZTI en el proceso de instalación de las muestras MAR en la batea del puerto de Mutriku (a) y muestras sumergidas vistas desde la superficie (b) y desde el mar (c).

**Tabla 3.1.** Identificación de muestras, donde x corresponde al período de ensayo en meses (0-24), Y al tipo de polímero (LLDPE, PA, PET) y z al número de réplica.

Identificación	Medio	Tipo de exposición
LARx Yz	Arena	Banco de pruebas en laboratorio exterior
LMARx Yz	Agua de mar	Banco de pruebas en laboratorio exterior
MARx Yz	Mar	Batea del puerto de Mutriku

#### 2.2.2.2. Simulación de la fragmentación de materiales en el litoral

Con el objeto de simular la interacción dinámica de un plástico con los sedimentos en una orilla arenosa y rocosa, respectivamente, y comprobar su tendencia a la fragmentación y emisión de MPs, se han sometido varios materiales plásticos a rotación en un molino planetario de bolas Retsch PM 400 en recipientes estancos de acero de  $\varnothing$  10 cm (Figura 3.6).

El estudio, identificado en adelante como MBOL, se ha realizado por cuadruplicado en dos medios: 250 mL de arena con 125 mL de agua de mar (MBOL<sub>AR</sub>), y 250 mL de piedras con 125 mL de agua de mar (MBOL<sub>P</sub>). La arena y el agua de mar proceden de la playa de Hendaia (Nueva



Aquitania, Francia) (43° 37'68" N, 1° 76'09" W), mientras que las piedras se corresponden con guijarros de granito de  $\varnothing$  10-15 cm. Los ensayos se han realizado a 100 rpm durante 72 h (ciclos de 5 min de giro y 1 min de parada, alternando el sentido de giro en cada intervalo), equivalente a una velocidad lineal de 0,53 m/s, simulando el movimiento continuado de un objeto en la línea de alcance del agua en la orilla de una playa natural, en un rango de velocidad medio (Efimova et al., 2018; van Rijn, 2013). En cada medio se han empleado dos tipos de muestras de materiales plásticos (Tabla 3.2), presentados en la sección 2.2.1.



**Figura 3.6.** Recipientes de ensayo en el molino planetario de bolas empleado.

**Tabla 3.2.** Tipos de muestras empleadas en los ensayos en cada medio (MBOL<sub>AR</sub> y MBOL<sub>P</sub>).

Tipo de muestras	Material	Dimensiones (cm <sup>3</sup> )
<b>Materiales plásticos comerciales de laboratorio</b>	LLDPE	3x3x1,8x10 <sup>-5</sup>
	PA	3x3x1,2x10 <sup>-3</sup>
	PET	3x3x0,23
	EPS	3x2x1
<b>Basuras marinas recogidas en litoral</b>	PP <sub>LIT</sub>	Filamento de 4 cm
	NEUM <sub>LIT</sub>	2x2x0,1
	EPS <sub>LIT</sub>	2x2x2
	PU <sub>LIT</sub>	2x2x2

Tras los ensayos, las muestras se han tamizado a través de una malla de 5 mm de luz, se han limpiado con agua y etanol y secado a 50 °C durante 24 h, para posteriormente determinar

gravimétricamente la pérdida de masa en forma de MPs (%) respecto a la masa inicial de las muestras.

### 2.2.3. Caracterización

Se ha realizado el seguimiento de distintas propiedades físico-químicas, gravimétricas y morfológicas con el fin de determinar la evolución y degradación sufrida por los materiales en los distintos ambientes marinos, así como su tendencia a la fragmentación y la formación de MPs. Concretamente, además de la flotabilidad y la taxonomía, se ha determinado la pérdida de masa por gravimetría, la evolución de los grupos funcionales mediante FTIR-ATR y la morfología mediante OM (Tabla 3.3).

#### **a) Estudio de flotabilidad**

Para comprobar la pérdida de flotabilidad de materiales flotantes por causa del biofouling, se ha analizado in-situ la evolución de la flotabilidad de las muestras MAR compuestos con los materiales que presentan menor densidad que el agua de mar (LLDPE y EPS). Dado que el PET y la PA tienen densidades mayores que el agua de mar, no han sido objeto de este estudio. En cada muestreo, se han introducido las muestras de MAR EPS y las remanentes de MAR LLDPE en un cubo con agua de mar, se han agitado con una varilla durante 1 min y se ha registrado el número de muestras que decantan al cabo de 5 min de reposo.

#### **b) Estudio taxonómico**

Para comprobar si los organismos marinos presentan una afinidad específica hacia los distintos materiales ensayados, se ha realizado un estudio taxonómico del biofouling adherido a las muestras MAR12 LLDPE/PET/PA con la colaboración de AZTI. Se han analizado las tres réplicas de cada material. Para ello, se han identificado las especies de macrofouling según el Registro Mundial de Especies Marinas (<http://www.marinespecies.org/>) y se ha registrado su presencia o ausencia en cada tipo de material. Por otra parte, se han tomado fotografías de las muestras inmediatamente después del muestreo utilizando condiciones de luz y distancia focal similares y se ha determinado la cobertura de macrofouling mediante la asignación del porcentaje de la superficie colonizada.

#### **c) Preparación de muestras**

Previo a la caracterización, las muestras LAR, LMAR y MAR han sido sometidas a un proceso de digestión para limpiar y eliminar la materia orgánica adherida a la superficie de las muestras

(biofouling). Para ello, las muestras se han tratado en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % a lo largo de una semana a 40 °C, según la metodología desarrollada en la sección 3 del Capítulo 2 (Mendoza et al., 2021).

#### **d) Gravimetría**

El objetivo de la caracterización gravimétrica ha sido evaluar las pérdidas de material del polímero, generadas en los ensayos (LAR, LMAR, MAR y MBOL) como resultado del desgaste o degradación sufrido, para identificar las condiciones ambientales y los materiales con mayor tendencia a generar y emitir MPs al medio. Para ello, las muestras han sido previamente identificadas, secadas a 50 °C entre 12 y 48 h y pesadas. En los ensayos LAR, LMAR y MAR se han muestreado periódicamente cada uno de los materiales por triplicado, midiendo la masa de cada muestra (en base seca) antes y después de aplicar el procedimiento de limpieza presentado en la sección 3 del Capítulo 2. La caracterización previa a la limpieza ha permitido realizar el seguimiento de la masa de biofouling en la superficie, estimando la masa de biofouling como la diferencia entre la masa de la muestra cubierta de biofouling y la masa inicial de la muestra.

La pérdida de masa de cada material se ha calculado mediante la diferencia entre la masa inicial y la masa tras el muestreo correspondiente, después de aplicar el procedimiento de limpieza (Ecuación 3.1):

$$\% \text{ pérdida de masa} = [(m_0 - m_t)/m_0] \times 100 \quad [\text{Ecuación 3.1}]$$

donde  $m_0$  es la masa inicial del material (día 0) y  $m_t$  es la masa en el tiempo  $t$  de muestreo en gramos. Cada muestra se ha pesado utilizando una balanza de precisión Mettler-Toledo ( $\pm 0,00001$  g).

#### **e) Caracterización químico-física y morfológica**

Para la identificación de los grupos funcionales característicos de las muestras se ha empleado la técnica de FTIR-ATR. Para ello, se ha utilizado un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) equipado con un sistema Golden Gate ATR con cristal de ZnSe, realizando 32 barridos con una resolución de 4.0, en el rango de 4000-650 cm<sup>-1</sup>. Para detectar posibles cambios físicos en la superficie de los materiales después de los ensayos, se ha utilizado un equipo OM Nikon 80i (Nikon Instruments Inc., Melville, NY, EE.UU.) con x100 y x500 aumentos.

**Tabla 3.3.** Métodos de caracterización aplicados en cada ensayo y medio, y los materiales ensayados en cada caso. (\* Aplicado en LLDPE, PA, PET). (\*\* Aplicado en LLDPE y EPS). (lab.: laboratorio).

Medio	ID	Materiales ensayados	Métodos de caracterización					
			Flotabilidad	Taxonomía	Preparación de muestras	Gravimetría	FTIR	OM
Arena lab.	<b>LAR</b>	LLDPE, PA, PET			X	X	X	X
Agua de mar lab.	<b>LMAR</b>	LLDPE, PA, PET			X	X	X	X
Mar	<b>MAR</b>	LLDPE, PA, PET, EPS	X**	X*	X*	X*	X*	X*
Molino de bolas con arena	<b>MBOL<sub>AR</sub></b>	LLDPE, PA, PET, EPS				X		
		PP <sub>LIT</sub> , NEUM <sub>LIT</sub> , PU <sub>LIT</sub> , EPS <sub>LIT</sub>					X	
Molino de bolas con piedras	<b>MBOL<sub>P</sub></b>	LLDPE, PA, PET, EPS				X		
		PP <sub>LIT</sub> , NEUM <sub>LIT</sub> , PU <sub>LIT</sub> , EPS <sub>LIT</sub>					X	

#### 2.2.4. Parámetros ambientales marinos

La radiación solar incidente en las muestras MAR se ha calculado en base a los datos de la estación meteorológica cercana de Berriatua (43° 30'63" N, 2° 47'61.6" W) (Euskalmet, 2022), y según la siguiente expresión (Samani, 2000) (Ecuación 3.2):

$$R_s = R_0 \times KT \times (t_{\max} - t_{\min})^{0,5} \quad [\text{Ecuación 3.2}]$$

Donde:

$R_s$ = Radiación solar incidente (mm/día)

$R_0$ = Radiación solar extraterrestre (tabulada según Allen et al., 1998) (mm/día)

$KT$ = Coeficiente empírico ( $KT=0,19$  para regiones costeras, según Samani, 2000)

$T_{\max}$  = Temperatura diaria máxima (°C)

$T_{\min}$  = Temperatura diaria mínima (°C)

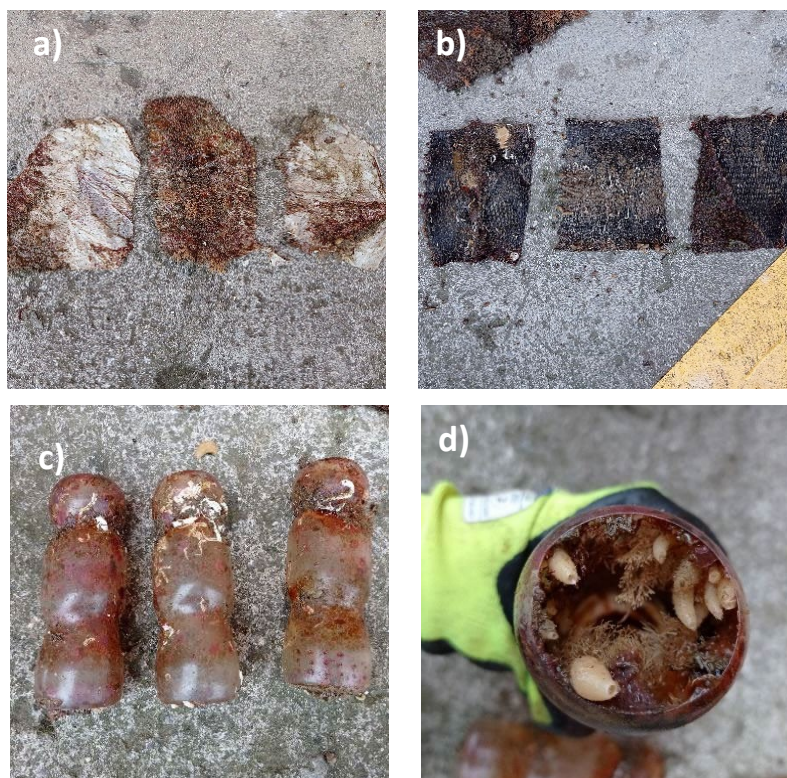
Adicionalmente, se han analizado los datos de las sondas de temperatura del agua, salinidad, clorofila "a", saturación de oxígeno, pH, sólidos en suspensión y turbidez situadas a 3 m de profundidad en el polígono marino de producción acuícola de AZTI situado en Mendexa (43° 21,39' N, 2° 26,90' W), ubicado en mar abierto a 9 km de distancia de la instalación de las muestras MAR.

### 2.3. Resultados

#### 2.3.1. Estudio de degradación de plásticos comerciales en el medio marino

##### 2.3.1.1. Evolución de las muestras por causa del biofouling

Las muestras MAR han presentado una gran cantidad de incrustaciones de organismos marinos (biofouling) adheridas a ellas, observables desde el primer muestreo a los 2 meses de ensayo (Figura 3.7). En cambio, las muestras LMAR y LAR no han mostrado presencia de biofouling, más allá de la aparición de una ligera capa de micrófitos en algunos casos en las muestras LMAR (Figura 3.8).



**Figura 3.7.** Muestras MAR12 de LLDPE (a), PA (b) y PET (c, d) (pre-limpieza).

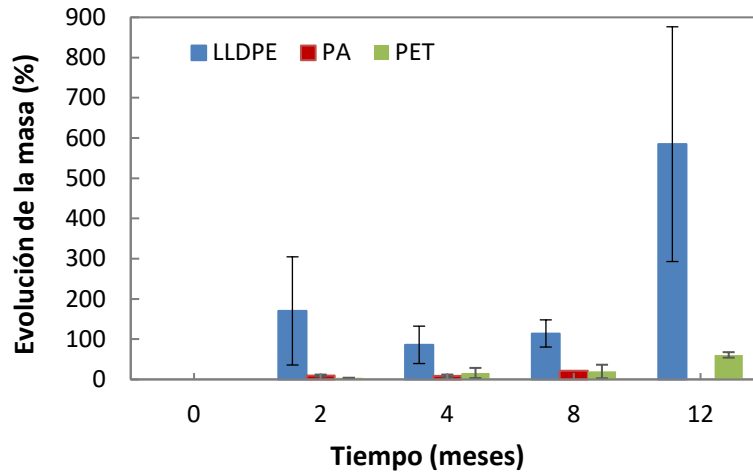


**Figura 3.8.** Aspecto de la muestra LMAR24 LLDPE3.

En la Tabla 3.4 se presentan resumidos los resultados obtenidos en el análisis del efecto del biofouling en las muestras MAR analizadas. La variación de las masas (pre-limpieza y en base seca) respecto a la masa inicial de las muestras MAR, a lo largo de los 12 meses de ensayo (Figura 3.9), ha reflejado incrementos significativos de masa por causa del biofouling adherido, más acentuado en el LLDPE ( $584,8 \pm 291,8 \%$ ), pero también en la PA y el PET ( $21,2 \pm \text{n.d.} \%$  y  $60,9 \pm 6,8 \%$  respectivamente). Un mayor aumento relativo de masa en el LLDPE en comparación con la PA y el PET puede ser debido a la menor densidad del material LLDPE. El aumento del biofouling se ha visto acentuado en todas las muestras en el período de floración primaveral (MAR8 a MAR12).

**Tabla 3.4.** Características y efecto del biofouling en las muestras MAR (con la colaboración de AZTI).

Polímero	Parámetros			
	Cobertura (% de superficie)	Especies (% de muestras donde aparece)	Incremento de masa (%)	Flotabilidad
LLDPE	52,5±4,7	Esponjas (100)	584,8±291,8	Pérdida de flotabilidad en 100 % de muestras en 4 meses
		Anélidos (100)		
		Hidrozoos (100)		
		Mejillones (100)		
		Alga roja (100)		
		Anfípodos (100)		
		Briozoos (66,7)		
		Turbelarios (66,7)		
PA	25,3±5,5	Alga parda (33,3)	21,2±n.d.	-
		Esponjas (100)		
		Anélidos (100)		
		Hidrozoos (100)		
		Mejillones (100)		
		Alga roja (66,7)		
		Briozoos (66,7)		
		Anfípodos (66,7)		
		Turbelarios (66,7)		
		Picnogónido (66,7)		
		Alga verde (66,7)		
		Ascidia (33,3)		
		Anomia (33,3)		
Ostra (33,3)				
PET	39,2±3,8	Alga parda (33,3)	60,9±6,8	-
		Esponjas (100)		
		Anélidos (100)		
		Hidrozoos (100)		
		Mejillones (100)		
		Alga roja (100)		
EPS	-	Briozoos (66,7)	-	No se observa pérdida de flotabilidad en 10 meses
		Gasterópodo (33,3)		



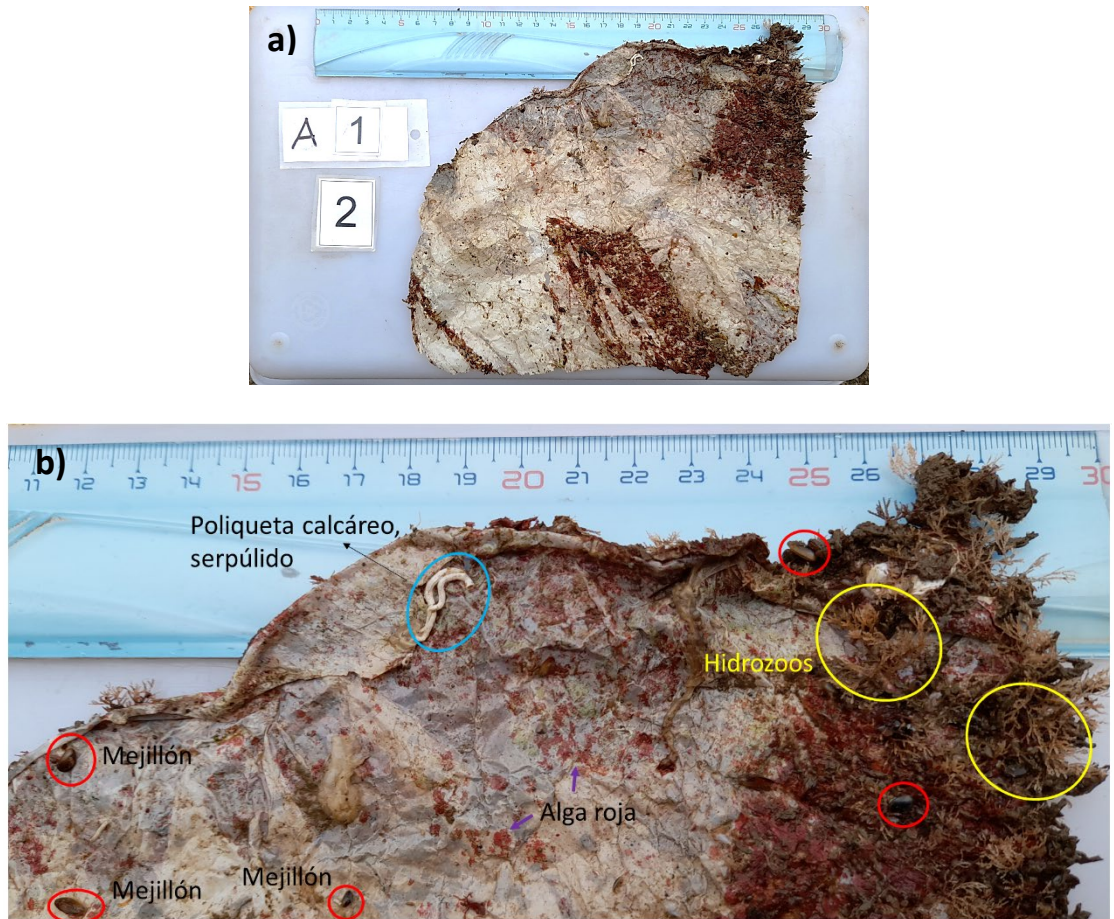
**Figura 3.9.** Incremento proporcional de la masa de las muestras MAR por causa del biofouling (respecto a la masa inicial) de 0 a 12 meses (ensayo 2020-21). (Se dispone de datos de muestras MAR de PA hasta el mes 8).

Mediante el estudio taxonómico de los organismos adheridos a las muestras MAR12 LLDPE/PET/PA (Figura 3.10) se ha identificado la presencia de esponjas, anélidos, hidrozooos y mejillones en el 100 % de las muestras MAR12, así como del alga roja en un 88,9 % de las muestras. Otros organismos con una presencia significativa en las muestras MAR12 han sido los briozoos (66,7 %), anfípodos (55,6 %) y turbelarios (44,4 %) (Tabla 3.4). Se han identificado especies similares en todas las muestras, no podría indicarse por tanto una afinidad específica de las especies hacia los distintos tipos de materiales analizados.

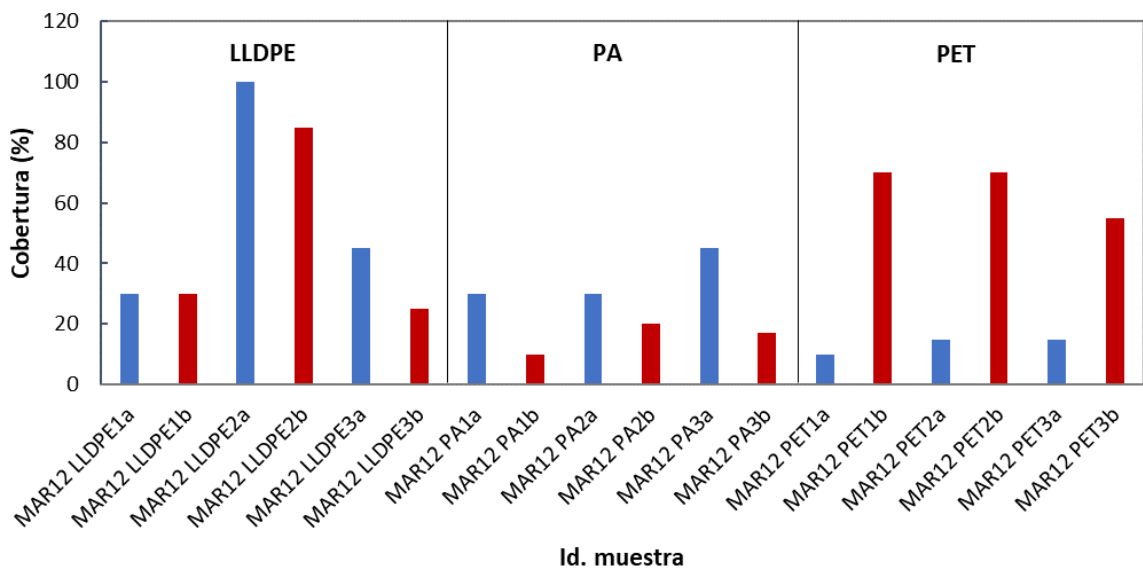
La variabilidad en la cobertura del biofouling en las distintas muestras MAR12 (cobertura promedio de  $52,5 \pm 34,7$  % en LLDPE,  $25,3 \pm 5,5$  % en PA y  $39,2 \pm 3,8$  % en PET) (Figura 3.11) podría deberse principalmente a la forma y rugosidad de cada material y la disposición de cada muestra concreta.

En el caso del PET, se ha observado mayor adhesión de organismos en los pliegues de las botellas que en las zonas más lisas, y los organismos han ocupado más superficie dentro de las botellas que en el exterior. La mayor presencia de algas en las redes de PA que en los films de LLDPE y botellas de PET, puede deberse a la forma y rugosidad de la red.



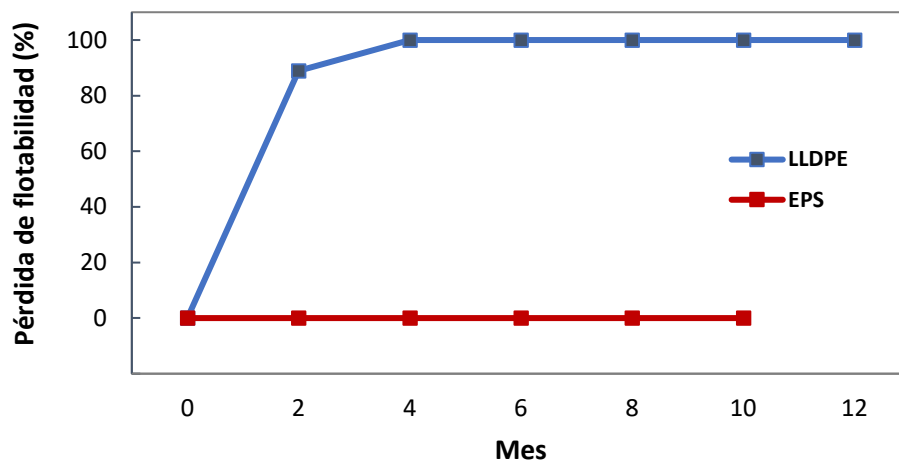


**Figura 3.10.** Aspecto de la muestra MAR12 LLDPE1 en el estudio taxonómico mediante inspección visual de expertos (a) e identificación de organismos marinos que aparecieron adheridos en la superficie de la muestra (b) (AZTI).



**Figura 3.11.** Cobertura (%) del biofouling presente en las muestras MAR12, donde *a* y *b* indican uno y otro lado de la muestra (en el caso del PET exterior e interior de la botella, respectivamente).

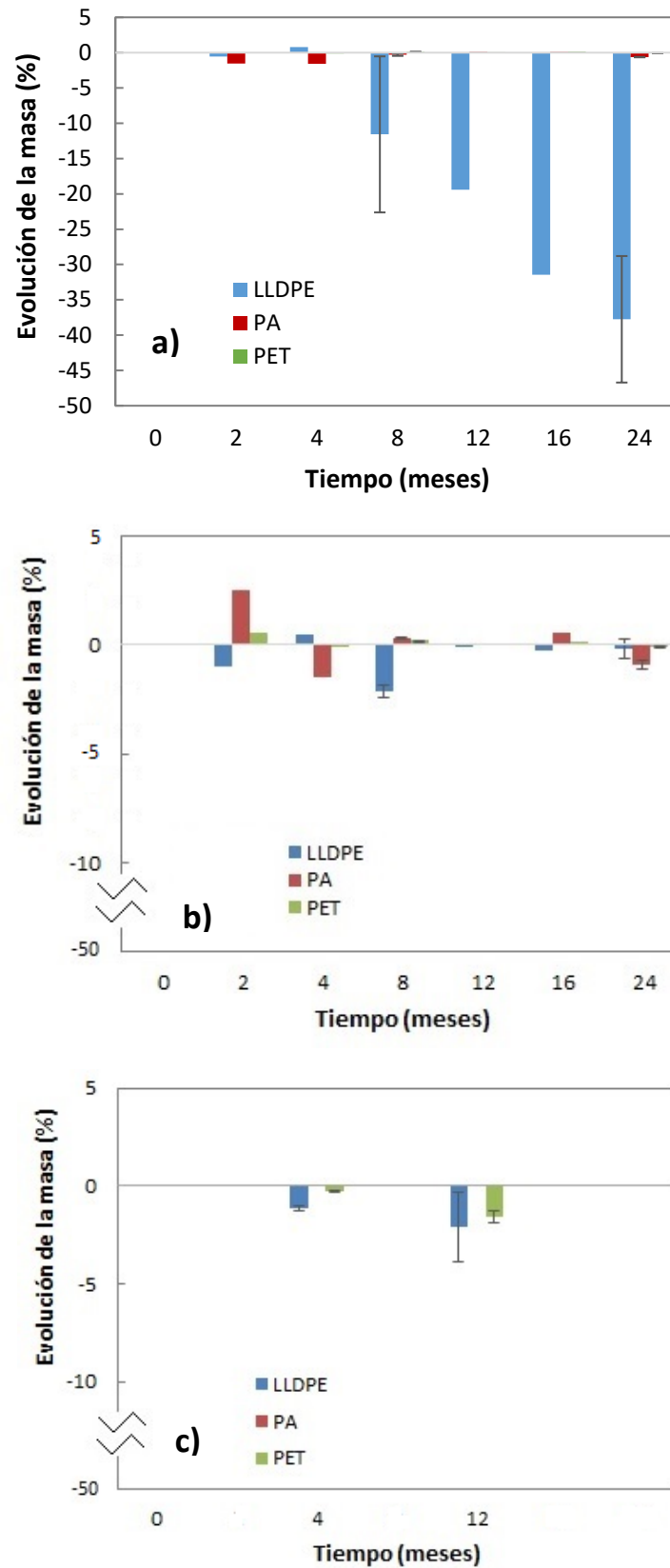
La gran cantidad de biofouling que se adhiere a las muestras MAR puede afectar significativamente a la flotabilidad de los materiales. Según la evaluación de la flotabilidad el 88,9 % de las muestras MAR de LLDPE se han hundido al segundo mes de ensayo, y el 100 % lo ha hecho al cuarto mes (Figura 3.12). En el mismo rango de resultados, Fazey y Ryan (2016) registraban un 50 % de muestras de láminas de LDPE hundidas al cabo de 50 días en el mar. Esto confirma que el factor biofouling puede provocar una rápida transferencia de compartimento marino en el caso del LLDPE, pasando de la superficie al fondo marino en menos de 4 meses. Ye y Andrady (1991) sugerían que esta pérdida de flotabilidad puede ser reversible, sin embargo, no se ha observado un reflotamiento de las muestras de LLDPE en un plazo de 8 meses más. La evaluación de las muestras de EPS ha indicado que el 100 % de las muestras ha continuado siendo flotante a los 10 meses de ser sumergidas. Por tanto, en este caso no se ha observado esta rápida transferencia al fondo del mar.



**Figura 3.12.** Evolución de la flotabilidad de las muestras MAR de LLDPE y EPS por causa del biofouling de 0 a 12 meses (ensayo 2020-21). Las muestras MAR de EPS se han ensayado hasta el mes 10.

### 2.3.1.2. Caracterización químico-física y morfológica de la degradación

La Figura 3.13 muestra los resultados de la evolución gravimétrica de las muestras expuestas en cada uno de los tres medios evaluados tras el procedimiento de limpieza, incluyendo en cada caso la desviación estándar de las tres réplicas obtenidas a los meses 8 y 24 (meses 4 y 12 en el caso de las muestras MAR).



**Figura 3.13.** Evolución de la masa de las muestras post-limpieza (respecto a la masa inicial): LAR de 0 a 24 meses (a), LMAR de 0 a 24 meses (b) y MAR de 0 a 12 meses (c). No ha sido posible valorar la evolución de la masa de las muestras MAR de PA, por motivos relacionados con la manipulación de muestras.

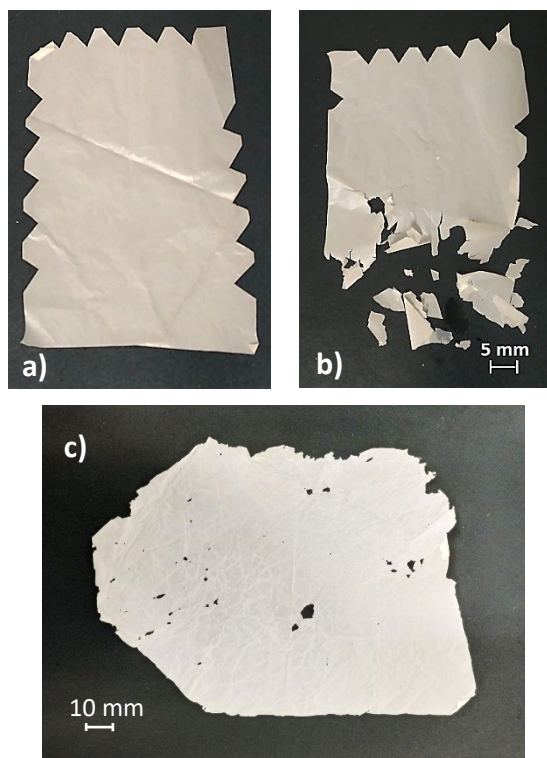
La pérdida de masa más significativa se ha producido en el medio LAR (Figura 3.13a), concretamente en el caso del LLDPE, donde los resultados han indicado una evidente pérdida de masa a partir de los 8 meses de exposición ( $-11,6 \pm 11,0\%$ ), hasta una pérdida de masa a los 24 meses del inicio del ensayo de  $-37,8 \pm 9,0\%$ , cuando sólo ha quedado la parte enterrada de las muestras. Los resultados de las muestras LAR de PA y PET por otro lado, no han mostrado un patrón claro, indicando ligeros aumentos y pérdidas de masa de manera consecutiva, hasta una disminución de  $-0,63 \pm 0,03\%$  (PA) y  $-0,08 \pm 0,01\%$  (PET) a los 24 meses (Figura 3.13a).

Del mismo modo, en el caso de las muestras en el medio LMAR, la evolución de las masas tampoco ha respondido a un patrón evidente, con ligeros aumentos y pérdidas de masa hasta una disminución de  $-0,20 \pm 0,46\%$  (LLDPE),  $-0,94 \pm 0,22\%$  (PA) y  $-0,06 \pm 0,01\%$  (PET) a los 24 meses (Figura 3.13b).

Este resultado contrasta con el obtenido en el medio MAR, donde se ha observado una pérdida de masa gradual hasta  $-1,58 \pm 0,31\%$  y  $-2,1 \pm 1,80\%$  en las muestras MAR12 PET y MAR12 LLDPE, respectivamente (Figura 3.13c). Según Muthukumar et al. (2011), la pérdida de masa en polímeros en el medio marino se produce generalmente debido a la degradación o el deterioro causado por el crecimiento de micro y macroorganismos sobre la superficie del polímero, la acción de las enzimas extracelulares y los metabolitos producidos por los organismos, y las corrientes marinas.

### **Degradación del LLDPE**

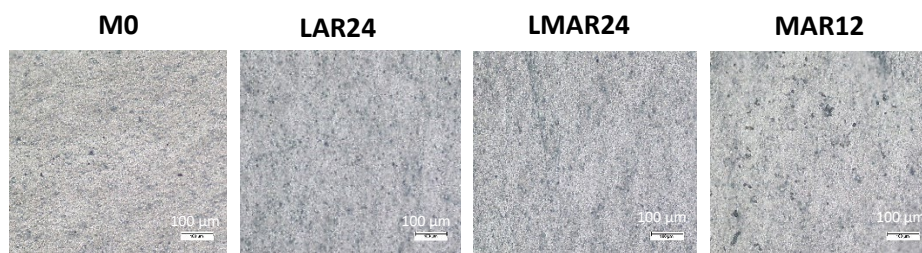
En las muestras LAR LLDPE, a partir de los 8 meses de exposición se ha observado una pérdida significativa de masa ( $-11,6 \pm 11,0\%$ ). Las muestras eran aparentemente frágiles y visualmente se ha observado degradación, habiendo generado ya en ese período fragmentos en forma de meso (5 – 25 mm) y MPs (< 5 mm). A los 12 meses las muestras se encontraban totalmente fragmentadas en gran cantidad de micropartículas (Figura 3.14b). A los 24 meses del inicio del ensayo sólo ha quedado la parte enterrada de las muestras (pérdida de masa de  $-37,8 \pm 9,0\%$ ). El resto de las muestras de LLDPE se han esparcido alrededor en forma de fragmentos de MPs, o han desaparecido. Estos resultados coinciden con los presentados por Napper y Thompson (2019), que evidenciaban en muestras de HDPE instaladas a la intemperie una elevada fragilidad y su fragmentación entre los 9 y 18 meses.



**Figura 3.14.** Una de las muestras LAR de LLDPE a tiempo 0 (a) y estado de las muestras LAR12 LLDPE (b) y MAR12 LLDPE (c) (post-limpieza).

Aunque en menor grado, también se ha observado una pérdida de masa del LLDPE en el medio MAR ( $-2,1 \pm 1,80$  % a los 12 meses). Esta pérdida de material en las muestras MAR12 LLDPE ha sido apreciable visualmente por la presencia de agujeros de tamaño meso y micro entre 0,5 y 10 mm (Figura 3.14c). Ya en el año 1975, Holmström (1975) reportaba láminas de LDPE cubiertas de biofouling recuperadas a 400 m de profundidad, señalando este tipo de agujeros como "rastros de ingesta" probablemente causados por moluscos que se alimentan de algas y que ingieren la película subyacente al mismo tiempo.

Los resultados de OM (Figura 3.15) podrían evidenciar una afección de las condiciones marinas en la superficie de las muestras MAR12 LLDPE, donde se observan signos de desgaste superficial en forma de pequeñas grietas y zonas de mayor transparencia. Esta erosión superficial en MAR12 LLDPE podría ser consecuencia del deterioro causado por el crecimiento de micro y macroorganismos sobre la superficie del polímero (Holmström, 1975; Muthukumar et al., 2011; Welden y Cowie, 2017).

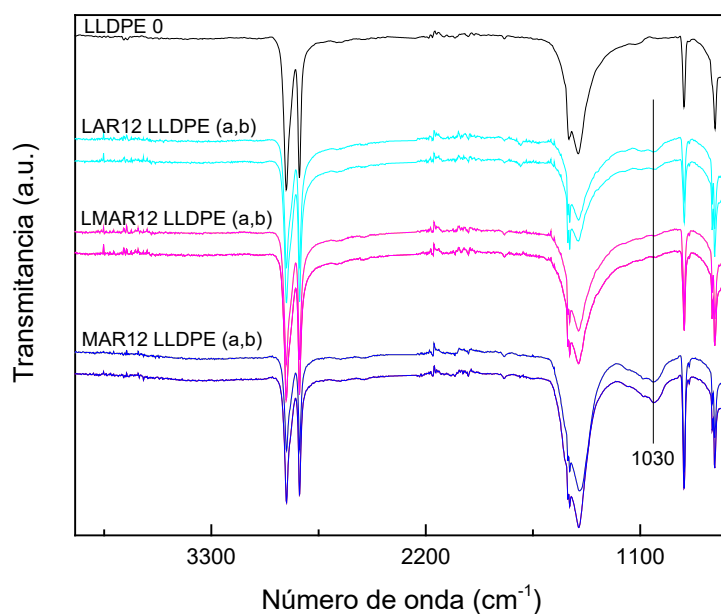


**Figura 3.15.** Imagen de OM (x100) de las muestras LLDPE a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.

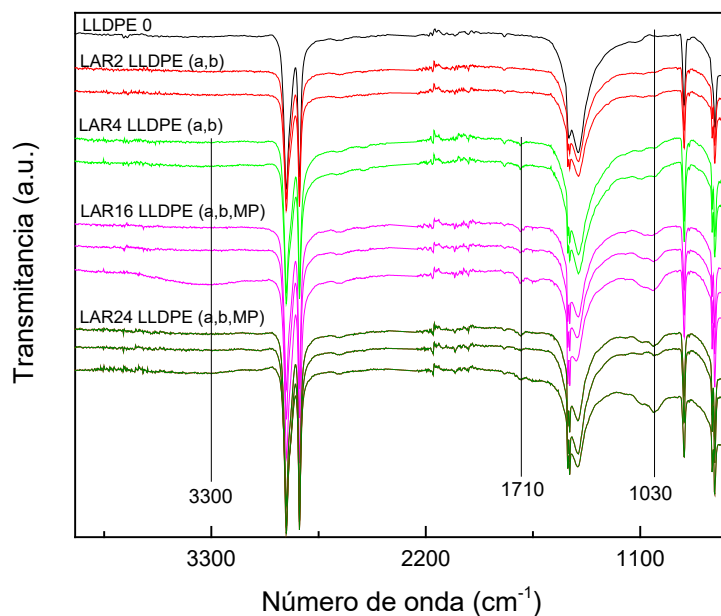
Para evaluar el origen químico de esta degradación se ha realizado el estudio de la evolución de los grupos funcionales de las muestras de LLDPE mediante FTIR. En el análisis de los espectros de las muestras a los 12 meses (Figura 3.16), se ha observado que los cambios más significativos ocurren en las muestras tipo MAR, seguido de las muestras LAR y en menor medida en las de tipo LMAR. El cambio más importante ha sido la aparición de una banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  en las muestras LAR y MAR atribuible a la vibración de tensión de  $\text{-C-O-}$  (Chércoles Asensio et al., 2009). La variación en la relación de intensidades  $I_{1030/2915}$  (banda de referencia a  $2915\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión C-H) de las muestras, ha sido concretamente de 0,01 y 0,18 para las muestras LAR12 y MAR12, respectivamente. La mayor intensidad de la degradación ocurrida en las muestras MAR12, podría atribuirse a que la presencia de microorganismos marinos contribuye a la formación de grupos O-H acompañados de una ruptura de la cadena de polímero, reduciendo el peso molecular y aumentando la hidrofilia del polímero de PE (Gao et al., 2022). Si bien la muestra LMAR12 también se ha evaluado en agua de mar, la presencia de microorganismos en este medio podría estar reducida como consecuencia de la limitada renovación del agua en el proceso a escala laboratorio, a diferencia de lo que ocurre en los ensayos MAR.

En el caso de las muestras LAR (Figura 3.17) se ha observado que la banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  surge a partir de los 4 meses, y se ha incrementado de manera significativa en los espectros de los materiales más degradados (microplásticos generados, MP), indicando la presencia de oxidación en la superficie del material a través de la formación de grupos O-H o C=O en la molécula alifática del LLDPE. La presencia de estos grupos funcionales se confirma por la presencia de una banda en la zona de  $3300\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de tensión O-H (Yang et al., 2005) y de pequeñas bandas a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con la vibración de tensión de enlaces C=O de diversos grupos funcionales (Figura 3.17). La variación en la relación de intensidades  $I_{1030/2915}$  de las muestras de MP ha sido de 0,08 y 0,13 a los 16 y 24 meses, respectivamente, valores ligeramente inferiores

al valor  $I_{1030/2915}$  de MAR12 LLDPE (0,18), confirmando una mayor degradación del LLDPE en el medio MAR que en el medio LAR.



