



Trabajo Fin de Máster

**Determinación de contaminantes
orgánicos en microplásticos**

Determination of organic contaminants in
microplastics

Adrián Manuel Afonso Álvarez

Tutores:

Dr. Javier Hernández Borges

Dr. Javier González Sálamo

D. JAVIER HERNÁNDEZ BORGES, PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA ANALÍTICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, Y D. JAVIER GONZÁLEZ SÁLAMO, CONTRATADO CATALINA RUIZ DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,

AUTORIZAN:

La presentación y defensa del Trabajo de Fin de Máster titulado “*Determinación de contaminantes orgánicos en microplásticos*”, realizado por D. Adrián Manuel Afonso Álvarez, siendo desarrollado en la Unidad Departamental de Química Analítica del Departamento de Química de la Universidad de La Laguna durante el curso académico 2021 – 2022 bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, en cumplimiento de los requisitos y a los efectos oportunos, firmamos la presente en San Cristóbal de La Laguna, a 7 de septiembre de 2022.

Fdo: D. Javier Hernández Borges

Fdo: D. Javier González Sálamo

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <http://sede.ull.es/validacion>

Identificador del documento: 4765345 Código de verificación: aG5PgZD7

Firmado por: Javier Hernández Borges
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 07/09/2022 09:04:10

Javier González Sálamo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

07/09/2022 09:06:35

Resumen

La búsqueda de nuevos materiales ha permitido al ser humano lograr grandes avances a nivel tecnológico e industrial, alcanzando importantes hitos en otros muchos ámbitos. Es en este sentido, donde surgen los plásticos, materiales altamente versátiles que poseen numerosas ventajas entre las que destacan su durabilidad y resistencia, lo que ha llevado a un incremento de la producción anual de estos materiales hasta alcanzar los 367 millones de toneladas en 2020. No obstante, son precisamente estas características sumadas a una mala gestión en su reciclaje y a un incremento, muchas veces abusivo, de su uso, lo que ha provocado que estos se conviertan en un serio problema ambiental, estando presentes no solo en todos los compartimentos ambientales, sino también en la biota marina y terrestre e incluso en propio ser humano.

Estos plásticos cuando llegan al medio ambiente quedan expuestos a numerosos procesos fisicoquímicos y biológicos que provocan su degradación y fragmentación, dando lugar a una considerable disminución de su tamaño, llegando incluso a medir unas pocas micras. Estas partículas se conocen como *microplásticos* y constituyen actualmente uno de los problemas medioambientales más importantes. Además de tratarse de partículas de pequeño tamaño, es importante añadir que la gran mayoría de estos presenta una naturaleza hidrofóbica, lo que hace que tengan capacidad de retener, mediante fenómenos principalmente de adsorción, numerosos compuestos químicos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, convirtiéndose así en vectores de transporte para numerosos contaminantes.

En este Trabajo Fin de Máster se ha seleccionado un total de 51 analitos (16 hidrocarburos aromáticos policíclicos, 18 plaguicidas organoclorados, 10 filtros UV, 5 ésteres organofosforados y 2 antibacterianos) todos ellos considerados como compuestos orgánicos persistentes, y se ha optimizado un procedimiento de extracción de los mismos de tres tipos de *pellets* vírgenes de plástico de diferente composición (polipropileno, polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad). Para ello, se han estudiado las recuperaciones obtenidas empleando varios tipos de disolventes y diferentes tiempos de extracción, así como con diferentes tamaños de partícula. La determinación de estos compuestos se llevó a cabo mediante cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas, condiciones que también fueron previamente optimizadas.

Abstract

The search for new materials has allowed human beings to achieve great advances at a technological and industrial level, reaching important milestones in many other areas. It is in this context where plastics arise, being highly versatile materials that have numerous advantages among which their durability and resistance stand out. This fact has led to an increase in the annual production of these materials up to 367 million tons in 2020. However, it is precisely these characteristics added to their poor management and recyclability as well as their often abusive use, that has made them a serious environmental problem, being present not only in all environmental compartments, but also in marine and terrestrial biota and even in the human organism.

When such plastics reach the environment, they are exposed to numerous physicochemical and biological processes that cause their degradation and fragmentation, leading to a considerable decrease in their size, even measuring a few microns. These particles are known as *microplastics* and are currently one of the most important environmental problems. In addition to being small particles, it is important to add that most of them have a hydrophobic nature, which enable them to retain, mainly through adsorption mechanisms, numerous chemical compounds, both organic and inorganic in nature, thus becoming transport vectors for numerous pollutants.

In this Master's Degree Thesis, a total of 51 analytes (16 polycyclic aromatic hydrocarbons, 18 organochlorine pesticides, 10 UV filters, 5 organophosphate esters and 2 antibacterial esters), considered nowadays as persistent environmental pollutants, have been selected. A procedure for their extraction from different three types of *pellets* (polypropylene, low-density polyethylene and high-density polyethylene) have been optimized. For this purpose, the recoveries obtained using various types of solvents and different extraction times, as well as with different sizes, have been studied. The determination of these compounds was carried out by gas chromatography with mass spectrometry detection, conditions that were also previously optimized.

Agradecimientos

Superar las diferentes etapas que nos pone la vida por delante siempre es un reto. Lo bueno de superar estos retos son las personas que nos acompañan y las que aparecen en nuestro camino, un camino que no se detiene hasta el día de nuestra muerte.

En primer lugar, darles las gracias a mis compañeros de máster, por tratarme como a uno más desde el primer día, gracias por todos esos ratitos en la cafetería y todas las risas que nos hemos echado.

Gracias a mi familia, los cuales siempre me apoyaron desde el primer día que decidí emprenderme en el mundo universitario, tanto en el Grado de Ciencias Ambientales como en este Máster en Química que confié en que fuera un buen complemento a mi formación y el cual creo que lo ha sido.

Darles las gracias a mis tutores, Dr. Javier González Sálamo y Dr. Javier Hernández Borges, los cuales desde el minuto uno que les planteé la idea de hacer con ellos el TFM no dudaron en acogerme y poner todo el empeño y esfuerzo en que esto saliera adelante, además, en especial al Dr. Javier Hernández Borges por ser mi tutor en mi paso por la UNED, un excelente profesor y un buen amigo amante del café.

No menos importante, darle las gracias a Cecilia Ortega Zamora y a Gabriel Jiménez Skrzypek que han sido mis compis de laboratorio en estos meses y me han tenido que aguantar las chapas que les soltaba a cada rato, las frustraciones y las alegrías, creo que han sido los mejores compañeros que he podido tener para sacar esto adelante. Además, agradecer también a Jorge Pasán y a Iván Taima, del grupo MAT4ALL, su ayuda prestada para llevar a cabo las medidas de rayos X para la caracterización de los microplásticos.

Finalmente, y lo más importante quiero agradecer a Iris Fernández Cabello todo lo que me ha apoyado en estos últimos meses. Gracias por haber estado en el momento más difícil de mi vida, gracias por escucharme, comprenderme y aconsejarme. Gracias simplemente por ser como eres y gracias por esta amistad que ha nacido y fortalecido. Una amistad que tengo claro que durará toda la vida.

Gracias a todos los que habéis aportado un granito para que esto llegase a ser realidad.

Adrián

*De momento la inmortalidad solo la han conseguido el plástico biodegradable y las prótesis
que se llevan los muertos a la tumba.*

(Manuel Vicent)

Índice

Glosario	1
1. Introducción	3
1.1. Contaminantes orgánicos	3
1.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes	3
1.1.2. Contaminantes orgánicos emergentes	6
1.2. Los plásticos y su problemática ambiental	7
1.2.1. Los microplásticos	12
1.3. Adsorción de contaminantes por microplásticos	17
1.4. Metodologías analíticas para la determinación de contaminantes en microplásticos	20
2. Objetivos	26
3. Parte experimental	28
3.1. Patrones, disolventes, reactivos y disoluciones	28
3.2. Materiales	30
3.3. Equipos	30
3.3.1. Instrumentos	30
3.3.2. Aparatos	31
3.3.3. Programas informáticos	31
3.4. Procedimiento experimental	32
3.4.1. Preparación de las muestras	32
3.4.2. Análisis mediante GC-MS	32
3.4.3. Lavado del material de vidrio	33
4. Resultados y discusión	34
4.1. Caracterización de los microplásticos utilizados	34
4.2. Características de los compuestos estudiados	38
4.3. Optimización de las condiciones de extracción	48
4.3.1. Efecto del tipo de disolvente	48
4.3.2. Efecto del tiempo de ultrasonidos	55
4.3.3. Efecto del tamaño de partícula	60
5. Conclusiones	69
6. Referencias	71
Anexos	84
Anexo 1. Resultados del estudio de DSC de los microplásticos empleados en este trabajo.	84
Anexo 2. Ecuaciones de las rectas de calibrado de los analitos.	86

Glosario

ASE:	Extracción acelerada por disolventes
ACN:	Acetonitrilo
CE:	Comunidad Europea
CH:	Ciclohexano
COPs:	Compuestos orgánicos persistentes
DDT:	Diclorodifenil tricloroetano
EPA:	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
EtOH:	Etanol
FTIR:	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HDPE:	Polietileno de alta densidad
IPW:	<i>International Pellet Watch</i>
LDPE:	Polietileno de baja densidad
LODs:	Límites de detección
LOQs:	Límites de cuantificación
MeOH:	Metanol
MPs:	Microplásticos
OMS:	Organización Mundial de la Salud
OPEs:	Ésteres organofosforados
PA:	Poliamida
PAHs:	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PBDEs:	Polibromodifenil ésteres
PCBs:	Bifenilos policlorados
PET:	Tereftalato de polietileno
PFOs:	Ácido perfluorooctanosulfónico
PNUMA:	Programa de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente
PP:	Polipropileno
PS:	Poliestireno
PU:	Poliuretano
PVC:	Cloruro de polivinilo

- Py-GC-MS:** Cromatografía de gases con pirolizador acoplada a la espectrometría de masas
- UAE:** Extracción asistida por ultrasonidos
- UE:** Unión Europea
- UV:** Ultravioleta

1. Introducción

1.1. Contaminantes orgánicos

La contaminación ambiental siempre ha sido un problema al que ha tenido que hacer frente la sociedad durante diferentes épocas. A modo de ejemplo, se ha constatado que durante el Imperio Romano estos sufrieron problemas de contaminación debido a la actividad minera, especialmente por la extracción de metales pesados como el plomo y el mercurio en la Península Ibérica, actividad que contaminó los cielos de la actual Europa durante algo más de 500 años (1).