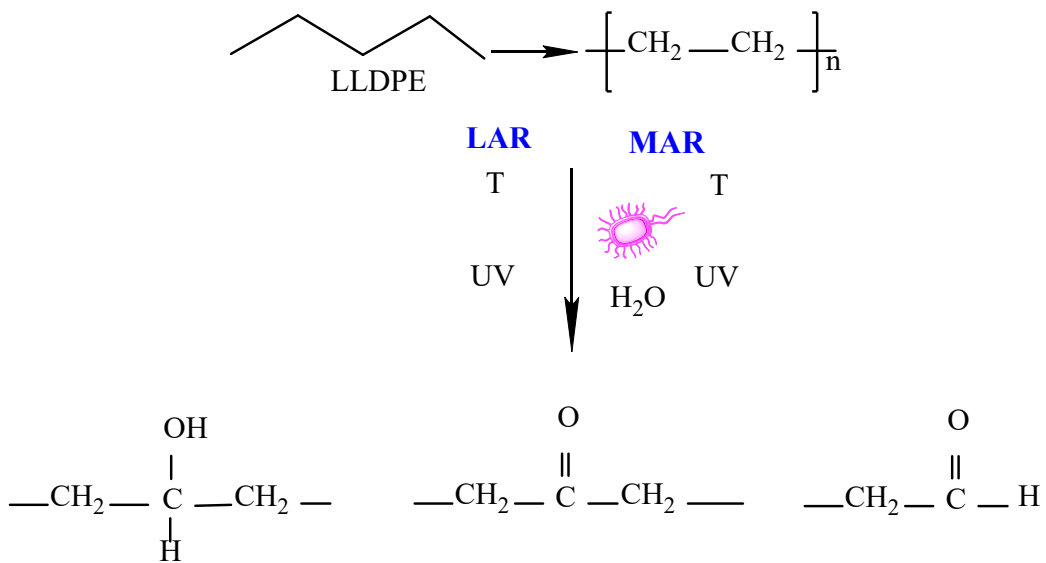
**Figura 3.16.** Espectros FTIR de las muestras de LLDPE en los distintos medios evaluados a 12 meses de ensayo. Las muestras *a* y *b* corresponden a ambas caras del material, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.



**Figura 3.17.** Espectros FTIR de las muestras LAR de LLDPE a lo largo de 24 meses de ensayo. Las muestras *a*, *b* y *MP* corresponden a ambas caras del material y a MPs generados, respectivamente, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.

A diferencia de las muestras MAR, en el caso de las LAR el mecanismo de reacción de degradación estaría afectado fundamentalmente por la radiación UV a la que están sometidas las muestras (Gewert et al., 2018; Gijssman et al., 1999). La fotodegradación consecuencia de la exposición a la radiación UV y al oxígeno (Gewert et al., 2018) es generalmente superficial (50-100 μm) y da lugar a una reducción del peso molecular y a un agrietamiento que facilita la formación de MPs (ter Halle et al., 2016). Todo ello, y dado el espesor de 18 μm de las muestras de LLDPE, explicaría una mayor fragmentación de las muestras LAR LLDPE.

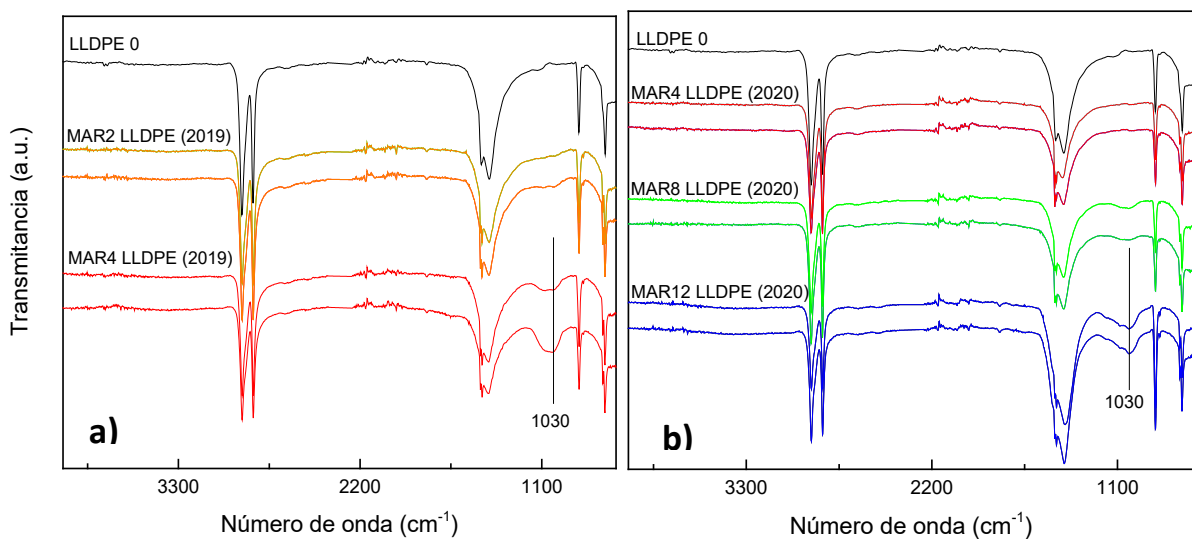
Los resultados han indicado que, a tiempos cortos, la degradación ocurrida en mar (MAR) ha sido más significativa, pero al incrementar el tiempo, las muestras expuestas a radiación UV (LAR) también han presentado degradación. Por una parte, las muestras sumergidas en el mar se encontrarían a menor temperatura, oxígeno y exposición UV que las muestras LAR por el efecto de dispersión de la radiación que generan el agua y las partículas en suspensión. Por otra parte, el ambiente MAR incluye, además de radiación UV y la fotodegradación asociada, otros factores como la presencia de agua y microorganismos en el medio que participarían en la formación de aldehídos y cetonas derivados de la oxidación de los enlaces C-H del LLDPE, a consecuencia de la hidrólisis y degradación biótica (Artham et al., 2009; Karlsson et al., 2018) (Figura 3.18). Aunque la degradación química observada en las muestras MAR LLDPE coincide con las muestras LAR LLDPE, los resultados de OM corroborarían posibles alteraciones físico-químicas adicionales en la superficie de las muestras MAR12 LLDPE debido a las condiciones marinas (Figura 3.15).



**Figura 3.18.** Estructura química del LLDPE y propuesta de las estructuras resultantes tras la degradación en los sistemas LAR y MAR.



Para determinar el efecto de la radiación UV en la degradación de las muestras se ha realizado el análisis de las muestras MAR LLDPE de dos años consecutivos (2019 y 2020). Los espectros FTIR obtenidos han indicado la presencia de la banda de oxidación a  $1030\text{ cm}^{-1}$  a los 4 meses en el año 2019 (Figura 3.19a). En el 2020 esta oxidación ha comenzado más tarde (Figura 3.19b), siendo la variación en la relación de intensidades  $I_{1030/2915}$  de 0,22 y 0,17 en las muestras MAR4 LLDPE del 2019 y MAR12 LLDPE del 2020, respectivamente. Esto sugiere que la degradación del LLDPE en el mar no se produce siempre a la misma velocidad y podría depender de factores variables de un año a otro, como la meteorología, la dinámica del oleaje, la exposición a la radiación solar o la mayor o menor presencia de biofouling en el material.



**Figura 3.19.** Espectros FTIR de las muestras MAR de LLDPE en dos años diferentes; 2019 (a) y 2020 (b).

Al calcular la radiación solar incidente en los períodos de análisis de las muestras, comprendidos entre junio y octubre de 2019 y 2020 respectivamente, se ha obtenido una radiación solar incidente total de 1192 mm/día en el período comprendido entre junio-octubre de 2019, un 4,1 % menor que en el mismo período de 2020 (1241 mm/día). En la evaluación de las variables ambientales marinas, no se han observado diferencias significativas entre junio y octubre de los años 2019 y 2020 en cuanto a temperatura del agua, salinidad, clorofila “a”, saturación de oxígeno, pH, sólidos en suspensión y turbidez (Tabla 3.5). Por lo tanto, no se han identificado variaciones significativas en los factores ambientales evaluados que puedan justificar esta diferencia en la velocidad de degradación del LLDPE en el mar de un año a otro.

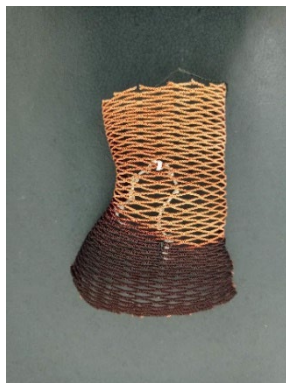
**Tabla 3.5.** Resultados de parámetros ambientales en las muestras MAR en junio-octubre 2019 y 2020.

Parámetro	Promedio junio-octubre 2019	Promedio junio-octubre 2020
Sólidos en suspensión (mg/l)	3,21	4,74
Turbidez (NTU)	0,54	0,71
Temperatura del agua (°C)	20,28	20,62
Salinidad (UPS)	34,87	34,43
Clorofila "a" (mg/m <sup>3</sup> )	0,20	0,25
% <sub>sat.</sub> O <sub>2</sub> (%)	103,89	106,53
pH	8,14	8,21
	<b>Total junio-octubre 2019</b>	<b>Total junio-octubre 2020</b>
Radiación solar incidente (mm/día)	1192	1241

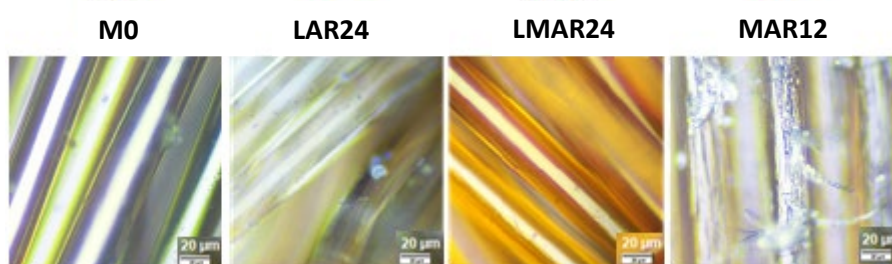
### **Degradación de la PA**

Los resultados de las muestras LAR y LMAR de PA no han indicado pérdidas significativas de masa a los 24 meses [-0,63 ± 0,03 % (LAR) y -0,94 ± 0,22 % (LMAR)] (Figura 3.13a y Figura 3.13b), y no se han observado cambios visuales en los materiales, más allá de la decoloración sufrida por las muestras LAR PA en las zonas más expuestas (Figura 3.20). En el caso de las muestras MAR PA, no ha sido posible valorar la evolución de la masa por diversos motivos relacionados con la manipulación de muestras.

En las imágenes de OM de las muestras LAR y LMAR de PA no se han observado diferencias significativas en la superficie de las fibras (Figura 3.21). En cambio, en algunos casos, las muestras MAR12 PA han mostrado signos de desgaste, que pueden ser debidos a la acción de los organismos colonizadores que podrían ejercer un raspado de la superficie de las fibras mientras se alimentan de algas (Welden y Cowie, 2017). Según estos autores, en este proceso pueden absorber microfibras, estableciendo una ruta primaria para la entrada de MPs en la cadena alimentaria. En este caso, en línea con lo observado por Welden y Cowie (2017) para el mismo período de tiempo de inmersión en el mar, la superficie de las fibras de MAR12 PA no es tan plana y muestra indicios de pequeñas roturas de hilos (Figura 3.21).



**Figura 3.20.** Muestra LAR24 PA. Se observa la decoloración de la zona más expuesta (superior en la fotografía) respecto a la zona enterrada en la arena.

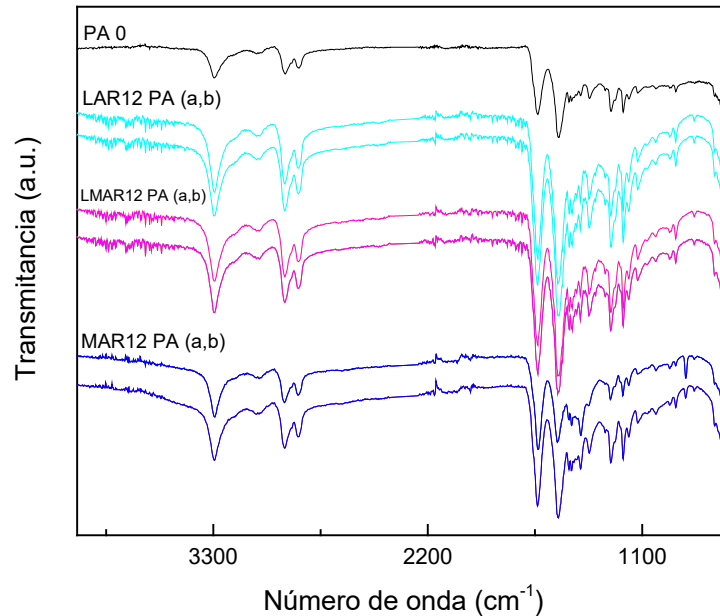


**Figura 3.21.** Imagen de OM (x500) de las muestras PA a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.

No se han observado cambios significativos en los espectros FTIR de este material en ninguno de los tres medios evaluados a los 12 meses (Figura 3.22). En el caso de los medios LAR y LMAR tampoco se han observado cambios a los 24 meses de exposición (figura no incluida). Concretamente en el medio LAR, en el que se ha observado decoloración (Figura 3.20) a diferencia de los demás medios, no se han observado diferencias en los espectros al comparar la cara más expuesta (a), y la cara menos expuesta (b), lo que indicaría una degradación de los pigmentos o colorantes utilizados en la fabricación del producto, que no afectaría a la estructura química del material.

La menor degradación de las muestras PA puede ser debida a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares (Tomita et al., 2003), pero la superficie expuesta también debe ser tomada en cuenta. Por ejemplo, según Welden y Cowie (2017) la fragmentación de cuerdas de nylon sumergidas a 10 m de profundidad durante 12 meses en el océano fue del 1 % al mes durante un periodo de 12 meses. En dicho estudio se relaciona el resultado con las dimensiones de las muestras analizadas, indicando que la relación superficie/volumen de las fibras es menor

comparada con los films, resultando el material más protegido frente a las condiciones ambientales, y por tanto a la degradación.



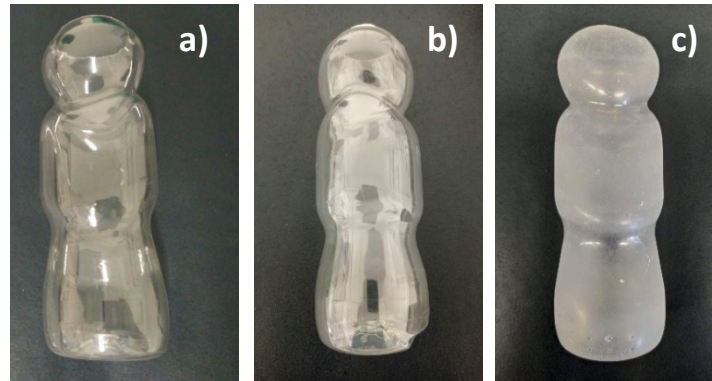
**Figura 3.22.** Espectros FTIR de las muestras de PA en los distintos medios evaluadas a 12 meses de ensayo. Las muestras *a* y *b* corresponden a las dos caras del material, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.

### Degradación del PET

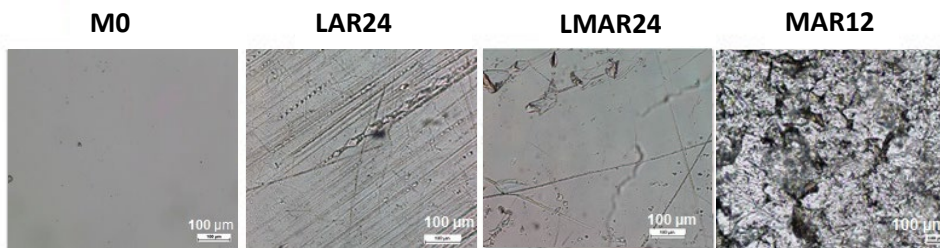
Las muestras LAR y LMAR de PET no han presentado pérdidas significativas de masa a los 24 meses ( $-0,08 \pm 0,01\%$  y  $-0,06 \pm 0,01 \%$ , respectivamente) (Figura 3.13a y Figura 3.13b), visualmente se han encontrado intactas y aparentemente no han presentado mayor fragilidad (Figura 3.23b), a pesar de que en la imagen óptica se han apreciado signos de rozamiento (Figura 3.24).

En el caso del MAR12 PET, la pérdida de masa ha sido superior ( $-1,58 \pm 0,31 \%$ ) respecto a los otros medios. Otros autores (Muthukumar et al., 2011), que analizan el efecto del biofouling en muestras de PET sumergidas en la Bahía de Bengala (India) a 1 m de profundidad, obtienen un valor de  $-7,49 \pm 0,17 \%$  en ese mismo período de exposición. La pérdida de masa estaría asociada a la aparición de grietas y fisuras micrométricas en el material, tal y como se observa en la imagen de OM de la superficie del PET en este período (Figura 3.24). El cambio superficial ha

sido además evidente visualmente a partir de los 2 meses, cuando se ha comenzado a observar una pérdida gradual de la transparencia del material (Figura 3.23c).

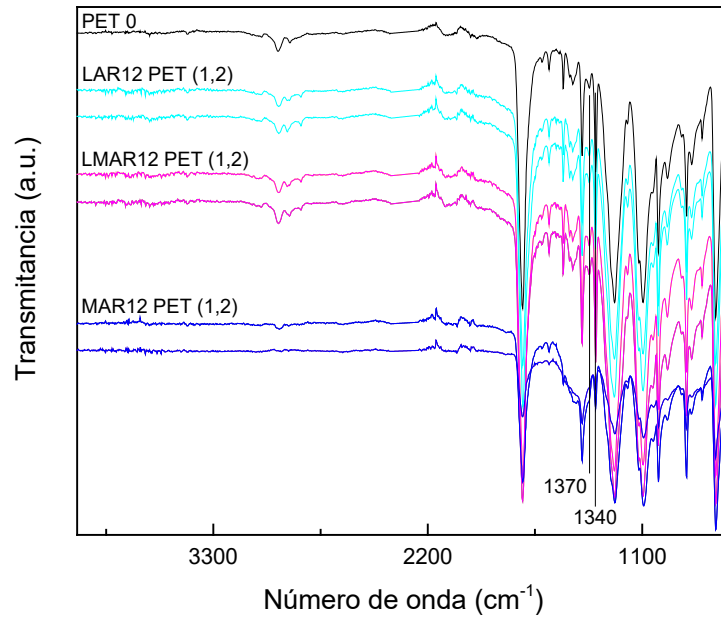


**Figura 3.23.** Muestra de PET inicial (a), muestra LAR24 PET (b) y muestra MAR12 PET (post-limpieza) (c).

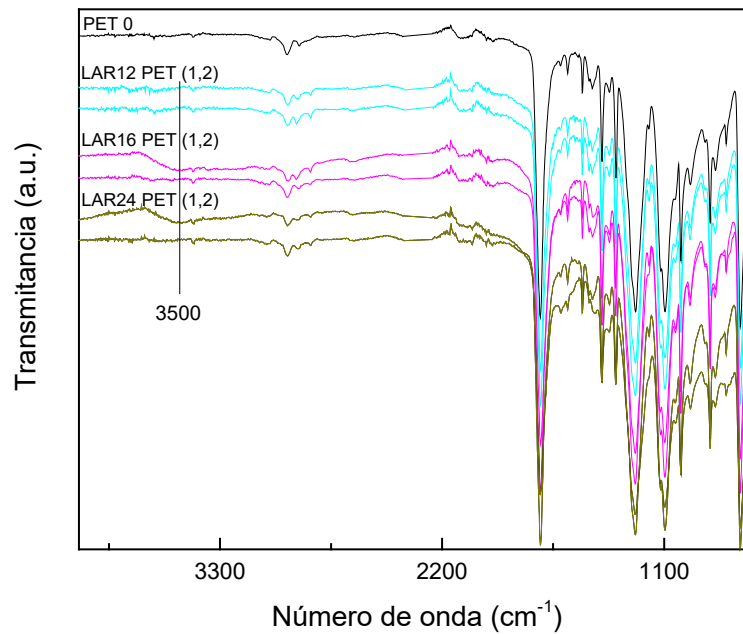


**Figura 3.24.** Imagen de OM (x100) de las muestras PET a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.

El análisis de las variaciones químicas que pudieran derivarse de la degradación de las muestras mediante FTIR ha indicado que las muestras LMAR PET no han presentado cambios (Figura 3.25). En cambio, los espectros de las muestras LAR PET han revelado la presencia de una nueva banda alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a partir del mes 16 en el lado más expuesto del material (Figura 3.26). Esta banda está relacionada con el grupo hidroxilo -OH (Holland y Hay, 2002), lo que indicaría que en el sistema LAR, las zonas más expuestas del PET han comenzado a oxidarse a partir del período comprendido entre el mes 12 y 16. El mecanismo de degradación asociado en este caso es el derivado de la fotodegradación inducida por la radiación UV (Gewert et al., 2015). Esta degradación genera cambios en la zona de vibración de grupos hidroxilo y carbonilo, junto con los relacionados con las vibraciones correspondientes al C-O-C de los grupos éster y -CH<sub>2</sub>- del PET.



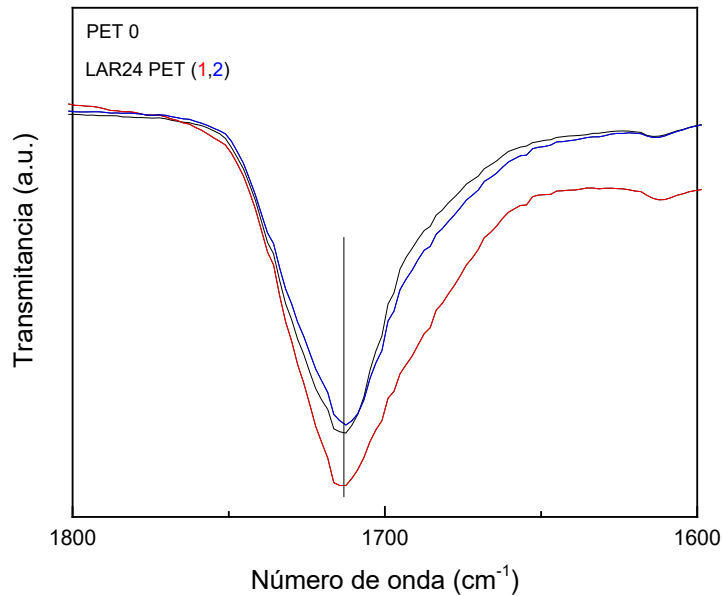
**Figura 3.25.** Espectros FTIR de las muestras de PET en los distintos medios evaluadas a 12 meses de ensayo. Las muestras 1 y 2 corresponden a dos lados opuestos del material.



**Figura 3.26.** Espectros FTIR de las muestras LAR PET a distintos tiempos (en meses) de ensayo. Las muestras 1 y 2 corresponden al lado más expuesto a la intemperie y al lado semi-enterrado en la arena, respectivamente, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.

Analizando en mayor detalle la banda más característica del PET a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.27), asociada a la vibración de tensión del enlace C=O de éster (Dubelley et al., 2017), se ha observado que la muestra LAR24 PET en su zona más expuesta tiene una banda más ancha y de

mayor intensidad, mientras la zona más protegida muestra una banda similar a la muestra inicial, confirmando una degradación superficial más intensa en la zona expuesta.

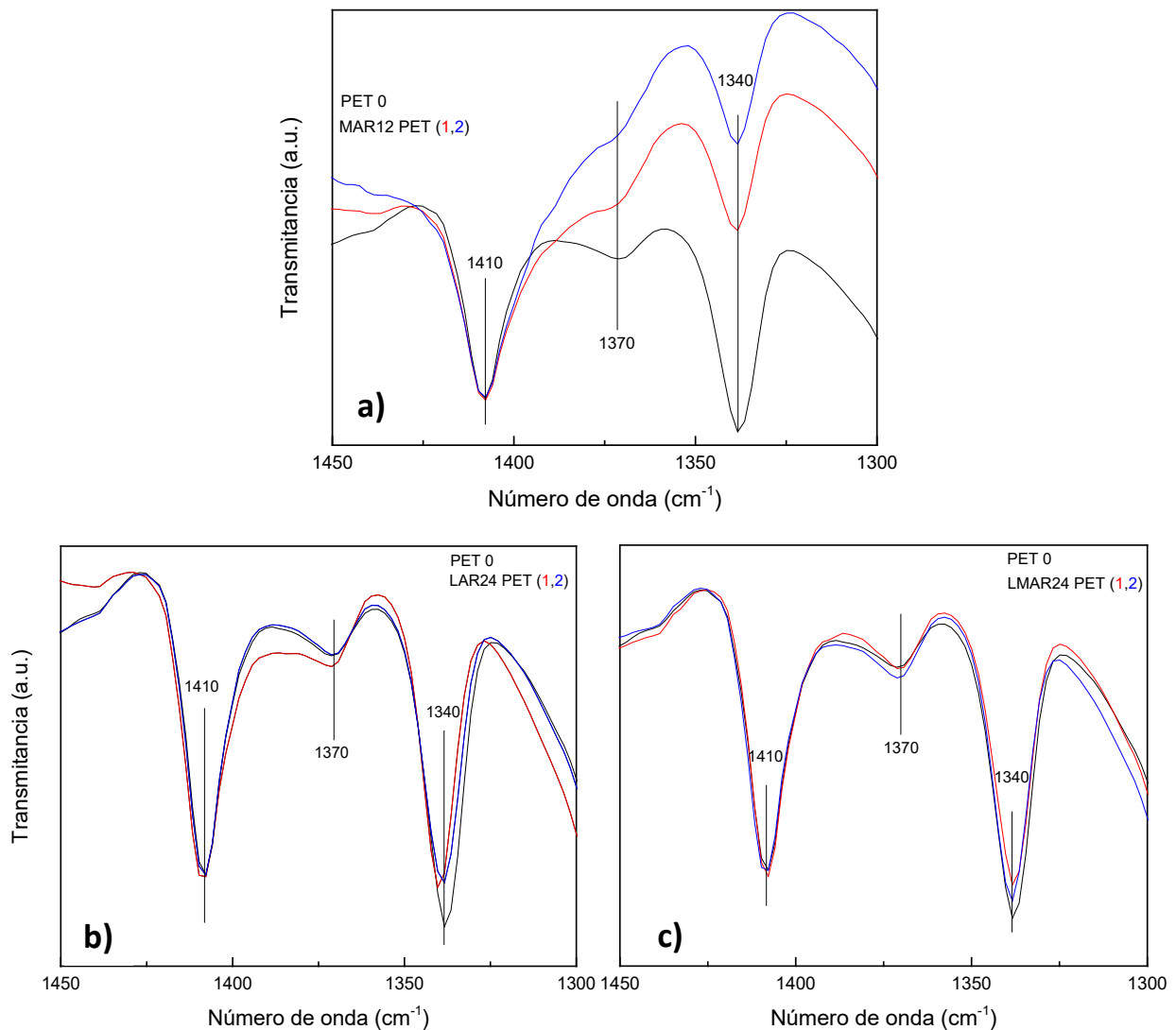


**Figura 3.27.** Espectros FTIR en la región 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  de las muestras LAR24 PET correspondientes al lado más expuesto (1) y al lado semi-enterrado en la arena (2), junto con la muestra PET inicial.

El cálculo del índice de carbonilo ( $\text{CI} = I_{1720}/I_{1410}$ ) puede proporcionar datos cuantitativos sobre el proceso de degradación en el PET debido a la exposición en los tres medios evaluados durante el mismo período de 12 meses. Tras normalizar los espectros en la banda correspondiente a  $1410 \text{ cm}^{-1}$ , se ha observado en comparación con la relación CI del PET inicial ( $\text{CI} = 2,893$ ), que el CI ha presentado valores muy similares en LAR12 PET y LMAR12 PET ( $\text{CI} = 2,859$  y  $\text{CI} = 2,915$ , respectivamente). Sin embargo, ha disminuido de forma evidente en el caso del MAR12 PET ( $\text{CI} = 2,572$ ), lo que sugiere una modificación de la estructura química del PET tras 12 meses sumergido en el mar. En los medios LAR y LMAR, el cálculo del CI tras una duración de hasta 24 meses ha indicado un aumento acusado principalmente en el medio LAR ( $\text{CI} = 3,581$  y  $\text{CI} = 3,261$ , respectivamente).

Es posible detectar cambios en la cristalinidad del PET en los tres medios a través del análisis de la intensidad de las bandas a  $1370$  y  $1340 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.25), asociadas con los enlaces  $-\text{CH}_2-$ , gauche (amorfo) y trans (cristalino), respectivamente, siendo útiles para conocer el estado del material y su degradación (Zhou et al., 2019). Así, analizando los espectros de las muestras MAR en el rango  $1450\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.28a), tras normalizar la banda de  $1410 \text{ cm}^{-1}$  de las muestras MAR12 PET respecto al PET inicial, se ha observado que la banda  $1340 \text{ cm}^{-1}$  ha disminuido

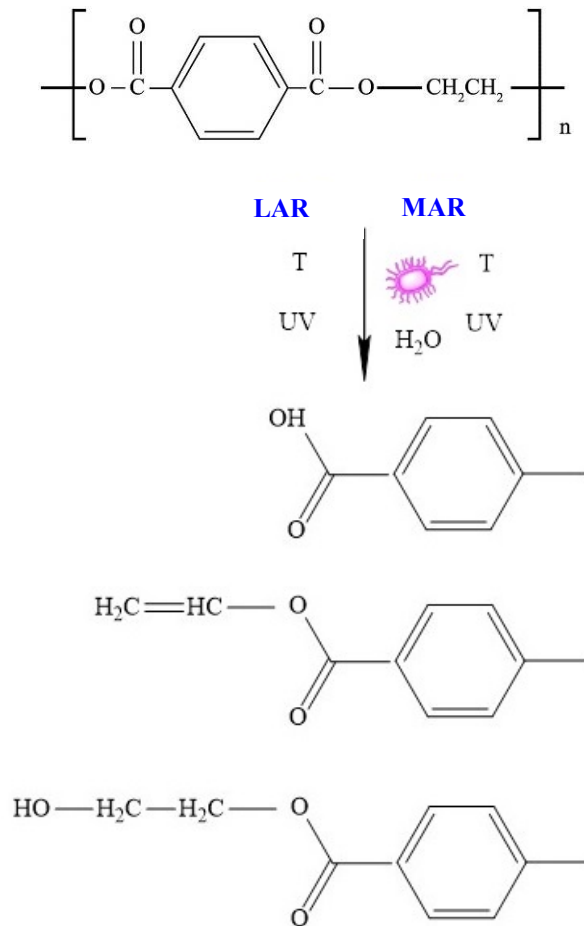
notablemente de intensidad y aparece un hombro en  $1370\text{ cm}^{-1}$ . Esto sugiere que las muestras MAR12 PET tendrían menor fracción cristalina de acuerdo con diversos autores (Mendiburu-Valor et al., 2022; Zhou et al., 2019). En el caso de las muestras LAR (Figura 3.28b), se ha observado que la muestra LAR24 PET tiene una estructura más amorfa en la cara más expuesta (1), según la banda de  $1370\text{ cm}^{-1}$  (Zhou et al., 2019). Analizando la banda asociada a la estructura cristalina,  $1340\text{ cm}^{-1}$ , se ha observado que las muestras LAR24 PET tienen menor intensidad que la muestra de PET a tiempo 0, demostrando que la cristalinidad ha bajado, lo que sugiere que se ha producido una degradación en ese medio. En cuanto al medio LMAR (Figura 3.28c), se ha observado en la banda  $1340\text{ cm}^{-1}$  una ligera disminución de la intensidad en las muestras MAR24 PET, por lo que estas muestras tendrían una menor cristalinidad que las muestra PET 0 (Zhou et al. 2019), aunque en menor medida respecto a los otros medios evaluados.



**Figura 3.28.** Espectros FTIR en la región  $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  de las muestras MAR12 PET (a), LAR24 PET (b) y LMAR24 PET (c), correspondientes a dos caras opuestas del material (1 y 2) (lado más expuesto y lado semi-enterrado, respectivamente para LAR24 PET), junto con el PET inicial.



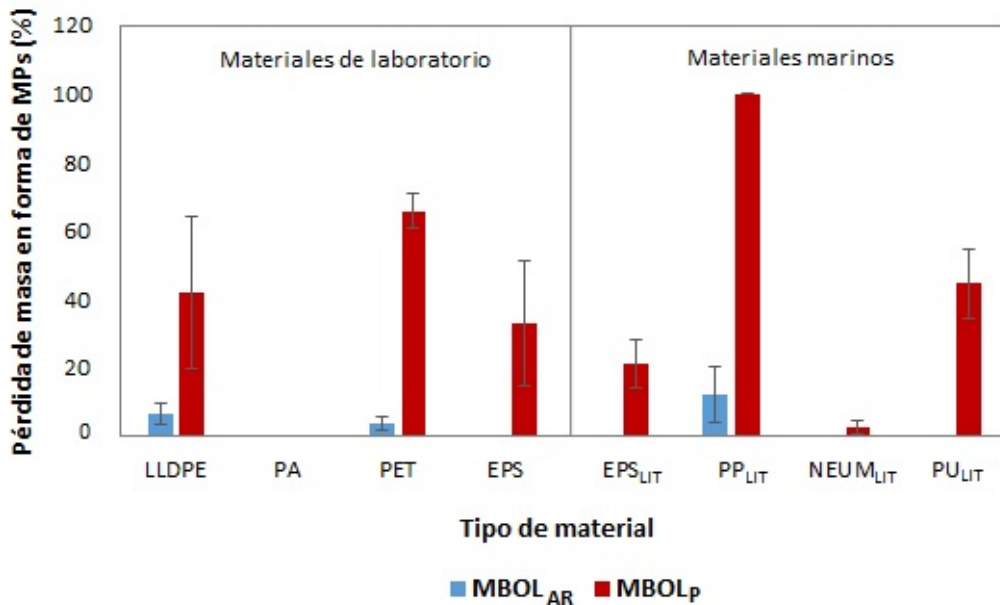
Por lo tanto, el PET se ha degradado más rápidamente en el medio MAR, pero su estructura química también ha sufrido alteraciones en el medio LAR (y en menor medida, en el medio LMAR) al cabo de 24 meses de exposición, que estarían asociadas a la nueva banda alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el grupo hidroxilo  $-\text{OH}$  (Figura 3.26). Según Artham et al. (2009), la permanencia prolongada en el océano conduce a una disminución del índice de carbonilo, probablemente debido a la biodegradación (biótica) a través del mecanismo de tipo Norrish. La disminución del índice de carbonilo del PET en el medio MAR podría indicar por tanto una degradación biótica, mientras que el aumento del índice de carbonilo del PET en los medios LAR y LMAR se atribuiría a una oxidación abiótica (Artham et al., 2009; Muthukumar et al., 2011) (Figura 3.29).



**Figura 3.29.** Estructura química del PET y propuesta de las estructuras resultantes tras la degradación en los sistemas LAR y MAR.

2.3.2. Simulación de la fragmentación de materiales en el litoral

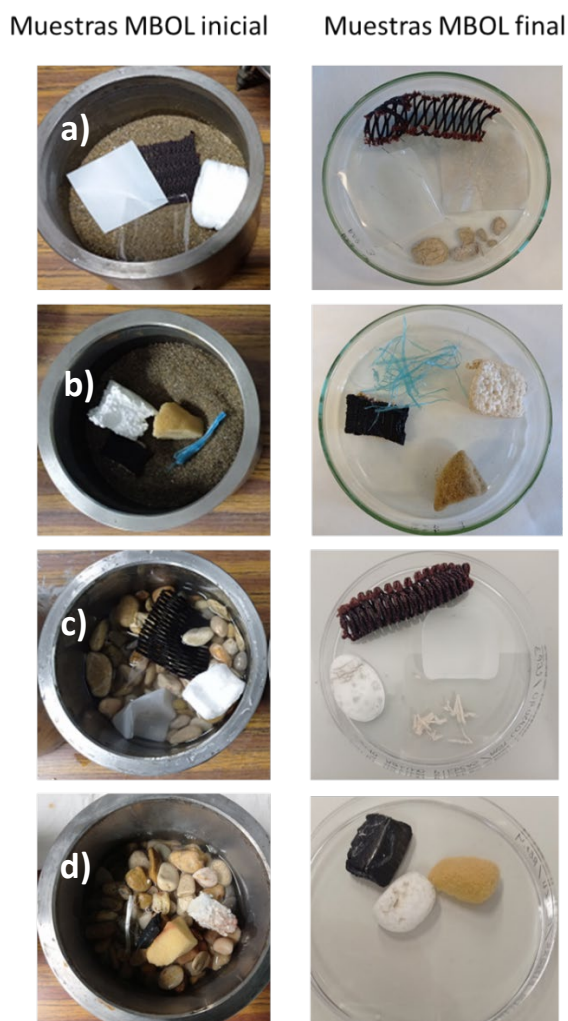
Los ensayos en medio arenoso simulados en un molino de bolas (MBOL<sub>AR</sub>) han resultado válidos únicamente para materiales no porosos, en este caso el LLDPE, el PET y las fibras de PP<sub>LIT</sub>. Estos materiales han perdido un  $6,3 \pm 3,1$  %,  $3,6 \pm 1,9$  % y  $12,2 \pm 8,2$  % de masa, respectivamente, en forma de MPs (Figura 3.30). En el resto de materiales (PA, EPS, EPS<sub>LIT</sub>, NEUM<sub>LIT</sub> y PU<sub>LIT</sub>) las partículas de arena introducidas en los poros han producido un aumento de masa respecto a la inicial, a pesar de que el material se haya apreciado visiblemente erosionado, por lo tanto, los resultados en este caso no han podido considerarse válidos.



**Figura 3.30.** Pérdida de masa en forma de MPs (%) de los distintos materiales ensayados en MBOL<sub>AR</sub> y MBOL<sub>P</sub>.

En el caso de los ensayos en medio rocoso (MBOL<sub>P</sub>), se ha observado que los resultados han sido válidos para todos los materiales excepto para la PA, en cuyo caso la masa también ha aumentado ligeramente, posiblemente debido a pequeñas partículas introducidas entre las fibras y que han resultado difíciles de eliminar completamente en el procedimiento de limpieza con agua y etanol. Para el resto de materiales, la pérdida de masa por erosión ha sido mayor en medio rocoso que en arena, excepto para el EPS, al que visiblemente la arena ha erosionado más que las piedras (aunque no ha sido posible demostrarlo gravimétricamente por los motivos antes expuestos). Es llamativo que, en medio rocoso, las fibras de PP<sub>LIT</sub> se han deshecho al  $100,0 \pm 0,0$  % en fragmentos de MP (Figura 3.30). El PET ha perdido un  $65,9 \pm 4,8$  % de masa mostrando una erosión homogénea en forma de superficie pulida, a diferencia de las láminas de LLDPE, que

se han fragmentado en trozos más pequeños, perdiendo un  $41,8 \pm 22,3$  % de masa como MPs (Figura 3.31). El neumático (NEUM<sub>LIT</sub>), por el contrario, ha emitido una menor masa de MPs;  $2,7 \pm 2,0$  %. Por último, el EPS en medio rocoso ha emitido entre  $21,3 \pm 6,9$  % (EPS marino o EPS<sub>LIT</sub>) y  $33,1 \pm 18,3$  % (EPS de laboratorio) de su masa como MPs. Ambos materiales EPS tienen distinta procedencia, por lo que no es posible achacar esta diferencia a la posible degradación previa del EPS marino. En general, no es posible atribuir una mayor pérdida de MPs en los plásticos marinos respecto a los plásticos de laboratorio, ya que los resultados varían dependiendo del tipo de material.



**Figura 3.31.** Aspecto inicial y final de los materiales plásticos en los ensayos de simulación en litoral arenoso MBOL<sub>AR</sub> (materiales de laboratorio (a) y materiales marinos (b)) y litoral rocoso MBOL<sub>R</sub> (materiales de laboratorio (c) y materiales marinos (d)).

Por lo tanto, los materiales evaluados han perdido entre un  $2,7 \pm 2,0$  % (NEUM<sub>LIT</sub>) y un  $100,0 \pm 0,0$  % (PP<sub>LIT</sub>) de masa en forma de MPs en medio rocoso, y se han podido identificar las fibras de PP<sub>LIT</sub>, procedentes de un cabo de amarre abandonado, como un gran generador de MPs al medio ambiente en medios rocosos, seguidos del PET y de los films de LLDPE.

## 2.4. Discusión

Se ha comprobado que el biofouling es un factor fundamental a considerar en el estudio de las basuras marinas, ya que puede afectar al plástico de distintas maneras. Entre ellas, la presencia de biofouling puede provocar el hundimiento de los materiales flotantes, lo que puede causar una variación significativa en la potencial degradación de los materiales respecto a la superficie, debido a las diferentes condiciones ambientales (T, irradiación) y biológicas a las que se expone el material (Napper y Thompson, 2019). Los resultados obtenidos en este estudio han indicado que un polímero inicialmente flotante como el LLDPE, puede decantar al fondo del mar al cabo de un período relativamente corto (entre 2 y 4 meses) a causa de un aumento de la densidad debido al biofouling. No se ha observado un reflotamiento de las muestras hundidas, por lo tanto, tal y como sugieren Fazey y Ryan (2016) el biofouling podría ser en parte la causa del defecto de plástico en la superficie del océano según los balances estimados (Cozar et al., 2014; Eriksen et al., 2014). Los tiempos de decantación del EPS sin embargo, en caso de producirse, resultarían más largos (> 10 meses).

Estos resultados arrojan una aproximación del tiempo disponible para la recogida en superficie de materiales flotantes tipo films de LLDPE o EPS antes de su hundimiento, lo cual es de especial relevancia para la gestión de esta tipología de basuras marinas. Sin embargo, estos tiempos pueden no ser directamente extrapolables a otros entornos marinos, puesto que el biofouling es un fenómeno complejo en el que influyen la estación del año, la ubicación geográfica, la temperatura del agua, los niveles de nutrientes, el tipo de sustrato y la velocidad y turbulencia del flujo de agua circundante (Fazey y Ryan, 2016; Menchaca et al., 2014).

Por otro lado, la diferencia significativa entre las muestras LMAR y MAR en cuanto a presencia de biofouling, indicaría la dificultad de reproducir las condiciones marinas reales en laboratorio (Canales et al., 2021; Tosin et al., 2012). El aumento del biofouling se ha visto acentuado en todas las muestras en el período de floración primaveral (MAR8 a MAR12), de acuerdo con los resultados de Amaral-Zettler et al. (2021). Un período de ensayo mayor a 12 meses en el medio MAR permitiría establecer tendencias más consistentes y confirmar esta posible estacionalidad

del factor biológico. Se han identificado especies similares en todas las muestras, no podría indicarse por tanto una afinidad específica de las especies hacia los distintos tipos de materiales analizados. En todo caso, la afinidad podría estar más relacionada con la rugosidad y disposición de los materiales.

En lo que respecta a la degradación, diversos autores (Andrady, 1990, 2015; Kalogerakis et al., 2017; Pegram y Andrady, 1989) sugieren que, aunque los principales agentes implicados y los mecanismos de degradación en el medio marino son en parte los mismos que en el terrestre (Tabla 3.6), las tasas de degradación pueden ser significativamente más lentas en el primero.

**Tabla 3.6.** Comparación de la disponibilidad de los agentes de degradación en las diferentes zonas del medio marino (Andrady, 2015) (\*se incluye el medio terrestre a efectos comparativos).

<b>Agente de degradación</b>	<b>Tierra<sup>a</sup></b>	<b>Playa</b>	<b>Aguas superficiales</b>	<b>Aguas profundas o sedimentos marinos</b>
<b>Luz solar</b>	Sí	Sí	Sí	No
<b>Temperatura</b>	Elevado	Elevado	Moderado	Bajo
<b>Oxígeno</b>	Elevado	Elevado	Elevado/moderado	Bajo
<b>Biofouling</b>	No	No	Sí	Sí

La oxidación consecuencia de la radiación ultravioleta (UV) es el factor más importante que puede iniciar la degradación en el medio ambiente de los polímeros con una base de C-C, lo que posteriormente conduce a la fractura de la cadena (Gewert et al., 2015; Wang et al., 2020). Sin embargo, en el mar la cantidad de luz disponible para la oxidación inducida por la luz es significativamente menor (Andrady, 2015). Por otro lado, mientras que el aire ambiente contiene un 21 % de oxígeno, el oxígeno disuelto en el agua suele ser de 8 a 10 mg/L en las capas superiores, lo que hace que el proceso de oxidación sea menos efectivo (Kalogerakis et al., 2017). Además del grado de exposición a la luz UV y al oxígeno, los resultados también podrían verse influenciados por el factor biofouling, antes mencionado, y por la diferencia en la temperatura. Las temperaturas en tierra son más altas, lo que supondría una mayor degradación del polímero, posiblemente debido a la termo-oxidación.

Sin embargo, a diferencia de algunos trabajos previos (Andrady, 1990; Kalogerakis et al., 2017; Napper y Thompson, 2019) en este estudio los resultados del FTIR han mostrado una mayor degradación del LLDPE y PET en el medio MAR que en el medio LAR. Existen trabajos que muestran también índices medios de degradación superiores en el medio marino en

comparación con la degradación en tierra (Chamas et al., 2020). La afeción de las condiciones marinas ha sido también evidente en la superficie de las muestras, según la imagen de OM. Pero, por otro lado, en el caso del LLDPE las muestras colocadas en el mar han demostrado ser más resistentes a la fragmentación en comparación con las colocadas en la arena (pérdida de masa de  $-2,1 \pm 1,80$  % en MAR12 LLDPE, frente a  $-19,43 \pm \text{n.d.}$  % en LAR12 LLDPE y  $-37,8 \pm 9,0$  % en LAR24 LLDPE). Así, los resultados indican una elevada fragmentación y una mayor pérdida de masa en el caso de las muestras LAR LLDPE (de acuerdo con los resultados de Andradý, 1990; Kalogerakis et al., 2017; y Napper y Thompson, 2019), evidente a partir de los 8 meses de exposición. Esta fragmentación ha sido mayor en el caso del LLDPE, en comparación con la PA y el PET, y estaría provocada principalmente por la fotodegradación, considerada como principal factor abiótico para el PE en ambientes aeróbicos exteriores (Gijsman et al. 1999). El LLDPE en forma de film, abandonado en las playas o en el medio terrestre, puede ser considerado, por tanto, un significativo emisor de MPs al medio ambiente en un período corto de tiempo y su adecuada gestión debería ser prioritaria. La Tabla 3.7 resume los resultados de la degradación físico-química de los tres materiales en los tres medios evaluados, clasificados según una escala numérica de 0 a 3.

El efecto del biofouling podría ser decisivo en la degradación, ya que por un lado, la acumulación de material en la superficie del polímero implica que en las muestras MAR haya menor cantidad de radiación incidente que active la fotooxidación (Kalogerakis et al., 2017; Napper y Thompson, 2019; Nelson et al., 2021). Pero el biofouling en las superficies de los polímeros también pueden conducir a la degradación (Cappitelli y Sorlini, 2008; Muthukumar et al., 2011). Así, según Mueller (2006), por lo general, la biodegradación de los polímeros se produce mediante el ataque a la superficie por parte de las bacterias presentes en el biofouling. Artham et al. (2009) identificaron cambios considerables en los espectros FTIR a lo largo de 12 meses de exposición de los polímeros al agua de mar, incluyendo LDPE y HDPE. Los cambios se deberían a factores bióticos y abióticos del mar, ya que para las poliolefinas inertes, la oxidación es el paso inicial de la biodegradación y el ataque de los microorganismos es un proceso secundario (Sudhakar et al., 2007). La autooxidación debida a factores abióticos puede dar lugar a la formación de nuevos grupos funcionales como los ésteres y cetonas en el caso de las poliolefinas, que reducen la hidrofobicidad ayudando al proceso de biofouling (Hadad et al., 2005; Orr et al., 2004).

Por lo tanto, esto sugiere que la exposición del LLDPE al agua de mar durante un año podría haber conducido a su biodegradación y al cambio de sus propiedades fisicoquímicas. Se ha observado además que la degradación del LLDPE en el mar no se produce siempre a la misma

velocidad, pudiendo depender de factores bióticos y abióticos variables de un año a otro, como la meteorología, la dinámica del oleaje o la distinta presencia de biofouling en el material.

**Tabla 3.7.** Resultados de la degradación físico-química de los tres materiales en los tres medios evaluados, clasificados según una escala numérica de 0 a 3. La escala 0-3 se refiere al grado de degradación de las muestras tras los ensayos según cada método de caracterización: '0'- sin degradación aparente, '1'- nivel de degradación bajo, '2'- nivel de degradación medio, '3'- nivel de degradación alto. ('n.v.' no verificable; '-' caracterización no realizada).

<b>Material</b>	<b>Medio evaluado</b>	<b>Gravimetría (pérdida de masa por fragmentación)</b>	<b>FTIR (degradación química)</b>	<b>OM (degradación física superficial)</b>
<b>LLDPE</b>	LAR	3	2	0
	LMAR	1	0	0
	MAR	2	3	1
	MBOL <sub>AR</sub>	2	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	3	-	-
<b>PA</b>	LAR	1	0	0
	LMAR	1	0	0
	MAR	n.v.	0	2
	MBOL <sub>AR</sub>	n.v.	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	n.v.	-	-
<b>PET</b>	LAR	0	2	1
	LMAR	0	1	1
	MAR	2	3	3
	MBOL <sub>AR</sub>	1	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	3	-	-
<b>EPS</b>	MBOL <sub>AR</sub>	n.v.	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	2	-	-
<b>PP<sub>LIT</sub></b>	MBOL <sub>AR</sub>	2	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	3	-	-
<b>NEUM<sub>LIT</sub></b>	MBOL <sub>AR</sub>	n.v.	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	1	-	-
<b>PU<sub>LIT</sub></b>	MBOL <sub>AR</sub>	n.v.	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	2	-	-
<b>EPS<sub>LIT</sub></b>	MBOL <sub>AR</sub>	n.v.	-	-
	MBOL <sub>P</sub>	2	-	-

El PET también muestra indicios de degradación en los medios MAR y LAR según los espectros de FTIR, siendo ligeramente mayor en LAR24 PET respecto a MAR12 PET. La evidencia de una mayor degradación en las zonas más expuestas de las muestras LAR16 PET y LAR24 PET (Figura 3.26), donde se observa un aumento en los grupos –OH, relacionándolo con un aumento de finales de cadena, confirmaría la influencia de la radiación UV y/o la T en la degradación.

Sin embargo, a través del cálculo del índice de carbonilo, se obtiene que a igual tiempo de exposición (12 meses), el PET se degrada más rápidamente en el medio MAR que en el medio LAR. La superficie del PET en el medio MAR presenta una alteración superficial significativa en forma de agrietamiento y pérdida de transparencia, no observado en los demás medios. Este deterioro superficial podría ser el responsable de la pérdida de masa que presenta el PET en el medio MAR ( $-1,58 \pm 0,31$  % en MAR12 PET, vs.  $-0,08 \pm 0,01$  % en LAR24 PET y  $-0,06 \pm 0,01$  % en LMAR24 PET). Esto podría responder a un desgaste del material, bien por el rozamiento debido al movimiento dinámico del mar o bien por efecto de la adherencia de biofouling en la superficie de las muestras (Muthukumar et al., 2011). Pero en este caso, además de la degradación superficial, la formación de biofouling también podría haber conducido a una degradación en el interior del material (Artham et al., 2009; Cappitelli y Sorlini, 2008; Welden y Cowie, 2017). Así, la disminución del índice de carbonilo del MAR12 PET respecto al PET inicial, sugiere una degradación biótica, mientras que el aumento del índice de carbonilo del PET en LAR y LMAR se atribuiría a una oxidación abiótica (Artham et al., 2009; Muthukumar et al., 2011). Por tanto, al igual que para el caso del LLDPE en el medio MAR, la degradación biótica podría ser el resultado de las bacterias presentes y las enzimas constitutivas de los colonizadores invertebrados en la superficie del polímero (Mueller, 2006; Sudhakar et al., 2007; Welden y Cowie, 2017). Por ejemplo, se ha comprobado que varios tipos de lipasas son capaces de hidrolizar enlaces éster en poliésteres alifáticos (Tokiwa y Suzuki, 1977). Las enzimas actúan sobre los enlaces del polímero generando superficies hidrofílicas que favorecen la adhesión de otros organismos (Welden y Cowie, 2017).

Las muestras de PA presentan elevada estabilidad en los tres medios evaluados, sin degradación química, pérdidas de masa o deterioro físico evidentes. Por tanto, es posible afirmar que la PA no ha sufrido una degradación significativa en ninguno de los tres medios durante los ensayos.

Ninguno de los tres materiales en el medio LMAR presenta visualmente alteraciones ni hay constancia de cambios químicos significativos según el análisis de FTIR al final del ensayo, lo que indicaría que no hay variaciones significativas tras la exposición durante 24 meses en dicho medio. Esta diferencia significativa en los resultados obtenidos entre las muestras LMAR y MAR



en cuanto a degradación y pérdida de masa en el LLDPE y el PET, refleja que las condiciones marinas reales implican factores adicionales (posiblemente mecánicos y biológicos) que afectan significativamente a la degradación de los materiales, y por tanto al potencial desprendimiento de MPs en el medio ambiente. Este hecho debería ser por tanto considerado en cualquier ensayo de comportamiento de materiales en el mar, incluyendo en los ensayos de biodegradación.

Por otro lado, los objetos de plástico pueden descomponerse mecánicamente en MPs bajo la acción de las olas y la fricción con la arena y las rocas del litoral (Wang et al., 2020). Mediante los ensayos de simulación de la fragmentación de materiales plásticos en la zona de barrido del litoral, se han identificado las fibras de PP, procedentes de un cabo de amarre abandonado, como un gran potencial generador de MPs al medio ambiente en medios rocosos, junto con el PET y los films de LLDPE. En base a estas observaciones, sería recomendable sustituir (siempre que técnicamente sea posible) todos los amarres, cabos y cuerdas de materiales poliolefinicos (PE o PP) de cualquier actividad marina por PA, al resultar éste un material más resistente y menos propenso a la emisión de MPs secundarios. Los resultados muestran que las playas representan escenarios idóneos para la fragmentación de plásticos y la emisión de MPs, identificando el litoral rocoso como medio más abrasivo que el litoral arenoso, y por tanto, potencialmente más eficaz en la degradación mecánica de plásticos en condiciones ambientales marinas. Como excepción, el EPS podría verse más afectado por la dinámica de un litoral arenoso. En esta línea, los resultados de Chubarenko et al. (2018) demostraban que el impacto del EPS con las piedras fue baja en comparación con otros plásticos debido a la alta flotabilidad del material. En este sentido la arena podría favorecer una mayor abrasión sobre el material.

Por lo tanto, dado que las orillas del litoral constituyen zonas significativas de generación de MPs secundarios debido a la confluencia de las dinámicas del oleaje, la abrasión con los sedimentos, la incidencia directa de los rayos UV y las condiciones de oxidación térmica (Andrady, 2011; Chubarenko et al., 2019), se debería considerar su limpieza de forma preferente como estrategia eficaz de mitigación de MPs. En especial se subraya la importancia de la limpieza de las costas rocosas, donde las basuras plásticas están muy expuestas a la degradación y la abrasión. Por tanto, tal y como señala Andrady (2011), la retirada de los objetos de plástico más grandes de las playas antes de que se fragmenten puede tener un beneficio ecológico que va más allá de la mejora estética de las playas, y contribuir considerablemente en la reducción de los MPs que acaban en el océano.

### 3. ORIGEN POTENCIAL DE LOS MICROPLÁSTICOS DEL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA. ESTUDIO DE MODELIZACIÓN DE TRAYECTORIAS OCEÁNICAS

#### 3.1. Introducción

¿De dónde vienen los MPs que se encuentran en las costas del sudeste del GdB? En respuesta a este planteamiento, en esta sección se aplica un modelo lagrangiano para simular las posibles trayectorias de los MPs que se encuentran en las playas de Gipuzkoa (sudeste del GdB).

La identificación de la localización del punto de emisión de un MP que alcanza una playa implica determinar la trayectoria que dicha partícula ha realizado en el mar. Se debe considerar, por lo tanto: un punto de partida y otro de destino (localizaciones espaciales), una trayectoria que los une (sucesión de localizaciones espaciales) y un marco temporal característico (localización o coordenada temporal) para cada uno de ellos. En este contexto, dada la localización espacio-temporal de la emisión de una partícula de plástico, y conocidas las características físicas del fluido en el que se desplaza, éstas determinarán unívocamente tanto la trayectoria que desarrollará como el punto de destino final. La identificación de cualquier punto de la trayectoria seguida, en conjunción con su correspondiente coordenada temporal, permiten determinar tanto el punto de destino (hacia adelante en el tiempo) como el de origen (atrás en el tiempo). Esta concepción de la dinámica de un fluido como el compendio de las trayectorias de las partículas que la componen se denomina descripción lagrangiana de un fluido, y a la familia de métodos de análisis asociados metodologías lagrangianas.

Se han desarrollado toda una familia de modelos lagrangianos para su aplicación a la dinámica de océanos y mares y se han establecido estándares para su aplicación (van Sebille et al., 2018). Existen además modelos de código abierto como Parcels (Lange y van Sebille, 2017), diseñados para su aplicación en este campo. Particularmente esta herramienta ha sido empleada, entre otros casos, en la identificación de las fuentes de MPs que tienen como destino algunas playas del norte de Chipre y que se localizan a lo largo de las costas del Mediterráneo (Duncan et al., 2018).

La precisión de estos métodos dependerá de la caracterización física/dinámica del océano de la que se disponga, su resolución espacio-temporal y de la calibración con observaciones reales. Así, por ejemplo, si la resolución espacial de las corrientes marinas de la que se dispone es pequeña, la determinación de las trayectorias de las partículas asociadas adolecerá del mismo problema. Se plantea por tanto la necesidad de encontrar un compromiso entre las

características de la simulación física que se pueda generar y la resolución espacial que se quiera emplear en el análisis Lagrangiano.

Debido a las necesidades de conocimiento relacionadas con el análisis lagrangiano y el modelo asociado para el desarrollo de este estudio, la hipótesis planteada se ha evaluado con la colaboración de Ganix Esnaola, Doctor en Física, Profesor del Departamento de Ingeniería Nuclear en la Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa (UPV/EHU), y experto en la programación de simulaciones hidrodinámicas de los océanos. Concretamente ha colaborado en el diseño del método y la programación de la simulación planteada en las condiciones que se presentan en la sección 3.2.

### **3.2. Métodos**

Se ha empleado una simulación hidrodinámica global de los océanos realizada con el modelo Hybrid Coordinate Ocean Model (HYCOM: [www.hycom.org](http://www.hycom.org)), con una frecuencia temporal de 3 horas (Cummings y Smedstad, 2013). De esta simulación global se ha empleado la parte correspondiente a la región sur del GdB, con una resolución espacial de aproximadamente 4 km en latitud y 6 km en longitud para la zona completa abarcada. El análisis lagrangiano se ha realizado utilizando el módulo de transporte Parcels, basado en la simulación hidrodinámica del modelo HYCOM. Se ha realizado por tanto a la misma resolución, aunque en las zonas cercanas a la costa se ha considerado una resolución de 0,5 km para caracterizar la costa con mayor precisión.

El planteamiento lagrangiano que se ha empleado ha demostrado ser válido en trabajos anteriores (Duncan et al., 2018), y se resume del siguiente modo: se libera una partícula virtual de plástico desde seis puntos de la costa de Gipuzkoa, situado al sudeste del GdB (Hondarribia, Donostia-San Sebastián, Orio, Zarautz, Deba, Mutriku) (Figura 2.1 del Capítulo 2), cada 3 horas para seguir hacia atrás en el tiempo y registrar su trayectoria hasta un máximo de 365 días. Se mantiene la emisión de partículas a lo largo de un año completo (de enero de 2020 a diciembre de 2020), cubriendo por tanto el ensayo lagrangiano un máximo de dos años y empleando para ello datos meteorológicos y oceánicos correspondientes al período 2019-2020 (período de muestreo de MPs de la sección 2 del Capítulo 2). Se ha considerado que los MPs se localizan en la superficie del mar y se desplazan como elementos pasivos sin que sufran variación alguna. Se ha considerado también que la partícula no se modifica por la posible afección al biofouling. Cuando una partícula virtual alcanza un punto de tierra se detiene su desplazamiento y se

registra la localización como fuente de emisión original. De este modo, el procesado de las trayectorias en su conjunto ha permitido trazar mapas de probabilidad de emisión para una playa y periodo temporal determinados desde una fuente terrestre.

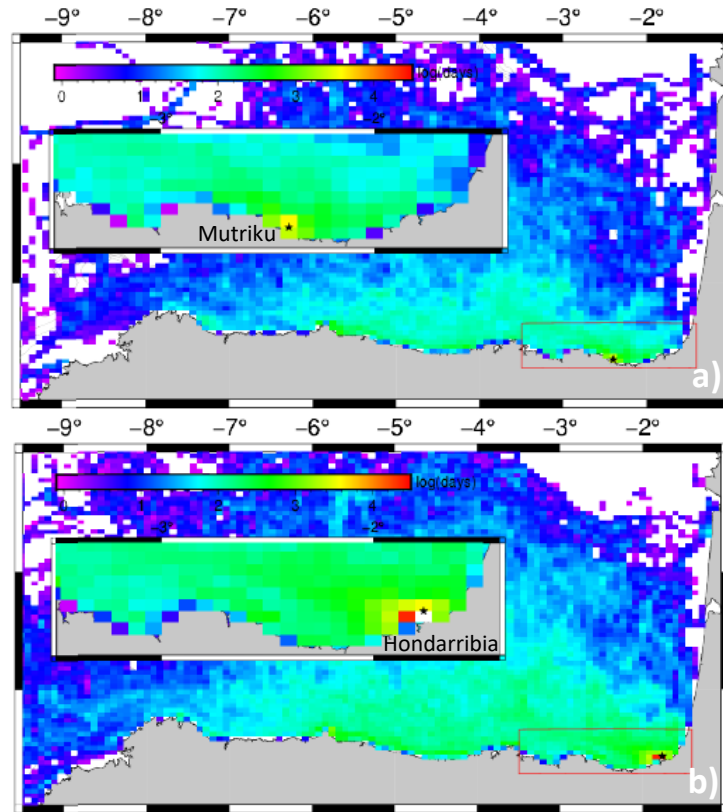
Para realizar esta evaluación se ha utilizado un equipo de altas prestaciones (PCU y RAM) para cálculos intensivos y trabajo en remoto con capacidad de cálculo y almacenaje, así como con capacidad para trabajar con un elevado volumen de datos.

### 3.3. Resultados y discusión

La Figura 3.32 representa las trayectorias de las partículas que alcanzarían la costa de Mutriku y de Hondarribia (localizaciones más al oeste y más al este de las seis evaluadas, respectivamente) a lo largo de un año. Los resultados han reflejado dinámicas similares para las seis localizaciones costeras estudiadas, con algunos patrones más acusados en el caso de Hondarribia (localización situada más al este de la cornisa cantábrica). Así, los mapas de datos agregados han indicado patrones de trayectoria y residencia de las partículas cercanos a la costa a lo largo de la cornisa cantábrica (Figura 3.32), en consonancia con los vientos y corrientes predominantes en la zona (Friocourt et al., 2007; Solabarrieta et al., 2014). En esta línea, los resultados de Declerck et al. (2019), indicaban que independientemente de la estación del año o del régimen de vientos, las partículas tienden a permanecer entre la costa y la isóbata de 200 m, lo que sugiere la presencia de una barrera de transporte en el límite de la plataforma marina. Del mismo modo, en los estudios de modelización de basuras flotantes realizados por Ruiz et al. (2020) para el sudeste del GdB, también encontraron mayores concentraciones a distancias cortas (1 mn) de la costa.

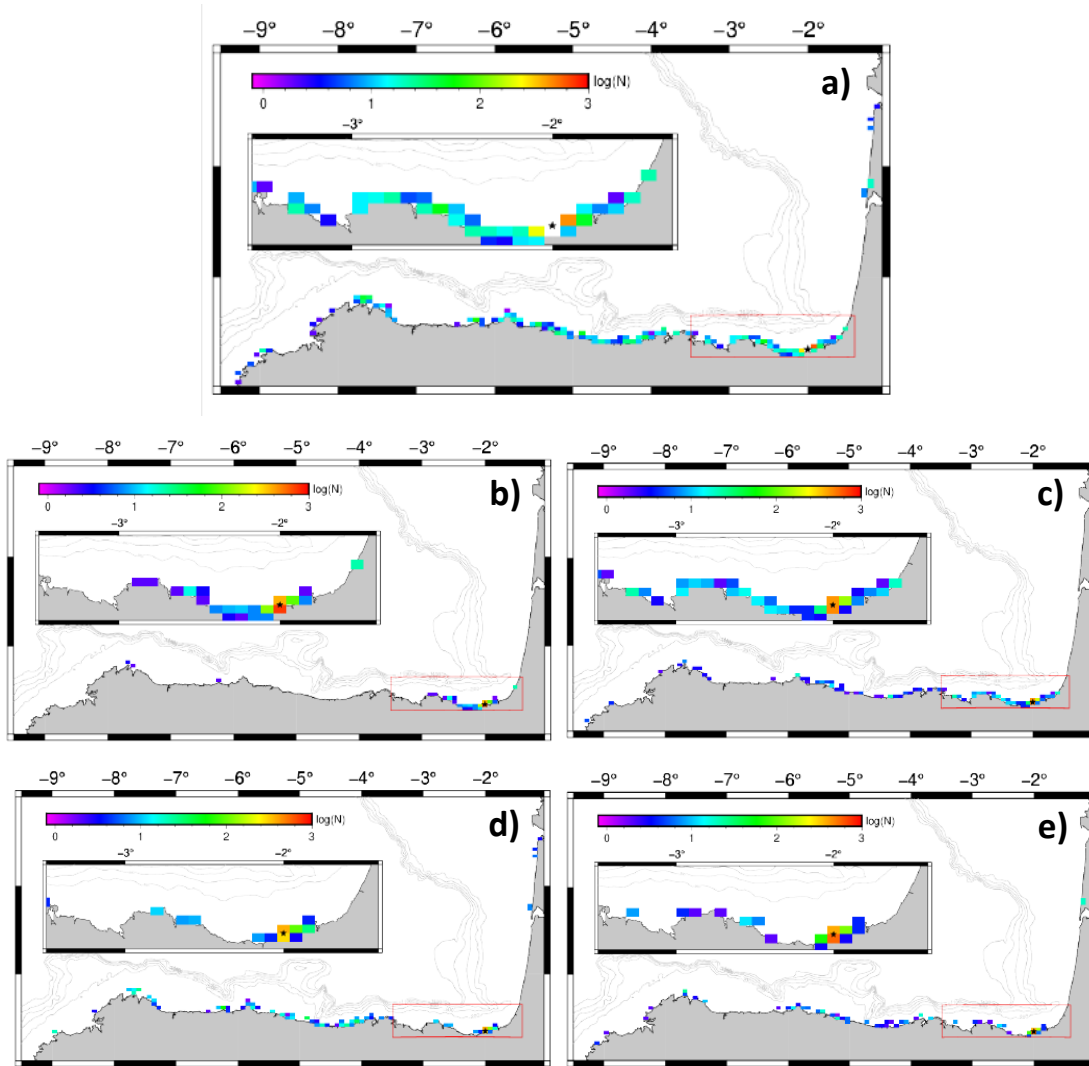
Aparentemente existe una prevalencia significativa de la costa cantábrica como principal origen terrestre de los MPs que llegan al litoral de Gipuzkoa. Por el contrario, parece menos probable que el origen terrestre se encuentre en la costa este del GdB (costa francesa) (Figura 3.33a). El origen terrestre de las partículas que llegan al litoral de Gipuzkoa en invierno (diciembre, enero, febrero) es muy próximo, dentro del litoral vasco (Figura 3.33b). En primavera (marzo, abril, mayo) y verano (junio, julio, agosto) el origen terrestre es más disperso, con procedencias más alejadas a lo largo de la costa cantábrica, aunque los orígenes cercanos siguen siendo significativos (Figura 3.33c y Figura 3.33d). La dinámica de las partículas que llegan a la zona en otoño (septiembre, octubre, noviembre) se acerca más al patrón invernal, con orígenes más centrados en el centro y este de la costa cantábrica (Figura 3.33e).

Mayoritariamente se han encontrado orígenes terrestres muy próximos a cada localización evaluada, por lo que éstos podrían estar ligados a las desembocaduras de los ríos Deba, Urola, Oria, Urumea, Oiartzun y Bidasoa, situados en el propio territorio de Gipuzkoa.



**Figura 3.32.** Tiempo de residencia (logaritmo de número de días) para las trayectorias de las partículas flotantes que han alcanzado el litoral de Mutriku (a) y Hondarribia (b) a lo largo de un año.

Tal y como se detalla en la sección 4.2.3 del Capítulo 1 de esta tesis, los rasgos estacionales medios de la circulación en la plataforma continental del GdB pueden explicarse como una combinación de flujos impulsados por el viento, por las mareas y por las diferencias de densidad (Pingree y le Cann, 1989). En otoño e invierno se observa una circulación ciclónica dominante, las corrientes fluyen hacia el este a lo largo de la estrecha plataforma continental española y hacia el norte en la costa francesa. Por otro lado, durante la primavera y el verano, los vientos dominantes cambian hacia el noreste provocando corrientes hacia el oeste-suroeste a lo largo de la plataforma española y francesa respectivamente. Este patrón estacional también afectaría a la dinámica de las basuras flotantes (Declerck et al., 2019; Pereiro et al., 2019; Ruiz et al., 2022).



**Figura 3.33.** Mapa de datos agregados del origen terrestre de las partículas flotantes que han alcanzado el litoral de Donostia-San Sebastián en los siguientes períodos; a lo largo del año (a), en invierno (diciembre, enero, febrero) (b), en primavera (marzo, abril, mayo) (c), en verano (junio, julio, agosto) (d) y en otoño (septiembre, octubre, noviembre) (e).

En otoño e invierno, la corriente IPC en el talud (Esnaola et al., 2013) podría actuar como una barrera de transporte entre las aguas costeras y las oceánicas, promoviendo, en conjunción con el viento, el confinamiento de la basura flotante en la zona costera (Declerck et al., 2019), motivo por el cual, en invierno el recorrido de los MPs que alcanzan el litoral de Gipuzkoa sería muy corto, ya que las partículas de origen terrestre se quedan cerca de la costa (Figura 3.33b). Según Declerck et al. (2019), en verano la gran variabilidad de los regímenes de viento da lugar a una amplia gama de trayectorias posibles para la basura flotante en el sudeste del GdB en escalas de tiempo más cortas. Esto, junto con un menor efecto barrera de la IPC (Declerck et al., 2019), podría explicar que los orígenes terrestres en este período sean más dispersos a lo largo de la

costa cantábrica (Figura 3.33d). Además, los vientos del norte y el afloramiento costero en primavera y verano, dificultan que la basura flotante sea arrastrada a la costa (Pereiro et al., 2019), lo que explicaría que las partículas potencialmente puedan realizar trayectorias más largas (Figura 3.33 c y Figura 3.33 d). Los datos obtenidos en las cuatro campañas realizadas en las playas del sudeste del GdB, incluidos en la sección 2.3.1 del Capítulo 2 no son suficientes para establecer tendencias estacionales consistentes que puedan confirmar esta hipótesis. No obstante, establecen un punto de partida para seguir investigando mediante posteriores campañas, dado que la IPC es principalmente una corriente del talud, y aunque también influye en la superficie es muy difícil precisar su efecto en esta zona.

Por lo tanto, las variaciones estacionales en el transporte de basuras flotantes en las aguas del GdB son una consecuencia directa de la estacionalidad de las corrientes superficiales en el golfo inducidas por el viento. Sin embargo, la variabilidad del viento a corta escala temporal puede tener una gran influencia en la deriva de las basuras flotantes en escalas de tiempo diarias a semanales (Fontán et al., 2013; Pereiro et al., 2019). Por tanto, los resultados obtenidos para el período 2019-2020 podrían variar para otros períodos. Los aportes fluviales pueden suponer además un factor adicional estacional, tanto en cuanto a la variabilidad en el potencial aporte de MPs y basura continental (Declerck et al., 2019) como en cuanto a los patrones de transporte superficial inducidos por las plumas de los ríos en el mar (Ferrer et al., 2009). Tal y como se detalla en la sección 4.2.1 del Capítulo 1, los caudales de los ríos que desembocan en el GdB tienen una gran variabilidad estacional, con máximos durante el invierno y la primavera y una escorrentía mucho más débil en verano.

Se ha observado que los tiempos de retención de las partículas en la zona próxima al destino son mayores en el caso de Hondarribia (Figura 3.32b), ya que debido a su ubicación está expuesto a corrientes de mezcla que provocarían que las partículas en esta zona estén circulando más tiempo hasta su varamiento. Estudios recientes de modelización (Declerck et al., 2019; Pereiro et al., 2019; Ruiz et al., 2022) también reflejan tiempos de residencia más largos y, por tanto, mayores concentraciones de basuras en el sudeste del GdB en comparación con el resto del golfo. Así por ejemplo, tomando como referencia las fechas de muestreo de MPs en playas de la sección 2 del Capítulo 2 de esta tesis, se han podido observar diferencias en los potenciales recorridos resultantes de la modelización de los MPs recogidos en las tres localizaciones (Orio, Donostia-San Sebastián y Hendaia/Hondarribia) en un mismo día, con mayores tiempos de retención en el caso de Hendaia/Hondarribia (figuras no incluidas).

No obstante, es importante tener en consideración que algunos autores (Desforges et al., 2014; Iwasaki et al., 2017; Lebreton y Borrero, 2013; Pereiro et al., 2018) coinciden en que, en el caso de los MPs, el principal forzamiento impulsor son las corrientes oceánicas, ya que al no tener una parte emergida el viento ejerce muy poca acción de arrastre sobre ellos. El efecto combinado de los vientos y las corrientes da lugar a una acumulación más rápida de las basuras flotantes cerca de la costa que favorece el varamiento. Pero el movimiento de los MPs se debería únicamente al efecto de las corrientes que favorece su dispersión hacia el océano. Así por ejemplo, Rodríguez-Díaz et al. (2020) estiman que la probabilidad de los MPs de encontrarse en zonas costeras es alrededor del 50 % después de 270 días en el mar, mientras que en ese mismo período los plásticos de mayor tamaño, permanecen en zonas cercanas a la costa con una probabilidad de alrededor del 90 % o son varados con una probabilidad superior al 60 %. En última instancia, la densidad del material que los compone es lo que determinará su flotabilidad y por tanto el comportamiento de los MPs en el mar. Otros factores adicionales que pueden influir en el transporte de MPs son su forma (DiBenedetto et al., 2018), el transporte o mezcla vertical de las partículas en la columna de agua debido a la turbulencia provocada por las olas (Brunner et al., 2015), así como el efecto del biofouling en la flotabilidad de las partículas (Kooi et al., 2017).

Se puede concluir que el principal origen terrestre de los MPs en el litoral de Gipuzkoa (sudeste del GdB) sería próximo, principalmente en invierno. El resto del año las procedencias son más dispersas, pero los orígenes cercanos siguen siendo importantes.



## 4. PRINCIPALES FOCOS Y SECTORES DE EMISIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA

### 4.1. Introducción

Los MPs encontrados en la monitorización realizada en las playas del litoral del sudeste del GdB durante 2019 y 2020 (sección 2 del Capítulo 2), se corresponden principalmente con la tipología de partículas esponjosas, identificadas en el 49,6 % de los MPs caracterizados en el litoral, de las que el 87,4 % se compone de poliestireno (PS). Además, se han detectado MPs en forma de pellets (17,5 % del total de MPs identificados), fundamentalmente poliolefínicos, de LDPE (72,5 %) y PP (23,5 %).

Estos MPs pueden tener su origen fuera de la región y haber sido transportados a través de las corrientes oceánicas (sección 3 del Capítulo 3). No obstante, se ha comprobado que las partículas encontradas pueden proceder principalmente de orígenes muy próximos en el litoral de Gipuzkoa (País Vasco) (Figura 3.33). Por este motivo, en esta sección se analizan los posibles focos emisores de los MPs más abundantes en la región, acotándolo a la provincia de Gipuzkoa, con el objeto de determinar en una siguiente etapa (Capítulo 4) las estrategias específicas de control y prevención.

#### 4.1.1. Microplásticos de poliestireno

El PS es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del monómero estireno (Turner, 2020). La producción mundial de PS en 2019 alcanzó los 27,17 Mt, lo que supone el 6 % de la cuota actual del mercado mundial de plásticos (Kershaw et al., 2019; Turner, 2020). Existen cuatro tipos principales de PS: el PS cristal o GPPS, transparente, rígido y quebradizo; el PS de alto impacto o HIPS, resistente al impacto, opaco y blanquecino; el PS expandido o EPS, muy ligero; y el PS extruido o XPS, similar al expandido pero más denso e impermeable (Anape, 2022; McKeen, 2016). Dadas las características de estos cuatro tipos de PS, los MPs de PS de tipo partículas esponjosas identificados en el litoral del sudeste del GdB se corresponden potencialmente con el EPS y el XPS, conocidos como PS espumados, siendo ambas formas del polímero PS que contienen una alta proporción de aire (>95 %). Se descartan el GPPS y el HIPS ya que son materiales rígidos que no coinciden con la tipología de partículas esponjosas identificadas.

El EPS destaca entre los PS espumados, al emplearse ampliamente en sectores y aplicaciones diversas (McKeen, 2016; PlasticsEurope, 2021; Rani et al., 2017), representando el 45 % del consumo total de PS (Turner, 2020). También conocido como poliespán o porexpan®, es un material fabricado a partir de una mezcla de 5-10 % de agente espumante gaseoso (normalmente pentano o CO<sub>2</sub>) y 90-95 % de PS (w/w). Las perlas de plástico sólido se expanden en espuma mediante el uso de calor (McKeen, 2016). La composición química del EPS y XPS es muy similar, la diferencia principal radica en el proceso de producción. El XPS (PS extruido o styrofoam®) se obtiene a partir de GPPS fundido mediante inyección de gas, formando una espuma rígida. Sus propiedades son similares a las del EPS, con el cual compite en aplicaciones como aislamiento, edificación y envasado de alimentación. Sin embargo, el XPS presenta celdas cerradas, por lo que su aislamiento frente al agua es mayor (Turner, 2020). Las aplicaciones del EPS y XPS son diversas, por lo tanto también sus potenciales focos y sectores de emisión (Tabla 3.8)

Se han detectado partículas de PS en aguas costeras desde la década de 1970 (Carpenter et al., 1972; Kartar et al., 1973) y en la actualidad es uno de los polímeros más abundantes entre la basura macro y microplástica en entornos marinos y de agua dulce en todo el mundo (Andrady, 2015; Browne et al., 2010; Song et al., 2020). Los residuos de PS espumado entran en el océano a través de los ríos, las plantas de tratamiento de aguas residuales, y por el vertido directo o daños de equipamiento en alta mar (Song et al., 2020). Su baja densidad (0,010-0,035 g/cm<sup>3</sup>) facilita su transporte a larga distancia bajo la influencia de las condiciones dinámicas marinas (el viento, las olas y las mareas) (Xie et al., 2022).

El PS se oxida fotoquímicamente por completo a CO<sub>2</sub> y parcialmente a carbono orgánico disuelto (COD). Sin embargo, estos procesos tienen una duración de siglos y décadas, respectivamente (Ward et al., 2019). Song et al. (2020) estimaron que, en sólo un mes de exposición a la luz solar, un fragmento de EPS podría producir aproximadamente  $6,7 \times 10^7$  micro y nanopartículas/cm<sup>2</sup>, lo que demuestra que los residuos de EPS pueden producir continuamente un número masivo de MPs en un período relativamente corto. Turner (2020) documenta además impactos en organismos marinos.

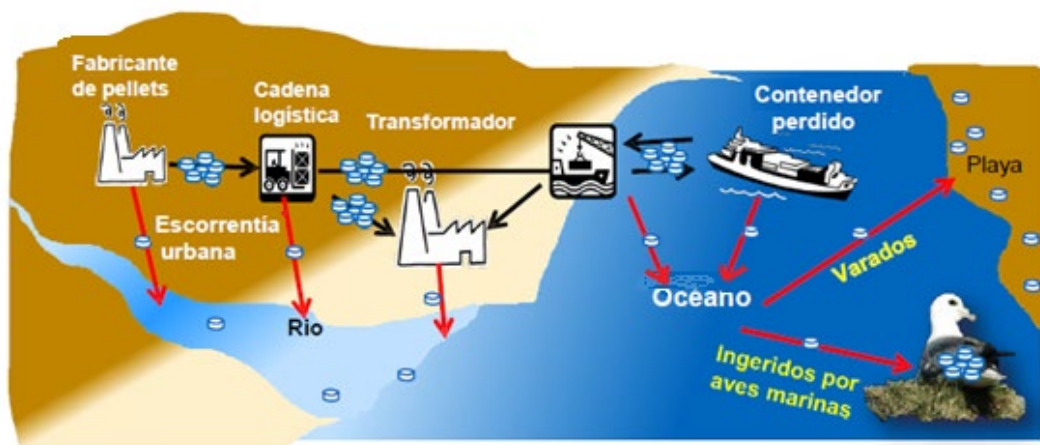
**Tabla 3.8.** Principales aplicaciones del PS espumado (EPS y XPS) (Anape, 2022; Turner, 2020).

Sector	Aplicaciones	
<b>1. Construcción</b>	Rehabilitación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SATE (Sistemas de Aislamiento Térmico)</li> <li>• Relleno de cámaras</li> </ul>
	Ingeniería Civil	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicaciones del EPS en ingeniería civil terrestre                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Construcción de carreteras, puentes, estructuras de ferrocarril</li> <li>➤ Reducción de cargas laterales del terreno</li> <li>➤ Estabilización de taludes</li> <li>➤ Elevación para barreras de ruido</li> </ul> </li> <li>• Aplicaciones del EPS en ingeniería civil marina                             <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Construcción de diques</li> <li>➤ Estructuras flotantes (pantalanes, etc.)</li> </ul> </li> </ul>
	Edificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aislamiento térmico</li> <li>• Aislamiento acústico</li> <li>• Aligeramiento (bovedillas y casetones)</li> <li>• Aislamiento de equipos e instalaciones industriales</li> <li>• IFCs (Encofrados aislantes para hormigón)</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pescados y mariscos</li> <li>• Productos cárnicos y avícolas</li> <li>• Frutas y verduras</li> <li>• Productos lácteos</li> <li>• Bebidas</li> <li>• Helados y pastelería</li> <li>• Horticultura y jardinería</li> <li>• Electrodomésticos, electrónica de consumo e informática</li> <li>• Componentes electrónicos y material eléctrico</li> <li>• Farmacia, perfumería y cosmética</li> <li>• Juguetes</li> <li>• Muebles</li> <li>• Herramientas y maquinaria</li> <li>• Componentes de automoción</li> <li>• Óptica, fotografía y aparatos de precisión</li> </ul>
<b>3. Aplicaciones diversas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cascos protectores</li> <li>• Flotadores y boyas de fondeo</li> <li>• Salvavidas</li> <li>• Tablas de surf</li> <li>• Equipos de refrigeración portátiles</li> <li>• Moldes para piezas de fundición</li> <li>• Rellenos para componentes de automoción, mobiliario, etc.</li> <li>• Elementos de escaparatismo y decoración</li> </ul>	

#### 4.1.2. Microplásticos tipo pellets

Los pellets son MPs primarios que proceden de la producción del plástico, y por lo tanto tienen un unívoco origen industrial. Se trata de material granulado empleado para la producción de plástico virgen, con un rango de diámetro de 2 a 5 mm (Wang et al., 2018).

El vertido de pellets se produce por fugas y derrames accidentales de material en la actividad de la industria del plástico. Puede ocurrir durante la producción y transformación y en cada uno de los procesos logísticos (transporte, almacenamiento, ensacado, paletizado, carga y descarga y lavado de camiones cisterna) (Karlsson et al., 2018; Wang et al., 2018). Cuando estas operaciones se realizan en los viales exteriores de las naves, se produce un potencial arrastre de pellets por acción de la lluvia y el viento hacia las redes pluviales, alcanzando el medio marino a través de los cauces más cercanos (Galgani et al., 2010). Los vertidos accidentales durante el transporte marítimo también se consideran una fuente importante de pellets, a pesar de que los datos de seguimiento son escasos (Wang et al., 2018) (Figura 3.34).