En 1272, el Rey Eduardo I de Inglaterra tuvo que prohibir la quema de carbón en Londres, cuando observaron que la contaminación del aire suponía un serio problema de salud entre sus habitantes (2). Fue ya con la Revolución Industrial, sobre 1858, cuando los problemas ambientales, derivados de la quema de ingentes cantidades de combustibles fósiles, vertidos de productos químicos y residuos sin gestionar, provocara grandes problemas de contaminación y de salud pública en numerosas ciudades, entre ellas Londres, Chicago o Cincinnati, (3) momento en el que se empezó a tener cierta conciencia y preocupación por el medio ambiente y su protección. A pesar de ello, aún hoy en día son numerosos los problemas de contaminación ambiental a los que debe enfrentarse la sociedad, incluyendo todos los compartimentos ambientales (aguas, suelos y aire) (4).

De forma general, se denomina “contaminante” a toda sustancia química o forma de energía que se introduce en el medio ambiente y que afecta negativamente al mismo o a la obtención de algún tipo de recurso, además de poder causar a corto o largo plazo problemas en el desarrollo de especies animales o vegetales, así como interferir en la salud humana (5). Entre la multitud de contaminantes que existen y que se han identificado hasta la fecha, se encuentran los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y emergentes, algunos de los cuales se describirán a continuación.

1.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes

Los COPs, también conocidos en la actualidad como POPs por sus siglas en inglés (*persistent organic pollutants*), son sustancias químicas que suponen una amenaza para la salud humana y el medio ambiente debido a varias características que presentan (6):

- Son extremadamente estables, lo que provoca que permanezcan durante mucho tiempo en el medio ambiente.

- Son capaces de bioacumularse, es decir, acumularse en los tejidos adiposos de los seres vivos y transmitirse a lo largo de la cadena trófica.
- Son sustancias altamente tóxicas para la salud humana y el medio ambiente.
- Pueden ser transportados largas distancias, incluso lejos de donde hayan sido depositados sin verse alterados.

Dada su importancia, en 2001 se firmó el denominado Convenio de Estocolmo (7) del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), que entró en vigor el 17 de mayo de 2004, como un instrumento jurídicamente vinculante cuyo objetivo es proteger la salud humana y el medio ambiente, reduciendo o eliminando la producción y uso de estos contaminantes, así como sus emisiones y liberaciones.

Por su parte, la Unión Europea (UE) consideró necesario establecer un marco jurídico común para llevar a efecto las principales disposiciones del Convenio de Estocolmo sobre COPs y, por ello, el 20 de mayo de 2004 entró en vigor en todos los países de la UE el Reglamento (CE) n° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre COPs (8).

Posteriormente, los anexos del Convenio de Estocolmo han sido modificados en diversas ocasiones incorporando nuevos COPs a los 12 iniciales, conocidos en su día como “la docena sucia” y, en consecuencia, la UE también ha modificado, en diversas ocasiones, el Reglamento (CE) n° 850/2004 sobre COPs. Tras sucesivos acuerdos, en 2019 entró en vigor el Reglamento (UE) 2019/1021 sobre protección de la salud y el medio ambiente con respecto a los COPs (7), el cual tiene por objetivo principal proteger la salud humana y el medio ambiente, prohibiendo, suprimiendo progresivamente con la mayor celeridad posible o restringiendo, la fabricación, comercialización y uso de las sustancias sujetas al Convenio de Estocolmo.

Los 12 compuestos (o más bien grupos de compuestos) inicialmente considerados como COPs en el Convenio de Estocolmo fueron: la aldrina, el clordano, el dicloro difenil tricloroetano (DDT), la dieldrina, la endrina, el heptacloro, el hexaclorobenceno, el mirex, el toxafeno, los bifenilos policlorados, las dioxinas policloradas y los furanos policlorados. Tras estos, se han añadido hasta un total de 11 nuevos compuestos catalogados como COPs, entre los que destacan plaguicidas como el lindano o el dicofol, compuestos de origen industrial como los polibromodifeniléteres (PBDEs) o el ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS), y diversos contaminantes derivados de los procesos de combustión como el pentaclorobenceno.

La Tabla 1 recoge los principales compuestos considerados como COPs, además de la estructura molecular de algunos de ellos (Figura 1).

Tabla 1. Principales contaminantes orgánicos persistentes incluidos en el Convenio de Estocolmo a partir de 2001 (6).

	Incluidos en 2001	Incluidos en 2009	Incluidos en 2011
Pesticidas	<i>Aldrina</i> <i>Clordano</i> <i>DDT</i> <i>Dieldrín</i> <i>Endrín</i> <i>Heptacloro</i> <i>Mirex</i> <i>Toxafeno</i>	<i>Clordecona</i> <i>α-hexaclorociclohexano</i> <i>β-hexaclorociclohexano</i> <i>Lindano</i>	<i>Endosulfán</i>
Productos químicos industriales	<i>Hexaclorobenceno</i> <i>Bifenilos policlorados (PCBs)</i>	<i>Hexabromobifenilo tetra-, penta-, hexa-, hepta-, bromodifenil éteres (PBDEs)</i> <i>Ácido perfluorooctano sulfónico, fluoruro de perfluorooctano sulfonilo</i>	-
Productos derivados de procesos de combustión	<i>Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs)</i> <i>Policlorodibenzofuranos (PCDFs)</i>	<i>Pentaclorobenceno</i>	-

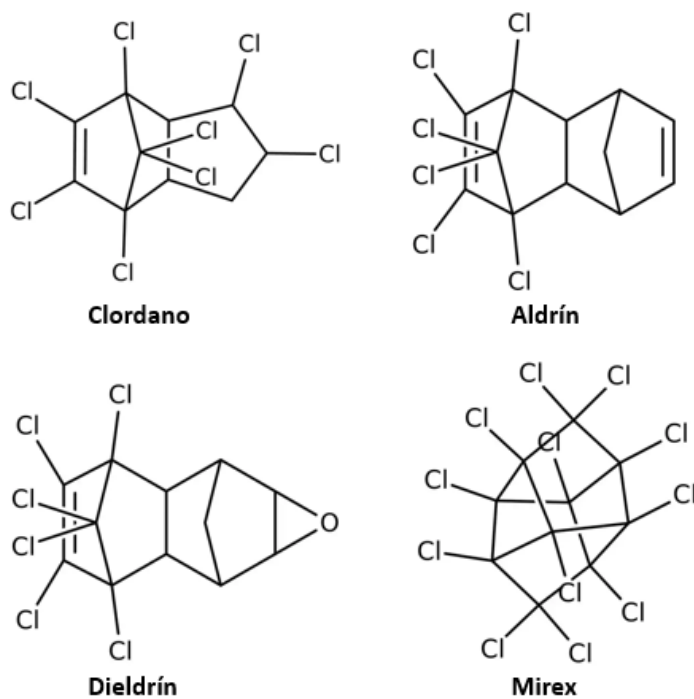


Figura 1. Estructuras químicas de algunos de los COPs incluidos en el Convenio de Estocolmo (7).

Como ya se ha mencionado anteriormente, dada su toxicidad, los COPs están relacionados con una serie de efectos nocivos para la salud humana, como trastornos congénitos, daño al sistema inmunológico y respiratorio, problemas reproductivos, desórdenes en el desarrollo de los caracteres sexuales, reducción de los periodos de lactancia humana y mal funcionamiento del sistema endocrino (9-11). Otros síntomas de la exposición a los COPs incluyen alergias, hipersensibilidad, daño al sistema nervioso, desórdenes neurológicos de comportamiento y desarrollo, pérdida de memoria a corto plazo y cáncer (12-14). De hecho, la Organización Mundial de la Salud (OMS), a través de su Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, considera a muchos de los COPs como potenciales carcinógenos humanos (15).

Aunque en muchos países se ha prohibido el uso de varios COPs, estos se siguen encontrando en el medio ambiente a concentraciones todavía altas debido a su alta persistencia en el mismo (16-18).

1.1.2. Contaminantes orgánicos emergentes

Por su parte, los contaminantes orgánicos emergentes son aquellos previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de esta (19). El estudio de estos compuestos se ha convertido en una línea prioritaria de investigación para la OMS (20), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (21) y la propia UE (22). Debido a la alta producción y demanda de los mismos, estos están siendo introducidos continuamente en el medio ambiente, por lo que no necesitan tener una persistencia elevada para ocasionar efectos negativos; es lo que se ha denominado como “pseudopersistencia” (23).

Dentro de este tipo de contaminantes existen compuestos de diferente naturaleza, como pueden ser los retardantes de llama, productos farmacéuticos como los antibióticos, analgésicos, etc., y productos para el cuidado personal que engloban a las fragancias (almizcles sintéticos), protectores solares, repelentes de insectos y antisépticos, entre otros. La Tabla 2 muestra los principales contaminantes orgánicos emergentes existentes en la actualidad (24).

Tabla 2. Principales contaminantes orgánicos emergentes (24).

Productos farmacéuticos	<i>Trimetropina, ibuprofeno, diclofenaco, etc.</i>
Drogas ilícitas	<i>Anfetaminas, cocaína, heroína, etc.</i>
Hormonas esteroides	<i>Estradiol, progesterona, dietilstilbestrol, etc.</i>
Compuestos de “hábitos de vida”	<i>Cafeína, nicotina, teobromina, teofilina, etc.</i>
Parafinas cloradas	<i>Parafina clorada S45, parafina clorada S52, etc.</i>
Productos de cuidado personal	<i>Benzofenona, N,N-dietiltoluamida, etc.</i>
Tensioactivos	<i>Alquilfenolpolietoxilado, etc.</i>
Productos para tratamientos de agua	<i>Ácidos halocéticos, trihalometanos, etc.</i>
Aditivos industriales y subproductos	<i>1,4-dioxano, 1,1,1-tricloroetano, etc.</i>
Retardantes de llama	<i>Hexabromociclododecano, etc.</i>
Aditivos alimentarios	<i>Hidroxitoluenobutilado, citral, ácido hexanoico, etc.</i>

1.2. Los plásticos y su problemática ambiental

A lo largo de su historia el ser humano siempre ha buscado materiales de diferente naturaleza que fueran versátiles, resistentes o incluso muy flexibles. De hecho, tan importante ha sido la ciencia de los materiales en este sentido que la historia se ha dividido en distintas edades en función de los materiales que se han ido introduciendo (25).

Resulta complejo establecer cuándo el ser humano empezó a utilizar materiales plásticos de manera cotidiana. Diversos estudios sugieren que ya en el año 1600 a.C., los antiguos mayas hacían usos de pelotas de goma que obtenían a partir del látex natural debidamente tratado (26). Con el descubrimiento de América, la goma natural llegó también a Europa, aunque algo más tarde, en 1736, de la mano del explorador Charles Marie de La Condamine (27). En la década de 1840, dicha goma natural fue “vulcanizada” mediante un tratamiento con azufre a alta temperatura, consiguiendo obtener el “caucho”, material que revolucionó completamente la industria automovilística (28). A ello hay que añadir la aparición del *celuloide* en la década de 1860 (obtenido a partir de aceites vegetales, alcanfor y nitrocelulosa) que también supuso una importante revolución, sobre todo en el ámbito de la industria cinematográfica (29). Sin embargo, hubo que esperar hasta 1907 a la obtención del primer polímero 100% sintético, la *Baquelita*, que marcó un hito histórico, a partir del cual le sucedieron un buen número de nuevos polímeros obtenidos fácilmente a partir del petróleo y con un coste de producción extremadamente bajo. Desde entonces, el uso de estos polímeros no ha hecho más que crecer hasta el punto de que, según datos de *Plastic Europe* (30) (la principal asociación de productores de plástico a nivel europeo), en el año 2020 (datos más recientes de los que se dispone) se produjeron alrededor de 367 millones de toneladas de plástico en todo el mundo, correspondiendo unos 55 millones de toneladas a Europa (Figura 2).

WORLD AND EUROPEAN plastics production evolution

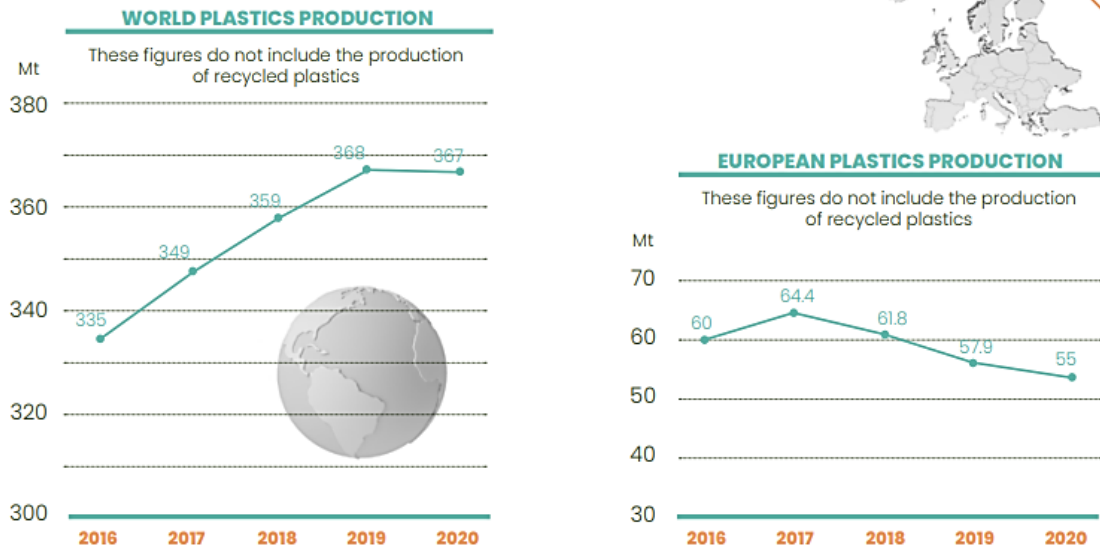


Figura 2. Producciones mundiales y europeas de plástico en millones de toneladas al año (30).

Los plásticos son materiales maleables y que, por tanto, pueden ser moldeados, característica que le da su nombre. Estas macromoléculas o polímeros se sintetizan en su mayoría a partir de unidades monoméricas obtenidas a partir de los combustibles fósiles, siendo minoritarios hoy en día los procedentes de la biomasa (31). Entre los métodos de síntesis más comunes para los plásticos se encuentra la polimerización *por adición*, donde la unidad monomérica entra a formar parte de la cadena del polímero, la polimerización *por condensación*, que supone la pérdida de una pequeña molécula, normalmente HCl o agua, al formarse el polímero, o la polimerización *por crecimiento*, en la que el polímero se sintetiza a partir de otras unidades más simples pero que no sean monoméricas, por ejemplo, a partir de dímeros o trímeros (32).

En la actualidad existen más de 60 tipos de plásticos diferentes que son sintetizados a nivel industrial y empleados en infinidad de aplicaciones, tales como envases para alimentos, tuberías, mangueras, botellas de agua, aislamientos, prótesis médicas, etc. (30).

A grandes rasgos se pueden diferenciar los plásticos *termoestables* y los *termoplásticos*. Un plástico termoestable es aquel que una vez ha sufrido un proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, reacciona de tal forma que se convierte en un nuevo material rígido y ya no puede volver a fundirse (32). Entre este tipo de plásticos se encuentran las resinas epoxi o los poliésteres. Por el contrario, un termoplástico es un polímero

que puede sufrir varios procesos de calentamiento-fusión y formación-solidificación, haciendo posible con ellos la formación de nuevos objetos y, por tanto, que estos sean reciclables (32).

Con objeto de facilitar su clasificación y posterior reciclado, los seis plásticos más producidos en la actualidad, todos ellos termoplásticos, se han clasificado con un código numérico, que debe contener cada producto plástico producido en alguna parte de su estructura (31). Dicha clasificación se muestra en la Figura 3, donde también se indican algunos de sus usos. El plástico designado con el código 7 es aquel que no pertenece a las categorías anteriores, es decir, dentro de esta categoría se incluyen los plásticos termoestables, además de otros termoplásticos o mezclas de cualquier tipo.

						
PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS	0
Tereftalato de polietileno	Polietileno (alta densidad)	Cloruro de polivinilo	Polietileno (baja densidad)	Polipropileno	Poliestireno	Bisfenol-A y otros
PET es comúnmente usado en botellas de condimentos o de bebidas como agua, refresco y energéticos.	PEAD es comúnmente usado en botellas de leche, jugo o champú, contenedores de detergente, bolsas de supermercado, y bolsas de cereal.	PVC puede ser flexible o rígido, y es usado para tuberías de drenaje, empaques para comida transparente, plástico para envolver, juguetes de niños, manteles, pisos de vinilo, tapetes de juego para niños, y empaques de medicamentos en cápsula.	PEBD es usado para bolsas para lavandería, para pan, para periódico, para frutas y verduras, y para basura, así como para vasos de "papel" para bebidas y envases de "papel" para leche.	PP es usado para contenedores de yogurt, contenedores de comida de cafetería, muebles, maletas y aislamiento para ropa de invierno.	También llamado plumavit, uniceil y más nombres, es usado para vasos, platos, contenedores para comida a domicilio, charolas para carne cruda, y material de relleno para envíos.	Cualquier artículo de plástico que no sea de los seis mencionados se pone en una misma categoría múltiple de plástico #7. Cosas como discos compactos, biberones de bebé, y faros de coche.

Figura 3. Clasificación de los plásticos propuesta por la *American Society for Testing Materials* (ASTM) para facilitar su clasificación y reciclaje (31).

Entre los plásticos más utilizados a nivel mundial destacan los siguientes:

- *Tereftalato de polietileno (PET)*. El PET es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres. Es un polímero termoplástico lineal, con un alto grado de cristalinidad, característica que provoca que sea un material particularmente resistente a la biodegradación. Se estima que, en 2020, la demanda de este tipo de plástico supuso el 8,4% de la producción mundial de plástico (30).
- *Polietileno (PE)*. Considerado el polímero más simple, está compuesto por una repetición de monómeros de etileno y tiene forma de gránulos o polvo blanco. Gracias a su fácil extrusión, es muy usado para recubrir otros materiales y para embalajes, así como en todo tipo de envases de alimentos y bebidas. Se pueden distinguir dos tipos de PE de uso masivo:

- *Polietileno de baja densidad (LDPE)*. Está formado a partir del etileno pero con unas condiciones de fabricación consistentes en la aplicación de temperaturas por debajo de 70 °C y presión atmosférica. Se usa para la fabricación de bolsas, cajas de botellas, redes de pesca, tuberías, lonas de hamacas, etc.
- *Polietileno de alta densidad (HDPE)*. Este tipo de PE se fabrica tratando al etileno a una temperatura de unos 1.700 °C y una presión de 1.400 atmósferas. Se utiliza en bolsas flexibles, embalajes industriales, techos de invernaderos, etc.

Ambos tipos de PE suponen un 17,4% de todo el plástico producido a nivel mundial debido a sus características como su flexibilidad, resistencia a las bajas temperaturas, impermeabilidad y su alta resistencia a la rotura **(30)**.

- *Polipropileno (PP)*. Formado a partir de la polimerización del propileno. Este tipo de plástico es muy utilizado en piezas de automóviles y electrodomésticos, jeringas desechables, moquetas, cintas para embalaje, material de laboratorio, etc., ya que es bastante resistente a las altas temperaturas y al ataque de ácidos y bases. El 19,7% del plástico fabricado en el mundo es PP, colocándose en el segundo lugar de producción mundial de polímeros **(30)**.
- *Poliestireno (PS)*. Está constituido por una larga cadena hidrocarbonada con un grupo fenilo cada dos átomos de carbono. Su monómero es el estireno. Se utiliza en envases, vasos, platos y cubiertos desechables, neveras portátiles, aislantes térmicos y acústicos, etc. Es fácil de moldear, destruir y se funde cuando se somete a altas temperaturas. La producción de PS es la menor de todas, aproximadamente un 6,1% del total mundial, y continúa descendiendo **(30)**.
- *Cloruro de polivinilo (PVC)*. Se obtiene a partir de la combinación del etileno con el cloro obtenido del NaCl produciendo así etileno diclorado, que pasa a ser luego cloruro de vinilo. Mediante un proceso de polimerización llega a ser PVC. Además, al PVC se le suelen añadir en muchas ocasiones otros materiales como aditivos (plastificantes, entre otros) y otros polímeros para que este adquiriera propiedades como flexibilidad o rigidez, transparencia u opacidad, etc. Debido a estas características que lo convierten en uno de los plásticos más versátiles, se emplea en la fabricación de materiales de larga duración como envases, tuberías, ventanas, calzados, pavimentos, juguetes, electrodomésticos, etc. La producción mundial de PVC es de alrededor de un 10% **(30)**.

En la Figura 4, se pueden apreciar las unidades monoméricas de algunos de los plásticos más empleados en la actualidad.