**Figura 3.34.** Pérdida de pellets a lo largo de toda la cadena de valor de los plásticos (ANAIP-PlasticsEurope, 2016, adaptado de International Pellet Watch).

Las estimaciones de la tasa de pérdida varían entre el 0,01 y el 0,1 % de la producción (OSPAR Commission, 2017). Hann et al. (2018) estima las pérdidas totales de pellets al año en Europa entre 16.888 t y 167.431 t, equivalente a 1400 billones de pellets/año. Sin embargo, se desconocen las cantidades exactas de pellets que se pierden en las instalaciones industriales. Por ejemplo, se ha cuantificado el vertido de pellets a cauce por una empresa química en Francia en aproximadamente 2,2 t/año (OSPAR Commission, 2018), y entre 3 y 36 millones de pellets/año en el caso de una empresa de producción de PE en Suecia (Karlsson et al., 2018).

La presencia de pellets de plástico en el medio marino se viene observando desde los años 70 (Carpenter et al., 1972). Desde entonces, se han encontrado pellets en aguas superficiales oceánicas, playas y ríos de todo el mundo, al igual que se ha comprobado en la monitorización realizada en las playas del litoral del sudeste del GdB durante 2019 y 2020 (sección 2.3.1 del Capítulo 2), incluso en lugares alejados de industrias petroquímicas o de producción de polímeros (OSPAR Commission, 2018). En el Atlántico nororiental los pellets podrían ser la cuarta fuente directa de MPs en las aguas superficiales, por detrás del desgaste de los neumáticos, la basura terrestre y el desgaste de pinturas (OSPAR Commission, 2017).

Los pellets tienen una elevada capacidad para adsorber y transportar contaminantes orgánicos persistentes (POPs) (International Pellet Watch, 2022; Zhang et al., 2015). En base a ello, y dada su relativa abundancia en las playas costeras y la posibilidad de muestrear fácilmente un gran número de pellets en la mayoría de los lugares, se han sugerido como método de monitorización para identificar puntos calientes de contaminación a escala mundial (Ogata et al., 2009). Además de los POPs, Holmes et al., (2012) observaron que los pellets de PE erosionados adsorbían mayores cantidades de metales traza que los gránulos vírgenes, debido a un aumento de la reactividad de la superficie derivado de la degradación y el biofouling.

Por tanto, la industria de la transformación del plástico puede suponer un importante foco emisor de MPs primarios al medio, si no se toman medidas de contención durante la manipulación y transporte de la granza (Figura 3.34). No en vano, la Comisión Europea está estudiando la posibilidad de adoptar una legislación para regular las actividades de toda la cadena de suministro de los pellets de plástico (Comisión Europea, 2021b). Actualmente, la cadena de suministro de plásticos ha puesto en marcha a nivel global un programa para la reducción de la pérdida de granza dirigida a la industria de la transformación y manipulación del plástico, denominado Operation Clean Sweep® (OCS) (Hale et al., 2020). Este programa conlleva actuaciones prácticas a aplicar en las operaciones del sector de los plásticos y está certificada por AENOR. Implica identificar los puntos críticos de potenciales vertidos a lo largo del proceso; implantar acciones para minimizar esos riesgos, incluyendo medios de contención como rejillas en las arquetas de drenaje de pluviales; e implantar un programa de formación para sensibilizar a los empleados (Operation Clean Sweep, 2022). En España existen más de 200 empresas adheridas al programa OCS (25 de ellas certificadas) (ANAIP, 2022). Sin embargo, es un programa de adhesión voluntaria y no existen controles ni obligaciones por parte de la Administración ambiental.

#### 4.2. Métodos y diseño de la investigación

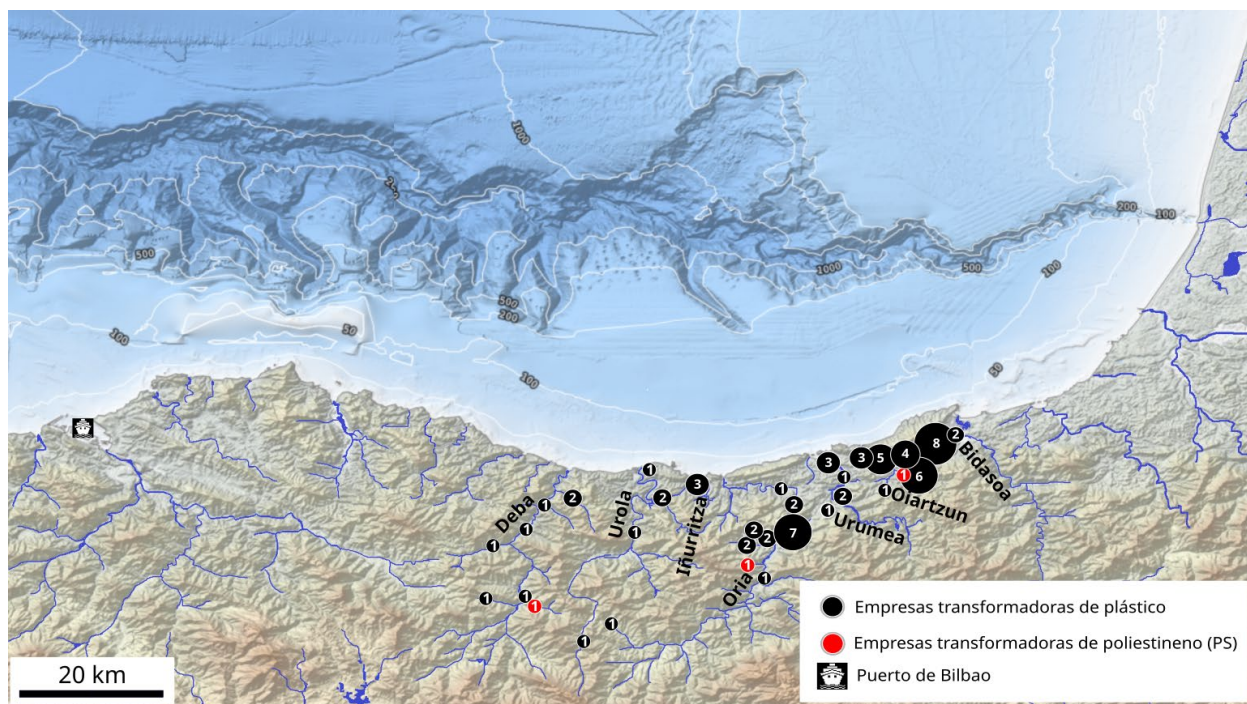
Se ha analizado la actividad industrial de Gipuzkoa, identificando las cuencas hidrográficas con una mayor presencia de industrias de la transformación del plástico, y que por tanto puedan estar más afectadas por potenciales vertidos, especialmente de pellets, cuyo origen es directamente imputable a la industria del plástico.

A través de bases de datos de información empresarial (Empresia, 2020) se ha generado un directorio de empresas relacionadas con la industria de la transformación del plástico ubicadas en Gipuzkoa (País Vasco) en base a los códigos CNAE correspondientes al sector (grupo 222; fabricación de productos de plástico). Las empresas identificadas se han localizado en un mapa, clasificándolas según las distintas cuencas hidrográficas de Gipuzkoa que desembocan en el sudeste del GdB (Bidasoa, Oria, Urola, Oiartzun, Urumea, Deba e Iñurritza). Se han identificado por separado aquellas empresas que trabajan específicamente con PS.

#### 4.3. Resultados y discusión

Se han identificado 72 empresas relacionadas con el código CNAE 222 (fabricación de productos de plástico) en Gipuzkoa (Figura 3.35). En lo que respecta a los pellets, el alcance de este estudio no ha permitido discernir el uso de granza de materia prima en las empresas de transformación de plástico del territorio. No obstante, se han identificado las cuencas del Oiartzun y del Oria como aquellas con una mayor presencia de empresas relacionadas con la transformación del plástico en Gipuzkoa (25 % del total cada una). Esto señala a estas dos cuencas como las principales potenciales cuencas receptoras de vertidos accidentales de pellets, de entre todas las cuencas de Gipuzkoa que desembocan en el sudeste del GdB. Este resultado podría explicar la mayor presencia de pellets detectada en la playa de La Antilla en las campañas realizadas en 2019 y 2020 (sección 2 del Capítulo 2), situada junto a la desembocadura del río Oria (ver Figura 2.2), respecto a las playas de Zurriola y Hendaia.

Adicionalmente y dada su importancia, el puerto de Bilbao se identifica como una de las potenciales áreas de acumulación de pellets de plástico a nivel estatal (ANAIP-PlasticsEurope, 2016) como zona de almacenamiento y carga-descarga, por lo que dada su proximidad se podría considerar como un posible foco relevante (Figura 3.35). Por lo tanto, resulta necesario tomar medidas de contención durante la manipulación y transporte de pellets en toda la cadena de valor.



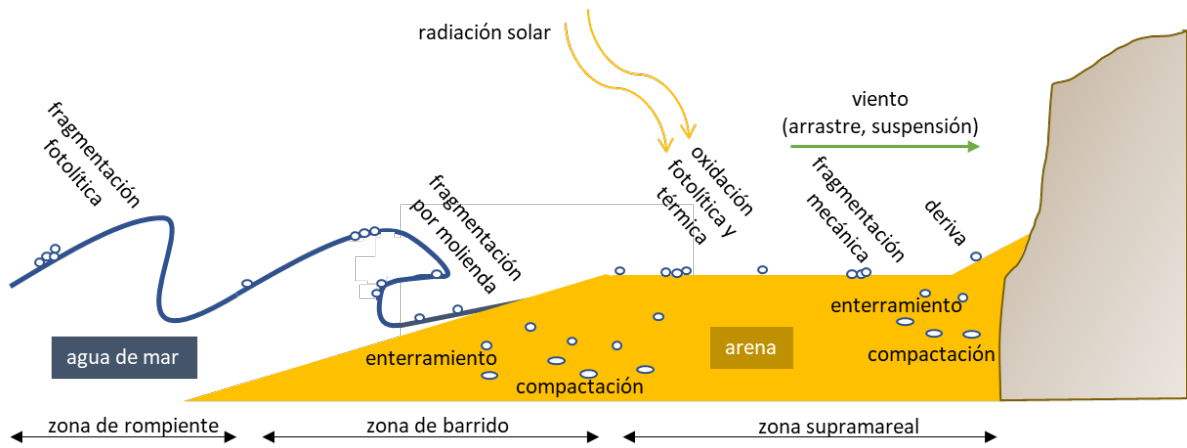
**Figura 3.35.** Mapa de localización de la industria transformadora del plástico ubicados en Gipuzkoa, donde los localizadores negros indican el número de potenciales instalaciones de acumulación de pellets y los localizadores rojos indican el número de industrias que trabajan con PS.

Solamente se han localizado tres empresas de producción de PS en Gipuzkoa, por lo que aparentemente éste no sería un foco significativo. Por lo tanto, en el caso de los MPs de PS, su origen presumiblemente podría estar relacionado con su empleo en los sectores de la construcción, el envase y embalaje (incluyendo del sector de la pesca) y otras aplicaciones diversas (ver Tabla 3.8). Su baja densidad podría provocar que los residuos de PS llegaran al litoral a través de los ríos, o debido a su empleo en equipamiento marino.

Su elevada flotabilidad, queda además demostrada en la sección 2.3.1.1 de este Capítulo, donde se ha observado que al contrario del LLDPE, el EPS continúa siendo flotante en un período de 10 meses en el mar. Esto, junto con su propensión a fragmentarse fácilmente garantiza que se disperse más rápidamente que otras formas de plástico no espumado, tanto en el mar como en el litoral (Song et al., 2020; Zhang, 2017). Esto puede suponer un factor determinante por el cual su presencia en el litoral es tan significativa, donde además será sometido a distintos mecanismos dinámicos (Figura 3.36) que provocan su pulido y fragmentación, tal y como se ha comprobado experimentalmente en la sección 2.3.2.

Su rápida y masiva fragmentación (Song et al., 2020) refleja la rapidez (días o semanas) con la que se deberían retirar los restos de EPS disperso del medio ambiente. Además, debido a su

pequeño tamaño, es difícil detectar y retirar los MPs secundarios producidos por los residuos de EPS erosionados por la luz solar en el medio ambiente. Por lo tanto, es necesario gestionar adecuadamente este material en tierra, evitando su abandono o vertido accidental en el medio, así como garantizando su correcta manipulación durante todo el proceso de transporte y gestión de residuos.



**Figura 3.36.** Representación conceptual de los efectos y mecanismos de forzamiento que actúan sobre los fragmentos de PS espumados en la zona litoral arenosa (adaptado de Turner, 2020).



## 5. CONCLUSIONES

- Se ha comprobado que el biofouling es un factor fundamental a considerar en el estudio de las basuras marinas. Los resultados obtenidos indican que polímeros de menor densidad que el agua de mar, y por tanto inicialmente flotantes como el caso del LLDPE, pueden decantar al fondo del mar al cabo de un período relativamente corto (entre 2 y 4 meses) a causa de un aumento de la densidad debido al biofouling. En consecuencia, la potencial degradación de los materiales puede variar significativamente respecto a la superficie debido a las diferentes condiciones ambientales (T, irradiación) y biológicas. Por otro lado, la evaluación de la flotabilidad del EPS indica que el 100 % de las muestras continúa siendo flotante a los 10 meses de ser sumergidas. Por tanto, en este caso no se ha observado una rápida transferencia al fondo del mar. Estos resultados arrojan una aproximación del tiempo disponible para la recogida en superficie de materiales flotantes tipo films de LLDPE o EPS antes de su hundimiento, lo cual es de especial relevancia para la gestión de esta tipología de basuras marinas.
- La diferencia significativa entre las muestras LMAR y MAR en cuanto a presencia de biofouling, indicaría la dificultad de reproducir las condiciones marinas reales en laboratorio. El aumento del biofouling se ve acentuado en todas las muestras en el período de floración primaveral (MAR8 a MAR12). Se han identificado especies similares en todas las muestras, no podría indicarse por tanto una afinidad específica de las especies hacia los distintos tipos de materiales analizados. En todo caso, la afinidad podría estar más relacionada con la rugosidad y disposición de los materiales.
- Los resultados indican una elevada fragmentación y una mayor pérdida de masa en el caso de las muestras LAR LLDPE, evidente a partir de los 8 meses de exposición, mayor que en los medios MAR y LMAR. Esta fragmentación también ha sido mayor en el LLDPE en comparación con la PA y el PET. A los 24 meses del inicio del ensayo sólo queda la parte enterrada de las muestras y el resto de las muestras de LLDPE se han esparcido alrededor en forma de fragmentos de MPs, o han desaparecido. El LLDPE en forma de film, abandonado en las playas o en el medio terrestre, puede ser considerado por tanto, un significativo emisor de MPs al medio ambiente en un período corto de tiempo y su adecuada gestión debería ser prioritaria.
- Los resultados han mostrado una mayor degradación química del LLDPE y PET en el medio MAR que en el medio LAR. La afección de las condiciones marinas es también evidente en

la superficie de las muestras, según la imagen de OM. Pero, por otro lado, en el caso del LLDPE las muestras colocadas en el mar han demostrado ser más resistentes a la fragmentación en comparación con las colocadas en la arena (pérdida de masa de  $-2,1 \pm 1,80$  % en MAR12 LLDPE, frente a  $-19,43$  % en LAR12 LLDPE y  $-37,8 \pm 9,0$  % en LAR24 LLDPE).

- Los resultados indican que, a tiempos cortos, la degradación ocurrida en mar (MAR) es más significativa, pero al incrementar el tiempo, las muestras expuestas a la intemperie (LAR) también presentan degradación. Las muestras sumergidas en el mar se encontrarían a menor temperatura y exposición UV que las muestras LAR, pero la presencia de agua y microorganismos en el medio afectarían a la degradación del LLDPE y PET. El efecto del biofouling podría ser decisivo en la degradación, ya que por un lado, la acumulación de material en la superficie del polímero implica que en las muestras MAR haya menor cantidad de luz disponible para la fotooxidación. Pero por otro lado, el biofouling en la superficie de los polímeros también puede conducir a una degradación biótica.
- Se ha observado que la degradación del LLDPE en el mar no se produce siempre a la misma velocidad, pudiendo depender de factores bióticos y abióticos variables de un año a otro, como la meteorología, la dinámica del oleaje o la mayor o menor presencia de biofouling en el material.
- El PET también muestra indicios de degradación en los medios MAR y LAR, siendo ligeramente mayor en LAR24 PET respecto a MAR12 PET. La evidencia de una mayor degradación en las zonas más expuestas de las muestras LAR16 PET y LAR24 PET confirmaría la influencia de la radiación UV y/o la temperatura en la degradación. Sin embargo, a igual tiempo de exposición (12 meses), el PET se degrada más rápidamente en el medio MAR que en el medio LAR. La superficie del PET en el medio MAR presenta una alteración superficial significativa en forma de grietas microscópicas y pérdida de transparencia. Este deterioro superficial aparentemente podría ser el responsable de la pérdida de masa que presenta el PET en el medio MAR ( $-1,58 \pm 0,31$  % en MAR12 PET) y podría responder a un desgaste físico del material, bien por el rozamiento debido al movimiento dinámico del mar o bien por efecto de la adherencia de biofouling en la superficie de las muestras. La disminución del índice de carbonilo del MAR12 PET respecto al PET inicial, sugiere una degradación biótica, mientras que el aumento del índice de carbonilo del PET en los medios LAR y LMAR se atribuiría a una oxidación abiótica,

posiblemente asociada a la nueva banda alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  relacionada con el grupo hidroxilo -OH que aparece a partir del LAR16 PET.

- La red de PA se muestra muy resistente en los tres medios evaluados, sin degradación química, pérdidas de masa o deterioro físico evidentes. Por lo tanto, es posible afirmar que la PA no ha sufrido una degradación significativa en ninguno de los tres medios a lo largo de los ensayos realizados.
- Ninguno de los tres materiales en el medio LMAR presenta visualmente alteraciones ni hay constancia de cambios químicos significativos según el análisis de FTIR al final del ensayo, lo que indicaría que no hay variaciones significativas tras la exposición durante 24 meses en dicho medio. Esta diferencia significativa en los resultados obtenidos entre las muestras LMAR y MAR en cuanto a degradación y pérdida de masa en el LLDPE y el PET, confirmaría que las condiciones marinas reales implican factores adicionales (posiblemente mecánicos y biológicos) que afectan significativamente a la degradación de los materiales, y por tanto al potencial desprendimiento de MPs en el medio ambiente. Este hecho debería ser considerado en el diseño de cualquier ensayo de simulación del comportamiento de materiales en el mar, incluyendo en los ensayos de biodegradación.
- Mediante los ensayos de simulación de la fragmentación de materiales plásticos en la zona de barrido del litoral se han identificado las fibras de PP, procedentes de un cabo de amarre abandonado, como un gran potencial generador de MPs al medio ambiente en medios rocosos, seguidos del PET y el film de LLDPE. Los materiales evaluados pierden entre un  $2,7 \pm 2,0\%$  (neumático) y un  $100,0 \pm 0,0\%$  (fibras de PP) de masa en forma de MPs en medio rocoso. En base a estas observaciones, sería recomendable sustituir (siempre que técnicamente sea posible) todos los amarres, cabos y cuerdas de materiales poliolefínicos (PE o PP) de cualquier actividad marina por PA, al resultar éste un material más resistente y menos propenso a la emisión de MPs secundarios. Los resultados muestran que las playas representan escenarios idóneos para la fragmentación de plásticos y la emisión de MPs, identificando el litoral rocoso como medio más abrasivo que el litoral arenoso, y por tanto, potencialmente más eficaz en la degradación mecánica de plásticos en condiciones ambientales marinas. Como excepción, el EPS podría verse más afectado por la dinámica de un litoral arenoso.
- Dado que las orillas del litoral constituyen zonas significativas de generación de MPs secundarios debido a la confluencia de las dinámicas del oleaje, la abrasión con los

sedimentos, la incidencia directa de los rayos UV y las condiciones de oxidación térmica, se debería considerar su limpieza de forma preferente como estrategia eficaz de prevención de MPs. En especial se subraya la importancia de la limpieza de las costas rocosas, donde las basuras plásticas están muy expuestas a la degradación y la abrasión. Por tanto, la retirada de los objetos de plástico más grandes de las playas antes de que se fragmenten puede tener un beneficio ecológico más allá de la mejora estética de las playas, y contribuir considerablemente en la reducción de los MPs que acaban en el mar.

- Según el estudio de modelización de trayectorias oceánicas realizado en la sección 3, existe una prevalencia significativa de la costa cantábrica como principal origen de los MPs que llegan al litoral de Gipuzkoa (sudeste del GdB). Por el contrario, parece menos probable que el origen se encuentre en la costa este del GdB (costa francesa). El origen de las partículas que llegan al litoral de Gipuzkoa es muy próximo, dentro del litoral vasco, principalmente en invierno. El resto del año las procedencias son más dispersas a lo largo de la costa cantábrica, pero los orígenes cercanos siguen siendo importantes.
- El estudio de los principales focos y sectores de emisión de MPs en el sudeste del GdB ha permitido identificar las cuencas del Oiartzun y del Oria como aquellas con una mayor presencia de empresas relacionadas con la transformación del plástico en Gipuzkoa (25 % del total cada una). Esto sugiere que estas dos cuencas serían, potencialmente, las principales aportantes de pellets de entre todas las cuencas de Gipuzkoa que desembocan en el sudeste del GdB.
- Solamente se han localizado tres empresas de producción de PS en Gipuzkoa, por lo que aparentemente éste no sería un foco significativo de MPs. Por lo tanto, en el caso de los MPs de PS, su origen presumiblemente podría estar relacionado con su empleo en los sectores de la construcción, el envase y embalaje (incluyendo en el sector pesquero) y otras aplicaciones diversas. Su baja densidad podría provocar que los residuos de PS llegaran al litoral a través de los ríos, o debido a su empleo en equipamiento marino.

# CAPÍTULO 4

---

**ESTRATEGIAS DE CONTROL Y PREVENCIÓN DE  
MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**



## **1. OBJETIVO DEL CAPÍTULO**

En este Capítulo se evalúan en primer lugar distintas estrategias de control y prevención de MPs en el sudeste del GdB, basadas en los resultados obtenidos en los Capítulos 2 (caracterización) y 3 (potenciales focos de emisión). Las estrategias se desarrollan y evalúan según el objetivo de prevención de MPs primarios o secundarios, basadas en el control de vertidos industriales y la gestión de las basuras marinas, respectivamente.

Sobre la base de los resultados obtenidos a lo largo de los distintos capítulos, la tesis culmina con el diseño de una estrategia de medidas público-privadas para el control y prevención de los MPs marinos en el litoral del sudeste del GdB, enfocadas en los principales generadores identificados.

## **2. ESTRATEGIAS DE PREVENCIÓN DE MICROPLÁSTICOS PRIMARIOS: CONTROL DE VERTIDOS INDUSTRIALES**

### **2.1. Introducción**

En las campañas realizadas en 2019 y 2020 en las playas del sudeste del GdB, el 17,5 % del total de MPs identificados corresponden a MPs de origen primario, concretamente de tipo pellets (Figura 4.1). Este material tendría su origen en la cadena de valor de la producción y la transformación del plástico, cuyas pérdidas o derrames no fueran debidamente contenidos, alcanzando los ríos y finalmente el mar a través de la escorrentía y las redes pluviales (ver sección 4.1.2 del Capítulo 3).

La extensa distribución de los MPs y su pequeño tamaño son el principal obstáculo para su recuperación del medio marino. Una recogida eficaz requeriría filtrar o tamizar grandes cantidades de agua o sedimentos, lo que imposibilitaría discriminarlas in situ de otras pequeñas partículas naturales. Así, el enorme impacto de una recogida indiscriminada de partículas haría inviable la recuperación de los pellets (u otros MPs) desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental, salvo en casos accidentales extremos de gran concentración (Peña-Rodríguez et al., 2021). Por lo tanto, la única opción viable es la prevención de su vertido.



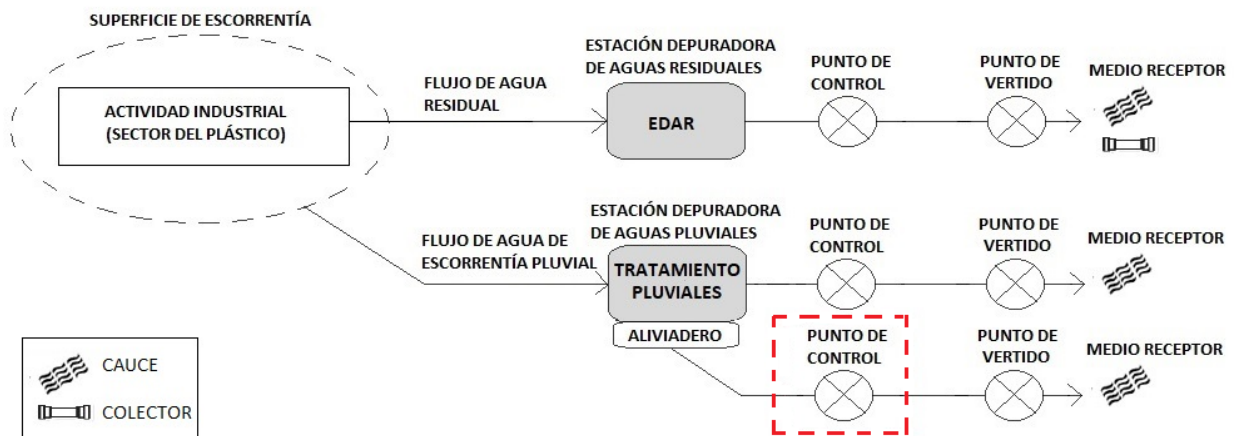
**Figura 4.1.** Pellets identificados en una de las muestras de playas del sudeste del GdB (señalados con círculo rojo).

Poniendo el foco en las actividades terrestres, actualmente no se incluye un control específico de MPs entre los parámetros de vertido regulados por las normativas específicas de cuenca sobre vertidos y el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986). Además, no existen aún procedimientos estandarizados para la determinación analítica de MPs en muestras ambientales, aunque la comunidad científica está actualmente trabajando en su desarrollo (Galgani et al., 2013; Gerdtts, 2019). Por lo tanto, la estandarización de un procedimiento analítico, la acreditación de laboratorios de control, y la incorporación de los nuevos parámetros asociados por parte de los organismos competentes en el control de vertidos no se produciría en un corto o medio plazo.

Se pretende por ello evaluar e identificar aquellos parámetros estándares contemplados en la normativa actual de vertidos, que potencialmente pudieran detectar un vertido de MPs (pellets, microesferas, fibras...) desde la industria (véase Tabla 1.3 del Capítulo 1 sobre posibles fuentes industriales de contaminación por MPs). Para ello, este estudio se centra en el caso de los pellets (tipología de MP primario de unívoco origen industrial, identificada en la sección 2 del Capítulo 2 y evaluada en la sección 4 del Capítulo 3). Con dicho fin se han preparado muestras que simulan un potencial arrastre de pellets desde las industrias de transformación y manipulación del plástico a través de sus redes de pluviales, contemplando un hipotético control de vertidos en los aliviaderos de estas redes (Figura 4.2). Los aliviaderos son puntos de descarga a cauce de las aguas pluviales en períodos punta, cuando el sistema de pretratamiento de estas aguas no



es capaz de absorber todo el caudal generado (URA - Agencia Vasca del Agua, 2021). Por lo tanto, se considera un potencial punto de vertido de MPs a cauce desde las industrias. No se contempla un control de vertidos de pellets en las redes de saneamiento, puesto que se estima que un sistema de tratamiento (EDAR) convencional puede eliminar hasta un 99% de los MPs de las aguas residuales (Talvitie et al., 2017), por lo que se considera muy poco probable un vertido a cauce de este tipo de partículas tras pasar por una EDAR.



**Figura 4.2.** Esquema de redes de tratamiento de aguas en una actividad industrial, indicando en rojo el hipotético punto de control de vertido de pellets (adaptado de URA - Agencia Vasca del Agua, 2021).

Concretamente para la determinación de un vertido de pellets se evalúa la idoneidad de los parámetros de sólidos en suspensión (SS) y sólidos en suspensión volátiles (SSV), ambos parámetros habitualmente incluidos en las autorizaciones de vertido, que permiten cuantificar respectivamente, la fracción total (orgánica e inorgánica) y la fracción orgánica de los sólidos presentes en una muestra acuosa. Se han descartado otros parámetros asociados a vertidos orgánicos como el carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO), puesto que el correspondiente procedimiento de preparación de muestras hace inviable en este caso la correcta determinación analítica de los pellets.

Esta actividad se ha desarrollado en colaboración con URA - Agencia Vasca del Agua, organismo que regula y controla los vertidos y la calidad de las aguas en las cuencas internas de la Comunidad Autónoma del País Vasco (Parlamento vasco, 2006), así como con AgrupaLab, laboratorio acreditado por ENAC (Entidad Nacional de Acreditación) en el control de vertidos.

## 2.2. Materiales y métodos

### 2.2.1. Materiales

Para simular muestras recogidas de la red de pluviales, se han recogido 12 muestras de 1 L de agua de lluvia entre los meses de mayo y junio de 2021, en la cubierta de la Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, ubicado en Donostia-San Sebastián, País Vasco (43° 30'92,7" N, 2° 00'92,9" W). Las muestras se han tamizado con una luz de malla de 500 µm para eliminar los sólidos de mayor tamaño (hojas, detritos, etc). A nueve de las muestras se les ha añadido una concentración predeterminada de pellets, generando tres réplicas de cada tipo de muestra (Tabla 4.1 y Figura 4.3). Posteriormente, todas las muestras de agua pluvial (con y sin pellets) han sido analizadas en el laboratorio para determinar la concentración de SS y SSV por litro de agua. Además de las muestras de aguas pluviales sin pellets, se han utilizado como referencia muestras de agua destilada. Los pellets se corresponden con granza standard de PP de Novolen suministrada por Targor GmbH (Mainz, Alemania).

**Tabla 4.1.** Tipo de muestras analizadas en el ensayo y denominación, donde Y indica el número de réplica.

Tipo de muestra analizada	Denominación
Agua destilada	AD
Aguas pluviales	AP Y
Aguas pluviales + 1 partícula de pellet	AP+1pY
Aguas pluviales + 5 partículas de pellet	AP+5pY
Aguas pluviales + 25 partículas de pellet	AP+25pY



**Figura 4.3.** Muestras de aguas pluviales con pellets de plástico preparadas para su análisis (a) y detalle de muestra de aguas pluviales con pellets (b).

### 2.2.2. Métodos

Para poder realizar una comparativa de los resultados, previo a la mezcla con las aguas pluviales se ha determinado por gravimetría la concentración real en pellets de cada muestra, como (Ecuación 4.1):

$$C_R \text{ (mg/L)} = m \text{ (mg)} / V \text{ (L)} \quad [\text{Ecuación 4.1}]$$

Donde  $C_R$  es la concentración real de pellets,  $m$  es la masa de pellets incorporada al agua pluvial, determinada mediante balanza de precisión Mettler-Toledo ( $\pm 0,00001$  g), y  $V$  es el volumen de agua pluvial utilizada (1 L).

Los SS se han determinado mediante filtrado de la muestra correspondiente por un filtro de fibra de vidrio de  $1,2 \mu\text{m}$ , y se ha calculado por gravimetría la cantidad de sólidos retenidos (mg/L) tras secar el filtro en una estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los SSV se han determinado por diferencia gravimétrica tras calcinar el filtro a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los análisis de SS y SSV se han llevado a cabo en un laboratorio acreditado por ENAC en el control de vertidos.

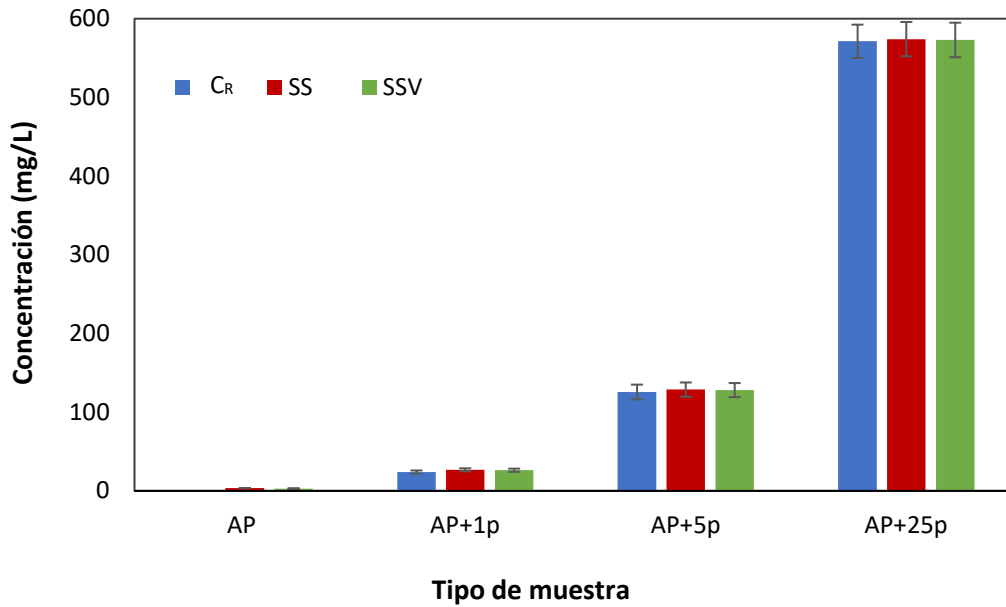
Para comprobar la precisión de los resultados obtenidos, se ha calculado la concentración teórica de pellets de cada muestra, como (Ecuación 4.2):

$$C_T \text{ (mg/L)} = \text{SSV} - \text{SSV}_{\text{AP}} \quad [\text{Ecuación 4.2}]$$

Donde,  $C_T$  es la concentración teórica de pellets, SSV (mg/L) es la concentración de SSV de cada muestra y  $\text{SSV}_{\text{AP}}$  (mg/L) es el valor medio de SSV de las aguas pluviales (sin contenido en pellets). De esta forma se han identificado los SSV propios de las aguas pluviales, valor que ha sido restado del total para obtener el valor teórico ( $C_T$ ), y con ello, una relación de concentración de pellets teórico/real ( $C_T/C_R$ ).

### 2.3. Resultados y discusión

Los resultados de los análisis han mostrado (Figura 4.4) que tanto SS como SSV han resultado en valores similares a la concentración real de pellets de las muestras ( $C_R$ ). Esto indica que SS y SSV, serían un adecuado indicador de potenciales vertidos de pellets y otros MPs desde la industria, siempre teniendo en cuenta la necesidad de evaluar los demás parámetros físico-químicos para determinar la presencia de otros sólidos de tipo inorgánico u orgánico presentes en la muestra.



**Figura 4.4.** Resultados del análisis de muestras de vertido de pellets en los parámetros de  $C_R$ , SS y SSV, donde cada barra indica la concentración media de las tres réplicas de cada tipo de muestra, incluyendo la correspondiente desviación estándar.

Para comprobar la precisión de los resultados obtenidos, se ha calculado la concentración teórica de pellets de cada muestra ( $C_T$ ) y la relación de concentración de pellets teórico/real ( $C_T/C_R$ ) (Tabla 4.2). Se ha observado que en todos los casos se ha obtenido una elevada precisión en la determinación analítica de la concentración de pellets (mg/L) en forma de SSV (mg/L) (valor medio de  $C_T/C_R > 98\%$ ).

**Tabla 4.2.** Resultados obtenidos en los ensayos de determinación de la concentración de pellets en muestras de aguas pluviales. (< l.d. indica que el resultado se encuentra por debajo del límite de detección).

Tipo de muestra (Tabla 4.1)	$C_R$ (mg/L)	SS (mg/L)	SSV (mg/L)	$C_T$ (mg/L)	$C_T/C_R$ (%)
AD	-	< l.d.	< l.d.	-	-
AP	-	3,5±0,1	2,9±0,1	-	-
AP+1p	23,8±2,1	26,8±1,9	26,2±2,0	23,3±2,0	98,1±4,5
AP+5p	125,6±9,4	128,7±9,1	128,0±8,9	125,1±8,9	99,6±0,6
AP+25p	571,29±21,2	574,0±21,8	573,0±22,0	570,1±22,0	99,8±1,5

Según el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986), las aguas pluviales que se recojan mediante infraestructuras de drenaje urbano o industrial deben someterse al procedimiento de autorización de vertido sólo en caso de que sean susceptibles de contaminar el medio receptor. Cada autorización de vertido es única y en ella se establecen los límites a respetar, dependiendo de una serie de datos de partida: características de agua vertida y del cauce receptor al que se vierte, volúmenes vertidos, caudal específico de estiaje, objetivo de calidad asignado, etc. (URA - Agencia Vasca del Agua, 2022). No obstante, el Reglamento del Dominio Público Hidráulico en su Anexo V indica unos valores límite de referencia ( $V_r$ ) para los casos en que se carece de autorización, o no está definido un valor límite de emisión para ese parámetro en dicha autorización. No se indica  $V_r$  para el parámetro de SSV, sin embargo se especifica un  $V_r$  para SS de 25 mg/L (Tabla 4.3). Los resultados de cada muestra analizada han indicado que el contenido de un solo pellet en 1 L de muestra de aguas pluviales superaría el valor límite de referencia para SS, confirmando así que el parámetro SS podría fácilmente identificar un vertido de pellets desde las aguas de escorrentía industriales.

**Tabla 4.3.** Comparativa de los valores obtenidos con el valor límite de referencia ( $V_r$ ) para los SS (se indican en rojo los valores que superan  $V_r$ ).

Muestra analizada (Tabla 4.1)	$C_R$ (mg/L)	SS (mg/L)	$V_r$ para SS (mg/L)
AP 1	0	3,6	
AP 2	0	3,5	
AP 3	0	3,4	
AP+1p1	21,4	25,3	
AP+1p2	24,4	26,1	
AP+1p3	25,6	28,9	
AP+5p1	134,0	137	25
AP+5p2	115,4	119	
AP+5p3	127,4	130	
AP+25p1	588,7	584	
AP+25p2	577,4	589	
AP+25p3	547,8	549	

Si bien es cierto que, en este caso, la concentración de SS y SSV propia de las aguas pluviales ha sido muy reducida (Figura 4.4), puede ocurrir que las aguas grises de los viales puedan arrastrar

una mayor carga de SS y SSV en forma de sedimentos o materia orgánica (detritos, etc.). Por lo tanto, en caso de superar el  $V_r$ , sería necesario determinar si los parámetros SS y SSV se deben a vertidos de MPs u otro tipo de partículas. Dado que los pellets son fácilmente identificables mediante observación visual, y habiéndose comprobado que el contenido de un solo pellet por litro de muestra podría superar el valor  $V_r$  para SS (Tabla 4.3), esta confirmación se podría realizar mediante observación visual de los sólidos retenidos en el filtro.

Por lo tanto, se ha comprobado que, en caso de vertido, estos parámetros podrían identificar el contenido de los MPs y por tanto pueden servir como un primer indicador de control. El coste del análisis de cada uno de estos parámetros es de alrededor de 15 €, según tarifa de 2021. El seguimiento de los parámetros SS y SSV en los puntos de control de vertidos de las redes de pluviales de la industria del plástico se presenta por tanto como una opción muy ventajosa para la prevención del vertido de pellets, desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.

### 3. ESTRATEGIAS DE PREVENCIÓN DE MICROPLÁSTICOS SECUNDARIOS: GESTIÓN DE BASURAS MARINAS

#### 3.1. Introducción

Los MPs de las playas del sudeste del GdB son principalmente de origen secundario (82,5 %) (sección 2 del Capítulo 2). Por lo tanto, la principal vía de prevención contra los MPs en el litoral del sudeste del GdB se encuentra en evitar la presencia de basuras de plástico de mayor tamaño susceptibles de fragmentarse en las aguas y el litoral.

La estrategia prioritaria debe consistir en la prevención de los vertidos, gestionando adecuadamente los residuos en origen y evitando su abandono (Chen y Liu, 2013; McIlgorm et al., 2008; Rangel-Buitrago et al., 2020). En esta línea avanza la legislación europea. En el marco terrestre, la Directiva 2019/904 (Comisión Europea, 2019a), transpuesta al ordenamiento jurídico estatal por la Ley 7/2022 de residuos y suelos contaminados para una economía circular (Cortes Generales de España, 2022), regula los plásticos de un solo uso con el objeto de reducir su impacto ambiental. En el plano marítimo, la Directiva (UE) 2019/883 (Comisión Europea, 2019b), basada en el Convenio internacional MARPOL (International Maritime Organization, 1992), implementa medidas de protección del medio marino para evitar descargas de desechos por los buques que utilizan los puertos situados en la UE.

No obstante, existe también la necesidad de avanzar en el desarrollo de un sistema eficaz de recogida y gestión de basuras marinas (Andrés et al., 2021; Basurko et al., 2015). Por ello, en este Capítulo se evalúa la posibilidad de incorporar las basuras marinas recogidas en el litoral a la corriente de gestión de la fracción Resto de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU).

A tal efecto, se ha evaluado la viabilidad técnica de dos opciones de tratamiento, una vez que la basura marina llega a puerto y en el hipotético caso de que fuera gestionada como RSU:

- a) Separación mecánica de basuras marinas que permita un posterior reciclaje: esta opción requiere que las plantas de Tratamiento Mecánico-Biológico (TMB) de RSU sean capaces de separar y clasificar automáticamente los residuos plásticos de origen marino. Teniendo en cuenta los métodos de separación empleados en las plantas de TMB, se han realizado ensayos de separación óptica con materiales de PET de origen marino, con el objeto de evaluar si la tecnología actual incorporada en las plantas TMB permitiría su clasificación automática.