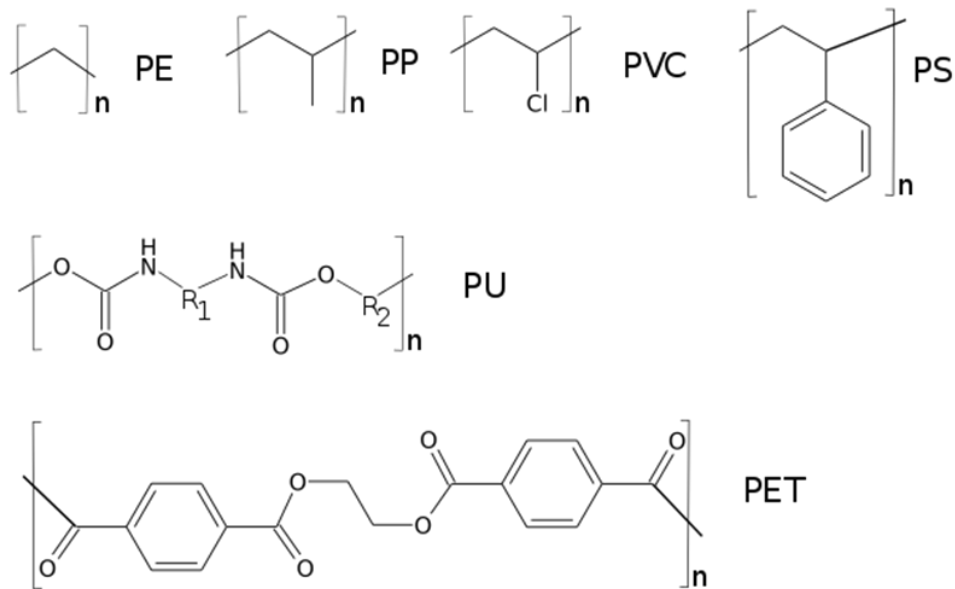


Figura 4. Principales unidades monomérica de algunos plásticos. PE: polietileno; PP: polipropileno; PVC: cloruro de vinilo; PS: poliestireno; PU: poliuretano; PET: tereftalato de polietileno (32).

Los “*macroplásticos*” o plásticos de un tamaño superior a 25 mm, al ser materiales muy resistentes y de larga durabilidad, tienen tiempos muy largos de degradación; sin ir más lejos, el nylon de pesca puede tardar unos 600 años en degradarse completamente, una botella de agua unos 500 años o una bolsa del supermercado aproximadamente 50 años, lo que supone que estos materiales tengan una larga persistencia en el medio ambiente (Figura 5) (33).

LO QUE TARDAN LOS PLÁSTICOS EN DESCOMONERSE

	TIEMPO APROXIMADO
 HILO DE PESCA	600 años
 BOTELLA	500 años
 CUBIERTOS	400 años
 MECHERO	100 años
 VASO	65-75 años
 BOLSA	55 años
 SUELA DE ZAPATO	10-20 años
 COLILLA	1- 5 años
 GLOBO	6 meses

Figura 5. Tiempos estimados de degradación de diferentes objetos de plástico en el medio ambiente (33).

Los plásticos se degradan en el medio ambiente gracias a la acción de procesos de degradación abiótica (los más importantes hasta la fecha) y biótica. En el primer caso, se trata de procesos de degradación fotooxidativa (fundamentalmente debida a la radiación UV procedente del sol), degradación termooxidativa (producida por las altas temperaturas), oxidación atmosférica (debido a la acción del oxígeno) y degradación mecánica (golpes, choques, torsiones, abrasiones, etc.) (33). En lo que respecta a la degradación biótica, por el momento esta no es suficientemente importante como para degradar el plástico de manera efectiva en un corto periodo de tiempo, ya que primero debe producirse una colonización efectiva de la superficie, secreción de enzimas capaces de degradar el plástico para, por último, este poder ser asimilado por los propios microorganismos (34). Hasta la fecha, muy pocos organismos son capaces de degradar el plástico al menos parcialmente, de ahí que no constituyan hoy en día una fuente relevante de degradación (35).

Es importante destacar que una fragmentación del plástico aumenta su superficie y el número de partículas por unidad de masa, es decir, incrementa el número de partículas de pequeño tamaño existente en los ecosistemas, facilitando su dispersión e ingestión por los seres vivos, produciendo diferentes efectos en los mismos (36).

Una característica importante a tener en cuenta desde el punto de vista medioambiental es la densidad de los plásticos, ya que va a influir en la manera en la que se van a distribuir y degradar en el medio ambiente, en particular, en el medio acuático, pudiendo flotar, permanecer en columna de agua o incluso depositarse en el fondo (36). A modo de ejemplo, el PET, utilizado sobre todo para la fabricación de botellas que aparecen de manera frecuente en las costas, puede tener como destino final el fondo del mar, donde las temperaturas son menores, al igual que la cantidad de luz que puede recibir o la concentración de oxígeno. Por otro lado, en los medios terrestres, la densidad influirá en la posibilidad de transporte de plásticos por la acción del viento, provocando su degradación (36). Esta acción provoca que los fragmentos más pequeños y menos densos puedan incluso ser transportados por el aire (36, 37).

1.2.1. Los microplásticos

Hoy en día, se denomina *microplástico* a toda partícula plástica con un tamaño comprendido (en su dimensión más larga) entre 1 μm y 5 mm (37). Por debajo de ese tamaño se denominan *nanoplásticos*. Se trata de la definición más aceptada hasta el momento, a pesar de que existe cierta controversia sobre si el límite inferior debe realmente establecerse en 1 μm o en 0,1 μm (100 nm) (Figura 6).

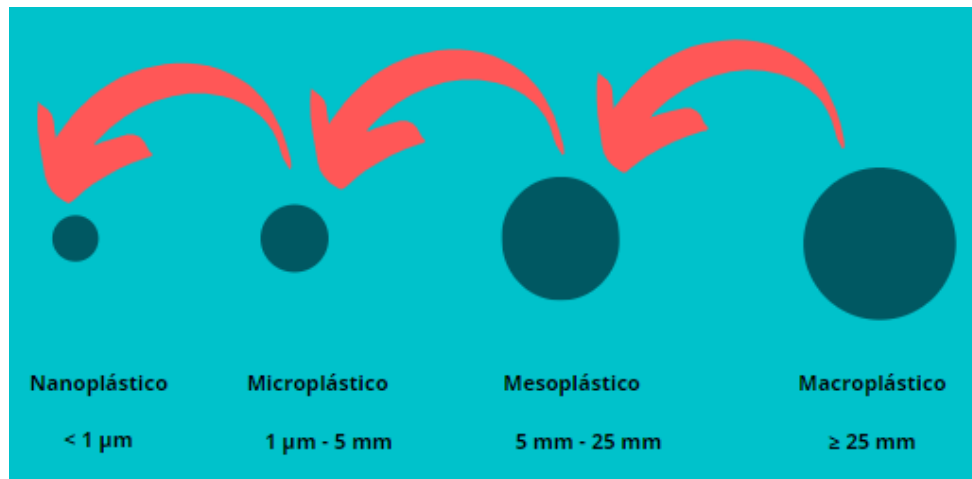


Figura 6. Clasificación de los diferentes residuos plásticos en función de su tamaño.

A pesar de que se podría decir que la presencia de microplásticos en el medio ambiente es relativamente reciente, estudios llevados a cabo en la década de los años 1970 ya ponían de manifiesto este problema (38, 39). Sin embargo, no fue hasta el año 2004 cuando, a partir de la publicación del grupo del profesor Richard Thompson de la Universidad de Plymouth (Reino Unido) en la revista *Science*, cuando se empezó a tomar realmente consciencia del problema (40).

Hoy en día es más que evidente que los microplásticos están presentes en todos los compartimentos ambientales (aire, suelo, mares y océanos, ríos y lagos) (41). La presencia de estos pequeños fragmentos de plástico en el medio ambiente ha provocado que en muchas ocasiones terminen siendo ingeridos por numerosos organismos vivos. Además de esto, se han reportado numerosos estudios en los cuales se manifiesta el efecto acumulativo de estos microplásticos a lo largo de la cadena trófica, encontrándose desde los niveles de organización más bajos hasta los superiores como los seres humanos (41). Tal es así, que se ha reportado la presencia de microplásticos en la placenta humana (42), o incluso la presencia de estos en pulmones (43), heces (44) y en la propia sangre (45).

En el caso particular de su presencia en el sistema respiratorio, este es particularmente importante en ambiente cerrados, la cual podría acentuarse más si cabe en estos últimos años debido al uso continuado de las mascarillas debido a la pandemia mundial de la COVID-19, como sugieren algunos estudios (46, 47). Cabe también señalar que las prótesis, que en su mayoría poseen diversos tipos de plásticos, podrían actuar como fuente de entrada de microplásticos al cuerpo humano incluyendo estos en el torrente sanguíneo (44). La Figura 7

trata de resumir, de manera general, las diferentes vías de entrada al organismo humano de microplásticos.

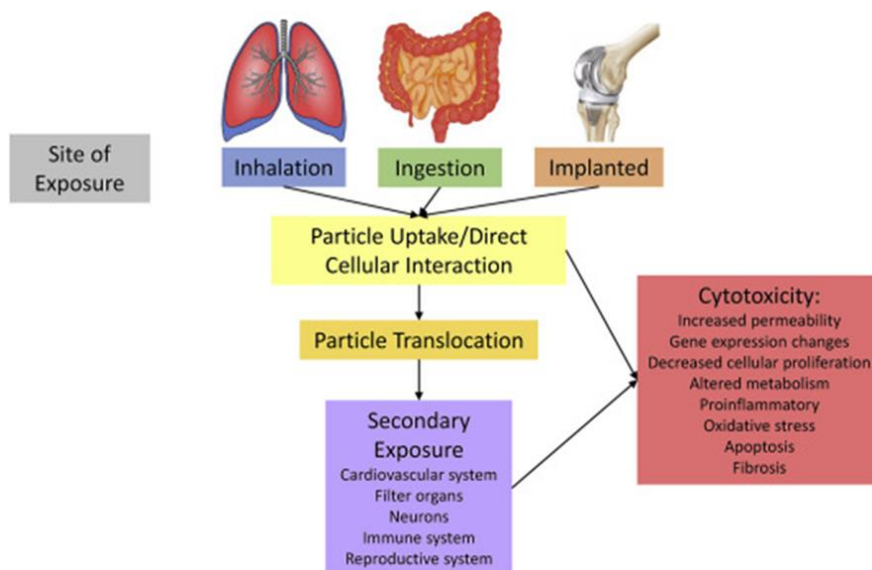


Figura 7. Fuentes de exposición y entrada al organismo humano de microplásticos (44).

En cuanto a la presencia de microplásticos en aire, ya se señaló la presencia de estos en algún estudio llevado a cabo a finales de la década de los 90 cuando se determinaban las concentraciones de partículas de aluminio derivado de la actividad industrial en el aire (48). Sin embargo, fue a partir de 2016, con el primer estudio de monitorización ambiental llevado a cabo por Dris *et al.* (49) en París, donde se dio a conocer la verdadera problemática de los microplásticos en aire. En este estudio, de un año de duración, se llegaron a recoger de 2 a 355 partículas de microplásticos/m²/día. Un trabajo más reciente, llevado a cabo en 2021 (50), ha demostrado la presencia de microplásticos hasta los 3000 metros de altura en la cordillera pirenaica, donde se llegaron a recoger hasta 435 partículas de microplástico/m²/día. Todo esto, demuestra no solo la presencia de residuos plásticos en aire, sino la capacidad que tienen estos como contaminantes transfronterizos.

De todo el plástico producido a nivel mundial, se estima que un 10% del mismo ha sido vertido a los océanos, con un promedio entre 8 y 12 millones de toneladas al año (30). Pero no solo son estos ambientes acuáticos los que presentan contaminación por plásticos, sino que son muchos los trabajos llevados a cabo en los últimos años que se han centrado en el estudio de la presencia y transporte de microplásticos a lo largo de ríos, lagos, etc. de diferentes regiones tales como China (51, 52), Bangladesh (53), Rusia (54) o Alemania (55), o incluso la presunción de que existan microplásticos en zonas de la criosfera (56).

En cuanto a los ecosistemas terrestres se estima que existe entre 4 y 23 veces más de plástico que en los océanos (57). Estos microplásticos llegan a los suelos por medio de varias vías: por su depósito en vertederos, por una gestión ineficiente de los residuos plásticos o incluso por su retención en los lodos de las depuradoras que se emplean como abono, entre otros. Este último hecho, es el responsable de que entre el 80 y el 90% de las partículas plásticas contenidas en las aguas residuales lleguen a los cultivos acumulándose en ellos varios miles de toneladas cada año (58).

En cuanto al archipiélago canario, son varios los estudios que se están llevando a cabo acerca de la problemática ambiental ocasionada por los microplásticos. Entre estos, cabría mencionar los llevados a cabo en diferentes playas de Gran Canaria (Bocabarranco, La Cicer, La Laja, Cuervitos, Del Águila y Veneguera), Tenerife (Las Galletas, Playa Jardín, Porís de Abona, La Tejita, Caleta de Adeje, Punta del Hidalgo, El Médano, Playa San Marcos, Las Gaviotas, El Palm-Mar, Finca El Apio y Playa de los Gigantes) y El Hierro (Arenas Blancas) (59-60). En estos estudios se recogieron y cuantificaron microplásticos presentes en dichas playas, dando como resultado la presencia de estos en la práctica totalidad de las mismas, además de proporcionar unos patrones de colores, formas y tipos de microplásticos que en todos los casos coinciden. Estos estudios ponen también de manifiesto la importancia de la corriente de Canarias y la presencia de los vientos alisios en el transporte y llegada de estos microplásticos a las costas de Canarias. En cuanto a la biota marina, cabe mencionar los trabajos llevados a cabo en ejemplares de *Diadema africanum* (61), en la costa sur de Tenerife, donde se han encontrado microplásticos en los tractos gastrointestinales y en las gónadas de estos equinodermos, lo que demuestra el potencial peligro que suponen los microplásticos en los hábitos reproductivos de esta especie, o también en el tracto gastrointestinal de otros organismos como *Dicentrarchus labrax* (lubina) y *Sparus aurata* (dorada) -ambos de cultivos en piscifactorías- (62) en los cuales se han encontrado fibras sintéticas de diversos tamaños, correspondientes a poliéster, poliacrilonitrilo y poliuretano, entre otros.

También, se ha estudiado la presencia de microplásticos en sedimentos marinos de Canarias (63), más concretamente en sedimentos marinos de varias localizaciones de la isla de La Palma (playa de Puerto Naos, playa de Tzacorte, Puerto Espíndola y playa de Santa Cruz de La Palma). Estos sedimentos fueron recogidos entre 5 y 7 metros de profundidad, y fueron sometidos a una digestión con H₂O₂ y posterior flotación en una disolución saturada de NaCl. Los filtrados finales revelaron en su visualización en un estereomicroscopio que en todas las muestras aparecen microplásticos, especialmente microfibras, las cuales tras un análisis por

FTIR se comprobó que eran en su mayoría de naturaleza celulósica (tanto natural como semisintética), si bien también se encontraron microfibras 100% de polímeros sintéticos como poliéster y nylon. Este estudio pone de manifiesto la existencia de microplásticos en sedimentos marinos canarios, así como de la importancia que tienen las corrientes oceánicas en el transporte de estos.

Además de todo esto, recientemente se ha podido documentar un nuevo tipo de contaminación en las costas canarias, extensible a todas las costas del mundo, y que se ha denominado “*plastitar*” (64). Los residuos de petróleo, que llegan a las costas de todo el mundo, provenientes en su mayoría de accidentes marítimos de petroleros, provocan la formación de aglomerados en rocas costeras. En dichos aglomerados se pueden encontrar partículas de otros materiales, en especial microplásticos. La presencia de *plastitar* se ha constatado en varias playas del archipiélago; Malpaís de Güímar y Playa Grande en Tenerife, Arenas Blancas en El Hierro y Famara en Lanzarote. Entre sus características se ha mencionado su gran capacidad para permanecer adherida a las rocas de las playas muestreadas y tener una composición altamente heterogénea.

Por todo ello, los microplásticos se han convertido en un enorme problema de contaminación ambiental que está creciendo de manera importante, hasta tal punto de que estos se han convertido en un contaminante emergente de gran relevancia.

1.2.2. Clasificación de los microplásticos

Hoy en día, los microplásticos se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a su origen:

- *Microplásticos primarios*. Son aquellos plásticos que se fabrican ya con un tamaño comprendido entre 1 μm y 5 mm, como, por ejemplo, los gránulos de preproducción de plástico, denominados granzas o *pellets*, los utilizados en abrasivos industriales, en productos para el cuidado personal, como agentes exfoliantes, y en productos de limpieza (65). Por lo tanto, este tipo de microplásticos se pueden encontrar en la naturaleza en el mismo estado o muy similares a como fueron sintetizados en su origen. Además, se encuentran mayoritariamente en forma de gránulos o microesferas y, cuando se utilizan, acaban en las aguas residuales.
- *Microplásticos secundarios*. Son los microplásticos formados como resultado de la fragmentación de residuos de meso (5 - 25 mm) y macroplásticos (> 25 mm) (37), como

pueden ser botellas, bolsas, redes y boyas de pesca, etc. También pueden proceder del lavado de telas y/o prendas de ropa y del desgaste de neumáticos, entre otros (66, 67).

Una vez en el medio ambiente ambos tipos de microplásticos pueden sufrir cambios químicos en su estructura, produciéndose lo que se conoce como *weathering* o envejecimiento, que los hace más frágiles y susceptibles a la fragmentación, destacando sobre todo la incorporación de átomos de oxígeno su estructura, lo que redundaría también en un amarilleamiento (69).

Los microplásticos se suelen clasificar también en base a su tamaño, forma y color, dado que aportan información complementaria sobre su origen y el tiempo que llevan en el medio ambiente (68-70). Además de lo anterior, también se determina su composición mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman (71, 72) o cromatografía de gases con pirolizador acoplada a la espectrometría de masas (Py-GC-MS) (73, 74). Cuando se trata de la aplicación de estas técnicas espectroscópicas (FTIR y Raman), es importante tener en cuenta el envejecimiento de los mismos, que modifica su espectro y dificulta el *matching* con las diferentes librerías espectrales (75).

1.3. Adsorción de contaminantes por microplásticos

Diversos estudios han mostrado que los microplásticos pueden adsorber contaminantes orgánicos (tanto emergentes como persistentes) presentes en el agua de mar, existiendo también un posible riesgo de incorporación de estos a los seres vivos a través de su ingesta (76). En particular, cabe destacar la adsorción de COPs como los PAHs, PCBs, OCPs y PBDEs al ser hidrófobos (77) o de otros contaminantes emergentes, más polares, sobre todo cuando se produce un envejecimiento de los mismos, lo que los hace más polares (78). Es así, como los microplásticos suponen un nuevo tipo de contaminación, no solo ya por su presencia en el medio, sino por esta capacidad de actuar como vectores de transporte de otros contaminantes.

Como es bien conocido, los procesos de sorción siguen dos caminos principales: adsorción y absorción (79). En el primer caso, la interacción tiene lugar en la superficie de los microplásticos y se puede subdividir en fisisorción y quimisorción (80). Por otro lado, en el caso de la absorción, el proceso requiere la partición de los compuestos en la matriz polimérica, y puede ser químico (proceso basado en una reacción) o físico (proceso no reactivo).

- *Adsorción física (fisisorción)*. La unión entre adsorbente y adsorbato se produce en la superficie del microplástico por enlaces de *van der Waals*, interacciones de tipo π - π , hidrofóbicas o de tipo electrostático, entre otras (Figura 8). En este caso, el contaminante

es atraído hacia la pared porosa de los microplásticos que tienen una superficie específica elevada. Esta unión es débil y podría dar lugar a la rotura de enlaces y a la desorción del contaminante en el interior de organismos marinos cuando los microplásticos son ingeridos (80).

- *Adsorción química (quimisorción)*. En este caso, el adsorbato interactúa con el adsorbente y se une a lugares concretos de la superficie a través de enlaces covalentes, mucho más fuertes que los enlaces de *van der Waals* (Figura 8). Este proceso puede ser irreversible al no producirse rotura de los enlaces con facilidad, y puede dificultar la desorción del contaminante.

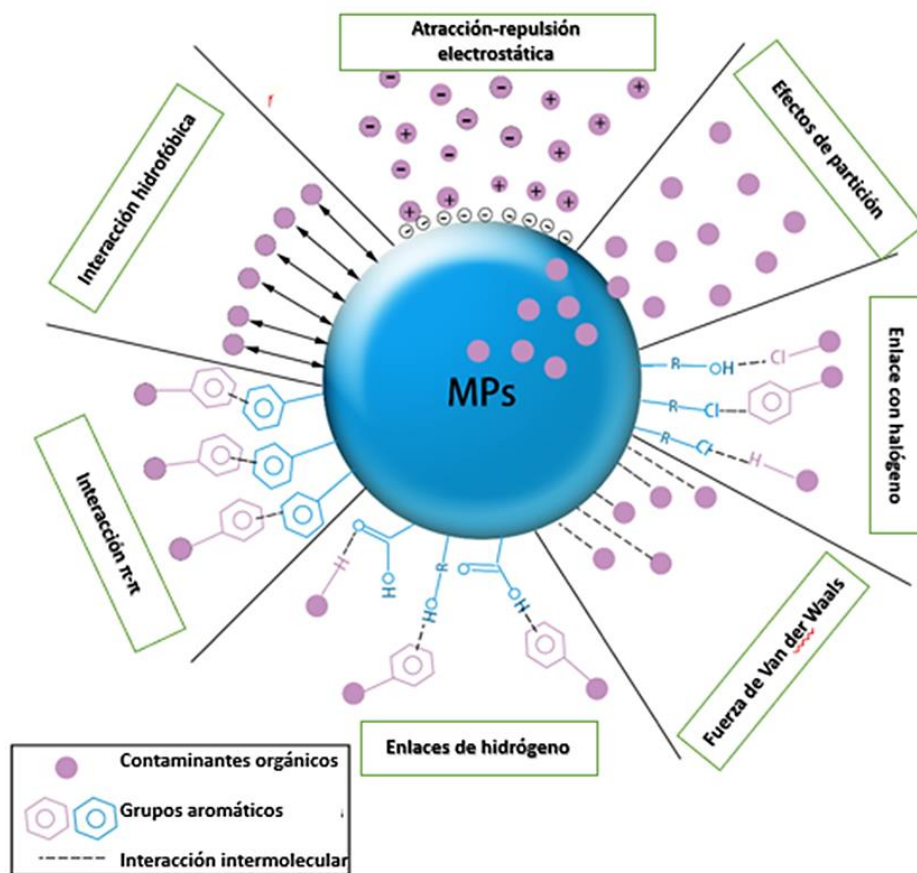


Figura 8. Tipos de interacciones moléculas-adsorbente. Redibujado a partir de Fu *et al.* (80).