- b) Valorización energética de las basuras marinas (sin pretratamiento): esta opción supone que las basuras marinas recogidas en masa en el litoral del sudeste del GdB, incluyendo materiales plásticos, sean sometidas directamente a valorización energética. Para ello se ha realizado el cálculo teórico del Poder Calorífico Inferior (PCI) de dicha corriente de residuos, en base a los datos de caracterización de los residuos de recogida de playas, así como de basuras flotantes del sudeste del GdB.

## 3.2. Materiales y métodos

### 3.2.1. Materiales

Con el objeto de comprobar la eficacia de la separación óptica de botellas de PET degradadas en distintas condiciones marinas respecto a las mismas botellas de PET post-consumo, se han utilizado los siguientes materiales en los ensayos (Tabla 4.4):

- Botellas de PET comerciales de 330 mL, descritas en la sección 2.2.1 del Capítulo 3, en tres formatos diferentes:
  - Botellas de PET post-consumo.
  - Botellas de PET expuestas a la intemperie durante 9 meses (febrero-noviembre de 2020) en la cubierta de la Escuela de Ingeniería de Gipuzkoa, ubicado en Donostia-San Sebastián, País Vasco (43° 30'92,7" N, 2° 00'92,9" W).
  - Botellas de PET sumergidas en el mar durante 4 meses (junio-octubre de 2020) a 1,5 m de profundidad, según se describe en la sección 2.2.1 del Capítulo 3, en el puerto de Mutriku, País Vasco (43° 18'40" N, 2° 22'36" W).
- Mix de botellas de PET recogidas el 6/6/2019 en el litoral rocoso del Geoparque de la Costa Vasca en Zumaia, País Vasco (43° 29'50" N, 2° 28'21" W).
- Mezcla de residuos RSU no biodegradables: envases + papel/cartón.

Para evitar cualquier distorsión en los resultados se han eliminado las etiquetas de las botellas y se ha aplicado un pequeño marcado para su distinción.



**Tabla 4.4.** Tipo de muestras utilizadas en los ensayos, cantidades empleadas y denominación.

Tipo de muestra ensayada	Cantidad (Uds.)	Cantidad (g)	Denominación
PET post-consumo	60	895	PET <sub>P-C</sub>
PET expuesto a la intemperie	60	870	PET <sub>INT</sub>
PET sumergido en el mar	17	250	PET <sub>MAR</sub>
Mix de PET recogido en litoral	16	545	PET <sub>LIT</sub>
Mix de RSU: envases + papel/cartón	-	2770	RSU
Envases	-	1550	
Papel/cartón	-	1220	

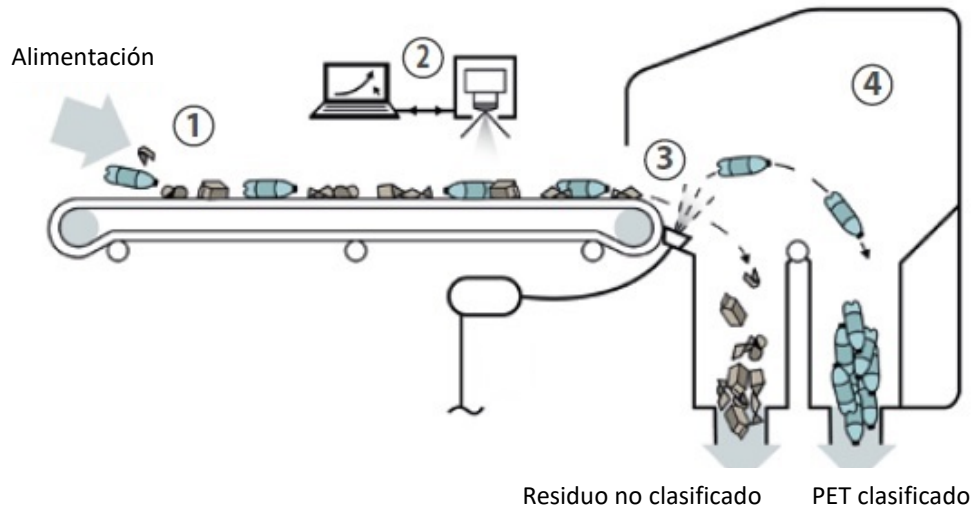
### 3.2.2. Métodos

#### 3.2.2.1. Ensayos de separación óptica

Los ensayos de separación óptica se han llevado a cabo en la planta experimental de Picvisa (Barcelona), en un equipo Ecopack EP1000, provisto de sistema óptico de visión artificial y sensores NIR+VIS, separación con aire comprimido, caja de vuelo y cinta de alimentación (Figura 4.5 y Figura 4.6).

Los ensayos se han centrado en la comprobación de la eficacia (%) de la separación de botellas de PET degradadas en distintas condiciones marinas, respecto a las mismas botellas de PET post-consumo. Para ello se han realizado nueve tipos de ensayos (cada uno de ellos por triplicado) en los que se han mezclado distintos tipos de PET, añadiendo en algunos casos mezcla de residuos RSU (Tabla 4.5) para evaluar la eficacia de separación del PET en distintas condiciones.

**Figura 4.5.** Equipo de separación óptica empleado en los ensayos (Picvisa Test Center, Barcelona).



**Figura 4.6.** Esquema de los ensayos de separación óptica, donde se indican: cinta de alimentación (1), sensores ópticos (NIR+VIS) (2), separación por aire comprimido (3) y caja de vuelo (4) (adaptado de Picvisa, 2020).

**Tabla 4.5.** Ensayos de separación óptica realizados, con el tipo de material PET comprobado en cada uno, mezcla con otro tipo de materiales (RSU) y tipo de separación realizado.

Ensayo	Materiales PET empleados				Mezcla con RSU	Tipo de separación	
	PET <sub>P-C</sub>	PET <sub>INT</sub>	PET <sub>MAR</sub>	PET <sub>LIT</sub>		Por composición química (PET)	Por color (transparente)
1	✓					✓	
2	✓	✓				✓	
3	✓		✓	✓		✓	
4	✓	✓	✓	✓		✓	
5	✓				✓	✓	
6	✓	✓			✓	✓	
7	✓		✓	✓	✓	✓	
8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
9	✓	✓	✓	✓			✓

Para los ensayos 1-8 se ha empleado tecnología de separación por composición química del PET basada en la detección por espectroscopía NIR (900-1700 nm) (Vázquez-Guardado et al., 2015). Para el ensayo 9 se ha empleado la función de separación por color (función activa de separación: light/transparente) basada en la detección por espectroscopía VIS (380-780 nm). El equipo se ha ajustado inicialmente a un funcionamiento habitual para el tratamiento de la

fracción Resto, puesto que el objetivo de los ensayos no es optimizar la separación óptica del PET degradado en condiciones marinas, sino evaluar cómo funcionaría la separación automática de este tipo de material en un separador óptico de una planta TMB común.

En cada ensayo se han empleado las cantidades indicadas en la Tabla 4.4 para cada tipo de material. La alimentación de los materiales correspondientes a cada ensayo se ha realizado sobre la cinta que desemboca en el separador óptico, de ancho 1200 cm y velocidad de alimentación de 2,7 m/s.

### 3.2.2.2. Cálculo de Poder Calorífico Inferior de basuras marinas

El cálculo del Poder Calorífico Inferior (PCI) de las basuras marinas recogidas en masa en el litoral del sudeste del GdB se ha realizado en base a los datos de caracterización de los residuos de recogida de playas de Gipuzkoa, País Vasco (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2018) y los datos de caracterización de basuras flotantes del sudeste del GdB (Ruiz et al., 2020). Para la composición del residuo de playas, se ha tomado un promedio de los datos de caracterización de los residuos recogidos en las playas de Zarautz, Orío, Zumaia y Deba, realizados en mayo de 2018 (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2018).

La obtención del valor del PCI promedio permite evaluar la viabilidad de valorizar energéticamente un residuo. En este caso, para obtener el PCI de las distintas fracciones que componen cada residuo a evaluar, se ha adoptado un PCI promedio de cada componente (Castells, 2012).

No obstante, se debe tener en cuenta que el PCI siempre está referido a la fracción seca, de ahí la introducción del concepto de PCI útil, donde al PCI (base seca) hay que descontarle el calor de vaporización del agua (Ecuación 4.3).

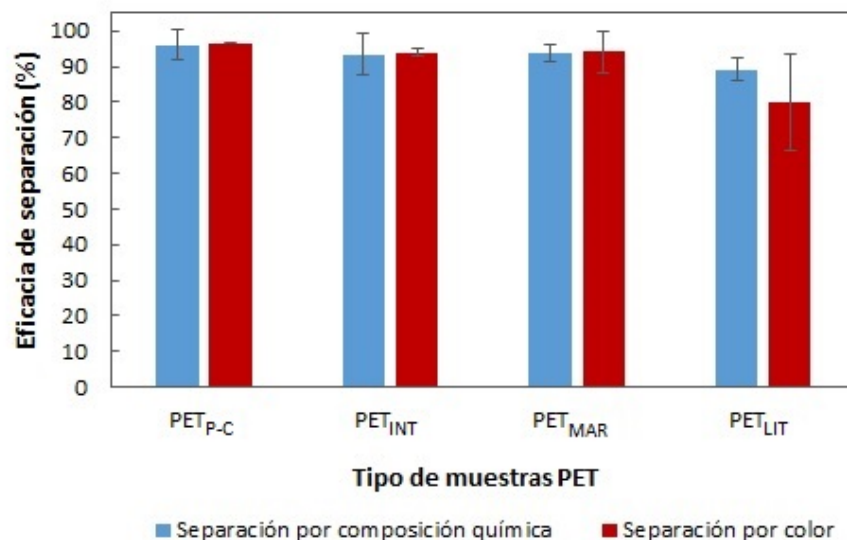
$$PCI_{\text{útil}} = PCI \times (1 - \text{hum.}) - 600 \times \text{hum.} \quad [\text{Ecuación 4.3}]$$

Se ha calculado el  $PCI_{\text{útil}}$  a partir de la estimación de humedades promedio para las distintas fracciones de basuras recogidas del mar (Castells, 2012). En el caso de los residuos recogidos en playas, se ha estimado reducir la humedad de cada fracción en un 20 % respecto a la humedad de las basuras flotantes, al tratarse de un material recogido tras permanecer fuera del agua durante varias horas (en un escenario de limpieza diaria de las playas).

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Ensayos de separación óptica

Los resultados obtenidos (Figura 4.7) han indicado que la eficacia de separación óptica por composición química del PET<sub>MAR</sub> y PET<sub>INT</sub> ha sido muy elevada ( $93,6 \pm 2,5 \%$  y  $93,5 \pm 5,8 \%$  respectivamente), y próxima al PET<sub>P-C</sub> ( $96,1 \pm 4,2 \%$ ). En el caso del PET<sub>LIT</sub> la eficacia de separación ha sido también elevada ( $89,1 \pm 3,1 \%$ ), aunque ligeramente menor respecto al resto, probablemente debido a un mayor grado de degradación de este tipo de muestras. Esto confirma la viabilidad de la separación automática del PET de origen marino, así como del PET degradado a la intemperie, por composición química. La eficacia en la separación por color transparente en los diferentes tipos de materiales PET evaluados ha sido también muy elevada y similar a la obtenida para la separación por composición química (Figura 4.7).



**Figura 4.7.** Eficacia de separación promedio (%) resultante de las pruebas de separación óptica realizadas con material PET de distinto origen.

El ensayo ha permitido evaluar la efectividad de una separación industrializada del PET degradado en distintas condiciones marinas mediante un separador óptico por infrarrojos (NIR+VIS) de una planta TMB común (Figura 4.8). Un ensayo posterior a partir de estos resultados permitiría probablemente una mayor optimización de la separación óptica de este tipo de materiales, mediante el ajuste del equipo a las condiciones específicas del material (incluyendo funciones de inteligencia artificial) (com. pers. Picvisa, 2021).



**Figura 4.8.** Imagen de ensayo de separación óptica de residuos PET de distinto origen en el Test Center de Picvisa.

Este ensayo se podría ampliar además a otras tipologías de materiales plásticos degradados en el mar o a la intemperie (PE, PP, PS, PVC, EPS, ABS), e incluir, además de ensayos de separación por composición química y color, otros ensayos de separación por forma u otros algoritmos de inteligencia artificial (IA) (Picvisa, 2020). Cada tipo de material puede requerir de diferentes tecnologías de separación (Musoll et al., 2018), por lo que cada tipología de residuo marino requerirá de una evaluación específica.

De los ensayos se concluye que la eficacia de separación de residuos de PET degradados en distintas condiciones marinas es muy elevada, y similar a la de los residuos urbanos de PET post-consumo. Esta eficacia también ha sido muy elevada en la separación por color (transparente). Por lo tanto, las diferencias químicas observadas en la sección 2 del Capítulo 3 no afectarían a la eficacia de separación automática del PET de origen marino en una planta de tratamiento de residuos.

El reciclaje mecánico es la opción preferente para el tratamiento de residuos de plástico, siempre y cuando la calidad del material sea lo suficientemente buena como para garantizar una alta tasa de sustitución del material virgen. Sin embargo, la degradación que presenta el PET de origen marino dificulta su reciclaje mecánico, por lo que se deben considerar otros procesos de tratamiento como el reciclaje químico (Iñiguez, 2019; Mendiburu-Valor et al., 2021).

Por lo tanto, sería necesario un desarrollo posterior de estos ensayos para conseguir una separación diferenciada del PET de origen marino y del PET post-consumo de origen urbano, incorporando algoritmos de machine learning (Musoll et al., 2018), y así optimizar el tratamiento y reciclaje posterior de cada tipo de PET.

3.3.2. Cálculo de Poder Calorífico Inferior de basuras marinas

En la Tabla 4.6 y Tabla 4.7 se presentan los resultados de la caracterización y PCI obtenido para ambos tipos de residuos marinos (basuras marinas recogidas en la superficie del mar y en las playas del sudeste del GdB, respectivamente):

**Tabla 4.6.** Cálculo de PCI de las basuras flotantes del litoral del sudeste del GdB (Castells, 2012; Ruiz et al., 2020).

Basura flotante	Contenido (%)	PCI (Kcal/kg)	Humedad (%)	PCI <sub>útil</sub> (Kcal/kg)
Plástico (mezcla)	75,39	6400	25	4950
Goma	1,09	9600	20	7560
Textil	1,75	5400	50	2400
Papel/ cartón	0,01	3600	70	660
Madera	18,37	4200	50	1800
Otros inertes (vidrio/cerámica, metal)	2,94	0	25	-150
<b>TOTAL/ PROMEDIO</b>	100	5796	29,9	<b>4183 ✓</b>

**Tabla 4.7.** Cálculo de PCI de los residuos de playas del sudeste del GdB (Castells, 2012; Diputación Foral de Gipuzkoa, 2018).

Residuo de playas	Contenido (%)	PCI (Kcal/kg)	Humedad (%)	PCI <sub>útil</sub> (Kcal/kg)
Plástico (mezcla)	6,21	6400	20	5000
Goma	0,02	9600	16	7968
Textil	0,12	5400	40	3000
Papel/ cartón	0,04	3600	56	1248
Madera y restos vegetales	67,95	4200	40	2280
Otros inertes (vidrio/cerámica, metal, arena, piedras)	23,03	0	20	-120
Restos animales	2,63	4500	75	675
<b>TOTAL/ PROMEDIO</b>	100	3438	35	<b>1855 x</b>

Los resultados han indicado un PCI<sub>útil</sub> de 4183 Kcal/kg para la basura flotante del litoral del sudeste del GdB, considerado como medio según la escala de Castells (2012) y, por lo tanto, podría ser adecuado para la valorización energética directa. Esto se debe al elevado contenido de plásticos (75,39 % del total), que aportan un poder calorífico elevado al cómputo global del

residuo. En el caso de los residuos de playas, se ha estimado un  $PCI_{\text{útil}}$  de 1855 Kcal/kg, considerado como bajo (Castells, 2012), debido principalmente a su elevado contenido en inertes (23,03 %) que no aportan poder calorífico (pero sí humedad), y por lo tanto resultan en una reducción del  $PCI_{\text{útil}}$  del residuo en su conjunto. Estos inertes se han correspondido principalmente con arena y piedras, según los resultados de la caracterización de playas de mayo de 2018 (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2018). Adicionalmente, la humedad promedio del residuo de playas ha sido mayor, dado el elevado contenido en madera y restos vegetales con una humedad significativa.

Un residuo óptimo, desde el punto de vista técnico-económico para su valorización energética, es aquel que presenta alta cantidad de materia orgánica y baja de agua e inertes. Humedades superiores al 30 % requieren de procesos de secado previos a la valorización energética (Castells, 2012). Por lo tanto, en el caso de los residuos de playas, sería necesario reducir significativamente el contenido en arena y piedras en los procesos de recogida para poder valorizarlos energéticamente, así como someterlos a un proceso de secado previo para disminuir la humedad media del residuo. En el caso de las basuras flotantes, según los datos disponibles y el  $PCI_{\text{útil}}$  obtenido, serían aptas para su valorización energética directa.

Como se ha comentado en la sección anterior, debido a la degradación que presentan algunos materiales plásticos como el PET una vez extraídos del mar y que dificulta el proceso de reciclaje mecánico, una alternativa posible es someterlos a reciclaje químico. Pero en algunos casos, el grado de mezcla y degradación de los materiales podría hacer inviable su clasificación y reciclaje. En estos casos se pueden someter a tratamientos térmicos con valorización energética (combustión, pirolisis, carbonización hidrotermal o HTC) (Basurko et al., 2015; Iñiguez, 2019). Los plásticos tienen un alto poder calorífico, característica que los hace adecuados para su uso como combustible. Este tratamiento proporciona una reducción en el volumen de estos residuos e involucra productos energéticos y/o químicos rentables. Sin embargo, estos materiales pueden contener cloro, bromo, nitrógeno, etc., por lo que es necesario controlar los gases emitidos para evitar la posible emisión de contaminantes (Iñiguez, 2019).

Por otro lado, estudios previos demuestran que la pesca de basura flotante en el sudeste del GdB es una actividad técnica, económica y ambientalmente viable (Andrés et al., 2021; Basurko et al., 2015). Esta estrategia podría prevenir la llegada de basuras flotantes a la costa, donde, en algunos entornos como en las costas rocosas, la limpieza puede ser difícil. Pero, al mismo tiempo, una recogida sistematizada del litoral, extendida a otras áreas de relativa accesibilidad

además de las actuales playas (como calas y zonas de aparcamiento y recreo adyacentes), puede evitar la llegada de basuras dispersas al mar (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2020).

Por todo ello sería necesario, a partir de los resultados obtenidos y de trabajos previos realizados (Basurko et al., 2015), y teniendo en cuenta la caracterización de los materiales que componen las distintas corrientes de recogida, elaborar un posterior Análisis de Ciclo de Vida (ACV) evaluando de manera integrada las distintas estrategias de recogida (pesca de basura flotante y/o recogida de residuos en litoral) y gestión (separación y reciclaje y/o valorización energética) de las basuras marinas en el sudeste del GdB. Esto permitirá determinar y diseñar la estrategia de gestión integral de mayor eficacia desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental. Dicha estrategia podrá requerir finalmente, distintas políticas públicas que combinen diferentes medidas de prevención, alerta temprana y control/mitigación (Basurko et al., 2015; CONAMA, 2021).



## **4. PROPUESTA DE MEDIDAS PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE MICROPLÁSTICOS EN EL SUDESTE DEL GOLFO DE BIZKAIA**

### **4.1. Introducción**

En base a los resultados obtenidos se define y concreta a continuación una estrategia de medidas público-privadas para el control y prevención de los MPs marinos en el litoral del sudeste del GdB, poniendo el foco en los principales generadores identificados y evaluando su consonancia con las políticas actuales. Así, los dos principales tipos de MPs encontrados en el litoral del sudeste del GdB se corresponden con partículas esponjosas de PS (EPS/XPS) y pellets, con una acusada predominancia de MPs de origen secundario.

En el caso de las partículas de PS, hay que destacar que el PS espumado (EPS/XPS) es especialmente difícil de recuperar como componente de las basuras marinas debido a su baja densidad, su fácil fragmentación y su elevada dispersión en el océano y el litoral (Song et al., 2020; Zhang, 2017). Los impactos que genera en el medio marino derivan de la cantidad y diversidad de aplicaciones del material, su baja densidad, su fácil fragmentación y dispersión en el océano y el litoral. Por ello, los medios para reducir su presencia e impactos dependerán de la eliminación de los procesos y usos que generan residuos espumados, la modificación de las prácticas actuales de almacenamiento y eliminación, la mejora de la gestión y el reciclaje de los residuos que contienen PS y el desarrollo de alternativas más duraderas y sostenibles (Turner, 2020).

En el caso de los pellets, en esta sección se enfocan medidas específicas para evitar su vertido desde la industria del plástico. Según Hann et al. (2018), la ausencia de una exigencia de aplicación de las mejores prácticas en forma de reglamento o de algún otro tipo de requisito, es sin duda el mayor escollo del problema. Además, desde el punto de vista de la sensibilización, los consumidores no son lo suficientemente conscientes del problema como para exigir que se tomen medidas. Por lo tanto, no hay suficientes incentivos financieros, normativos o de sensibilización ciudadana para que todos los actores de la cadena de suministro de plásticos de preproducción apliquen medidas de mejores prácticas para reducir las pérdidas de pellets.

En este contexto, se proponen medidas concretas destinadas al control y prevención de vertidos desde distintos sectores, así como otras medidas de contención de MPs. En cualquier caso, se requiere una estrecha colaboración interdisciplinar entre las medidas técnicas, de comportamiento y normativas para abordar los complejos problemas asociados a la contaminación por MPs.

## 4.2. Propuesta de medidas

A continuación, se definen las estrategias y medidas específicas propuestas para la prevención y control de los MPs en el litoral del sudeste del GdB, dirigidas a aquellas fuentes prioritarias identificadas. La Tabla 4.8 resume las medidas planteadas.

**Tabla 4.8.** Propuesta de medidas de prevención y control de MPs en el litoral del sudeste del GdB.

Estrategias de control y prevención	Medidas específicas
1. Control de vertidos de MPs desde la industria	Contención de vertidos de pellets. Control de vertidos de pellets. Financiación y ayudas públicas para el control de vertidos de pellets.
2. Control de vertidos de MPs desde el sector de la construcción	Control de emisiones de PS.
3. Control de vertidos de MPs desde el sector marítimo y pesquero	Control de emisiones de PS.
4. Control de vertidos de MPs desde otros sectores	Control de emisiones de PS.
5. Prevención de MPs de origen secundario	Implantación de medidas sistemáticas de recogida de basuras dispersas fluviales y de litoral.

### 4.1.1. Control de vertidos de microplásticos desde la industria

#### ❖ Medidas de contención de vertidos de pellets

- La industria de la “fabricación de materiales plásticos (polímeros, fibras sintéticas, fibras a base de celulosa)” se encuentra incluida como epígrafe 4.1.h entre las actividades e instalaciones sujetas a la normativa IPPC de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (Comisión Europea, 2010; Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2016a). Este marco normativo permite adoptar o incentivar medidas de implantación de Mejores Técnicas Disponibles (MTD) mediante su incorporación en las Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI) de las instalaciones IPPC. Así, los Estados miembros podrían abordar la prevención y el control de los vertidos de pellets al agua como parte de los permisos de las plantas de producción de plásticos

sujetas a esta normativa. En este contexto, se propone la incorporación del programa Operation Clean Sweep (OCS) para evitar la pérdida de pellets (sección 4.1.2 del Capítulo 3) como MTD a implantar en la industria de la fabricación del plástico.

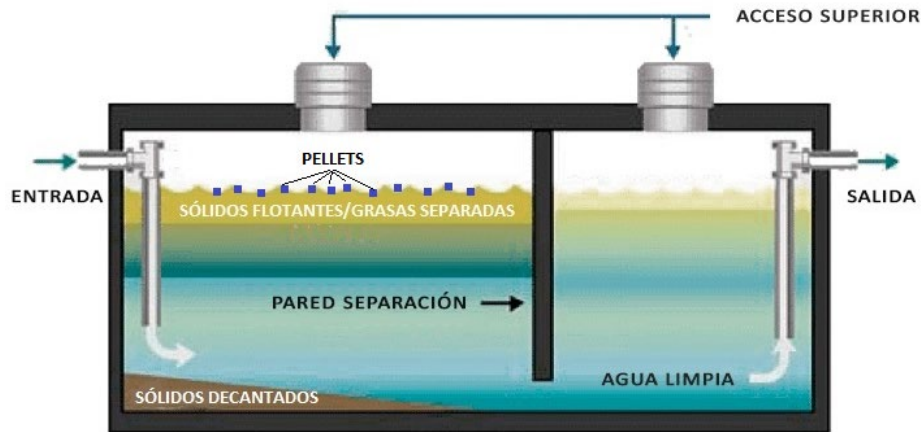
La incorporación como MTD de las mejores prácticas de prevención de la pérdida de pellets requeriría la modificación del documento BREF (Reference Document on Best Available Techniques) sobre producción de polímeros (Comisión Europea, 2007). De esta forma, todos los productores de polímeros de Europa tendrían que aplicar las MTD para evitar la pérdida de pellets y estarían sujetos a la regulación y a las posibles medidas coercitivas de acuerdo con otros aspectos de su AAI (Hann et al., 2018).

En el caso de otras industrias relacionadas con la manipulación del plástico no sujetas a IPPC, este requisito podría exigirse a través del título habilitante correspondiente (ej. licencias de actividad).

- Adicionalmente, se pueden añadir nuevas medidas de contención en la industria de la transformación y manipulación del plástico, considerando un pretratamiento obligatorio de las aguas pluviales de escorrentía, asimilando éstas como aguas pluviales “grises” (susceptibles de arrastrar contaminación).

No en vano, el artículo 259 ter. del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, 1986), indica que “los proyectos de nuevos desarrollos industriales deberán establecer, preferentemente, redes de saneamiento separativas, e incorporar un tratamiento de las aguas de escorrentía, independiente del tratamiento de aguas residuales”.

Se propone aquí como medida adicional de contención incorporar un pretratamiento de las aguas pluviales susceptibles de arrastrar pellets, mediante un decantador-separador de hidrocarburos. Este sistema retendría el paso de partículas sedimentables y flotantes (caso de los pellets), antes del punto de vertido a cauce o a la red general del polígono (Figura 4.9).



**Figura 4.9.** Esquema de retención de pellets en un decantador y separador de hidrocarburos (adaptado de Blog deagua, 2022).

#### ❖ Medidas de control de vertidos de pellets

No existen marcos internacionales ni leyes europeas que aborden específicamente la contaminación por plásticos debida a vertidos industriales, si bien algunos casos aislados, como Austria, han establecido un límite de emisión específico para los pellets en su legislación nacional (Karlsson et al., 2018). La normativa austriaca relativa a la emisión de aguas residuales al medio ambiente clasifica el plástico como una sustancia filtrable y establece un límite máximo de vertido de plásticos en las aguas de 30 mg/L (OSPAR Commission, 2018).

En este caso, se propone como medida preventiva implementar un control específico de vertidos de pellets a través de las redes de pluviales de la industria del plástico. El establecimiento de estos controles, requeriría incorporar obligatoriamente al procedimiento de autorización de vertido a las aguas pluviales de toda actividad que implique la transformación y manipulación de granza de plástico. En este sentido, actualmente las aguas pluviales que se recojan mediante infraestructuras de drenaje urbano o industrial únicamente deben someterse al procedimiento de autorización de vertido en caso de que sean susceptibles de contaminar el medio receptor (caso de existencia de surtidores, zonas de lavado de vehículos, etc.) (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2016b).

Este control formaría parte de los controles rutinarios realizados por el organismo competente en materia de control de vertidos, incorporando un control de los

aliviaderos (Figura 4.2). El control de vertidos de los aliviaderos actualmente no se contempla en los controles rutinarios de vertidos, no obstante, se está desarrollando una normativa estatal técnica al respecto. Por ello, se propone incorporar un control de los parámetros de SS y SSV en dichos puntos de vertido, en las autorizaciones de vertido de las industrias de la transformación y manipulación del plástico. Estos dos parámetros, tal y como se ha comprobado en la sección 2.3 de este Capítulo, permitirían identificar un posible vertido de pellets.

#### ❖ **Medidas de financiación y ayudas públicas para el control de vertidos de pellets**

El desarrollo de normativa específica requiere de tiempos que habitualmente no se ajustan al corto plazo. Por otro lado, los costes externos asociados a la pérdida de pellets en el medio ambiente no se incorporan al precio de mercado. Por lo tanto, la aplicación de las medidas de mejores prácticas supondría un coste para las empresas (estimado en 390 €/año por t evitada, suponiendo que se logre prevenir el 100 % de las pérdidas de pellets), que no se recuperaría a través del valor del material perdido que se evita (Hann et al., 2018).

Mientras tanto, es clave el papel que pueden desempeñar las administraciones públicas de cara a impulsar estas medidas de control y contención de MPs desde la industria, a través de otras herramientas como ayudas a la financiación para la implementación de mejores prácticas de control de vertidos.

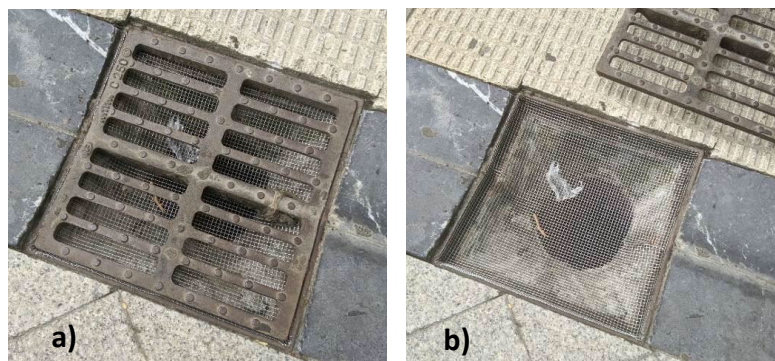
Como ejemplo, en el año 2021 el Gobierno Vasco ha incluido un nuevo epígrafe dentro de las subvenciones anuales a empresas para la realización de inversiones destinadas a la protección del medio ambiente, incluyendo específicamente como objeto de subvención “las inversiones en equipos de recogida, almacenamiento y prevención de vertido de granza y microplásticos en industrias transformadoras, o gestoras de residuos, de plástico como aspiradores, barredoras y recogedores, así como barreras de protección en los puntos de mayor riesgo como son las arquetas de recogida de agua” (Consejería de Desarrollo Económico, Sostenibilidad y Medio Ambiente, 2021).

## 4.1.2. Control de vertidos de microplásticos desde el sector de la construcción

❖ **Medidas de control de emisiones de PS**

Comprobada la elevada presencia de MPs de PS en el litoral del sudeste del GdB, se propone en base a los usos identificados en la sección 4.1.1 del Capítulo 3, implantar un control de emisiones de PS en el sector de la edificación, donde este material es ampliamente utilizado como aislante térmico y acústico. En concreto se propone como medida en este sector exigir un control de emisiones de PS en las licencias de obras de construcción, rehabilitación o demolición que impliquen la manipulación de revestimientos de PS como aislamiento térmico (sistema SATE) o acústico, mediante:

- Instalación de láminas o redes de malla tupida alrededor del edificio durante los trabajos de manipulación del PS para evitar su emisión al medio.
- Instalación de trampas en las arquetas de pluviales durante el transcurso de las obras que impliquen la manipulación de PS. El método que se propone consiste en la colocación de una malla metálica de retención en aquellos desagües y alcantarillas cercanas a la zona de trabajo. Como ejemplo, se puede emplear una malla metálica electrosoldada de acero galvanizado, con huecos de forma cuadrada de 6 mm de luz y alambre de 0,6 mm de diámetro, colocada bajo una arqueta de drenaje de aguas pluviales de fundición dúctil (Figura 4.10a). Para el proceso de retirada de los residuos retenidos por la malla, se puede retirar fácilmente la arqueta de fundición, quedando la malla en su posición sobre el punto de drenaje (Figura 4.10b).



**Figura 4.10.** Malla metálica de contención de MPs incorporada en arqueta de drenaje (a) y proceso de limpieza de la malla metálica (b).

#### 4.1.3. Control de vertidos de microplásticos desde el sector marítimo y pesquero

##### ❖ Medidas de control de emisiones de PS

El PS es un material ampliamente utilizado en el sector marítimo y pesquero. En esta línea, recientemente se han desarrollado proyectos con el objeto de identificar las fuentes y desarrollar medidas a largo plazo para reducir el impacto del PS (EPS y XPS) en el Océano Atlántico Nororiental (Ocean Wise Project - Interreg, 2021). Acotado a la región del sudeste del GdB, se proponen las siguientes medidas adicionales para prevenir la emisión de MPs de PS al medio desde el sector marítimo y pesquero:

- Prohibir o limitar el uso del EPS como material estructural en aplicaciones civiles marinas, como diques, pantalanés y otras estructuras flotantes.
- Exigir el empleo de compactadoras de EPS en lonjas pesqueras y otros grandes generadores de envases y embalajes de EPS del sector (Figura 4.11), con el objeto de evitar un gran volumen de acumulación y dispersión de fragmentos al medio. Teniendo en cuenta que el EPS es un 98 % aire, la compactación es la opción más recomendable para reducir el volumen y rentabilizar el residuo, optimizando el acopio y transporte. Una vez compactado, el EPS tiene posibilidades de reciclaje y gestores que se pueden hacer cargo de este material. En Gipuzkoa existe un centro ECO-EPS para la recogida y tratamiento del EPS, y otros dos próximos en Navarra (Anape, 2022). Son empresas especializadas en el reciclado de EPS que parten de empresas transformadoras de material, cuyo tratamiento consiste en introducir el residuo de EPS nuevamente en el proceso de fabricación.



**Figura 4.11.** Compactador de EPS en un puerto pesquero (Ocean Wise Project - Interreg, 2021).

- Prohibir el uso de flotadores y boyas de fondeo de EPS en puertos marítimos y pesqueros. Las boyas de EPS, utilizados en puertos, instalaciones de acuicultura y otras infraestructuras marinas, pueden romperse fácilmente en pequeñas partículas por el oleaje. Por ello su prohibición está ya en marcha en países como Corea del Sur, donde se sustituirán todas las boyas de EPS (75 % del total) antes del 2025. El ministerio de pesca ha desarrollado una boya más duradera y reciclable que se distribuirá por todo el país. El gobierno coreano también instalará puntos de recogida de boyas de EPS en los puertos, y responsabilizará a los fabricantes de boyas de su gestión, recogida y reciclaje (The Korea Bizwire, 2020).

#### 4.1.4. Control de vertidos de microplásticos desde otros sectores

##### ❖ **Medidas de control de emisiones de PS**

El PS en forma de EPS y XPS se utiliza ampliamente en el sector del envasado en la industria alimentaria y en la industria de embalaje de bienes de consumo (Anape, 2022). Se sugieren las siguientes medidas destinadas a la prevención de MPs desde estos sectores:

- Control normativo de la Directiva (UE) 2019/904 relativa a la reducción del impacto de determinados productos de plástico en el medio ambiente (Comisión Europea, 2019a). Esta Directiva, traspuesta al ordenamiento jurídico español mediante la Ley 7/2022 de residuos y suelos contaminados para una economía circular (Cortes Generales de España, 2022), obliga a los estados miembros a prohibir la introducción en el mercado de los productos de plástico de un solo uso enumerados en el anexo I desde el 3 de julio de 2021, entre los que se encuentran explícitamente los siguientes recipientes para alimentos hechos de EPS:
  - Recipientes para alimentos, hechos de EPS, tales como cajas, con o sin tapa, utilizados con el fin de contener alimentos que:
    - ✓ están destinados al consumo inmediato, in situ o para llevar;
    - ✓ normalmente se consumen en el propio recipiente, y
    - ✓ están listos para el consumo sin ninguna otra preparación posterior, como cocinar, hervir o calentar, incluidos los recipientes para alimentos utilizados para comida rápida u otros alimentos listos para su consumo inmediato,



excepto los recipientes para bebidas, los platos y los envases y envoltorios que contienen alimentos.

- Los recipientes y vasos para bebidas hechos de EPS, incluidos sus tapas y tapones.

La prohibición por lo tanto es de reciente entrada en vigor, por lo que resulta necesario velar por su cumplimiento.

- No obstante lo anterior, cabe destacar que no se ha prohibido el uso de EPS para sus usos más comunes y esenciales: el envasado de alimentos al por mayor de pescado, frutas y verduras, equipos industriales, electrodomésticos, envíos de medicamentos, etc. Por tanto, como estrategia de prevención prioritaria destacarían los grandes generadores, como pueden ser comercios y mercados mayoristas de alimentación, obras urbanas de rehabilitación (aislamiento) y otros grandes generadores de envases y embalajes de EPS, incluyendo industrias de cualquier tipo, donde sería relevante incidir en medidas como:

- Asegurar un correcto depósito de residuos de EPS/XPS en contenedores debidamente estancos, evitando su fragmentación y emisión al medio.
- Exigir el empleo de compactadoras de EPS/XPS, facilitando la gestión y transporte de estos bloques de material a gestores autorizados para su reciclaje.

#### 4.1.5. Prevención de microplásticos de origen secundario

##### ❖ **Implantación de medidas sistemáticas de recogida de basuras dispersas fluviales y de litoral**

- En la sección 2 del Capítulo 2 se ha comprobado que el 82,5 % de los MPs encontrados en el litoral del sudeste del GdB se corresponden con MPs secundarios. Además, tal y como se ha demostrado en la sección 2 del Capítulo 3, materiales como las bolsas de LLDPE expuestas a la intemperie pueden emitir una gran cantidad de MPs al medio en cuestión de pocos meses. Se ha demostrado también que los litorales rocosos pueden favorecer la fragmentación de materiales plásticos (como cabos de amarre de PP, botellas de PET, o láminas de LLDPE) en comparación con los litorales arenosos. La recogida de los residuos abandonados en el litoral (tanto flotantes como en la costa) y

de los residuos fluviales, se presenta por lo tanto como una medida estratégica para prevenir la generación de MPs de origen secundario.

Actualmente se actúa de manera sistemática y profesionalizada en las principales playas de la región, pero no así en el entorno costero rocoso y menos accesible y en las aguas cercanas. En estas zonas suelen intervenir, en casos puntuales, diferentes administraciones u organizaciones de voluntariado ambiental que organizan campañas de recogida de residuos en la costa, que tienen como fin la sensibilización de la ciudadanía y que cuentan con una gran aceptación social (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2020). Por lo tanto, se propone como medida preventiva de MPs la implantación de un servicio de limpieza sistemático y profesionalizado para la recogida de las basuras en las aguas superficiales próximas al litoral y en las playas, calas y litoral rocoso, reforzando asimismo la limpieza en los alrededores de las mismas, como pueden ser los aparcamientos y zonas de ocio y recreo. Se han desarrollado estudios en esta línea en la región del sudeste del GdB (LIFE LEMA, 2020) en el que se ha trabajado, entre otros, en el diseño y puesta en marcha de diversas herramientas para la detección remota, la predicción de las zonas marinas con mayor probabilidad de acumulación de basuras marinas flotantes y la recogida de basura marina.

- Así mismo, la Norma Foral 6/2019, de 20 de marzo, por la que se aprueba el Plan Integral de Gestión de Residuos Urbanos de Gipuzkoa 2019-2030 (Juntas Generales de Gipuzkoa, 2019), contiene en su programa de prevención de residuos una línea de actuación enfocada a la prevención y reducción de la basura dispersa en entornos terrestres, fluviales, playas y medio marino. En esa línea, el Inventario de basura dispersa de Gipuzkoa (Diputación Foral de Gipuzkoa, 2020) concluye que, comparativamente, hay una mayor proporción de espacios afectados por la basura dispersa en los ámbitos costero y fluvial del territorio que en el entorno terrestre. Por lo tanto, se enumeran aquí algunas medidas enfocadas a la prevención de la basura dispersa en el entorno costero y fluvial que se recogen en dicho documento, y que son de aplicación a la prevención de MPs en el litoral del sudeste del GdB, atendiendo a la sostenibilidad, la estética y la inclusión de acuerdo con la Nueva Bauhaus Europea (Comisión Europea, 2021a):
  - **En el entorno costero:**
    - ✓ Reforzar la limpieza de las escolleras de los puertos.
    - ✓ Implantar papeleras y contenedores cerrados en los entornos costeros.

- ✓ Alejar los contenedores de las zonas más cercanas a la lámina de agua.
- ✓ Colocar filtros en los sumideros de aguas pluviales de los puertos y realizar el mantenimiento y limpieza de los mismos.
- ✓ Trabajar con la hostelería de las zonas más cercanas a la costa para evitar elementos que pueden acabar en el mar (envases de azucarillos, etc.).
- **En el entorno fluvial:**
  - ✓ Alejar las papeleras y los puntos de recogida de residuos de zonas cercanas a ríos.
  - ✓ Asegurar que las papeleras y contenedores que están cerca de los ríos y regatas tienen tapa.
  - ✓ Implantar buenas prácticas en el servicio de limpieza viaria: regular la utilización de sopladoras y barredoras.
  - ✓ Colocar mallas en las zonas próximas al suelo de las barandillas colindantes con los ríos y regatas.