- *Absorción*. En este caso, el adsorbato (contaminante) presente en el agua se introduce en la estructura del adsorbente (polímero) y se difunde a través de ella. Esta difusión puede ser más superficial o más profunda dependiendo de la geometría molecular del polímero y el grado de empaquetamiento. De acuerdo con estas características, se encuentra, por ejemplo, que en el PE puede tener lugar una mejor absorción que el PP, mientras que en el PS esta es superior gracias a su grado de cristalinidad. Normalmente

esta interacción se produce mediante fuerzas de *van der Waals*, que son más débiles que los enlaces covalentes y permiten que las moléculas se introduzcan en la matriz del polímero. Este proceso suele ser menos común que la adsorción en el caso de la interacción de contaminantes con microplásticos, ya que los contaminantes en medios acuáticos suelen encontrarse en bajas concentraciones y la absorción es un proceso más susceptible de ocurrir cuanto más alta es la concentración **(81, 82)**.

Aunque la mayoría de los estudios han demostrado que, en lo que respecta a los microplásticos, los modelos se ajustan mejor a mecanismos de adsorción **(77-80)**, principalmente como resultado de interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, dependiendo del tipo de polímero, la adsorción en la superficie de los microplásticos puede modificarse debido a múltiples factores que incluyen la composición del polímero, la cristalinidad, el tamaño de partícula, la forma, etc. **(78-80, 83)**. En el primer caso, debe tenerse en cuenta que los polímeros aromáticos como el PS pueden sufrir ciertas interacciones de tipo π - π , mientras que los alifáticos, como el PE y el PVC, experimentan interacciones por fuerzas de *van der Waals* (que son más débiles que las anteriores). Los enlaces de hidrógeno también pueden ser relevantes para polímeros como la poliamida (PA) debido a la existencia de un grupo amida **(80)**.

Las propiedades químicas como la acidez o la basicidad también tienen una gran influencia sobre los procesos de adsorción. Tanto el pKa como el pH ambiental son de gran relevancia ya que también influyen en las interacciones entre los contaminantes y los microplásticos al alterar sus cargas **(82)**, que tienen efectos sobre las fuerzas electrostáticas y, en consecuencia, alteran la dinámica de adsorción **(80)**. En general, la superficie de los microplásticos puede estar cargada negativamente en el ambiente ya que su punto de carga cero es más bajo que la mayoría de los valores de pH ambientales y, como resultado, cargas netas negativas como las de los polímeros de PE, PP, PS y PVC, atraer sustancias químicas cargadas positivamente **(77)**.

En cuanto a la cristalinidad, un polímero puede ser semicristalino (con regiones amorfas y cristalinas) o amorfo **(77)**. Las regiones cristalinas dan como resultado una disminución del grado de absorción, como resultado de los mayores requerimientos de sorción energética en comparación con las regiones amorfas donde la existencia de mayores volúmenes libres facilita este proceso **(77)**. Los polímeros amorfos vítreos tienen mayores fuerzas cohesivas, reticulación y condensación, lo que crea una estructura densa con poco volumen libre y movilidad de cadena reducida **(78)**. Estas características favorecen los procesos de

adsorción sobre la absorción y generan tasas de liberación más lentas debido a los sitios de anclaje más fuertes para los compuestos orgánicos (76).

Por otro lado, en los microplásticos cristalinos se ha constatado mayor movilidad de las cadenas poliméricas, flexibilidad y mayor volumen libre (78), favoreciendo los procesos de absorción (81). Como resultado de estas diferencias clave, los polímeros vítreos generalmente se ajustan a isothermas no lineales con procesos de adsorción que experimentan histéresis -como resultado de la deformación de los poros- y mecanismos de competencia entre los compuestos químicos, mientras que los cristalinos se ajustan a modelos de isothermas lineales y su proceso de sorción se caracteriza por falta de competitividad entre compuestos químicos en sistemas de múltiples solutos y reversibilidad (76).

Además de compuestos orgánicos, los microplásticos también pueden retener en su superficie metales pesados como el cromo, plomo, cobre, zinc y níquel (84). En recientes investigaciones, Maršić-Lučić *et al.*, 2018 y Prunier *et al.*, 2019, (85, 86) han constatado un aumento de la concentración de estos metales en residuos plásticos/microplásticos en comparación con el material virgen, existiendo una clara relación con el proceso de degradación que sufre el material al estar expuesto a diferentes condiciones climatológicas.

Este aumento sugiere que los microplásticos cuando llegan al medio marino tienen la capacidad de ir adsorbiendo contaminantes presentes en el medio, mediante la modificación de las propiedades superficiales y formación de sitios de unión activos para varios iones metálicos (87). Por ejemplo, en la investigación de Graca *et al.*, (2014) (88) los resultados alcanzados muestran que la concentración de mercurio en los desechos de espuma de PS recogidos en aguas marinas es mayor que en plásticos procedentes de residuos urbanos, donde hay una mayor actividad industrial. Se llegó a la conclusión de que este aumento se debe a que la unión del mercurio a la espuma de PS ocurre en la corriente de agua, bioacumulándose el metal a medida que se produce una mayor degradación del plástico en la costa a lo largo del tiempo.

1.4. Metodologías analíticas para la determinación de contaminantes en microplásticos

Una de las principales dificultades de la aplicación de un método analítico para la determinación de contaminantes orgánicos en microplásticos radica en la gran variedad de tamaños, formas y composición de los microplásticos que están presentes en una misma muestra (gránulos o *pellets*, fragmentos, fibras, espumas y películas), especialmente aquellos que han estado expuestos al medio marino. Dependiendo de la composición de los microplásticos, una técnica de extracción de contaminantes puede ser más eficiente que otra; no obstante, también

depende del área superficial o de la porosidad que presente la muestra, el tamaño y el grado de meteorización de los microplásticos (89).

La mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha se han centrado únicamente en el análisis de *pellets* (Tabla 3), principalmente de PE o PP, que son los más abundantes en el medio marino. Algunos de ellos (90-92) forman parte de un programa de monitorización global voluntario, denominado *International Pellet Watch* (IPW), lanzado en 2005, que evalúa la contaminación global por COPs (principalmente PCBs y OCPs) considerando solo gránulos de plástico varados (90). La gran cantidad de *pellets* recogidos durante la monitorización en los trabajos iniciales de Mato *et al.* en 2001 (93) y Endo *et al.* en 2005 (94), hizo que los autores propusieran llevar a cabo el IPW a una dimensión global.

Por otro lado, existen trabajos que sugieren que la determinación de contaminantes en microplásticos debería extenderse a los otros tipos de partículas plásticas, no solo a los *pellets*. Un ejemplo es el trabajo de Shi *et al.* (95), en el que se recolectaron seis muestras en diferentes puntos de una bahía en China y se estudió el perfil de los contaminantes orgánicos hidrófobos adsorbidos en microplásticos en la línea de marea alta. Del total de microplásticos encontrados en las muestras de sedimentos, el 60% correspondió a fragmentos, el 27% a *foams* y el 13% a *pellets*.

A pesar de estos estudios, en la actualidad no existe un consenso sobre qué tipo de microplásticos es más adecuado para la monitorización de contaminantes ya que en algunos casos se han considerado microplásticos de un solo tipo de forma o de una composición específica, existiendo una amplia variedad en la literatura (96). Además, existe cierta dificultad en dicha evaluación ya que los microplásticos que se encuentran en el medio ambiente tienen una alta variabilidad en su morfología, porosidad, composición superficial, etc., lo que determina claramente su potencial como sorbentes (97).

En cuanto al tratamiento de la muestra, muchos trabajos han desarrollado un enfoque clásico mediante la realización de una extracción Soxhlet (98-100). Otros, incluso proponen una extracción con disolvente sin agitación alguna (denominada *maceración*) (101), una extracción asistida por ultrasonido (UAE) (101, 102) o extracción acelerada por disolventes (ASE) (103). Muchos de estos procedimientos de extracción se han llevado a cabo previos a un fraccionamiento en columna usando sílice (103-105), alúmina (106), mezclas de ambos (107) o Florisil® (108) como fases estacionarias, lo que claramente aumenta la complejidad de las metodologías, así como las cantidades de disolventes y reactivos a utilizar (Figura 9).

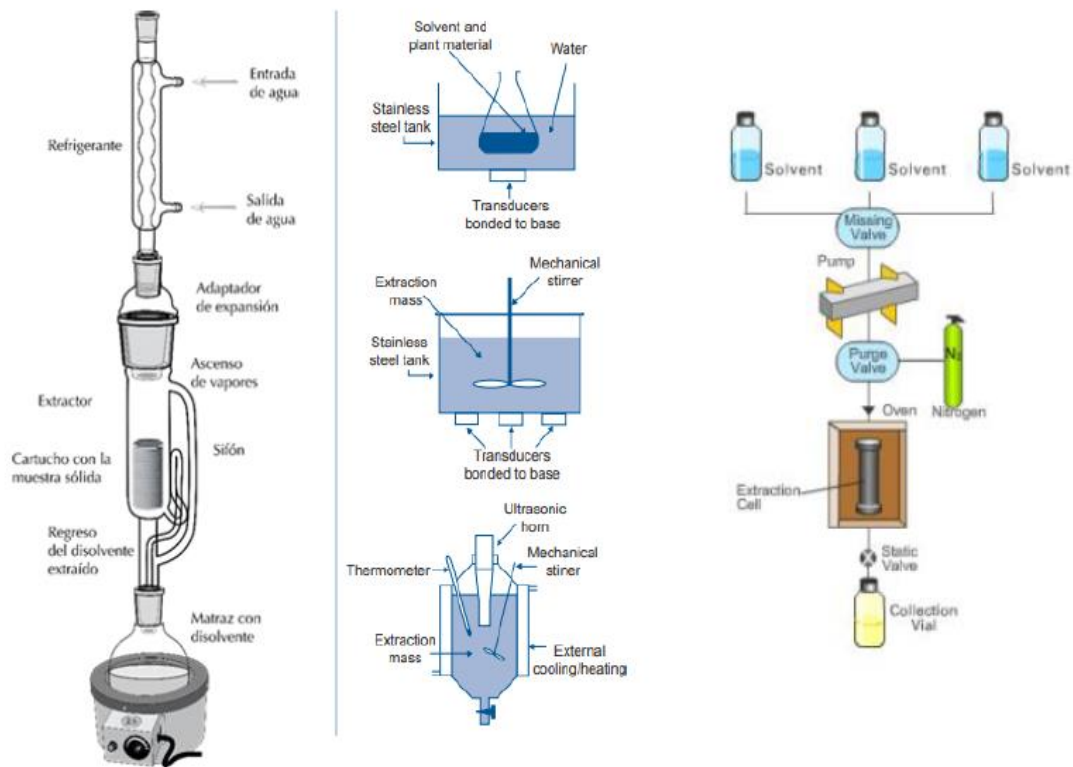


Figura 9. Esquema general del sistema Soxhlet (109), técnicas asistidas por ultrasonido (110) y extracción acelerada por disolventes (111) utilizadas para la extracción de contaminantes de microplásticos.

Tabla 3. Resumen de trabajos previos sobre de la determinación de contaminantes orgánicos sobre microplásticos (94).

Analitos	Forma microplástico, dimensiones y tipo	Ubicación y tipo de muestra	Tratamiento de la muestra	Técnica	Referencia
OCPs, PAHs y PCBs	Pellets y fragmentos de 1-5mm. PE, PS, PP y PVC	Uruguay (arena de playa)	Cantidad: 4 gramos Extracción: 15 mL DCM hexano 1:9 v/v (US) 15 min Fraccionamiento: cromatografía en gel y columna gel-sílice	GC-MS	(101)
PAEs	Pellets, fragmentos y fibras de 1-5 m. PE, PP, PS, PU, EVA y PA.	Océano Atlántico, Golfo de Guinea, Nigeria. (sedimentos costeros)	Cantidad: 0.25-0.5 g Extracción: ciclohexano: acetato de etilo 1:1 (vórtex, US 20 min, rotador orbital 24 h y centrifugación)	GC-MS	(102)
PAHs y PCBs	Mezcla de formas. PE, PP, PS y PET.	Indonesia y Océano Atlántico (agua de mar)	Cantidad: 0.1 g Evaporación a 1 mL Extracción: 2-10 mL DCM heptano 1:1 v/v (agitación) durante 24 h.	GC-MS (PCBs) UHPLC- FD (PAHs)	(103)
OCPs, PAHs, PCBs, PCPs y aditivos de plástico	Mezcla de formas. PE, PP, PET, PA, PU y PS.	España (arena de playa)	Extracción: 3- 5 mL MeOH (US) 15 min Dilución en 100 mL de agua de mar y SBDE durante 24 h a 700 rpm y 22-24°C (barra de agitación PDMS)	GC-MS	(104)
PAHs y PCBs	Pellets, foams y mezcla de formas. PE, PP, PS y PET.	Indonesia y Océano Atlántico (agua de mar)	Cantidad: 0.1 g Extracción: 2-10 mL DCM heptano 1:1 v/v (agitación) durante 24 h	GC-MS (PCBs) UHPLC-FD (PAHs)	(105)

Tabla 3. Continuación.

OCPs, PAHs, PCBs, PCPs y aditivos de plástico	Mezcla de formas. PE, PP, PET, PA, PU y PS.	España (arena de playa)	Cantidad: 0.2- 2 gramos. Extracción: 3- 5 mL MeOH (US) 15 min Dilución en 100 mL de agua de mar y SBSE durante 24 h a 700 rpm y 22-24°C (barra de agitación PDMS)	GC-MS	(106)
PAHs y PCBs	Pellets y foams de 0.5 – 5 mm. PS, PE y PP.	China (arena de playa y agua de mar)	Cantidad: 92-1050 mg Extracción: 5 mL de DCM por 100 mg de plástico (agitación) durante 24 h a 30°C. fraccionamiento en columna gel-sílice.	GC-MS	(111)
PBDEs, OPFRs, OCPs, PAHs, PCBs y filtros UV	Pellets y fragmentos de 1 – 25 mm. PE y PP	España (arena de playa)	Cantidad: 1 g Extracción: 3-5 mL de ciclohexano: acetato de etilo 1:1 v/v (US) durante 20 min y 24 h en un rotador orbital	GC-MS/MS	(112)
DDT, PAHs y PCBs	Mezcla de formas de 5- 25 mm. PS, PE, PP y EVA	Portugal, Bermudas, Chile y USA (arena de playa)	Cantidad: 100 g Extracción: 1 mL DMS durante 16 h (agitación)	GC-MS/MS	(113)
PAHs	Foams, película, fragmentos y fibras de 0.6- 5 mm. PS, PE y PP	China (agua de río)	Cantidad: 2- 3 gramos Extracción: 3-15 mL de hexano (US) durante 10 min	GC-MS	(115)

Un ejemplo es el trabajo de Gorman *et al.* (105), en el que se analizaron 20 PAHs y 47 PCBs en pellets recogidos de arena de playa (14 estaciones de muestreo) en el sur de Brasil. Las muestras de microplásticos (0.5 g) fueron sometidas a un procedimiento de extracción mediante Soxhlet utilizando 80 mL de una mezcla de diclorometano (DCM):hexano 1:1 (v/v) y el extracto resultante se fraccionó en una columna de alúmina-sílice en el caso de los PAHs y una de alúmina para los PCBs. La determinación de los analitos se logró mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Los límites de detección (LODs) del método oscilaron entre 0,18 y 3,40 mg/kg y los valores de recuperación entre 42 y 103%.

También cabe mencionar el trabajo de Pozo *et al.* (108) donde se determinaron 7 PCBs, 10 PBDEs y 8 OCPs en pellets (4,6 mm) de arena de playa de 7 playas diferentes en Chile central. Los analitos se extrajeron de los microplásticos (>1 g) aplicando un procedimiento UAE con 3x15 mL de hexano durante 15 minutos. Este paso fue seguido por una limpieza con H₂SO₄ a 45 °C durante 15 min. Finalmente, el extracto se fraccionó en una columna de gel de sílice. La determinación de los diferentes analitos se logró mediante GC-MS con límites de cuantificación (LOQs) que van desde 0,001 a 0,52 mg/kg y los valores de recuperación de 69 a 98%.

Aunque se han desarrollado numerosos estudios en base a la adsorción de contaminantes orgánicos sobre microplásticos, en casi ninguno de estos se realizan estudios de recuperaciones de dichos contaminantes o, en caso de hacerse, se realizan para un número reducido de analitos deuterados. Todo esto es debido a la complejidad de tener una matriz de estudio como son los microplásticos, la mayoría de estos semicristalinos, lo que provoca que los fenómenos de adsorción no se distribuyan de igual manera en dicha matriz. A ello hay que añadir también que no suelen tener en cuenta el grado de envejecimiento de los microplásticos, que modifica de manera importante su superficie.

Además de esta complejidad que presentan los microplásticos, hay que considerar también la de las técnicas de extracción empleadas hasta el momento para la determinación de los contaminantes, las cuales requieren grandes cantidades de disolventes, e incluso el uso de algunos que son muy perjudiciales para el medio ambiente, además de los largos tiempos necesarios para llevar a cabo las determinaciones.

2. Objetivos

Es indudable que la invención del plástico ha ayudado al ser humano a evolucionar hasta convertir la sociedad en lo que es hoy en día, facilitando la vida y las tareas cotidianas. No obstante, durante las últimas décadas ha crecido la preocupación en torno al uso de los plásticos, dado que se ha comprobado que estos se degradan produciendo partículas de pequeño tamaño, conocidas como micro y nanoplásticos.

Se han encontrado microplásticos en ríos, mares, océanos e incluso en el hielo de regiones remotas como la Antártida; en suelos de cultivo de numerosos países debido a su llegada desde los fangos de las depuradoras, entre otros; en el aire debido a la degradación que estos plásticos sufren en el medio, y que permiten su transporte con el viento, llegándose a encontrar presencia de ellos hasta los 3000 metros de altura; y, por supuesto, en organismos vivos, desde la biota marina y terrestre hasta el propio ser humano. Sin embargo, la presencia de microplásticos no es el único problema ambiental asociado a ellos, puesto que se ha demostrado la capacidad que estos poseen para retener diferentes tipos de contaminantes en su superficie, entre los que se encuentran algunos tan nocivos como los COPs y los compuestos orgánicos emergentes.

Hasta la fecha, las técnicas analíticas empleadas para la determinación y cuantificación de estos contaminantes asociados a los microplásticos han requerido grandes cantidades de matriz, uso de disolventes poco respetuosos con el medio ambiente (además de un elevado volumen de los mismos) y tiempos de análisis largos, lo que va en contra de los principios de la Química Analítica Verde.

Por todo ello, el objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es el desarrollo de una metodología analítica que permita la determinación y cuantificación de la presencia de un grupo de contaminantes orgánicos en microplásticos de manera eficiente y simple, con un tiempo de análisis reducido y empleando disolventes en cantidades reducidas. Para ello, se han establecido los siguientes objetivos secundarios:

- Llevar a cabo una búsqueda bibliográfica de los estudios llevados a cabo anteriormente sobre contaminantes orgánicos adsorbidos en microplásticos.
- Estudiar la legislación europea referente a COPs.
- Hacer uso de la GC acoplada a un espectrómetro de masas para separar y determinar un grupo de contaminantes formado por PAHs, OCPs, OPEs, filtros UV y antibacterianos presentes en la matriz de microplásticos empleada.

- Optimizar las condiciones de separación y detección del grupo de compuestos seleccionado.
- Optimizar las condiciones de extracción para estos compuestos orgánicos, tratando de disminuir el uso de disolventes.
- Comparar la efectividad del método en microplásticos de diferente composición química.
- Llevar a cabo un estudio de recuperaciones con el fin de evaluar la capacidad extractiva del método propuesto.

3. Parte experimental

3.1. Patrones, disolventes, reactivos y disoluciones

- Agua Milli-Q (conductividad de 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C), obtenida de un equipo Milli-Q Gradient A10 (Milipore).
- Acetonitrilo grado LC-MS (VWR International, $\geq 99,95\%$).
- Acetona para GC-MS (VWR International, $\geq 99,8\%$).
- Ciclohexano para GC-MS (VWR International, $\geq 99,7\%$).
- Etanol (EtOH) absoluto (Scharlab[®]).
- Metanol (MeOH) grado LC-MS (VWR International, $\geq 99,9\%$).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (VWR International, 90-91%).
- Mix de PAHs y OCPs de 1 mg/L en ciclohexano; mix de filtros UVs, OPEs y antibacterianos de 5 mg/L en acetona. En la Tabla 4 se indica el analito, su número CAS, pureza y casa comercial.
- Nitrógeno líquido obtenido del Servicio de Nitrógeno líquido de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.
- *NoChromix[®] Cleaner* para la limpieza de material de vidrio volumétrico (Laboratorios Godax).

Tabla 4. Analitos empleados en el presente Trabajo Fin de Máster.

Analito	CAS	Pureza (%)	Casa comercial	Analito	CAS	Pureza (%)	Casa comercial	Analito	CAS	Pureza (%)	Casa comercial
Trietil fosfato	78-40-0	99,5	Dr. Ehrenstorfer	Triclosán	3380-341-5	99,9	Dr. Ehrenstorfer	Benzo[a]antraceno	56-55-3	100	Dr. Ehrenstorfer
Naftaleno	91-20-3	100	Dr. Ehrenstorfer	Pireno	129-00-0	100	Dr. Ehrenstorfer	Criseno	218-01-9	100	Dr. Ehrenstorfer
Acenaftileno	208-96-8	100	Dr. Ehrenstorfer	Metil triclosán	4640-01-1	99,9	Sigma-Aldrich	Metoxicloro	72-43-5	100	Sigma-Aldrich
Acenafteno	83-32-9	100	Dr. Ehrenstorfer	α-endosulfan	959-98-8	100	Sigma-Aldrich	UV-326	3896-11-5	99,3	TCI
Fluoreno	86-73-7	100	Dr. Ehrenstorfer	p,p'-DDE	72-55-9	100	Sigma-Aldrich	UV-329	3147-75-9	99,3	TCI
Tril-n-butil-fosfato	126-73-8	99,6	Dr. Ehrenstorfer	Dieldrin	60-57-1	100	Sigma-Aldrich	UV-328	2597-55-1	99,7	TCI
α-HCH	319-84-6	100	Sigma-Aldrich	Endrin	72-20-8	100	Sigma-Aldrich	UV-327	3864-99-1	99,8	TCI
β-HCH	319-85-7	100	Sigma-Aldrich	β-endosulfan	33213-65-9	100	Sigma-Aldrich	Octocrileno	6197-30-4	99,8	Dr. Ehrenstorfer
γ-HCH	58-89-9	100	Sigma-Aldrich	Padimate O	21245-02-3	98,5	Dr. Ehrenstorfer	Benzo[b]fluoranteno	205-99-2	100	Dr. Ehrenstorfer
Fenantreno	85-01-8	100	Dr. Ehrenstorfer	p,p'-DDD	72-54-8	100	Sigma-Aldrich	Benzo[k]fluoranteno	207-08-9	100	Dr. Ehrenstorfer
δ-HCH	319-86-8	100	Sigma-Aldrich	Endrin aldehído	7421-93-4	100	Sigma-Aldrich	Benzo[a]pireno	50-32-8	100	Dr. Ehrenstorfer
Alcanfor de bencilideno	1587-24-8	99,1	Sigma-Aldrich	2-etilhexil <i>p</i>-metoxicianamato	5466-77-3	98,9	Sigma-Aldrich	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	193-39-5	100	Dr. Ehrenstorfer
Heptacloro	76-44-8	100	Sigma-Aldrich	Endosulfán sulfato	1031-07-8	100	Sigma-Aldrich	Dibenzo[a,h]antraceno	53-70-3	100	Dr. Ehrenstorfer
Aldrín	309-00-2	100	Sigma-Aldrich	p,p'-DDT	50-29-3	100	Sigma-Aldrich	Benzo[g,h,i]perileno	191-24-2	100	Dr. Ehrenstorfer
Heptacloro epóxido	1024-57-3	100	Sigma-Aldrich	Trifenil fosfato	115-86-6	98,8	Dr. Ehrenstorfer	Benzo[a]antraceno	56-55-3	100	Dr. Ehrenstorfer
Fluoranteno	206-44-0	100	Dr. Ehrenstorfer	2-etilhexil difenil fosfato	1241-94-7	91,7	Dr. Ehrenstorfer	Criseno	218-01-9	100	Dr. Ehrenstorfer
Antraceno	120-12-7	100	Dr. Ehrenstorfer								

3.2. Materiales

- Partículas de PP de 5 mm de diámetro. (MFR 3.3 GoodFellow, Sigma- Aldrich).
- Partículas de HDPE de 5 mm de diámetro. (MFR 3.3 GoodFellow, Sigma- Aldrich).
- Partículas de LDPE de 5 mm de diámetro. (MFR 3.3 GoodFellow, Sigma- Aldrich).
- Espátula de acero inoxidable con microcuchara de 10 cm (VWR International).
- Pinzas de acero inoxidable (VWR International).
- Guantes de nitrilo libres de ftalatos (VWR International).
- Filtros de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 0,20 μm de diámetro interno de poro (Whatman TM).
- Jeringas de vidrio de 2 mL (Fortuna[®] Optima[®]).
- Placas de Petri de vidrio de 6 cm de diámetro (VWR International).
- Pipetas Pasteur de vidrio (VWR International).
- Matraces Erlenmeyer esmerilados (29/32) 50 mL con tapa de vidrio (Witeg).
- Puntas de plástico desechables para micropipetas de 10-100 μL , 20-200 μL , 100-1000 μL (Brand).
- Tubos de centrífuga de vidrio de 15 mL con tapa de PP (VWR International).
- Tamices de 20 cm de diámetro acero inoxidable de 250 y 500 μm y 1 mm (VWR International).
- Vasos de precipitados de 50, 100, 250 y 1000 mL (VWR International).
- Viales de vidrio para GC de 2,0 mL con tapa de rosca de PP, *inserts* de vidrio y *septums* de politetrafluoroetileno (PTFE)/ silicona de 1,3 mm de espesor (Agilent Technologies).

3.3. Equipos

3.3.1. Instrumentos

- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión y 220 g de capacidad máxima de pesada, modelo 224i-1S (Sartorius).
- Micropipetas regulables, modelos Transferpette[®] S de 2-20 μL , 20-100 μL , 40-200 μL y 200-1000 μL (Brand).
- Equipo de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) Cary 630, equipado con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante de reflexión simple (Agilent Technology) con un divisor de haz de ZnSe y un detector de sulfato de deuterio y triglicina (Dtgs) de 1,3 mm de diámetro refrigerado.

Cromatógrafo de gases modelo 8860 GC (Agilent Technologies) equipado con un muestreador automático modelo G4567A y acoplado a un espectrómetro de masas modelo 5977B (Agilent Technologies) equipado con un analizador de cuadrupolo simple (Q).

- Equipo de Rayos X, Difractómetro Panalytical X'Pert PRO. Servicio Integrado de Difracción de Rayos X Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.
- Equipo DSC. Calorímetro de Barrido Diferencial «dsc 822e» (Mettler-Toledo) SEGAI Universidad Politécnica de Cartagena.

3.3.2. Aparatos

- Rotavapor RV-8 equipado con un baño termostático HB digital (IKA[®]) y una bomba de vacío CVC 3000 con un controlador de vacío (VWR Internacional).
- Baño de ultrasonidos de 5,4 L de capacidad, modelo USC-600T (VWR International).
- Centrífuga para tubos de 15 mL con control de tiempo y velocidad máxima de 4000 rpm, modelo Mega Star 3,0R (VWR International).
- Sistema de purificación de agua Milli-Q Gradient A10 (Millipore).
- Estufa modelo 2000201 (J.P. Selecta S.A.).
- Mufla Carbolite[®] CWF 11/13 de 13 L de capacidad y temperatura máxima de 1100 °C (Carbolite).
- Batidora de mano CREATE Fullmix Protocol 1500 W (IKOHS[®]).

3.3.3. Programas informáticos

- Programa *Enhanced MassHunter* (Agilent Technologies) para el control y manejo del cromatógrafo de gases.
- Programa *MassHunter Quantitative Analysis* (Agilent Technologies) para la visualización de los cromatogramas obtenidos y para el tratamiento de datos.
- *Microsoft[®] Office Excel 365* para el tratamiento de los datos numéricos y obtención de gráficas.
- *Microsoft[®] Office PowerPoint 365* para la realización de esquemas y el tratamiento de los cromatogramas obtenidos.

3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Preparación de las muestras

En este trabajo se emplearon *pellets* vírgenes de 5 mm de diámetro de tres tipos de plástico diferentes, PP, LDPE y HDPE.

En todos los casos se empleó una cantidad de $1,00 \pm 0.10$ g de dichos *pellets* llevándose a cabo un total de tres réplicas por muestra ($n=3$), además de una muestra enriquecida en la matriz.

Las muestras fueron enriquecidas en placas de Petri con los estándares 2 horas antes de la extracción. Posteriormente, los *pellets* se traspasaron a tubos de centrifuga de 15 mL con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable. Una vez en los tubos de centrifuga se añadieron 2 mL del disolvente a emplear y se sometieron a ultrasonidos, etapa que también se estudió a diferentes tiempos. Finalmente, con ayuda de pipetas Pasteur, se extrajo el sobrenadante que se traspasó a los insertos de los viales para su posterior análisis mediante GC-MS.

Las muestras enriquecidas en la matriz fueron sometidas al mismo procedimiento que las anteriores, pero con la diferencia de que eran enriquecidas justo antes de ser sometidas al análisis de GC-MS.

3.4.2. Análisis mediante GC-MS

La separación se llevó a cabo por medio de la siguiente rampa de temperatura. Inicialmente se aumentó de 60 a 170 °C a 25 °C/min y se mantuvo 1 min, luego se aumentó a 175 °C a 15 °C/min y se mantuvo 3 min. Seguidamente, se aumentó a 220 °C a 40 °C/min y se mantuvo a dicha temperatura 3 min. Luego, se aumentó a 250 °C/min a 30 °C/min y se mantuvo 2 min. Finalmente, se aumentó a 310 °C a 5 °C/min y se mantuvo 2 min.

El tiempo total de análisis fue de 32,1 min. Se utilizó helio como gas portador, a un flujo de 1,2 mL/min. Se empleó una columna HP-5ms Ultra Inert ((5%-fenil)-metilpolisiloxano, 30 m x 250 mm x 0,25 mm) de Agilent Technologies. La inyección se llevó a cabo en modo *splitless* (el *split* se abrió tras 0,75 min con un flujo de purga de 40 mL/min), a 280 °C y un volumen de inyección de 1,5 µL. La temperatura de la fuente de iones se fijó a 230 °C, la de la línea de transferencia en 280 °C y la energía de ionización a -70 eV. Finalmente, se utilizó el modo de monitorización de iones individuales (SIM), y el software *MassHunter* de Agilent Technologies para controlar el sistema GC-MS.

3.4.3. Lavado del material de vidrio

El lavado del material de vidrio no volumétrico (tubos de centrífuga y vasos de precipitados) se llevó a cabo con agua y jabón, y posteriormente se enjuagó