## 5. CONCLUSIONES

- Actualmente no se incluye un control específico de MPs entre los parámetros de vertido regulados por las normativas específicas de cuenca sobre vertidos y el Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Además, no existen aún procedimientos estandarizados para la determinación analítica de MPs en muestras ambientales. Por lo tanto, la estandarización de un procedimiento analítico, la acreditación de laboratorios de control, y la incorporación de los nuevos parámetros asociados por parte de los organismos competentes en el control de vertidos no se produciría en un corto o medio plazo. En este contexto resulta necesario evaluar e identificar aquellos parámetros estándares contemplados en la normativa actual de vertidos, que potencialmente pudieran detectar un vertido de MPs (pellets, microesferas, fibras...) desde la industria.
- Se ha comprobado que, en caso de vertido, los parámetros de SS (sólidos en suspensión) y SSV (sólidos en suspensión volátiles) son adecuados para identificar el contenido de los MPs, pudiendo utilizarse por lo tanto como un primer indicador de control de reducido coste (15 €). El seguimiento de los parámetros SS y SSV en los puntos de control de vertidos de las redes de pluviales de la industria del plástico se presenta por tanto como una opción muy ventajosa para la prevención del vertido de pellets, desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.
- De los ensayos de separación óptica de residuos de PET, se concluye que la eficacia de separación del PET degradado en el mar y a la intemperie es muy elevada, y próxima a los residuos de PET urbano post-consumo. La eficacia en la separación por color transparente en los diferentes tipos de materiales PET evaluados es también muy elevada y similar a la obtenida para la separación por composición química. Por lo tanto, las diferencias químicas observadas en la sección 2 del Capítulo 3 no afectarían a la eficacia de separación automática del PET de origen marino en una planta de tratamiento de residuos.
- La degradación del PET de origen marino dificulta su reciclaje mecánico, por lo que se deben considerar otros procesos de tratamiento como el reciclaje químico. Por lo tanto, sería necesario un desarrollo posterior de estos ensayos para conseguir una separación diferenciada del PET de origen marino y del PET post-consumo de origen urbano, incorporando algoritmos de machine learning, y así optimizar el tratamiento y reciclaje posterior de cada tipo de PET.

- Los ensayos de separación óptica son aplicables a otras tipologías de materiales plásticos degradados en el mar o a la intemperie (PE, PP, PS, PVC, EPS, ABS), incluyendo, además de ensayos de separación por composición química y color, otros ensayos de separación por forma u otros algoritmos de inteligencia artificial (IA).
- Según los datos de caracterización disponibles y el PCI<sub>útil</sub> obtenido, sería necesario reducir significativamente el contenido en arena y piedras en los procesos de recogida de los residuos de playas del sudeste del GdB para poder valorizarlos energéticamente, así como someterlos a un proceso de secado previo para disminuir la humedad media del residuo. En el caso de las basuras flotantes, éstas serían aptas para su valorización energética directa.
- A partir de los resultados obtenidos, un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) teniendo en cuenta la caracterización de los materiales que componen las distintas corrientes de recogida, permitiría evaluar de manera integrada las distintas estrategias de recogida (pesca de basura flotante y/o recogida de residuos en litoral) y gestión (separación y reciclaje y/o valorización energética) de las basuras marinas en el sudeste del GdB, y con ello, determinar y diseñar la estrategia de gestión integral más eficaz desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.
- Actualmente no existen suficientes incentivos financieros, normativos o de sensibilización ciudadana para que todos los actores de la cadena de suministro de plásticos de preproducción apliquen medidas de mejores prácticas para reducir las pérdidas de pellets. Por lo tanto, se proponen medidas específicas para evitar su vertido desde la industria del plástico, basadas en la incorporación del control obligatorio de vertidos de pellets en las autorizaciones de vertido en este sector industrial, y la exigencia de aplicación de medidas de contención, bien a través de las autorizaciones de vertido, bien a través de las AAI en aquellas instalaciones de fabricación de plásticos sujetas a normativa IPPC, o bien a través de otros títulos habilitantes (ej. licencias de actividad).
- Los medios para reducir la presencia e impactos de los MPs de PS dependerán de la eliminación de los procesos y usos que generan residuos de PS espumados (EPS/XPS), la modificación de las prácticas actuales de almacenamiento y eliminación, la mejora de la gestión y el reciclaje de los residuos que contienen PS y el desarrollo de alternativas más duraderas y sostenibles. En esta línea se proponen medidas específicas dirigidas a los grandes generadores de residuos de PS (EPS/XPS) como el sector de la construcción y

rehabilitación de edificios, el sector marítimo y pesquero, la industria alimentaria y otros grandes generadores industriales de envases y embalajes de PS (EPS/XPS).

- La recogida de los residuos abandonados en el litoral (tanto flotantes como en la costa) y de los residuos fluviales, se presenta como una medida estratégica para prevenir la generación de MPs de origen secundario. Por ello, se propone la implantación de un servicio de limpieza sistemático y profesionalizado para la recogida de las basuras en las aguas superficiales próximas al litoral y en las playas, calas y litoral rocoso, reforzando asimismo la limpieza en los alrededores de las mismas, como pueden ser los aparcamientos y zonas de ocio y recreo.
- Puesto que, comparativamente, hay una mayor proporción de espacios afectados por la basura dispersa en los ámbitos costero y fluvial de la región que en el entorno terrestre, se consideran medidas adicionales enfocadas a la prevención de la basura dispersa en el entorno costero y fluvial.
- En cualquier caso, se requiere una estrecha colaboración interdisciplinar entre las medidas técnicas, normativas y de conducta social para abordar en su complejidad la problemática asociada a la contaminación por MPs.

# CAPÍTULO 5

---

## CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN





## 1. CONCLUSIONES GENERALES

### Estado del arte:

- ✓ Existe una gran variabilidad espacial y temporal de la distribución de los MPs en la región marina del GdB. No obstante, la abundancia de MPs en el GdB podría considerarse como a un nivel medio para los diferentes compartimentos marinos, en comparación con los valores medios de los océanos a nivel mundial. Los polímeros más frecuentes son el PP, PE, PES y PS, con un predominio significativo de fragmentos y fibras, pero se debe destacar la falta de consenso en la estandarización de metodologías de muestreo y análisis de MPs en todos los compartimentos, lo que dificulta una comparación precisa entre estudios.

### Cuantificación y caracterización de MPs en el sudeste del GdB:

- ✓ Los MPs en las playas y las aguas sub-superficiales del sudeste del GdB provienen principalmente de la fragmentación de objetos de mayor tamaño (82,5 % y 100 %, respectivamente). Únicamente se han identificado MPs primarios en las playas (17,5 % del total), correspondientes en su totalidad a pellets, identificados mayoritariamente como LDPE (72,5 %) y PP (23,5 %). La presencia mayoritaria del PS en los MPs de las playas (43,5 %) pone de relieve la importancia de este material y su potencial fragmentación en el entorno del litoral del sudeste del GdB. En comparación con otras regiones marinas, se han detectado bajas concentraciones de MPs en las playas del sudeste del GdB y un rango medio para el caso de las aguas sub-superficiales.
- ✓ El nuevo método de muestreo de MPs desarrollado para las aguas sub-superficiales a través del sistema de captación de una instalación de aquarium, presenta grandes ventajas en cuanto a coste, tiempo y precisión de la localización del punto de muestreo, y es transferible a otras localizaciones que dispongan de captaciones fijas de agua de mar. Por lo tanto, puede constituir una herramienta para la implementación de la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina en cuanto al seguimiento de MPs en el litoral.
- ✓ La solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) aplicada durante una semana a 40 °C, es eficaz para la eliminación de la materia orgánica y el biofouling de las muestras recogidas en el mar, garantizando la integridad de los polímeros para su caracterización. El detergente enzimático es moderadamente eficaz para la eliminación de la materia orgánica, pero podría afectar a la estructura química del LLDPE y el PS. El etanol no es eficaz para digerir

la materia orgánica y el KOH al 20 % (v/v) y 40 °C podría ejercer una alteración significativa en la estructura química del PET y del PS.

#### Focos y potencial origen de los MPs en el sudeste del GdB:

- ✓ El biofouling es un factor fundamental a considerar en el estudio de las basuras marinas, ya que puede provocar el hundimiento de un material flotante como el LLDPE al fondo del mar -donde las condiciones de degradación pueden variar significativamente- al cabo de un período de entre 2 y 4 meses. En el caso del EPS, el 100 % de las muestras continúa siendo flotante a los 10 meses de ser sumergidas. Estos resultados arrojan una aproximación del tiempo disponible para la recogida en superficie de materiales flotantes tipo films de LLDPE o el EPS antes de su hundimiento, lo cual es de especial relevancia para la gestión de esta tipología de basuras marinas.
- ✓ El film de LLDPE a la intemperie sufre una elevada fragmentación en forma de meso y MPs a partir de los 8 meses de exposición, de modo que a los 24 meses la parte expuesta se encuentra completamente fragmentada. El LLDPE y el PET sumergidos en el mar durante un año también pierden masa en forma de meso y/o MPs, aunque en menor medida ( $-2,1 \pm 1,80$  % y de  $-1,58 \pm 0,31$  %, respectivamente, vs.  $-19,43$  % del LLDPE a la intemperie en el mismo período). El LLDPE en forma de film, abandonado en las playas o en el medio terrestre, puede ser considerado por tanto, un significativo emisor de MPs al medio ambiente en un período corto de tiempo y su adecuada gestión debería ser prioritaria.
- ✓ El LLDPE y PET en el mar (1 año) y a la intemperie (2 años) sufren degradación química, siendo más rápido en ambos casos en el mar. Ambos materiales en el mar presentan también un desgaste físico superficial según la imagen de microscopía óptica, debido al rozamiento por el movimiento dinámico del mar o al efecto del biofouling. Pero, por otro lado, en el caso del LLDPE las muestras colocadas en el mar han demostrado ser más resistentes a la fragmentación en comparación con las colocadas a la intemperie. Las muestras sumergidas en el mar se encontrarían a menor temperatura y exposición UV que las muestras a la intemperie, pero la presencia de agua y microorganismos en el medio afectarían a la degradación del LLDPE y PET. El efecto del biofouling podría ser decisivo, ya que podría conducir a una degradación biótica.
- ✓ La degradación del LLDPE en el mar no se produce siempre a la misma velocidad, pudiendo depender de factores bióticos y abióticos variables de un año a otro, como la meteorología, la dinámica del oleaje o la cantidad de biofouling adherido al material.

- ✓ La PA se muestra muy resistente tanto en el mar como a la intemperie, sin degradación química, pérdidas de masa o deterioro físico evidentes en uno y dos años de exposición respectivamente.
- ✓ Ninguno de los tres materiales en el medio marino de laboratorio presenta cambios físico-químicos significativos tras la exposición durante 24 meses. Esta diferencia con respecto a los resultados del LLDPE y PET en el mar, indicaría que las condiciones marinas reales implican factores adicionales (posiblemente mecánicos y biológicos) que afectan significativamente a la degradación de los materiales. La ausencia de biofouling en las muestras en el medio marino de laboratorio, confirmaría la dificultad de reproducir las condiciones marinas reales en laboratorio. Esto debería ser considerado en el diseño de cualquier tipo de ensayo de simulación del comportamiento de materiales en el mar.
- ✓ La simulación de la fragmentación de plásticos en la zona de barrido del litoral ha permitido identificar las fibras de PP de un cabo de amarre, como un gran potencial generador de MPs en medios rocosos, seguidos de las botellas de PET y el film de LLDPE. En base a ello, sería recomendable sustituir los amarres, cabos y cuerdas de materiales poliolefínicos (PE o PP) de cualquier actividad marina por PA, al resultar éste un material más resistente y menos propenso a la emisión de MPs secundarios. Las playas representan escenarios idóneos para la fragmentación de plásticos y la emisión de MPs, identificando el litoral rocoso como medio más abrasivo que el litoral arenoso, y por tanto, potencialmente más eficaz en la degradación mecánica de plásticos. Como excepción, el EPS podría verse más afectado por la dinámica de un litoral arenoso.
- ✓ Según la modelización de trayectorias oceánicas, el origen de las partículas que llegan al litoral del sudeste del GdB es muy próximo, dentro del litoral vasco, principalmente en invierno. El resto del año las procedencias son más dispersas a lo largo de la costa cantábrica, pero los orígenes cercanos siguen siendo importantes. Por el contrario, parece menos probable que el origen se encuentre en la costa este del GdB (costa francesa).

#### Control y prevención de MPs en el sudeste del GdB:

- ✓ El seguimiento de los sólidos en suspensión (SS) y sólidos en suspensión volátiles (SSV) en los puntos de control de vertidos de las redes de pluviales de la industria del plástico se presenta como una opción muy ventajosa para la prevención del vertido de pellets, desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.

- ✓ La eficacia de la separación óptica del PET degradado en el mar y a la intemperie es muy elevada, y próxima a los residuos de PET urbano post-consumo. Por lo tanto, las diferencias químicas causadas por la degradación no afectarían a la eficacia de separación automática del PET de origen marino en una planta de tratamiento de residuos, lo que facilitaría su posterior reciclaje.
- ✓ Según su  $PCI_{\text{útil}}$ , las basuras flotantes del sudeste del GdB serían aptas para su valorización energética directa. En el caso de los residuos de playas, sería necesario reducir significativamente el contenido en arena y piedras en los procesos de recogida para poder valorizarlos energéticamente, así como someterlos a un proceso de secado previo para disminuir la humedad media del residuo.
- ✓ Se proponen medidas específicas para evitar el vertido de pellets desde la industria del plástico, como la incorporación de un control obligatorio de vertidos de pellets en las autorizaciones de vertido en este sector industrial, y la exigencia de aplicación de medidas de contención, bien a través de las autorizaciones de vertido, bien a través de las Autorizaciones Ambientales Integradas en aquellas instalaciones sujetas a normativa IPPC, o bien a través de otros títulos habilitantes.
- ✓ Se proponen medidas específicas para la reducción de la emisión de MPs de PS dirigidas a los grandes generadores de residuos de PS espumado (EPS/XPS) como el sector de la construcción y rehabilitación de edificios (medidas de contención durante la ejecución de las obras), el sector marítimo y pesquero (empleo de compactadoras en lonjas, limitación del uso del EPS en aplicaciones marinas), la industria alimentaria y otros grandes generadores industriales de envases y embalajes de PS (EPS/XPS).
- ✓ La recogida de las basuras abandonadas en el litoral se presenta como una medida estratégica para la prevención de MPs secundarios. En especial se subraya la importancia de la limpieza del litoral rocoso, donde las basuras plásticas están muy expuestas a la degradación y la abrasión. Se propone la implantación de un servicio de limpieza sistemático y profesionalizado para la recogida de las basuras en las aguas superficiales próximas al litoral y en las playas, calas y litoral rocoso. Se consideran asimismo medidas enfocadas a la prevención de la basura dispersa en el entorno fluvial de la región.
- ✓ Se requiere una estrecha colaboración interdisciplinar entre las medidas técnicas, normativas y de conducta social para abordar en su complejidad la problemática asociada a la contaminación por MPs.

## 2. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis, se proponen a continuación las posibles líneas futuras de investigación que ampliarían el conocimiento sobre la presencia, dinámicas y fuentes de MPs, así como el desarrollo de nuevos métodos y soluciones para el muestreo, análisis, prevención y control de MPs.

- ☞ Implementación de programas de monitorización. Dado que los estudios señalan el GdB como zona de acumulación de basuras marinas, es necesaria una mayor investigación mediante programas de monitorización de MPs que abarquen todo el litoral francés y español, con especial incidencia en el sudeste del GdB (litorales de Nueva-Aquitania y País Vasco). Asimismo, aún no se han publicado estudios de la columna de agua por debajo de los 11 m de profundidad en el GdB, que podrían ser de gran interés. En cuanto a las aguas superficiales, debería implementarse un programa de monitorización que cubra más puntos cercanos a la costa y fuera de ella en todo el GdB, diseñando puntos de muestreo teniendo en cuenta la proximidad a zonas pobladas (Avilés, Gijón, Santander, Bilbao, Pasaia, Bayona, Burdeos, Rochefort, La Rochelle, Nantes y Lorient), las desembocaduras de los ríos (Nalón, Navia, Nervión, Adour, Loira y Gironde) y las principales características de las corrientes marinas (corrientes inducidas por el viento, IPC, remolinos y su variabilidad espacio-temporal asociada). Los sedimentos marinos deberían estudiarse más a fondo a lo largo del tiempo, muestreando la plataforma continental y también los cañones, especialmente los cercanos a las desembocaduras de los ríos (por ejemplo, el cañón de Capbreton), que podrían representar un conducto preferente para la distribución de los MPs. Los fondos marinos del sudeste del GdB tienen el mayor espesor de sedimentos de la región, lo que sugiere una mayor tendencia a la deposición de partículas. Por lo tanto, podría ser una zona preferente para el análisis de MPs en sedimentos marinos.
- ☞ MPs en la biota. La presencia de MPs en la biota es un área de investigación de gran potencial, ya que existe un vacío de conocimiento en la mayoría de las especies presentes en el GdB. Los efectos de los MPs en las poblaciones naturales y en las cadenas tróficas son todavía poco conocidos, y es necesario seguir investigando en los organismos marinos para comprender mejor las implicaciones medioambientales de los MPs.
- ☞ El análisis de los organismos adheridos en los MPs del medio marino, podría ser además de gran interés para estimar los riesgos de introducción de especies no autóctonas a través de

los MPs. La interacción entre los microorganismos y los MPs marinos también es considerada como una laguna de conocimiento científico.

- ☞ Identificación automática de MPs de menor tamaño. La técnica de  $\mu$ FTIR de plano focal (FPA) podría permitir una detección automatizada y más precisa de los MPs de menor tamaño (< 1 mm). Este método utiliza una cuadrícula de muchos elementos detectores (FPA) y permite la grabación simultánea de varios miles de espectros dentro de un área con una sola medición. El empleo de esta técnica, junto con el software SIMPLE (simple-plastics.eu) para el análisis automatizado de las imágenes obtenidas, debería posibilitar la medición de grandes áreas, minimizando el gasto de tiempo y el sesgo humano. Esta es la técnica considerada para la futura estandarización de análisis de MPs en aguas europeas.
- ☞ Muestreo y análisis de MPs en litoral rocoso. El método diseñado para el muestreo de MPs en zonas de litoral rocoso permite una primera aproximación para la monitorización de MPs en una matriz compleja como es el sustrato rocoso. Es un método orientado a una valoración semi-cuantitativa y abre paso a nuevas líneas de investigación para un mayor desarrollo y validación de este ámbito de trabajo con el objeto de garantizar la representatividad de la presencia de MPs en el entorno.
- ☞ Degradación y fragmentación de plásticos en el medio marino. La degradación y fragmentación de diferentes materiales plásticos en entornos marinos reales no está lo suficientemente evaluada. La extensión de este tipo de estudios a compartimentos marinos como el fondo marino o la columna de agua con diferentes tipos de materiales, podría permitir obtener nueva información sobre los materiales con mayor tendencia a la generación de MPs, y por tanto adoptar estrategias de prevención eficaces. Las condiciones marinas engloban además múltiples factores (químicos, físicos y biológicos), formando un sistema complejo y cambiante. Por tanto, es necesaria una mayor comprensión de la interacción entre los distintos factores y su influencia sobre los plásticos en el mar.
- ☞ El método desarrollado para la simulación de la fragmentación de materiales en el litoral, mediante el empleo de un molino planetario de bolas, es un método efectivo y por tanto extensible a la evaluación de otros tipos de materiales (por ejemplo, textiles), incluso incorporando como medio los sedimentos propios de una región o localización específica.
- ☞ Separación óptica de otros tipos de plásticos de origen marino. El objetivo de los ensayos de separación óptica ha sido evaluar la efectividad de una separación industrializada del PET degradado en distintas condiciones marinas mediante un separador óptico por

infrarrojos (NIR+VIS) de una planta TMB común. Un desarrollo posterior a partir de los resultados obtenidos, permitiría probablemente una mayor optimización de la separación industrial de este tipo de material, mediante el ajuste del equipo a las condiciones específicas de degradación (incluyendo funciones de IA).

- ☞ El ensayo de separación óptica se podría ampliar a otras tipologías de materiales plásticos degradados en el mar o a la intemperie (PE, PP, PS, PVC, EPS, ABS), e incluir, además de ensayos de separación por composición química y color, otros ensayos de separación por forma u otros algoritmos de IA. Cada tipo de material puede requerir de diferentes tecnologías de separación, por lo que cada tipología de residuo marino requerirá de una evaluación específica.
- ☞ La degradación del PET de origen marino dificulta su reciclaje mecánico, por lo que se deben considerar otros tratamientos como el reciclaje químico. Por lo tanto, sería necesario un desarrollo posterior de los ensayos de separación óptica para conseguir una separación diferenciada del PET de origen marino y del PET urbano, incorporando algoritmos de machine learning, y así optimizar el tratamiento y reciclaje posterior de cada tipo de PET.
- ☞ Estrategias de gestión de basuras marinas. A partir de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la caracterización de los materiales que componen las distintas corrientes de recogida, sería necesario elaborar un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) evaluando de manera integrada las distintas estrategias de recogida (pesca de basura flotante y/o recogida de residuos en litoral) y gestión (separación y reciclaje y/o valorización energética) de las basuras marinas en el sudeste del GdB. Esto permitirá determinar y diseñar la estrategia de gestión integral de mayor eficacia desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.
- ☞ MPs de origen industrial. Los MPs causados por las materias primas industriales están todavía en fase inicial de investigación y, existe una importante falta de conocimiento sobre las industrias específicas que contribuyen a la contaminación por MPs. Resulta necesario avanzar en la investigación destinada a cubrir estas lagunas de conocimiento sobre la emisión y los impactos de los MPs desde la actividad industrial.
- ☞ Pruebas de separación de pellets en un separador de hidrocarburos. Un desarrollo interesante para abordar la contención de MPs desde la industria, es la realización de ensayos industriales para comprobar la eficacia de separación de pellets y otros tipos de MPs en un separador de hidrocarburos, proponiendo modificaciones o mejoras en el diseño de estos equipos de pretratamiento de aguas, para adaptarlas a esta tipología de vertidos.





# BIBLIOGRAFÍA

---



## BIBLIOGRAFÍA

- Abdul-Latif, N.-I. S., Ong, M. Y., Nomanbhay, S., Salman, B., y Show, P. L. (2020). Estimation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) reduction by utilization of algal biomass bioplastic in Malaysia using carbon emission pinch analysis (CEPA). *Bioengineered*, 11(1), 154–164. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1718471>
- Abraham, J., Ghosh, E., Mukherjee, P., y Gajendiran, A. (2017). Microbial degradation of low density polyethylene. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(1), 147–154. <https://doi.org/10.1002/ep.12467>
- Allen, D., Allen, S., Abbasi, S., Baker, A., Bergmann, M., Brahney, J., Butler, T., Duce, R. A., Eckhardt, S., Evangeliou, N., Jickells, T., Kanakidou, M., Kershaw, P., Laj, P., Levermore, J., Li, D., Liss, P., Liu, K., Mahowald, N., ... Wright, S. (2022). Microplastics and nanoplastics in the marine-atmosphere environment. *Nature Reviews Earth & Environment*. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00292-x>
- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., y Smith, M. (1998). Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements - FAO Irrigation and drainage paper 56.
- Amaral-Zettler, L. A., Zettler, E. R., Mincer, T. J., Klaassen, M. A., y Gallager, S. M. (2021). Biofouling impacts on polyethylene density and sinking in coastal waters: A macro/micro tipping point? *Water Research*, 201, 117289. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117289>
- ANAIP (2022). <https://anaip.es/ocs>. Accedido en: 18/04/2022.
- ANAIP-PlasticsEurope (2016). Solución de la industria plástica para el control de los microplásticos primarios. Presentación, 1 de diciembre de 2016.
- Anape (2022). [www.anape.es](http://www.anape.es). Accedido en: 15/02/2022.
- Andrady, A. L. (1990). Environmental degradation of plastics under land and marine exposure conditions. In *Second International Conference on Marine Debris (April 1989) (Honolulu, HI)*, 848–869.
- Andrady, A. L. (2003). *Plastics and the environment* John Wiley & Sons, New Jersey.
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Andrady, A. L. (2015). Persistence of plastic litter in the oceans. *Marine anthropogenic litter* (pp. 57-72) Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>.
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
- Andrés, M., Delpey, M., Ruiz, I., Declerck, A., Sarrade, C., Bergeron, P., y Basurko, O. C. (2021). Measuring and comparing solutions for floating marine litter removal: Lessons learned in the south-east coast of the Bay of Biscay from an economic perspective. *Marine Policy*, 127, 104450. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2021.104450>
- Antunes, J. C., Frias, J. G. L., Micaelo, A. C., y Sobral, P. (2013). Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.016>
- Artham, T., Sudhakar, M., Venkatesan, R., Madhavan Nair, C., Murty, K. V. G. K., y Doble, M. (2009). Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.03.003>

- Arthur, C., Baker, J., y Bamford, H., eds. (2009). Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris. Sept 9–11, 2008. NOAA National Oceanic and Atmospheric Administration. Tacoma.
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., y Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Basurko, O. C., Gabiña, G., Andrés, M., Rubio, A., Uriarte, A., y Krug, I. (2015). Fishing for floating marine litter in SE Bay of Biscay: Review and feasibility study. *Marine Policy*, 61, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2015.07.010>
- Basurko, O. C., Ruiz, I., Rubio, A., Beldarrain, B., Kukul, D., Cózar, A., Galli, M., Destang, T., y Larreta, J. (2022). The coastal waters of the south-east Bay of Biscay a dead-end for neustonic plastics. *Marine Pollution Bulletin*, 181, 113881. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113881>
- Bellas, J., Martínez-Armental, J., Martínez-Cámara, A., Besada, V., y Martínez-Gómez, C. (2016). Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.026>
- Blog de agua (2022). <http://blogdeagua.es/separadores-de-grasas/>. Accedido en: 06/05/2022.
- Borja, A., Amouroux, D., Anschutz, P., Gómez-Gesteira, M., Uyarra, M. C., y Valdés, L. (2019). The Bay of Biscay. In *World Seas: an Environmental Evaluation* (pp. 113–152). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805068-2.00006-1>
- Brandon, J., Goldstein, M., y Ohman, M. D. (2016). Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.048>
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., y Thompson, R. (2011). Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Browne, M. A., Galloway, T. S., y Thompson, R. C. (2010). Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3404–3409. <https://doi.org/10.1021/es903784e>
- Brunner, K., Kukulka, T., Proskurowski, G., y Law, K. L. (2015). Passive buoyant tracers in the ocean surface boundary layer: 2. Observations and simulations of microplastic marine debris. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(11), 7559–7573. <https://doi.org/10.1002/2015JC010840>
- Caballero, A., Ferrer, L., Rubio, A., Charria, G., Taylor, B. H., y Grima, N. (2014). Monitoring of a quasi-stationary eddy in the Bay of Biscay by means of satellite, in situ and model results. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 106, 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.09.029>
- Caballero, A., Rubio, A., Ruiz, S., le Cann, B., Testor, P., Mader, J., y Hernández, C. (2016). South-Eastern Bay of Biscay eddy-induced anomalies and their effect on chlorophyll distribution. *Journal of Marine Systems*, 162, 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2016.04.001>
- Canales, C., Galarce, C., Rubio, F., Pineda, F., Anguita, J., Barros, R., Parragué, M., Daille, L. K., Aguirre, J., Armijo, F., Pizarro, G. E., Walczak, M., de la Iglesia, R., Navarrete, S. A., y Vargas, I. T. (2021). Testing the Test: A Comparative Study of Marine Microbial Corrosion under Laboratory and Field Conditions. *ACS Omega*, 6(20), 13496–13507. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01762>
- Cappitelli, F., y Sorlini, C. (2008). Microorganisms Attack Synthetic Polymers in Items Representing Our Cultural Heritage. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(3), 564–569. <https://doi.org/10.1128/AEM.01768-07>

- Carpenter, E. J., Anderson, S. J., Harvey, G. R., Miklas, H. P., y Peck, B. B. (1972). Polystyrene Spherules in Coastal Waters. *Science*, 178(4062), 749–750. <https://doi.org/10.1126/science.178.4062.749>
- Castells, X. E. (2012). *Reciclaje de residuos industriales: residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. Ediciones Díaz de Santos.
- CEDEX (2017). Programa de seguimiento de micropartículas en playas (BM-6) – 2016, informe final.
- CEDEX (2018a). Programa de seguimiento de micropartículas en playas (BM-6) – 2017, informe final.
- CEDEX (2018b). Programa de seguimiento de micropartículas en playas (BM-6) – 2018, informe final.
- CEDEX (2020). Programa de seguimiento de micropartículas en playas (BM-6) – 2019, informe final.
- CEDEX (2021). Programa de seguimiento de micropartículas en playas (BM-6) – 2020, informe final.
- Chae, Y., y An, Y.-J. (2018). Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution*, 240, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008>
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L., y Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- Charria, G., Lazure, P., le Cann, B., Serpette, A., Reverdin, G., Louazel, S., Batifoulier, F., Dumas, F., Pichon, A., y Morel, Y. (2013). Surface layer circulation derived from Lagrangian drifters in the Bay of Biscay. *Journal of Marine Systems*, 109–110, S60–S76. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.09.015>
- Chen, C.-L., y Liu, T.-K. (2013). Fill the gap: Developing management strategies to control garbage pollution from fishing vessels. *Marine Policy*, 40, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2013.01.002>
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., y Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2081–2096. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>
- Choy, C. A., Robison, B. H., Gagne, T. O., Erwin, B., Firl, E., Halden, R. U., Hamilton, J. A., Katija, K., Lisin, S. E., Rolsky, C., y S. Van Houtan, K. (2019). The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column. *Scientific Reports*, 9(1), 7843. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44117-2>
- Chubarenko, I., Efimova, I., Bagaeva, M., y Bagaev, A. (2019). Developing parameterisation for secondary microplastics generation in the sea swash zone. *Geophysical Research Abstracts*, 21, EGU2019-5970.
- Chubarenko, I., Esiukova, E., Bagaev, A., Isachenko, I., Demchenko, N., Zobkov, M., Efimova, I., Bagaeva, M., y Khatmullina, L. (2018). Behavior of Microplastics in Coastal Zones. In *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* (pp. 175–223). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00006-0>
- Chubarenko, I., y Stepanova, N. (2017). Microplastics in sea coastal zone: Lessons learned from the Baltic amber. *Environmental Pollution*, 224, 243–254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.085>
- CIRFS (European Man-made Fibres Association) (2016). World man made fibres production. <http://www.cirfs.org/KeyStatistics/WorldManMadeFibresProduction.aspx>. Accedido en: 21/10/2019.
- Claessens, M., van Cauwenberghe, L., Vandegheuchte, M. B., y Janssen, C. R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1–2), 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>

- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., y Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Cole, M., Webb, H., Lindeque, P. K., Fileman, E. S., Halsband, C., y Galloway, T. S. (2015). Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*, 4(1), 4528. <https://doi.org/10.1038/srep04528>
- Collignon, A., Hecq, J.-H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., y Goffart, A. (2012). Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 64(4), 861–864. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.011>
- Comisión Europea (2007). Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers.
- Comisión Europea (2008). Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino (Directiva marco sobre la estrategia marina). DOUE, L 25, mayo 2008, 27-33.
- Comisión Europea (2010). Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). DOUE, L 334/17, diciembre 2010, 17–119.
- Comisión Europea (2019a). Directiva (UE) 2019/883 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de abril de 2019, relativa a las instalaciones portuarias receptoras a efectos de la entrega de desechos generados por buques, por la que se modifica la Directiva 2010/65/UE y se deroga la Directiva 2000/59/CE. DOUE, L 151, junio 2019, 116–142.
- Comisión Europea (2019b). Directiva (UE) 2019/904/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de junio de 2019, relativa a la reducción del impacto de determinados productos de plástico en el medio ambiente. DOUE, L 155, junio 2019, 1-19.
- Comisión Europea (2020). Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOUE, L 435, diciembre 2020, 1-62.
- Comisión Europea (2021a). Comunicación sobre la Nueva Bauhaus Europea. Bruselas, 15 de septiembre de 2021.
- Comisión Europea (2021b). [https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2021-000874-ASW\\_EN.html](https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2021-000874-ASW_EN.html). Consultado en: 18/04/2022.
- CONAMA (2021). Basuras marinas. El papel de la ciencia y la innovación.
- Confederación Hidrográfica del Cantábrico (2022). <https://www.chcantabrico.es>. Consultado en: 24/3/2022.
- Consejería de Desarrollo Económico, Sostenibilidad y Medio Ambiente (2021). Orden de 9 de junio de 2021, por la que se convocan, para el ejercicio 2021, las subvenciones previstas en el Decreto 202/2015, de 27 de octubre, por el que se regulan las subvenciones a empresas para la realización de inversiones destinadas a la protección del medio ambiente. BOPV, 117, junio 2021.
- Cortes Generales de España (2022). Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. BOE, 85, abril 2022, 48578-48733.

- Costoya, X., deCastro, M., y Gómez-Gesteira, M. (2014). Thermohaline trends in the Bay of Biscay from Argo floats over the decade 2004–2013. *Journal of Marine Systems*, 139, 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.06.001>
- Cozar, A., Echevarria, F., Gonzalez-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez-Leon, S., Palma, A. T., Navarro, S., Garcia-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernandez-de-Puelles, M. L., y Duarte, C. M. (2014). Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28), 10239–10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- Cummings, J. A., y Smedstad, O. M. (2013). Variational Data Assimilation for the Global Ocean. In: *Data Assimilation for Atmospheric, Oceanic and Hydrologic Applications (Vol. II)*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 303–343.
- Dávila X. (2018). Influence of (sub)mesoscale processes on the distribution of organic and inorganic particles in the SE Bay of Biscay. MsC Thesis for the Marine Environment and Resources Erasmus Mundus Master degree. EHU, Plentzia.
- Declerck, A., Delpey, M., Rubio, A., Ferrer, L., Basurko, O. C., Mader, J., y Louzao, M. (2019). Transport of floating marine litter in the coastal area of the south-eastern Bay of Biscay: A Lagrangian approach using modelling and observations. *Journal of Operational Oceanography*, 12(sup2), S111–S125. <https://doi.org/10.1080/1755876X.2019.1611708>
- Dehaut, A., Cassone, A.-L., Frère, L., Hermabessiere, L., Humber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., y Paul-Pont, I. (2016). Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- Desforges, J.-P. W., Galbraith, M., Dangerfield, N., y Ross, P. S. (2014). Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1–2), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>
- Destang T. (2019). Modelling microplastics in the SE Bay of Biscay. MsC Thesis for the Marine Environment and Resources Erasmus Mundus Master degree. EHU, Plentzia.
- DiBenedetto, M. H., Ouellette, N. T., y Koseff, J. R. (2018). Transport of anisotropic particles under waves. *Journal of Fluid Mechanics*, 837, 320–340. <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.853>
- Diputación Foral de Gipuzkoa (2018). Departamento de Medio Ambiente y Obras Hidráulicas. Fichas de caracterización de residuos de playas.
- Diputación Foral de Gipuzkoa (2020). Departamento de Medio Ambiente y Obras Hidráulicas. Dirección de Medio Ambiente. Inventario de focos de procedencia y acumulación de basura dispersa de Gipuzkoa y plan de acción para su prevención y reducción.
- Dris, R., Gasperi, J., Saad, M., Mirande, C., y Tassin, B. (2016). Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, 104(1–2), 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>
- Dubelley, F., Planes, E., Bas, C., Pons, E., Yrieix, B., y Flandin, L. (2017). The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer. *European Polymer Journal*, 87, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.004>
- Duguay, R., Moriniere, P., y le Milinaire, C. (1998). Facteurs de mortalité observés chez les tortues marines dans le golfe de Gascogne. *Oceanologica Acta*, 21(2), 383–388. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(98\)80025-X](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(98)80025-X)

- Duncan, E. M., Arrowsmith, J., Bain, C., Broderick, A. C., Lee, J., Metcalfe, K., Pikesley, S. K., Snape, R. T. E., van Sebille, E., y Godley, B. J. (2018). The true depth of the Mediterranean plastic problem: Extreme microplastic pollution on marine turtle nesting beaches in Cyprus. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.019>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., y Aldridge, D. C. (2015). Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, 75, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Efimova, I., Bagaeva, M., Bagaev, A., Kileso, A., y Chubarenko, I. P. (2018). Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments: Laboratory Experiments. *Frontiers in Marine Science*, 5. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00313>
- Efimova, I. v., y Chubarenko, I. P. (2018). Fragmentation of Plastic Garbage in the Surf Zone of the Sea: a Laboratory Experiment on the Example of Expanded Polystyrene. *Series: Earth Sciences*, 18(1), 10–13. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2018-18-1-10-13>
- EMODNET (2019). EMODnet Bathymetry Viewing and Download Service. <http://Portal.emodnet-bathymetry.eu/>. Accedido en: 15/5/2019.
- Empresia (2020). <https://www.empresia.es/>. Accedido en: 15/11/2020.
- Enders, K., Lenz, R., Stedmon, C. A., y Nielsen, T. G. (2015). Abundance, size and polymer composition of marine microplastics  $\geq 10 \mu\text{m}$  in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.027>
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., y Reisser, J. (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*, 9(12), e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Erni-Cassola, G., Gibson, M. I., Thompson, R. C., y Christie-Oleza, J. A. (2017). Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20  $\mu\text{m}$ ) in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13641–13648. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04512>
- Esmaili, A., Pourbabae, A. A., Alikhani, H. A., Shabani, F., y Esmaili, E. (2013). Biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by Mixed Culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in Soil. *PLoS ONE*, 8(9), e71720. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0071720>
- Esnaola, G., Sáenz, J., Zorita, E., Fontán, A., Valencia, V., y Lazure, P. (2013). Daily scale wintertime sea surface temperature and IPC-Navidad variability in the southern Bay of Biscay from 1981 to 2010. *Ocean Science*, 9(4), 655–679. <https://doi.org/10.5194/os-9-655-2013>
- Eurostat (2022). <https://ec.europa.eu/eurostat>. Accedido en: 3/3/2022.
- Euskalmet (2022). <http://www.euskalmet.euskadi.eus/>. Accedido en 22/01/2022.
- Eustat (2022). <https://www.eustat.eus/indice.html>. Accedido en: 24/2/2022.
- Everaert, G., de Rijcke, M., Lonneville, B., Janssen, C. R., Backhaus, T., Mees, J., van Sebille, E., Koelmans, A. A., Catarino, A. I., y Vandegehuchte, M. B. (2020). Risks of floating microplastic in the global ocean. *Environmental Pollution*, 267, 115499. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115499>
- Fazey, F. M. C., y Ryan, P. G. (2016). Biofouling on buoyant marine plastics: An experimental study into the effect of size on surface longevity. *Environmental Pollution*, 210, 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.026>



- Feldman, D. (2002). Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(4), 163–173. <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>
- Ferrer, L., Fontán, A., Mader, J., Chust, G., González, M., Valencia, V., Uriarte, Ad., y Collins, M. B. (2009). Low-salinity plumes in the oceanic region of the Basque Country. *Continental Shelf Research*, 29(8), 970–984. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.12.014>
- Fontán, A., Esnaola, G., Sáenz, J., y González, M. (2013). Variability in the air–sea interaction patterns and timescales within the south-eastern Bay of Biscay, as observed by HF radar data. *Ocean Science*, 9(2), 399–410. <https://doi.org/10.5194/os-9-399-2013>
- Fotopoulou, K. N., y Karapanagioti, H. K. (2017). Degradation of Various Plastics in the Environment (pp. 71–92). [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_11](https://doi.org/10.1007/698_2017_11)
- Franco, J., Fort, J., García-Barón, I., Loubat, P., Louzao, M., del Puerto, O., y Zorita, I. (2019). Incidence of plastic ingestion in seabirds from the Bay of Biscay (southwestern Europe). *Marine Pollution Bulletin*, 146, 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.077>
- Frei, S., Piehl, S., Gilfedder, B. S., Löder, M. G. J., Krutzke, J., Wilhelm, L., y Laforsch, C. (2019). Occurrence of microplastics in the hyporheic zone of rivers. *Scientific Reports*, 9(1), 15256. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51741-5>
- Frère, L., Paul-Pont, I., Rinnert, E., Petton, S., Jaffré, J., Bihannic, I., Soudant, P., Lambert, C., y Huvet, A. (2017). Influence of environmental and anthropogenic factors on the composition, concentration and spatial distribution of microplastics: A case study of the Bay of Brest (Brittany, France). *Environmental Pollution*, 225, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.023>
- Frias et al. (2018). Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. JPI-oceans BASEMAN Project.
- Friocourt, Y., Levier, B., Speich, S., Blanke, B., y Drijfhout, S. S. (2007). A regional numerical ocean model of the circulation in the Bay of Biscay. *Journal of Geophysical Research*, 112(C9), C09008. <https://doi.org/10.1029/2006JC003935>
- Gago, J., Carretero, O., Filgueiras, A. V., y Viñas, L. (2018). Synthetic microfibers in the marine environment: A review on their occurrence in seawater and sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.070>
- Gago, J., Henry, M., y Galgani, F. (2015). First observation on neustonic plastics in waters off NW Spain (spring 2013 and 2014). *Marine Environmental Research*, 111, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.07.009>
- Galgani, F., Burgeot, T., Bocquéné, G., Vincent, F., Leauté, J. P., Labastie, J., Forest, A., y Guichet, R. (1995). Distribution and abundance of debris on the continental shelf of the Bay of Biscay and in Seine Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 58–62. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00101-E](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00101-E)
- Galgani, F., Fleet, D., y van Franeker, J. (2010). Marine Strategy Framework Directive Task Group 10 Report: Marine litter. April 2010.
- Galgani, F., Hanke, G., y Maes, T. (2015). Global Distribution, Composition and Abundance of Marine Litter. *Marine anthropogenic litter* (pp. 29-56) Springer, Cham.
- Galgani, F., Hanke, G., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., Thompson, R. C., van Franeker, J., Vlachogianni, T., Scoullou, M., Veiga, J. M., Palatinus, A., Matiddi, M., Maes, T., Korpinen, S., Budziak, A., Leslie, H., Gago, J., y Liebezeit, G. (2013). Guidance on monitoring of marine litter in European seas. MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter (TSG-ML).

- Galgani, F., Leaute, J. P., Moguedet, P., Souplet, A., Verin, Y., Carpentier, A., Goragner, H., Latrouite, D., Andral, B., Cadiou, Y., Mahe, J. C., Poulard, J. C., y Nerisson, P. (2000). Litter on the Sea Floor Along European Coasts. *Marine Pollution Bulletin*, 40(6), 516–527. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00234-9)
- Gao, R., Liu, R., y Sun, C. (2022). A marine fungus *Alternaria alternata* FB1 efficiently degrades polyethylene. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128617. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128617>
- Garcia, T. M., Campos, C. C., Mota, E. M. T., Santos, N. M. O., Campelo, R. P. de S., Prado, L. C. G., Melo Junior, M., y Soares, M. de O. (2020). Microplastics in subsurface waters of the western equatorial Atlantic (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 150, 110705. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110705>
- Garcia-Castrillo, G. (1998). Informe sobre la ballena (*balaneoptera physalus*) de Oriñón. In: Informe Interno Consejería de Cultura y Deporte, Gobierno de Cantabria.
- Garcia-Soto, C. (2002). Navidad development in the southern Bay of Biscay: Climate change and swoddy structure from remote sensing and in situ measurements. *Journal of Geophysical Research*, 107(C8), 3118. <https://doi.org/10.1029/2001JC001012>
- Gerdts, G. (ed.). (2019). Defining the BASElines and standards for Microplastics ANalyses in European waters. Project BASEMAN Final report. JPI-Oceans BASEMAN Project, 25pp. DOI: <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-722>.
- Gerigny, O., Brun, M., Tomasino, C., le Moigne, M., Lacroix, C., Kerambrun, L., y Galgani, F. (2018). Évaluation du descripteur 10 «Déchets marins» en France métropolitaine. Rapport scientifique pour l'évaluation 2018 au titre de la DCSMM Report of the National (French) assessment for MSFD, cycle 2012-2018, submitted to the french ministry of Environment (in french), 350 pages.
- GESAMP (2015). GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment. Kershaw, P.J. Rochman, C.M. IMO/FAO/UNESCO-IOC/ÚNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP). Rep. stud. GESAMP no. 90, 96 p.
- Gewert, B., Plassmann, M. M., y MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Gewert, B., Plassmann, M. M., y Macleod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. In *Environmental Sciences: Processes and Impacts* (Vol. 17, Issue 9, pp. 1513–1521). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>
- Gewert, B., Plassmann, M., Sandblom, O., y MacLeod, M. (2018). Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(5), 272–276. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00119>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., y Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gijsman, P., Meijers, G., y Vitarelli, G. (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3), 433–441. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00033-6)
- Greene, J. P. (2021). Commodity Plastics. In *Automotive Plastics and Composites* (pp. 83–105). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00004-0>

- Hadad, D., Geresh, S., y Sivan, A. (2005). Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *Journal of Applied Microbiology*, 98(5), 1093–1100. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02553.x>
- Hale, R. C., Seeley, M. E., la Guardia, M. J., Mai, L., y Zeng, E. Y. (2020). A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(1). <https://doi.org/10.1029/2018JC014719>
- Hann, S., Sherrington, C., Jamieson, O., Hickman, M., Kershaw, P., Bapasola, A., y Cole, G. (2018). Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products. Final Report. Eunomia Research & Consulting Ltd.
- Hann, S., Sherrington, C., Jamieson, O., Hickmann, M., Kershaw, P., Bapasola, A., y Cole, G. (2018). Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products, Eunomia.
- Harrison, J. P., Ojeda, J. J., y Romero-González, M. E. (2012). The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of The Total Environment*, 416, 455–463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.078>
- Harrison, J. P., Sapp, M., Schratzberger, M., y Osborn, A. M. (2011). Interactions Between Microorganisms and Marine Microplastics: A Call for Research. *Marine Technology Society Journal*, 45(2), 12–20. <https://doi.org/10.4031/MTSJ.45.2.2>
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., y Thiel, M. (2012). Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Holland, B. J., y Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6), 1835–1847. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00775-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3)
- Holmes, L. A., Turner, A., y Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.052>
- Holmström, A. (1975). Plastic films on the bottom of the Skagerack. *Nature*, 255(5510), 622–623. <https://doi.org/10.1038/255622a0>
- Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M., y Nizzetto, L. (2018). Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7409–7417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>
- Iñiguez, M. E. (2019). Estudio de la contaminación marina por plásticos y evaluación de contaminantes derivados de su tratamiento. Tesis doctoral. Universidad de Alicante.
- Insee (2022). <https://www.insee.fr>. Accedido en: 24/3/2022.
- International Maritime Organization (1992). MARPOL 73/78: articles, protocols, annexes, unified interpretations of the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the protocol of 1978 relating thereto. London, IMO.
- International Pellet Watch (2022). <http://pelletwatch.org>. Accedido en: 18/04/2022.
- Isemer, H. J., y Hasse, L. (1985). The bunker climate atlas of the Atlantic Ocean. Springer, Berlin Columbia University, Palisades, NY Atmospheric Carbon Dioxide. *Science*, 215, 56-58.

- Iwasaki, S., Isobe, A., Kako, S., Uchida, K., y Tokai, T. (2017). Fate of microplastics and mesoplastics carried by surface currents and wind waves: A numerical model approach in the Sea of Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 121(1–2), 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.057>
- Jacquin, J., Cheng, J., Odobel, C., Pandin, C., Conan, P., Pujo-Pay, M., Barbe, V., Meistertzheim, A.-L., y Ghiglione, J.-F. (2019). Microbial Ecotoxicology of Marine Plastic Debris: A Review on Colonization and Biodegradation by the “Plastisphere.” *Frontiers in Microbiology*, 10. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00865>
- Jahnke, A., Arp, H. P. H., Escher, B. I., Gewert, B., Gorokhova, E., Kühnel, D., Ogonowski, M., Potthoff, A., Rummel, C., Schmitt-Jansen, M., Toorman, E., y MacLeod, M. (2017). Reducing Uncertainty and Confronting Ignorance about the Possible Impacts of Weathering Plastic in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(3), 85–90. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00008>
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., y Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. v., Rodriguez C., V., Beers, K. L., Balazs, G. H., Jones, T. T., Work, T. M., Brignac, K. C., Royer, S.-J., Hyrenbach, K. D., Jensen, B. A., y Lynch, J. M. (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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>
- Juntas Generales de Gipuzkoa (2019). Norma Foral 6/2019, de 20 de marzo, por la que se aprueba el Plan Integral de Gestión de Residuos Urbanos de Gipuzkoa 2019-2030. BOG núm. 57, de 25/03/2019.
- Kalogerakis, N., Karkanorachaki, K., Kalogerakis, G. C., Triantafyllidi, E. I., Gotsis, A. D., Partsinevelos, P., y Fava, F. (2017). Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms. *Frontiers in Marine Science*, 4. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00084>
- Kanhai, L. D. K., Officer, R., Lyashevskaya, O., Thompson, R. C., y O’Connor, I. (2017). Microplastic abundance, distribution and composition along a latitudinal gradient in the Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 115(1–2), 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.025>
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C. K., Romano, N., Ho, Y. bin, y Salamatinia, B. (2017). A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish. *Science of The Total Environment*, 578, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.213>
- Karlsson, T. M., Arneborg, L., Broström, G., Almroth, B. C., Gipperth, L., y Hassellöv, M. (2018). The unaccountability case of plastic pellet pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 129(1), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.041>
- Karlsson, T. M., Hassellöv, M., y Jakubowicz, I. (2018). Influence of thermooxidative degradation on the in situ fate of polyethylene in temperate coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 135, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.015>
- Kartar, S., Milne, R. A., y Sainsbury, M. (1973). Polystyrene waste in the Severn Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 4(9), 144. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(73\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(73)90010-6)
- Kazour, M., Terki, S., Rabhi, K., Jemaa, S., Khalaf, G., y Amara, R. (2018). Sources of microplastics pollution into the marine environment: importance of wastewater treatment plant and coastal dump. MICRO 2018 international conference. Lanzarote, Spain, 19-23 de noviembre.
- Kedzierski, M., D’Almeida, M., Magueresse, A., le Grand, A., Duval, H., César, G., Sire, O., Bruzard, S., y le Tilly, V. (2018). Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of

- micropollutants. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.059>
- Kershaw, P. J., Turra, A., Galgani, F., y van Freanecker, J. A. (2019). Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastic Litter in the Ocean.
- Klein, S., Worch, E., y Knepper, T. P. (2015). Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, 49(10), 6070–6076. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>
- Kooi, M., Nes, E. H. van, Scheffer, M., y Koelmans, A. A. (2017). Ups and Downs in the Ocean: Effects of Biofouling on Vertical Transport of Microplastics. *Environmental Science & Technology*, 51(14), 7963–7971. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04702>
- Koutsikopoulos, C., y le Cann, B. (1996). Physical processes and hydrological structures related to the Bay of Biscay anchovy. *Scientia Marina*, 60, 9-19.
- Lacroix, C., Macadré, T., Richard, P., y Kerambrun, L. (2018). The French approach for MSFD beach microplastic monitoring: presentation and first results. MICRO 2018. Fate and Impact of Microplastics: Knowledge, Actions and Solutions International Conference. Lanzarote, Spain, 19-23 de noviembre.
- Laiz, I., Ferrer, L., Plomaritis, T. A., y Charria, G. (2014). Effect of river runoff on sea level from in-situ measurements and numerical models in the Bay of Biscay. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 106, 49–67. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2013.12.013>
- Lambert, S., y Wagner, M. (2016). Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere*, 161, 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.042>
- Lange, M., y van Sebille, E. (2017). Parcels v0.9: prototyping a Lagrangian ocean analysis framework for the petascale age. *Geoscientific Model Development*, 10(11), 4175–4186. <https://doi.org/10.5194/gmd-10-4175-2017>
- Larreta, J., González, M., Rubio, A., y Basurko, O. C. (2021). Análisis de la abundancia y distribución de los plásticos en la bahía de La Concha. Elaborado por AZTI para Donostiako Udala - Ayuntamiento de San Sebastián.
- Lattin, G. L., Moore, C. J., Zellers, A. F., Moore, S. L., y Weisberg, S. B. (2004). A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore. *Marine Pollution Bulletin*, 49(4), 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.01.020>
- Lavín, A., Valdés, L., Sánchez, F., Abaunza, P., Forest, J., Boucher, P., Lazure, P., y Jégou, A. M. (2006). The Bay of Biscay. The encountering of the ocean and the shelf. In: Robinson, AR, Brink, KH (Eds.), *The seas*. 14. Harvard University Press, Cambridge, pp. 933–1001 chapter 24.
- Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., y Reddy, C. M. (2010). Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*, 329(5996), 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>
- Lazure, P., Jegou, A.-M., y Kerdreux, M. (2006). Analysis of salinity measurements near islands on the French continental shelf of the Bay of Biscay. *Scientia Marina*, 70(S1), 7–14. <https://doi.org/10.3989/scimar.2006.70s17>
- le Cann, B., y Serpette, A. (2009). Intense warm and saline upper ocean inflow in the southern Bay of Biscay in autumn–winter 2006–2007. *Continental Shelf Research*, 29(8), 1014–1025. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.11.015>

- Lebreton, L. C.-M., y Borrero, J. C. (2013). Modeling the transport and accumulation floating debris generated by the 11 March 2011 Tohoku tsunami. *Marine Pollution Bulletin*, 66(1–2), 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.013>
- Lebreton, L. C.-M., Greer, S. D., y Borrero, J. C. (2012). Numerical modelling of floating debris in the world's oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 64(3), 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027>
- Leslie, H. A., J. M. van Velzen, M., Brandsma, S. H., Vethaak, D., Garcia-Vallejo, J. J., y Lamoree, M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 107199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>
- LIFE LEMA (2020). LIFE LEMA's Technical Synthesis Report.
- Liu, H., Wang, Z., Nghiem, L. D., Gao, L., Zamyadi, A., Zhang, Z., Sun, J., y Wang, Q. (2021). Solid-Embedded Microplastics from Sewage Sludge to Agricultural Soils: Detection, Occurrence, and Impacts. *ACS ES&T Water*, 1(6), 1322–1333. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00218>
- Lobelle, D., y Cunliffe, M. (2011). Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine Pollution Bulletin*, 62(1), 197–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>
- Löder, M. G. J., y Gerdts, G. M. (2015). Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine anthropogenic litter* (pp. 201-227) Springer, Cham.
- Löder, M. G. J., Imhof, H. K., Ladehoff, M., Löschel, L. A., Lorenz, C., Mintenig, S., Piehl, S., Primpke, S., Schrank, I., Laforsch, C., y Gerdts, G. (2017). Enzymatic Purification of Microplastics in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology*, 51(24), 14283–14292. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03055>
- Löder, M. G. J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., y Gerdts, G. (2015). Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12(5), 563. <https://doi.org/10.1071/EN14205>
- Lopez-Lopez, L., González-Irusta, J. M., Punzón, A., y Serrano, A. (2017). Benthic litter distribution on circalittoral and deep sea bottoms of the southern Bay of Biscay: Analysis of potential drivers. *Continental Shelf Research*, 144, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2017.07.003>
- Louzao, M., García-Barón, I., Rubio, A., Martínez, U., Vázquez, J., Murcia, J., Nogueira, E., y Boyra, G. (2019). Understanding the 3D environment of pelagic predators from multidisciplinary oceanographic surveys to advance ecosystem-based monitoring. *Marine Ecology Progress Series*, 617–618, 199–219. <https://doi.org/10.3354/meps12838>
- Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., y Ren, H. (2016). Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish ( *Danio rerio* ) and Toxic Effects in Liver. *Environmental Science & Technology*, 50(7), 4054–4060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00183>
- Lusher, A. (2015). Microplastics in the marine environment: Distribution, interactions and effects, p. 245–307. In M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages [eds.], *Marine anthropogenic litter*. Springer International Publishing.
- Lusher, A. L., Burke, A., O'Connor, I., y Officer, R. (2014). Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 88(1–2), 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.023>
- Lusher, A. L., Hollman, P. C. H., y Mendoza-Hill, J. J. (2017). Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety. *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper*. No. 615.

- Lv, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao, J., y Li, G. (2015). Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study. *Polymer Degradation and Stability*, 112, 145–159. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023>
- Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., y Mayes, A. G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, 7(1), 44501. <https://doi.org/10.1038/srep44501>
- Manshoven, S., Smeets, A., Malarciuc, C., Tenhunen, A., y Mortensen, L. F. (2022). Microplastic pollution from textile consumption in Europe. Eionet Report - ETC/CE 2022/1. European Environment Agency.
- Marion, G. M., Millero, F. J., Camões, M. F., Spitzer, P., Feistel, R., y Chen, C.-T. A. (2011). pH of seawater. *Marine Chemistry*, 126(1–4), 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.04.002>
- Martí, E. (2019). Microplásticos en las aguas superficiales del océano global. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Martí, E., Martín, C., Galli, M., Echevarría, F., Duarte, C. M., y Cózar, A. (2020). The Colors of the Ocean Plastics. *Environmental Science & Technology*, 54(11), 6594–6601. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06400>
- Maximenko, N., Hafner, J., y Niiler, P. (2012). Pathways of marine debris derived from trajectories of Lagrangian drifters. *Marine Pollution Bulletin*, 65(1–3), 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.016>
- McIlgorm, A., Campbell, H. F., y Rule, M. J. (2008). Understanding the economic benefits and costs of controlling marine debris in the APEC region (MRC 02/2007). A report to the Asia-Pacific Economic Cooperation Marine Resource Conservation Working Group by the National Marine Science Centre (University of New England and Southern Cross University), Coffs Harbour, NSW, Australia, pp. 81.
- McKeen, L. W. (2016). Styrenic Plastics. In *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers* (pp. 65–85). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44201-5.00004-6>
- McWilliams, M., Liboiron, M., y Wiersma, Y. (2018). Rocky shoreline protocols miss microplastics in marine debris surveys (Fogo Island, Newfoundland and Labrador). *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.018>
- Meijer, L. J. J., van Emmerik, T., van der Ent, R., Schmidt, C., y Lebreton, L. (2021). More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean. *Science Advances*, 7(18). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz5803>
- Menchaca, I., Zorita, I., Rodríguez-Ezpeleta, N., Erauskin, C., Erauskin, E., Liria, P., Mendibil, I., Santesteban, M., y Urtizberea, I. (2014). Guide for the evaluation of biofouling formation in the marine environment. *Revista de Investigación Marina AZTI-Tecnalia*, 21, 89–99.
- Mendiburu-Valor, E., Mondragon, G., González, N., Kortaberria, G., Eceiza, A., y Peña-Rodríguez, C. (2021). Improving the Efficiency for the Production of Bis-(2-Hydroxyethyl) Terephthalate (BHET) from the Glycolysis Reaction of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) in a Pressure Reactor. *Polymers*, 13(9), 1461. <https://doi.org/10.3390/polym13091461>
- Mendiburu-Valor, E., Mondragon, G., González, N., Kortaberria, G., Martín, L., Eceiza, A., y Peña-Rodríguez, C. (2022). Valorization of urban and marine PET waste by optimized chemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 184, 106413. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106413>
- Mendoza, A., Kortaberria, G., Marzo, F. F., Mayor, U., Basurko, O. C., y Peña-Rodríguez, C. (2021). Solvent-Based Elimination of Organic Matter from Marine-Collected Plastics. *Environments*, 8(7), 68. <https://doi.org/10.3390/environments8070068>

- Mendoza, A., Osa, J. L., Basurko, O. C., Rubio, A., Santos, M., Gago, J., Galgani, F., y Peña-Rodríguez, C. (2020). Microplastics in the Bay of Biscay: An overview. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 110996. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110996>
- Mendoza, A., Osa, J. L., Kortaberria, G., C. Basurko, O., y Peña-Rodríguez, C. (2020). Mikro-plastikoen iturriak eta egoera orokorra mundu mailako itsaso eta ozeanoetan. *EKAIA Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia Eta Teknologia Aldizkaria*, 233–251. <https://doi.org/10.1387/ekaia.21038>
- Min, K., Cuiffi, J. D., y Mathers, R. T. (2020). Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure. *Nature Communications*, 11(1), 727. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14538-z>
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2016). Real Decreto 1/2016, de 8 de enero, por el que se aprueba la revisión de los Planes Hidrológicos de las demarcaciones hidrográficas del Cantábrico Occidental, Guadalquivir, Ceuta, Melilla, Segura y Júcar, y de la parte española de las demarcaciones hidrográficas del Cantábrico Oriental, Miño-Sil, Duero, Tajo, Guadiana y Ebro. *BOE*, 16, enero 2016, 2972-4301.
- Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (2016). Real Decreto Legislativo 1/2016, de 16 de diciembre, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de prevención y control integrados de la contaminación. *BOE*, 316, diciembre 2016, Sec. I. p. 91806.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2014). Estrategias Marinas. VI. Programas de Seguimiento.
- Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo (1986). Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. *BOE*, 103, abril 1986.
- Miralles, L., Gomez-Agenjo, M., Rayon-Viña, F., Gyraitė, G., y Garcia-Vazquez, E. (2018). Alert calling in port areas: Marine litter as possible secondary dispersal vector for hitchhiking invasive species. *Journal for Nature Conservation*, 42, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jnc.2018.01.005>
- Möller, J. N., Löder, M. G. J., y Laforsch, C. (2020). Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods. *Environmental Science & Technology*, 54(4), 2078–2090. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04618>
- Moore, C. J., Lattin, G. L., y Zellers, A. F. (2005). Density of Plastic Particles found in zooplankton trawls from Coastal Waters of California to the North Pacific Central Gyre. *The Plastic Debris Rivers to Sea Conference*, Redondo Beach, California, USA.
- Morales-Caselles, C., Viejo, J., Martí, E., González-Fernández, D., Pragnell-Raasch, H., González-Gordillo, J. I., Montero, E., Arroyo, G. M., Hanke, G., Salvo, V. S., Basurko, O. C., Mallos, N., Lebreton, L., Echevarría, F., van Emmerik, T., Duarte, C. M., Gálvez, J. A., van Sebille, E., Galgani, F., ... Cózar, A. (2021). An inshore–offshore sorting system revealed from global classification of ocean litter. *Nature Sustainability*, 4(6), 484–493. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00720-8>
- Moullec, F., Gascuel, D., Bentorcha, K., Guénette, S., y Robert, M. (2017). Trophic models: What do we learn about Celtic Sea and Bay of Biscay ecosystems? *Journal of Marine Systems*, 172, 104–117. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2017.03.008>
- Mueller, R.-J. (2006). Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry*, 41(10), 2124–2128. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.018>



- Musoll, C., Latorre, A., Carrero, D., y Segui, L. (2018). Sorting system definition. Deliverable number D4.2. PlastiCircle Project, EU H2020.
- Muthukumar, T., Aravinthan, A., Lakshmi, K., Venkatesan, R., Vedaprakash, L., y Doble, M. (2011). Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(2), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.11.012>
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., y Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>
- Napper, I. E., y Thompson, R. C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1–2), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
- Napper, I. E., y Thompson, R. C. (2019). Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period. *Environmental Science & Technology*, 53(9), 4775–4783. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06984>
- Nelms, S. E., Barnett, J., Brownlow, A., Davison, N. J., Deaville, R., Galloway, T. S., Lindeque, P. K., Santillo, D., y Godley, B. J. (2019). Microplastics in marine mammals stranded around the British coast: ubiquitous but transitory? *Scientific Reports*, 9(1), 1075. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37428-3>
- Nelson, T. F., Reddy, C. M., y Ward, C. P. (2021). Product Formulation Controls the Impact of Biofouling on Consumer Plastic Photochemical Fate in the Ocean. *Environmental Science & Technology*, 55(13), 8898–8907. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02079>
- Nuelle, M.-T., Dekiff, J. H., Remy, D., y Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- Obbard, R. W., Sadri, S., Wong, Y. Q., Khitun, A. A., Baker, I., y Thompson, R. C. (2014). Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earth's Future*, 2(6), 315–320. <https://doi.org/10.1002/2014EF000240>
- O'Brine, T., y Thompson, R. C. (2010a). Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60(12), 2279–2283. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.005>
- O'Brine, T., y Thompson, R. C. (2010b). Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60(12), 2279–2283. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.005>
- Ocean Wise Project - Interreg (2021). <https://www.oceanwise-project.eu/>. Accedido en: 30/11/2021.
- OECD. (2022). Global Plastics Outlook. OECD. <https://doi.org/10.1787/de747aef-en>
- Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M. P., Dung, L. Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., ... Thompson, R. C. (2009). International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58(10), 1437–1446. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.06.014>
- Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Jacques, R., Bento, F., y Camargo, F. (2011). Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 703–707. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004>

- Olesen, K. B., van Alst, N., Simon, M., Vianello, A., Liu, F., y Vollertsen, J. (2017). Analysis of Microplastics using FTIR Imaging: Application Note. Agilent Application Note Environment.
- Operation Clean Sweep (2022). <https://www.opcleansweep.eu/>. Accedido en: 18/04/2022.
- (Orr), I. G., Hadar, Y., y Sivan, A. (2004). Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(1). <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1584-8>
- OSPAR Commission (2000). Quality Status Report 2000: Region IV – Bay of Biscay and Iberian Coast. OSPAR Commission.
- OSPAR Commission (2017). OSPAR Commission, 2017. Assessment document of land-based inputs of microplastics in the marine environment. OSPAR Commission, London.
- OSPAR Commission (2018). OSPAR Background document on pre-production Plastic Pellets.
- Pakhomova, S., Berezina, A., Lusher, A. L., Zhdanov, I., Silvestrova, K., Zavialov, P., van Bavel, B., y Yakushev, E. (2022). Microplastic variability in subsurface water from the Arctic to Antarctica. *Environmental Pollution*, 298, 118808.
- Parlamento vasco (2006). Ley 1/2006, de 23 de junio, de Aguas. BOPV núm. 137, de 19/07/2006.
- Pascual, A., Cearreta, A., Rodríguez-Lázaro, J., y Uriarte, A. (2004). Geology and palaeoceanography. In *Elsevier Oceanography Series* (Vol. 70, pp. 53-73). Elsevier.
- Pegram, J. E., y Andrady, A. L. (1989). Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 26(4), 333–345. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(89\)90112-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(89)90112-2)
- Peña-Rodríguez, C., Mondragon, G., Mendoza, A., Mendiburu-Valor, E., Eceiza, A., y Kortaberria, G. (2021). Recycling of Marine Plastic Debris (pp. 121–141). [https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1_6)
- Pereiro, D., Souto, C., y Gago, J. (2018). Calibration of a marine floating litter transport model. *Journal of Operational Oceanography*, 11(2), 125–133. <https://doi.org/10.1080/1755876X.2018.1470892>
- Pereiro, D., Souto, C., y Gago, J. (2019). Dynamics of floating marine debris in the northern Iberian waters: A model approach. *Journal of Sea Research*, 144, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2018.11.007>
- Phuong, N. N., Poirier, L., Lagarde, F., Kamari, A., y Zalouk-Vergnoux, A. (2018). Microplastic abundance and characteristics in French Atlantic coastal sediments using a new extraction method. *Environmental Pollution*, 243, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.032>
- Phuong, N. N., Poirier, L., Pham, Q. T., Lagarde, F., y Zalouk-Vergnoux, A. (2018). Factors influencing the microplastic contamination of bivalves from the French Atlantic coast: Location, season and/or mode of life? *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.054>
- Picvisa (2020). Ficha técnica Ecopack. Versión 2020r1.1.
- Pingree, R. D., y le Cann, B. (1989). Celtic and Armorican slope and shelf residual currents. *Progress in Oceanography*, 23(4), 303–338. [https://doi.org/10.1016/0079-6611\(89\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0079-6611(89)90003-7)
- Pingree, R. D., y le Cann, B. (1990). Structure, strength and seasonality of the slope currents in the Bay of Biscay region. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 70(4), 857–885. <https://doi.org/10.1017/S0025315400059117>
- PlasticsEurope (2021). *Plastics – the facts 2021*. En: *An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*.

- Prego, R., y Vergara, J. (1998). Nutrient fluxes to the Bay of Biscay from Cantabrian rivers (Spain). *Oceanologica Acta*, 21(2), 271–278. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(98\)80014-5](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(98)80014-5)
- Prieto, E., González-Pola, C., Lavín, A., Sánchez, R. F., y Ruiz-Villarreal, M. (2013). Seasonality of intermediate waters hydrography west of the Iberian Peninsula from an 8 yr semiannual time series of an oceanographic section. *Ocean Science*, 9(2), 411–429. <https://doi.org/10.5194/os-9-411-2013>
- Primpke, S., A. Dias, P., y Gerdt, G. (2019). Automated identification and quantification of microfibrils and microplastics. *Analytical Methods*, 11(16), 2138–2147. <https://doi.org/10.1039/C9AY00126C>
- Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R., y Gerdt, G. (2017). An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods*, 9(9), 1499–1511. <https://doi.org/10.1039/C6AY02476A>
- Primpke, S., Wirth, M., Lorenz, C., y Gerdt, G. (2018). Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(21), 5131–5141. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>
- Ramsperger, A. F. R. M., Narayana, V. K. B., Gross, W., Mohanraj, J., Thelakkat, M., Greiner, A., Schmalz, H., Kress, H., y Laforsch, C. (2020). Environmental exposure enhances the internalization of microplastic particles into cells. *Science Advances*, 6(50). <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd1211>
- Rånby, B. (1993). Basic Reactions in the Photodegradation of Some Important Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 30(9–10), 583–594. <https://doi.org/10.1080/10601329308021247>
- Rangel-Buitrago, N., Williams, A., Costa, M. F., y de Jonge, V. (2020). Curbing the inexorable rising in marine litter: An overview. *Ocean & Coastal Management*, 188, 105133. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2020.105133>
- Rani, M., Shim, W. J., Jang, M., Han, G. M., y Hong, S. H. (2017). Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater -field and laboratory experiments. *Chemosphere*, 185, 798–805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.042>
- Rech, S., Borrell Pichs, Y. J., y García-Vázquez, E. (2018). Anthropogenic marine litter composition in coastal areas may be a predictor of potentially invasive rafting fauna. *PLOS ONE*, 13(1), e0191859. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191859>
- Reguera, P., Viñas, L., y Gago, J. (2019). Microplastics in wild mussels (*Mytilus* sp.) from the north coast of Spain. Comparison between digestive treatments. *Scientia Marina*, 83(4), 337. <https://doi.org/10.3989/scimar.04927.05A>
- Renner, G., Schmidt, T. C., y Schram, J. (2018). Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose? *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.11.001>
- Reverdin, G., Marié, L., Lazure, P., d'Ovidio, F., Boutin, J., Testor, P., Martin, N., Lourenco, A., Gaillard, F., Lavín, A., Rodríguez, C., Somavilla, R., Mader, J., Rubio, A., Blouch, P., Rolland, J., Bozec, Y., Charria, G., Batifoulier, F., Chanut, J. (2013). Freshwater from the Bay of Biscay shelves in 2009. *Journal of Marine Systems*, 109–110, S134–S143. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.09.017>
- Rodrigues, M. O., Gonçalves, A. M. M., Gonçalves, F. J. M., y Abrantes, N. (2020). Improving cost-efficiency for MPs density separation by zinc chloride reuse. *MethodsX*, 7, 100785. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100785>
- Rodríguez-Díaz, L., Gómez-Gesteira, J. L., Costoya, X., Gómez-Gesteira, M., y Gago, J. (2020). The Bay of Biscay as a trapping zone for exogenous plastics of different sizes. *Journal of Sea Research*, 163, 101929. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2020.101929>

- Rubio, A., Caballero, A., Orfila, A., Hernández-Carrasco, I., Ferrer, L., González, M., Solabarrieta, L., y Mader, J. (2018). Eddy-induced cross-shelf export of high Chl-a coastal waters in the SE Bay of Biscay. *Remote Sensing of Environment*, 205, 290–304. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2017.10.037>
- Rubio, A., Fontán, A., Lazure, P., González, M., Valencia, V., Ferrer, L., Mader, J., y Hernández, C. (2013). Seasonal to tidal variability of currents and temperature in waters of the continental slope, southeastern Bay of Biscay. *Journal of Marine Systems*, 109–110, S121–S133. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.01.004>
- Ruiz, I., Ana J., A., Basurko, O. C., y Rubio, A. (2022). Modelling the distribution of fishing-related floating marine litter within the Bay of Biscay and its marine protected areas. *Environmental Pollution*, 292, 118216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118216>
- Ruiz, I., Basurko, O. C., Rubio, A., Delpey, M., Granado, I., Declerck, A., Mader, J., y Cózar, A. (2020). Litter Windrows in the South-East Coast of the Bay of Biscay: An Ocean Process Enabling Effective Active Fishing for Litter. *Frontiers in Marine Science*, 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00308>
- Ryan, P. G., Moore, C. J., van Franeker, J. A., y Moloney, C. L. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1999–2012. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>
- Sadri, S. S., y Thompson, R. C. (2014). On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England. *Marine Pollution Bulletin*, 81(1), 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.020>
- Samani, Z. (2000). Estimating Solar Radiation and Evapotranspiration Using Minimum Climatological Data. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 126(4), 265–267. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9437\(2000\)126:4\(265\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9437(2000)126:4(265))
- Sánchez Mora, J. J. (2003). Comportamiento Térmico y Mecánico Del Poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado Con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Sanchez-Vidal, A., Thompson, R. C., Canals, M., y de Haan, W. P. (2018). The imprint of microfibrils in southern European deep seas. *PLOS ONE*, 13(11), e0207033. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0207033>
- Santos, M., Serrano, N., Rubio, A., Perez, C., Louzao, M., Korta, M., y Chifflet, M. (2019). Enfoque ecosistémico para la investigación pesquera. ECOPEs. Informe para Eusko Jaurlaritzza – Gobierno Vasco, Dirección de pesca y acuicultura. P45.
- SAPEA (2019). A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society. SAPEA. <https://doi.org/10.26356/microplastics>.
- Schmidt, C., Krauth, T., y Wagner, S. (2017). Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. *Environmental Science & Technology*, 51(21), 12246–12253. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>
- Schwabl, P., Leibmann, B., y Köppel, S. (2018). Assessment of microplastic concentrations in human stool. *United European Gastroenterology (UEG)*, 23.
- Schwarz, A. E., Ligthart, T. N., Boukris, E., y van Harmelen, T. (2019). Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.029>
- Sherrington, C. (2016). *Plastics in the marine environment*. Eunomia research and consulting ltd, p.13.

- Shim, W. J., Song, Y. K., Hong, S. H., y Jang, M. (2016). Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.049>
- Solabarrieta, L., Rubio, A., Castanedo, S., Medina, R., Charria, G., y Hernández, C. (2014). Surface water circulation patterns in the southeastern Bay of Biscay: New evidences from HF radar data. *Continental Shelf Research*, 74, 60–76. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.022>
- Song, Y. K., Hong, S. H., Eo, S., Han, G. M., y Shim, W. J. (2020). Rapid Production of Micro- and Nanoplastics by Fragmentation of Expanded Polystyrene Exposed to Sunlight. *Environmental Science & Technology*, 54(18), 11191–11200. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02288>
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Jung, S. W., y Shim, W. J. (2018). Corrections to “Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type.” *Environmental Science & Technology*, 52(6), 3831–3832. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00172>
- Statista. (2021). Statista, 2021. Global plastic production from 1950 to 2020 (in million metric tons) <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>. Accedido en: 27/02/2022.
- Straume, E. O., Gaina, C., Medvedev, S., Hochmuth, K., Gohl, K., Whittaker, J. M., Abdul Fattah, R., Doornenbal, J. C., y Hopper, J. R. (2019). GlobSed: Updated Total Sediment Thickness in the World's Oceans. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(4), 1756–1772. <https://doi.org/10.1029/2018GC008115>
- Sudhakar, M., Priyadarshini, C., Doble, M., Sriyutha Murthy, P., y Venkatesan, R. (2007). Marine bacteria mediated degradation of nylon 66 and 6. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60(3), 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.02.002>
- Sudhakar, M., Trishul, A., Doble, M., Suresh Kumar, K., Syed Jahan, S., Inbakandan, D., Viduthalai, R. R., Umadevi, V. R., Sriyutha Murthy, P., y Venkatesan, R. (2007). Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. *Polymer Degradation and Stability*, 92(9), 1743–1752. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.029>
- Sundt, P., Schulze, P. E., y Syversen, F. (2014). Sources of microplastics-pollution to the marine environment. Norwegian Environment Agency (Miljødirektoratet).
- Tagg, A. S., Harrison, J. P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E. L., Sinclair, C. J., y Ojeda, J. J. (2017). Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chemical Communications*, 53(2), 372–375. <https://doi.org/10.1039/C6CC08798A>
- Tagg, A. S., Sapp, M., Harrison, J. P., y Ojeda, J. J. (2015). Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical Chemistry*, 87(12), 6032–6040. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00495>
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., y Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, 123, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Tamargo, A., Molinero, N., Reinoso, J. J., Alcolea-Rodríguez, V., Portela, R., Bañares, M. A., Fernández, J. F., y Moreno-Arribas, M. V. (2022). PET microplastics affect human gut microbiota communities during simulated gastrointestinal digestion, first evidence of plausible polymer biodegradation during human digestion. *Scientific Reports*, 12(1), 528. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04489-w>

- Tamminga, M. (2017). Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability. *SDRP Journal of Earth Sciences & Environmental Studies*, 2(2). <https://doi.org/10.15436/JESES.2.2.1>
- Teles-Machado, A., Peliz, Á., McWilliams, J. C., Cardoso, R. M., Soares, P. M. M., y Miranda, P. M. A. (2015). On the year-to-year changes of the Iberian Poleward Current. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(7), 4980–4999. <https://doi.org/10.1002/2015JC010758>
- ter Halle, A., Ladirat, L., Gendre, X., Goudouneche, D., Pusineri, C., Routaboul, C., Tenailleau, C., Duployer, B., y Perez, E. (2016). Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5668–5675. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00594>
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R. U., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S. J., Thompson, R. C., Galloway, T. S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P. H., Tana, T. S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M. P., Akkavong, K., Takada, H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>
- The Korea Bizwire (2020). <http://koreabizwire.com/s-korea-to-ban-styrofoam-buoys-by-2025/161101>. Accedido en: 29/04/2022.
- Thompson, R. C. (2006). Plastic debris in the marine environment: Consequences and solutions. En: Krause, J.C., Nordheim, H., Bräger, S. (eds.), *Marine nature conservation in Europe*. Federal agency for nature conservation, Stralsund, Germany, pp. 107–115.
- Thompson, R. C. (2015). *Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions*. Marine anthropogenic litter (pp. 185-200) Springer, Cham.
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., y Russell, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, 304(5672), 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., y vom Saal, F. S. (2009). Our plastic age. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1973–1976. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054>
- Tokiwa, Y.; Suzuki, T. (1977). Hydrolysis of polyesters by lipase. *Nature*, 270:76–8.
- Tomita, K., Hayashi, N., Ikeda, N., y Kikuchi, Y. (2003). Isolation of a thermophilic bacterium degrading some nylons. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 511–514. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00151-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00151-4)
- Tosin, M., Weber, M., Siotto, M., Lott, C., y Degli Innocenti, F. (2012). Laboratory Test Methods to Determine the Degradation of Plastics in Marine Environmental Conditions. *Frontiers in Microbiology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00225>
- Turner, A. (2020). Foamed Polystyrene in the Marine Environment: Sources, Additives, Transport, Behavior, and Impacts. *Environmental Science & Technology*, 54(17), 10411–10420. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03221>
- UNEP (2016). UNEP, 2016. Marine plastic debris and microplastics – global lessons and research to inspire action and guide policy change. pp. 274. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/7720>
- URA - Agencia Vasca del Agua (2021). Instrucciones para cumplimentar la solicitud de autorización o de revisión de autorización de vertido (F.V-0020 v2). Accedido en: 03/05/2021.

- URA - Agencia Vasca del Agua (2022). <https://www.uragentzia.euskadi.eus/informacion/preguntas-frecuentes-vertidos/webura00-0105faqs/es/>. Accedido en: 24/04/2022.
- Valdés, L., y Lavín, A. (2002). 10 Dynamics and human impact in the bay of biscay: An ecological perspective (pp. 293–320). [https://doi.org/10.1016/S1570-0461\(02\)80062-3](https://doi.org/10.1016/S1570-0461(02)80062-3)
- Valencia, V., Franco, J., Borja, A., y Fontán, A. (2004). Hydrography of the southeastern Bay of Biscay. *Oceanography and Marine Environment of the Basque Country. Elsevier Oceanography Series*, 70, 159–194.
- van Aken, H. M. (2000). The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 47(5), 789–824. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00112-0)
- van den Beld, I. M. J., Guillaumont, B., Menot, L., Bayle, C., Arnaud-Haond, S., y Bourillet, J.-F. (2017). Marine litter in submarine canyons of the Bay of Biscay. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 145, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.04.013>
- van den Berg, P., Huerta-Lwanga, E., Corradini, F., y Geissen, V. (2020). Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environmental Pollution*, 261, 114198. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114198>
- van Rijn, L. C. (2013). Erosion of Gravel/Shingle Beaches and Barriers. <http://www.leovanrijn-sediment.com/papers/Gravelbeaches2013.pdf>.
- van Sebille, E., England, M. H., y Froyland, G. (2012). Origin, dynamics and evolution of ocean garbage patches from observed surface drifters. *Environmental Research Letters*, 7(4), 044040. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/7/4/044040>
- van Sebille, E., Griffies, S. M., Abernathey, R., Adams, T. P., Berloff, P., Biastoch, A., Blanke, B., Chassignet, E. P., Cheng, Y., Cotter, C. J., Deleersnijder, E., Döös, K., Drake, H. F., Drijfhout, S., Gary, S. F., Heemink, A. W., Kjellsson, J., Koszalka, I. M., Lange, M., ... Zika, J. D. (2018). Lagrangian ocean analysis: Fundamentals and practices. *Ocean Modelling*, 121, 49–75. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2017.11.008>
- van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B. D., van Franeker, J. A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., y Law, K. L. (2015). A global inventory of small floating plastic debris. *Environmental Research Letters*, 10(12), 124006. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006>
- Vázquez-Guardado, A., Money, M., McKinney, N., y Chanda, D. (2015). Multi-spectral infrared spectroscopy for robust plastic identification. *Applied Optics*, 54(24), 7396. <https://doi.org/10.1364/AO.54.007396>
- Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., y da Ros, L. (2013). Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
- von Moos, N., Burkhardt-Holm, P., y Köhler, A. (2012). Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel *Mytilus edulis* L. after an Experimental Exposure. *Environmental Science & Technology*, 46(20), 11327–11335. <https://doi.org/10.1021/es302332w>
- Wang, J., Zheng, L., y Li, J. (2018). A critical review on the sources and instruments of marine microplastics and prospects on the relevant management in China. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 36(10), 898–911. <https://doi.org/10.1177/0734242X18793504>

- Wang, Q., Zhang, Y., Wangjin, X., Wang, Y., Meng, G., y Chen, Y. (2020). The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. *Journal of Environmental Sciences*, 87, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.07.006>
- Ward, C. P., Armstrong, C. J., Walsh, A. N., Jackson, J. H., y Reddy, C. M. (2019). Sunlight Converts Polystyrene to Carbon Dioxide and Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(11), 669–674. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00532>
- Weinstein, J. E., Crocker, B. K., y Gray, A. D. (2016). From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(7), 1632–1640. <https://doi.org/10.1002/etc.3432>
- Welden, N. A., y Cowie, P. R. (2017a). Degradation of common polymer ropes in a sublittoral marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1–2), 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.072>
- Welden, N. A., y Cowie, P. R. (2017b). Degradation of common polymer ropes in a sublittoral marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1–2), 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.072>
- Woodall, L. C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G. L. J., Coppock, R., Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A. D., Narayanaswamy, B. E., y Thompson, R. C. (2014). The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society Open Science*, 1(4), 140317. <https://doi.org/10.1098/rsos.140317>
- Wright, L. D., y Short, A. D. (1984). Morphodynamic variability of surf zones and beaches: A synthesis. *Marine Geology*, 56(1–4), 93–118. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(84\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0025-3227(84)90008-2)
- Wright, S. L., Thompson, R. C., y Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Xie, Q., Li, H., Li, Z., Zhang, H., Yuan, M., Wu, M., Li, H., y Xu, X. (2022). Accumulation, chemical speciation and ecological risks of heavy metals on expanded polystyrene microplastics in seawater. *Gondwana Research*. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2022.01.017>
- Yang, R., Li, Y., y Yu, J. (2005). Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2), 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.12.005>
- Ye, S., y Andrady, A. L. (1991). Fouling of floating plastic debris under Biscayne Bay exposure conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 22(12), 608–613. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90249-R](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90249-R)
- Zbyszewski, M., y Corcoran, P. L. (2011). Distribution and Degradation of Fresh Water Plastic Particles Along the Beaches of Lake Huron, Canada. *Water, Air, & Soil Pollution*, 220(1–4), 365–372. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0760-6>
- Zhang, H. (2017). Transport of microplastics in coastal seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 199, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.09.032>
- Zhang, Q., Chen, P., Xie, X., y Cao, X. (2009). An effective method to identify the type and content of  $\alpha$ -olefin in polyolefine copolymer by Fourier Transform Infrared-Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(5), 3027–3032. <https://doi.org/10.1002/app.30249>
- Zhang, W., Ma, X., Zhang, Z., Wang, Y., Wang, J., Wang, J., y Ma, D. (2015). Persistent organic pollutants carried on plastic resin pellets from two beaches in China. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.002>



Zhao, S., Zhu, L., y Li, D. (2015). Characterization of small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea. *Regional Studies in Marine Science*, 1, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2015.04.001>

Zhou, X., Wang, C., Fang, C., Yu, R., Li, Y., y Lei, W. (2019). Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate). *Waste Management*, 85, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.032>

Zorita, I., Solaun, O., Borja, A., Franco, J., Muxika, I., y Pascual, M. (2013). Spatial distribution and temporal trends of soft-bottom marine benthic alien species collected during the period 1989–2008 in the Nervión estuary (southeastern Bay of Biscay). *Journal of Sea Research*, 83, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2013.04.009>



# ANEXO 1

---

## LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS



## 1. LISTADO DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1: Introducción

- Figura 1.1** Producción mundial de plástico entre 1950 y 2020 (PlasticsEurope, 2021; Statista, 2021) (adaptado de Mendoza et al., 2020a).
- Figura 1.2** Número de publicaciones anuales, entre 1977 y 2018, basado en la combinación de los siguientes términos de búsqueda: "microplastics" / "plastic pellets" / "plastic fibers" Y "sea" / "ocean" / "beach" / "coast" (Scopus, febrero de 2019) (adaptado de Mendoza et al., 2020a).
- Figura 1.3** Mapa de concentración de MPs (g/km<sup>2</sup> en escala de log 10) en las superficies oceánicas según el modelo van Sebille et al. (2015) (reproducido de van Sebille et al., 2015. © IOP Publishing Ltd. CC BY 3.0).
- Figura 1.4** El golfo de Bizkaia (GdB) (Mendoza et al., 2020b).
- Figura 1.5** Circulación oceánica general en el GdB (Mendoza et al., 2020b, adaptado de Ferrer et al., 2009). El mapa localiza también las principales ciudades costeras, las zonas urbanas, los puertos comerciales, las principales industrias y las principales actividades agrícolas del GdB.
- Figura 1.6** Localización de los muestreos de los estudios recopilados en Tabla 1.6-Tabla 1.8 (Mendoza et al., 2020b).
- Figura 1.7** Abundancia media de MPs en las aguas superficiales del GdB referida a las distintas campañas, al año de muestreo y al autor (no se incluyen las desviaciones estándar) (las campañas están referenciadas como en la Figura 1.6) (Mendoza et al., 2020b).
- Figura 1.8** Compartimentos marinos, principales materiales poliméricos y concentración de los MPs del GdB (Mendoza et al., 2020b).

### CAPÍTULO 2: Caracterización y cuantificación de microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia

- Figura 2.1** Ubicación de los potenciales emplazamientos evaluados (indicados en negro), y señaladas en azul las playas finalmente muestreadas.
- Figura 2.2** Ubicación de las playas de La Antilla, Zurriola y Hendaia (indicadas en azul), con respecto a población (en negro) y desembocadura de río (en rojo) más próximas.
- Figura 2.3** Distribución de puntos de muestreo en la playa de Zurriola.
- Figura 2.4** Superficie de muestreo de MPs antes (a) y después (b) de la toma de muestras.
- Figura 2.5** Esquema del protocolo de caracterización de MPs de playas (adaptado de CEDEX, 2018a).
- Figura 2.6** Protocolos más comunes de separación de densidad (anillo externo) y tratamiento (bio)químico (anillo interno), incluidos sus autores de referencia. Los valores en % están relacionados con 67 y 53 artículos respectivamente, en los que

se describe una separación por densidad o un tratamiento (bio)químico (Renner et al., 2018).

- Figura 2.7** Proceso de separación de MPs por flotación en solución salina.
- Figura 2.8** Proceso de inspección de MPs (fracción 1-5mm) mediante estereomicroscopio y separación manual.
- Figura 2.9** Identificación de emplazamiento en el litoral rocoso del Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia, Gipuzkoa).
- Figura 2.10** Muestreo de MPs en litoral rocoso.
- Figura 2.11** Esquema del punto de muestreo en el Aquarium de Donostia-San Sebastián.
- Figura 2.12** Diseño del sistema de muestreo del Aquarium de Donostia-San Sebastián (a) y dispositivo construido (b).
- Figura 2.13** Toma de muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián.
- Figura 2.14** Arrastre de partículas del dispositivo para la toma de muestras del Aquarium de Donostia-San Sebastián.
- Figura 2.15** Muestras procesadas del Aquarium de Donostia-San Sebastián, tras la adición de Rojo de Nilo y agitación.
- Figura 2.16** Recuento de MPs en muestra del Aquarium de Donostia-San Sebastián, sometido a separación por flotación, tinción con rojo de Nilo y filtrado. Se observan partículas fluorescentes al utilizar una fuente de luz azul y un filtro naranja.
- Figura 2.17** Concentración media de MPs en playas, en las campañas realizadas en primavera y otoño de 2019 y 2020, junto con los resultados obtenidos por CEDEX en la región. (No se dispone del dato de desviación estándar de Itzurun de las campañas de primavera y otoño de 2020).
- Figura 2.18** MPs obtenidos en las playas: de izda. a dcha., muestra de partícula esponjosa, fibra, pellet y fragmento (a), MPs resultantes de muestra Z4P19 (b) y MPs resultantes de muestra O5P20 (c).
- Figura 2.19** Materiales identificados por tipologías de los MPs identificados en las playas, en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020; fragmentos (a), pellets (b), partículas esponjosas (c) y fibras/filamentos (d). (N.v.: No verificable).
- Figura 2.20** Concentración media de MPs en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020, por playas y tipologías.
- Figura 2.21** Espectros de absorción (FTIR) de distintos MPs identificados como: PS (partícula esponjosa de muestra Z1P19) (a), LDPE (fragmento de muestra A1P20) (b) y PP (pellet de muestra Z1P19) (c). Las flechas indican las zonas de degradación.
- Figura 2.22** Análisis de  $\mu$ FTIR de la muestra  $< 1$  mm de A2O19; fotografía de la superficie de filtro analizada (a), imagen de falso-color resultante con la escala de intensidades en el rango de banda  $2980-2780\text{ cm}^{-1}$  (b) y espectro de potencial partícula de MP, no identificable con ninguno de los polímeros de la biblioteca de referencia (c).
- Figura 2.23** MPs desprendidos alrededor de un cabo de amarre de PP (a) y muestras obtenidas en el Geoparque de la Costa Vasca (Zumaia) (b).
- Figura 2.24** Concentración media de MPs en aguas de entrada al Aquarium de Donostia-San Sebastián, resultantes en las campañas de 2019 y 2020, así como la media de las cuatro campañas. Los datos se refieren al rango de tamaño 0,1–5 mm.

- Figura 2.25** Muestra AQ, antes del ensayo (nivel 1 de la escala) (a) y después de una semana de tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15% (v/v) (nivel 4 de la escala) (b) (Mendoza et al., 2021).
- Figura 2.26** Muestras a tiempo 0 de MS (línea superior correspondiente a la muestra de LLDPE transparente, y línea inferior correspondiente a la muestra de LLDPE de color blanco) (a) y muestras MS ensayadas con diferentes disolventes después de una semana: detergente enzimático al 100 % (b), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (c), KOH al 20 % (d) y etanol al 96 % (e). Tras las pruebas, las muestras se limpiaron con agua destilada, etanol y un pañuelo de papel (Mendoza et al., 2021).
- Figura 2.27** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) a 40 °C y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15 % (v/v) (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente (Mendoza et al., 2021).
- Figura 2.28** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en detergente enzimático a 40 °C y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en detergente enzimático (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente, y el círculo rojo indica una región espectral de interés mencionada en el texto (Mendoza et al., 2021).
- Figura 2.29** A) Espectros FTIR de las muestras RS de LLDPE (1), PA (2), PET (3) y PS (4) a diferentes tiempos de ensayo en KOH 20 % a 40 °C y B) Imágenes de OM de las muestras RS (LLDPE (a), PA (b), PET (c) y PS (d)), antes del ensayo (1) y después de una semana en KOH 20 % (2). Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente, y el círculo rojo indica una región espectral de interés mencionada en el texto (Mendoza et al., 2021).

### **CAPÍTULO 3: Focos y origen potencial de los microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia**

- Figura 3.1** Plásticos comerciales post-consumo ensayados: LLDPE (a), PA (b), PET (c) y EPS (d).
- Figura 3.2** Materiales plásticos marinos de origen y muestras ensayadas: cabo de PP (PP<sub>LIT</sub>) (a), neumático (NEUM<sub>LIT</sub>) (b), fragmento de EPS (EPS<sub>LIT</sub>) (c) y fragmento de PU (PU<sub>LIT</sub>) (d).
- Figura 3.3** Laboratorio exterior para el seguimiento de la degradación de plásticos comerciales en condiciones marinas simuladas (a); lecho de arena (b) y agua de mar (c) (muestras LAR y LMAR, respectivamente).
- Figura 3.4** Diseño de los dispositivos para el ensayo MAR de seguimiento de muestras sumergidas en el puerto de Mutriku.

- Figura 3.5** Ensayos de seguimiento de la degradación de plásticos comerciales en el mar; personal de AZTI en el proceso de instalación de las muestras MAR en la batea del puerto de Mutriku (a) y muestras sumergidas vistas desde la superficie (b) y desde el mar (c).
- Figura 3.6** Recipientes de ensayo en el molino planetario de bolas empleado.
- Figura 3.7** Muestras MAR12 de LLDPE (a), PA (b) y PET (c, d) (pre-limpieza).
- Figura 3.8** Aspecto de la muestra LMAR24 LLDPE3.
- Figura 3.9** Incremento proporcional de la masa de las muestras MAR por causa del biofouling (respecto a la masa inicial) de 0 a 12 meses (ensayo 2020-21). (Se dispone de muestras MAR de PA hasta el mes 8).
- Figura 3.10** Aspecto de la muestra MAR12 LLDPE1 en el estudio taxonómico mediante inspección visual de expertos (a) e identificación de organismos marinos que aparecieron adheridos en la superficie de la muestra (b) (AZTI).
- Figura 3.11** Cobertura (%) del biofouling presente en las muestras MAR12, donde a y b indican uno y otro lado de la muestra (en el caso del PET exterior e interior de la botella, respectivamente).
- Figura 3.12** Evolución de la flotabilidad de las muestras MAR de LLDPE y EPS por causa del biofouling de 0 a 12 meses (ensayo 2020-21). Las muestras MAR de EPS se han ensayado hasta el mes 10.
- Figura 3.13** Evolución de la masa de las muestras post-limpieza (respecto a la masa inicial): LAR de 0 a 24 meses (a), LMAR de 0 a 24 meses (b) y MAR de 0 a 12 meses (c). No ha sido posible valorar la evolución de la masa de las muestras MAR de PA, por motivos relacionados con la manipulación de muestras.
- Figura 3.14** Una de las muestras LAR de LLDPE a tiempo 0 (a) y estado de las muestras LAR12 LLDPE (b) y MAR12 LLDPE (c) (post-limpieza).
- Figura 3.15** Imagen de OM (x100) de las muestras LLDPE a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.
- Figura 3.16** Espectros FTIR de las muestras de LLDPE en los distintos medios evaluados a 12 meses de ensayo. Las muestras a y b corresponden a ambas caras del material, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.
- Figura 3.17** Espectros FTIR de las muestras LAR de LLDPE a lo largo de 24 meses de ensayo. Las muestras a, b y MP corresponden a ambas caras del material y a MPs generados, respectivamente, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.
- Figura 3.18** Estructura química del LLDPE y propuesta de las estructuras resultantes tras la degradación en los sistemas LAR y MAR.
- Figura 3.19** Espectros FTIR de las muestras MAR de LLDPE en dos años diferentes; 2019 (a) y 2020 (b).
- Figura 3.20** Muestra LAR24 de PA. Se observa la decoloración de la zona más expuesta (inferior en la fotografía) respecto a la zona enterrada en la arena.
- Figura 3.21** Imagen de OM (x500) de las muestras PA a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.



- Figura 3.22** Espectros FTIR de las muestras de PA en los distintos medios evaluadas a 12 meses de ensayo. Las muestras a y b corresponden a las dos caras del material, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.
- Figura 3.23** Muestra de PET inicial (a), muestra LAR24 PET (b) y muestra MAR12 PET (post-limpieza) (c).
- Figura 3.24** Imagen de OM (x100) de las muestras PET a tiempo 0 (M0) y final: 24 meses en los medios LAR y LMAR, y 12 meses en el medio MAR.
- Figura 3.25** Espectros FTIR de las muestras de PET en los distintos medios evaluadas a 12 meses de ensayo. Las muestras 1 y 2 corresponden a dos lados opuestos del material.
- Figura 3.26** Espectros FTIR de las muestras LAR PET a distintos tiempos (en meses) de ensayo. Las muestras 1 y 2 corresponden al lado más expuesto a la intemperie y al lado semi-enterrado en la arena, respectivamente, ordenadas de arriba abajo en dicho orden.
- Figura 3.27** Espectros FTIR en la región  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$  de las muestras LAR24 PET correspondientes al lado más expuesto (1) y al lado semi-enterrado en la arena (2), junto con la muestra PET inicial.
- Figura 3.28** Espectros FTIR en la región  $1450-1300\text{ cm}^{-1}$  de las muestras MAR12 PET (a), LAR24 PET (b) y LMAR24 PET (c), correspondientes a dos caras opuestas del material (1 y 2) (lado más expuesto y lado semi-enterrado en la arena respectivamente, en el caso del LAR24 PET), junto con la muestra PET inicial.
- Figura 3.29** Estructura química del PET y propuesta de las estructuras resultantes tras la degradación en los sistemas LAR y MAR.
- Figura 3.30** Pérdida de masa en forma de MPs (%) de los distintos materiales ensayados en MBOL<sub>AR</sub> y MBOL<sub>P</sub>.
- Figura 3.31** Aspecto inicial y final de los materiales plásticos en los ensayos de simulación en litoral arenoso MBOL<sub>AR</sub> (materiales de laboratorio (a) y materiales marinos (b)) y litoral rocoso MBOL<sub>P</sub> (materiales de laboratorio (c) y materiales marinos (d)).
- Figura 3.32** Tiempo de residencia (logaritmo de número de días) para las trayectorias de las partículas flotantes que han alcanzado el litoral de Mutriku (a) y Hondarribia (b) a lo largo de un año.
- Figura 3.33** Mapa agregado de origen de las partículas flotantes que han alcanzado el litoral de Donostia-San Sebastián en los siguientes períodos; a lo largo del año (a), en invierno (diciembre, enero, febrero) (b), en primavera (marzo, abril, mayo) (c), en verano (junio, julio, agosto) (d) y en otoño (septiembre, octubre, noviembre) (e).
- Figura 3.34** Pérdida de pellets a lo largo de toda la cadena de valor de los plásticos (ANAIP-PlasticsEurope, 2016, adaptado de International Pellet Watch).
- Figura 3.35** Mapa de localización de la industria transformación del plástico ubicados en Gipuzkoa, donde los localizadores negros indican el número de potenciales instalaciones de acumulación de pellets y los localizadores rojos indican el número de industrias que trabajan con PS.
- Figura 3.36** Representación conceptual de los efectos y mecanismos de forzamiento que actúan sobre los fragmentos de PS espumados en la zona litoral arenosa (adaptado de Turner, 2020).

## CAPÍTULO 4: Estrategias de control y prevención de microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia

- Figura 4.1** Pellets identificados en una de las muestras de playas del sudeste del GdB (señalados con círculo rojo).
- Figura 4.2** Esquema de redes de tratamiento de aguas en una actividad industrial, indicando en rojo el hipotético punto de control de vertido de pellets (adaptado de URA - Agencia Vasca del Agua, 2021).
- Figura 4.3** Muestras de aguas pluviales con pellets de plástico preparadas para su análisis (a) y detalle de muestra de aguas pluviales con pellets (b).
- Figura 4.4** Resultados del análisis de muestras de vertido de pellets en los parámetros de  $C_R$ , SS y SSV, donde cada barra indica la concentración media de las tres réplicas de cada tipo de muestra, incluyendo la correspondiente desviación estándar.
- Figura 4.5** Equipo de separación óptica empleado en los ensayos (Picvisa Test Center, Barcelona).
- Figura 4.6** Esquema de los ensayos de separación óptica, donde se indican: cinta de alimentación (1), sensores ópticos (NIR+VIS) (2), separación por aire comprimido (3) y caja de vuelo (4) (adaptado de Picvisa, 2020).
- Figura 4.7** Eficacia de separación promedio (%) resultante de las pruebas de separación óptica realizadas con material PET de distinto origen.
- Figura 4.8** Imagen de ensayo de separación óptica de residuos PET de distinto origen en el Test Center de Picvisa.
- Figura 4.9** Esquema de retención de pellets en un decantador y separador de hidrocarburos (adaptado de Blog deagua, 2022).
- Figura 4.10** Malla metálica de contención de MPs incorporada en arqueta de drenaje (a) y proceso de limpieza de la malla metálica (b).
- Figura 4.11** Compactador de EPS en un puerto pesquero (Ocean Wise Project - Interreg, 2021).

## 2. LISTADO DE TABLAS

### CAPÍTULO 1: Introducción

- Tabla 1.1** Frecuencia de aparición de distintos tipos de polímeros en microplásticos (MPs) muestreados en mares o sedimentos marinos a nivel mundial, en base a 55 estudios de investigación (Mendoza et al., 2020a, adaptado de Gago et al., 2018 e Hidalgo-Ruz et al., 2012).
- Tabla 1.2** Categorías utilizadas para clasificar los MPs (Galgani et al., 2013).
- Tabla 1.3** Fuentes industriales de contaminación por MPs (Hale et al., 2020; Manshoven et al., 2022; Sundt et al., 2014). (MPs primarios: MPs creados intencionadamente. MPs secundarios: MPs como subproducto inherente al producto o al proceso).
- Tabla 1.4** Concentración de MPs en sedimentos marinos en distintos mares y océanos del mundo (Sanchez-Vidal et al., 2018; Woodall et al., 2014).
- Tabla 1.5** Sistemas fluviales de pequeño, mediano y gran tamaño que desembocan en el GdB (Laiz et al., 2014; Prego y Vergara, 1998).
- Tabla 1.6** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en aguas superficiales y sub-superficiales en el GdB (Mendoza et al., 2020b).
- Tabla 1.7** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en sedimentos marinos y de playas en el GdB (Mendoza et al., 2020b).
- Tabla 1.8** Resultados de los estudios sobre la presencia de MPs en la biota del GdB (Mendoza et al., 2020b).
- Tabla 1.9** Abundancia media mínima y máxima de MPs registrada en los océanos de todo el mundo y en el GdB (Mendoza et al., 2020b).
- Tabla 1.10** Frecuencia de aparición de diferentes tipos de polímeros en siete estudios de MPs muestreados en el GdB y en 55 estudios de MPs muestreados en el mar o en sedimentos marinos en todo el mundo (Tabla 1.1) (Mendoza et al., 2020b, adaptado de Hidalgo-Ruz et al., 2012 y Gago et al., 2018).

### CAPÍTULO 2: Caracterización y cuantificación de microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia

- Tabla 2.1** Resumen de estrategias de muestreo de MPs en el litoral del sudeste del GdB.
- Tabla 2.2** Características de las playas seleccionadas (Confederación Hidrográfica del Cantábrico, 2022; Eustat, 2022; Insee, 2022).
- Tabla 2.3** Identificación de muestras, donde x corresponde al nº de réplica (1-5), O/P a la campaña de otoño o primavera, e y el año de muestreo (19-20).
- Tabla 2.4** Rango de densidades de los polímeros (Andrady, 2017; Greene, 2021; Hidalgo-Ruz et al., 2012).
- Tabla 2.5** Esquema de la secuencia de separación de polímeros.

<b>Tabla 2.6</b>	Clasificación de MPs según características morfológicas (adaptado de CEDEX, 2017).
<b>Tabla 2.7</b>	Concentración media de MPs en playas, en las campañas realizadas en primavera y otoño de 2019 y 2020, junto con los resultados obtenidos por CEDEX en la región.
<b>Tabla 2.8</b>	Concentración media mínima y máxima de MPs en playas registrada en las regiones marinas a nivel global y en el GdB (Mendoza et al., 2020b), incluyendo los resultados del presente estudio.
<b>Tabla 2.9</b>	Clasificación de los MPs identificados en las playas en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020. (N.v.: No verificable).
<b>Tabla 2.10</b>	Concentración media de MPs en aguas de entrada al Aquarium de Donostia-San Sebastián, resultantes en las campañas de 2019 y 2020, así como la media de las cuatro campañas. Los datos se refieren al rango de tamaño 0,1–5 mm.
<b>Tabla 2.11</b>	Concentración media mínima y máxima de MPs en aguas sub-superficiales registrada en las regiones marinas a nivel global y en el GdB (Mendoza et al., 2020b; Pakhomova et al., 2022), incluyendo los resultados del presente estudio.
<b>Tabla 2.12</b>	Clasificación de los MPs identificados en el Aquarium de Donostia-San Sebastián en las campañas de primavera y otoño de 2019 y 2020. La clasificación por formas y materiales de los MPs se ha realizado en el rango 0,8–5 mm. (N.v.: No verificable). (*El 96,1 % de los MPs encontrados no se ha podido clasificar por forma debido a su reducido tamaño [ $< 0,8$ mm]).
<b>Tabla 2.13</b>	Tipos de muestras evaluadas en los ensayos con los distintos disolventes.
<b>Tabla 2.14</b>	Resultados de la inspección visual de la eliminación de la materia orgánica y el biofouling para los ensayos AQ y MS. La escala 1-4 se refiere al grado de eliminación de la materia orgánica y del biofouling en las muestras: 1-ningún cambio, 2-poca eliminación, 3-elevada eliminación, 4-eliminación total. ('-' prueba no realizada) (Mendoza et al., 2021).
<b>Tabla 2.15</b>	Observación visual de las muestras de referencia (RS) durante el ensayo con diferentes disolventes. Las muestras se identifican como RSXdY, donde X e Y indican el número de días y la temperatura de tratamiento, respectivamente (Mendoza et al., 2021).

### **CAPÍTULO 3: Focos y origen potencial de los microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia**

<b>Tabla 3.1</b>	Identificación de muestras, donde x corresponde al período de ensayo en meses (0-24), Y al tipo de polímero (LLDPE, PA, PET) y z al número de réplica.
<b>Tabla 3.2</b>	Tipos de muestras empleadas en los ensayos en cada medio (MBOL <sub>AR</sub> y MBOL <sub>P</sub> ).
<b>Tabla 3.3</b>	Métodos de caracterización aplicados en cada ensayo y medio, y los materiales ensayados en cada caso. (* Aplicado en LLDPE, PA, PET). (** Aplicado en LLDPE y EPS).
<b>Tabla 3.4</b>	Características y efecto del biofouling en las muestras MAR (con la colaboración de AZTI).

- Tabla 3.5** Resultados de parámetros ambientales en las muestras MAR en junio-octubre 2019 y 2020.
- Tabla 3.6** Comparación de la disponibilidad de los agentes de degradación en las diferentes zonas del medio marino (Andrady, 2015) (³se incluye el medio terrestre a efectos comparativos).
- Tabla 3.7** Resultados de la degradación físico-química de los tres materiales en los tres medios evaluados, clasificados según una escala numérica de 0 a 3. La escala 0-3 se refiere al grado de degradación de las muestras tras los ensayos según cada método de caracterización: '0'- sin degradación aparente, '1'- nivel de degradación bajo, '2'- nivel de degradación medio, '3'- nivel de degradación alto. ('n.v.' no verificable; '-' caracterización no realizada).
- Tabla 3.8** Principales aplicaciones del PS espumado (EPS y XPS) (Anape, 2022; Turner, 2020).

#### **CAPÍTULO 4: Estrategias de control y prevención de microplásticos en el sudeste del golfo de Bizkaia**

- Tabla 4.1** Tipo de muestras analizadas en el ensayo y denominación, donde Y indica el número de réplica.
- Tabla 4.2** Resultados obtenidos en los ensayos de determinación de la concentración de pellets en muestras de aguas pluviales. (< l.d. indica que el resultado se encuentra por debajo del límite de detección).
- Tabla 4.3** Comparativa de los valores obtenidos con el valor límite de referencia (Vr) para los SS (se indican en rojo los valores que superan Vr).
- Tabla 4.4** Tipo de muestras utilizadas en los ensayos, cantidades empleadas y denominación.
- Tabla 4.5** Ensayos de separación óptica realizados, con el tipo de material PET comprobado en cada uno, mezcla con otro tipo de materiales (RSU) y tipo de separación realizado.
- Tabla 4.6** Cálculo de PCI de las basuras flotantes del litoral del sudeste del GdB (Castells, 2012; Ruiz et al., 2020).
- Tabla 4.7** Cálculo de PCI de los residuos de playas del sudeste del GdB (Castells, 2012; Diputación Foral de Gipuzkoa, 2018).
- Tabla 4.8** Propuesta de medidas de prevención y control de MPs en el litoral del sudeste del GdB.



# ANEXO 2

---

## LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS





## LISTADO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>AAI</b>	Autorización Ambiental Integrada
<b>ABS</b>	Acrilonitrilo butadieno estireno
<b>ACV</b>	Análisis de Ciclo de Vida
<b>AD</b>	Agua destilada
<b>AKD</b>	Alquídico
<b>AP</b>	Aguas pluviales
<b>AQ</b>	Muestras de Aquarium
<b>BREF</b>	Reference Document on Best Available Techniques
<b>CEDEX</b>	Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas
<b>CEDRE</b>	Centro de Documentación, Investigación y Experimentación sobre la Contaminación Accidental del Agua
<b>CI</b>	Índice de carbonilo
<b>CNAE</b>	Clasificación Nacional de Actividades Económicas
<b>COT</b>	Carbono orgánico total
<b>C<sub>R</sub></b>	Concentración real de pellets
<b>C<sub>T</sub></b>	Concentración teórica de pellets
<b>∅</b>	Diámetro
<b>DMEM</b>	Directiva Marco sobre la Estrategia Marina de la Unión Europea
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>E</b>	Este
<b>ENAC</b>	Entidad Nacional de Acreditación
<b>ENACW</b>	Eastern North Atlantic Central Water/ Agua Central del Atlántico Norte Oriental
<b>EPDM</b>	Poli(etileno-propileno-dieno)
<b>EPS</b>	Poliestireno expandido
<b>EPS<sub>LIT</sub></b>	Muestras de fragmento de poliestireno expandido recogidas en litoral
<b>EVA</b>	Poli(etilen-vinil acetato)
<b>FAO</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
<b>FPA</b>	Detector de plano focal
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>FTIR-ATR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada

<b>μFTIR</b>	Microscopía FTIR
<b>GC/MS</b>	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
<b>GdB</b>	Golfo de Bizkaia
<b>GPPS</b>	Poliestireno cristal
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad
<b>HIPS</b>	Poliestireno de alto impacto
<b>HTC</b>	Carbonización hidrotermal
<b>Hum.</b>	Humedad de la muestra sobre la masa total
<b>HYCOM</b>	Hybrid Coordinate Ocean Model
<b>IA</b>	Inteligencia artificial
<b>IFC</b>	Encofrado aislante para hormigón
<b>IPC</b>	Iberian Poleward Current/ Corriente Ibérica del Polo
<b>IPPC</b>	Prevención y Control Integrados de la Contaminación
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>kg<sub>ms</sub></b>	Kilogramo de masa seca de sedimento
<b>KT</b>	Coficiente empírico para cálculo de radiación solar incidente
<b>LAR</b>	Ensayos de degradación en lecho de arena
<b>LDPE</b>	Polietileno de baja densidad
<b>LLDPE</b>	Polietileno lineal de baja densidad
<b>LMAR</b>	Ensayos de degradación en depósito de agua de mar
<b>m</b>	Masa
<b>m<sub>0</sub></b>	Masa inicial del material (día 0)
<b>m<sub>t</sub></b>	Masa en el tiempo t de muestreo
<b>MAR</b>	Ensayos de degradación en el mar
<b>MARPOL</b>	Convenio Internacional para Prevenir la Contaminación por los Buques
<b>MBOL<sub>AR</sub></b>	Ensayos en molino de bolas con arena
<b>MBOL<sub>p</sub></b>	Ensayos en molino de bolas con piedras
<b>MLD</b>	Mixed Layer Depth/ Profundidad de la Capa Mixta
<b>mn</b>	Milla náutica
<b>MP</b>	Microplástico
<b>MS</b>	Muestras de plástico marino bruto
<b>Mt</b>	Millones de toneladas
<b>MTD</b>	Mejores Técnicas Disponibles

<b>N</b>	Norte
<b>NE</b>	Nordeste
<b>NEUM<sub>LIT</sub></b>	Muestras de neumático recogidas en litoral
<b>NIR</b>	Infrarrojo cercano
<b>NIS</b>	Non-indigenous species/ Especies no autóctonas
<b>NMP</b>	Nano y microplástico
<b>NOAA</b>	Agencia Nacional de Oceanografía y Atmósfera de Estados Unidos
<b>N.d.</b>	Dato no disponible
<b>N.v.</b>	Dato no verificable
<b>OCS</b>	Operation Clean Sweep®
<b>OM</b>	Microscopía óptica
<b>ONU</b>	Organización de las Naciones Unidas
<b>PA</b>	Poliamida (nylon)
<b>PBAT</b>	Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato)
<b>PCI</b>	Poder calorífico inferior
<b>PCI<sub>útil</sub></b>	Poder calorífico inferior útil
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PES</b>	Poliéster
<b>PET</b>	Poli(etilen tereftalato)
<b>PET<sub>INT</sub></b>	PET expuesto a la intemperie
<b>PET<sub>LIT</sub></b>	PET recogido en litoral
<b>PET<sub>MAR</sub></b>	PET sumergido en el mar
<b>PET<sub>P-C</sub></b>	PET post-consumo
<b>PLA</b>	Poli(ácido láctico)
<b>PMA</b>	Poli metilacrilato
<b>PMMA</b>	Poli(metilmetacrilato)
<b>POM</b>	Polioximetileno
<b>POP</b>	Contaminante orgánico persistente
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PP<sub>LIT</sub></b>	Muestras de cabo de polipropileno recogidas en litoral
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PTFE</b>	Politetrafluoroetileno
<b>PU</b>	Poliuretano

<b>PU<sub>LIT</sub></b>	Muestras de fragmento de espuma de poliuretano recogidas en litoral
<b>PVA</b>	Polivinil alcohol
<b>PVC</b>	Policloruro de vinilo
<b>R<sub>s</sub></b>	Radiación solar incidente
<b>R<sub>0</sub></b>	Radiación solar extraterrestre
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>RS</b>	Muestras de referencia
<b>RSU</b>	Residuos sólidos urbanos
<b>RT</b>	Temperatura ambiente
<b>S</b>	Sur
<b>SATE</b>	Sistemas de Aislamiento Térmico
<b>SE</b>	Sudeste
<b>SS</b>	Sólidos en suspensión
<b>SSV</b>	Sólidos en suspensión volátiles
<b>SSV<sub>AP</sub></b>	Valor medio de SSV de las aguas pluviales (sin contenido en pellets)
<b>T</b>	Temperatura
<b>T<sub>max</sub></b>	Temperatura diaria máxima
<b>T<sub>min</sub></b>	Temperatura diaria mínima
<b>TMB</b>	Planta de tratamiento mecánico-biológico
<b>TSG-ML</b>	Subgrupo Técnico sobre Basura Marina de la Comisión Europea
<b>UNEP</b>	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UE</b>	Unión Europea
<b>VIS</b>	Infrarrojo visible
<b>V</b>	Volumen
<b>V<sub>r</sub></b>	Valor límite de referencia
<b>v/v</b>	Porcentaje volumen a volumen
<b>W</b>	Oeste
<b>XPS</b>	Poliestireno extruido

# ANEXO 3

---

**PUBLICACIONES, DIFUSIÓN Y COLABORACIONES**



## 1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

El trabajo de investigación presentado en esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- ✂ Mendoza, A., Kortaberria, G., Marzo, F.F., Mayor, U., Basurko, O.C., Peña-Rodríguez, C., 2021. Solvent-Based Elimination of Organic Matter from Marine-Collected Plastics. *Environments*. 8(7):68. <https://doi.org/10.3390/environments8070068>
- ✂ Mendoza, A., Osa, J.L., Basurko, O.C., Rubio, A., Santos, M., Gago, J., Galgani, F., Peña-Rodríguez, C., 2020. Microplastics in the Bay of Biscay: An overview. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 110996. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110996>
- ✂ Mendoza, A., Osa, J.L., Kortaberria, G., Basurko, O.C., Peña-Rodríguez, C., 2020. Mikroplastikoen iturriak eta egoera orokorra mundu mailako itsaso eta ozeanoetan. *Ekaia*, ale berezia, 233-251. <https://doi.org/10.1387/ekaia.21038>

### Colaboraciones:

- ✂ Peña-Rodríguez, C., Mondragon, G., Mendoza, A., Mendiburu-Valor, E., Eceiza, A., Kortaberria, G., 2021. Recycling of Marine Plastic Debris. En: Parameswaranpillai J., Mavinkere Rangappa S., Gulihonnehalli Rajkumar A., Siengchin S. (eds), *Recent Developments in Plastic Recycling*. *Composites Science and Technology*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1_6)

### En preparación:

- ✂ Mendoza, A., Carrero, D., Latorre, A., Basurko, O.C., Peña-Rodríguez, C. Industrial optical separation of marine PET bottles.
- ✂ Mendoza, A., Pérez, A., Marzo, F.F., Basurko, O.C., Peña-Rodríguez, C. New microplastic sampling method based on the use of aquarium seawater collection facilities.

## 2. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y CONFERENCIAS

- ⚡ Mendoza, A., Osa, J.L., Basurko, O.C., Peña-Rodríguez, C. *ITSASMIKRO: Mikroplastikoak Bizkaiko Golkoan. Karakterizazio eta prebentzio estrategiak*. MZT Materialen Zientzia eta Teknologia V. Kongresua. Bilbao, 29/11/2021. Comunicación oral.
- ⚡ Mendoza, A. *ITSASMIKRO: Characterization and prevention strategies of microplastics on the coast of Gipuzkoa*. Proyectos, retos y oportunidades de la economía azul

transfronteriza Euskadi-Nueva Aquitania y su contextualización en el arco Atlántico. Cursos de Verano de la UPV/EHU. Donostia (online), 14/09/2021. Comunicación oral.

🌊 Mendoza, A. *Microplásticos en el medio marino*. Presentación Asociación de Estudiantes Universitarios Europeos – sede Bilbao (AEGEE). Bilbao (online), 24-29/03/2021. Comunicación oral.

🌊 Mendoza, A. *Microplastics in the marine environment*. Conferencia a alumnos del Grado de Ingeniería Mecánica, MENG 4331 Materials Design. Angelo State University. Texas (online), 15/03/2021.

🌊 Mendoza, A., Osa, J.L., Basurko, O.C., Rubio, A., Santos, M., Gago, J., Galgani, F., Peña-Rodríguez, C. *Distribution, composition and abundance of microplastics in the Bay of Biscay*. MICRO 2020 International Conference on Fate and Impacts of Microplastics. Lanzarote (online), 23-27/11/2020. Comunicación oral.

🌊 Mendoza, A., Osa, J.L., Basurko, O.C., Rubio, A., Santos, M., Gago, J., Galgani, F., Peña-Rodríguez, C. *Microplastics in the Bay of Biscay: an overview*. VII International Symposium on Marine Sciences (ISMS). Barcelona (online), 1-3/07/2020. Póster.

🌊 Mendoza, A. *Microplásticos en el entorno marino*. Jornadas Campo Creativo Cero, Panel innovación en ecología. Donostia, 20/03/2019. Comunicación oral.

### 3. DIFUSIÓN

#### Participación en jornadas y otras actividades de difusión:

🔔 Mendoza, A., Elejoste, A., Mendiburu, E. *Materiales y economía circular*. Feria de la Noche Europea de los Investigadores e Investigadoras. Bilbao, 24/09/2021.

🔔 Mendoza, A. Mentoría en el programa Inspira STEAM, Universidad de Deusto. La mujer en la ciencia y la tecnología. Donostia, 15/11/2019-30/01/2020.

🔔 Mendoza, A. Workshop “Modelling plastics in the oceans”, ESI-MIT, Massachusetts Institute of Technology. Boston, 6-8/11/2019.

🔔 Mendoza, A., Mondragon, G., Mendiburu, E., Peña-Rodríguez, C., Eceiza, A. Visita de instalaciones de GMT en el I Encuentro Internacional de Economía Circular, impulsado por el Departamento de Medio Ambiente de la Diputación Foral de Gipuzkoa. Donostia, 31/01/2019.



- 🔔 Mendoza, A. Organización de Jornada de voluntariado de recogida de plásticos en el litoral, para la Asociación Salvamento Marítimo Humanitario, en colaboración con GMT. Donostia, 07/06/2019.
- 🔔 Mendoza, A., Mondragon, G., Elejoste, A., Mendiburu, E., Peña-Rodríguez, C. *¿Y qué hacemos con los residuos del mar?* Zientzia astea, Semana de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación de la UPV/EHU. Donostia, 8-10/11/2018.

#### **Artículos y entrevistas en prensa y radio:**

- 🔔 Mendoza, A., Elejoste, A. Entrevista en Naiz Irratia – Programa Gelditu makinak. Presentación de los trabajos realizados en el GMT sobre la presencia de microplásticos en el mar y el desarrollo de nuevos materiales basados en bambú. 08/06/2021. [Enlace web](#)
- 🔔 Mendoza, A. Entrevista de Radio Euskadi sobre microplásticos en el golfo de Bizkaia. 01/08/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 Mendoza, A., Peña-Rodríguez, C. Entrevista de Radio Euskadi sobre microplásticos en la costa de Gipuzkoa. 05/04/2019. [Enlace web](#)
- 🔔 RETEMA (Revista Técnica de Medio Ambiente): “La mitad de las muestras en aguas y sedimentos en el golfo de Bizkaia tiene microplásticos”. 06/05/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 Cadena Ser: “La mitad de las muestras de agua y sedimentos analizados en el golfo de Bizkaia contiene microplásticos”. 05/05/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 Diario Vasco: “Un estudio de la UPV constata que más de la mitad de las aguas del golfo Bizkaia contienen microplásticos”. 30/04/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 EITB: “La mitad de las muestras de sedimentos del golfo de Bizkaia contienen microplásticos”. 30/04/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 Noticias de la UPV/EHU: “La mitad de las muestras de aguas y sedimentos contiene microplásticos”. 30/04/2020. [Enlace web](#)
- 🔔 Noticias de Gipuzkoa: “Gipuzkoa abre una investigación para detectar la preocupante acumulación de microplásticos en el litoral”. 21/03/2019. [Enlace web](#)

#### 4. COLABORACIONES

- ⊗ AZTI
- ⊗ Departamento de Medioambiente y Obras Hidráulicas de la Diputación Foral de Gipuzkoa
- ⊗ Aquarium Donostia- San Sebastián
- ⊗ CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas)
- ⊗ URA, Ur Agentzia-Agencia Vasca del Agua
- ⊗ Picvisa
- ⊗ Agrupa Laboratorio

#### 5. ESTANCIAS DE CORTA DURACIÓN

- ➔ CEDEX. Estancia en laboratorios de Madrid (23/05/2019), para el seguimiento y observación de métodos analíticos de preparación y caracterización de muestras.
- ➔ AZTI. Estancia en laboratorios de Pasaia (Gipuzkoa) (11-15/02/2019), para el desarrollo analítico de la identificación y caracterización de muestras.
- ➔ Picvisa. Estancia en centro experimental de Calaf (Barcelona) (11-12/11/2020), para el desarrollo de ensayos de separación óptica de muestras degradadas en condiciones marinas.



---

Los microplásticos (MPs) son objetos de plástico de tamaño menor a 5 mm, procedentes bien de productos y aplicaciones industriales que emplean pequeñas partículas de plástico (MPs primarios), o bien de la fragmentación de objetos de plástico de mayor tamaño (MPs secundarios). Destacan por su abundancia en el medio marino, su pequeño tamaño y su capacidad de entrar en la cadena alimentaria. Incluso se ha llegado a detectar su presencia en la corriente sanguínea humana. Por todo ello, existe una creciente preocupación por el impacto de los MPs sobre la salud humana y los ecosistemas. Pero a pesar de la presencia generalizada de estas partículas en el medio marino, la información sobre la distribución y los efectos de los MPs en los océanos sigue siendo limitada.

En este contexto, y dado que algunos estudios señalan el golfo de Bizkaia como zona de acumulación de basuras marinas, esta investigación evalúa la presencia y composición de los MPs en el litoral del sudeste del golfo, optimizando métodos de muestreo y análisis, e identificando su potencial origen. El objetivo final de esta tesis es el diseño de una estrategia de control y prevención de MPs adaptada a la casuística de la región, poniendo el foco en los principales generadores identificados y evaluando su consonancia con las políticas actuales.



eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea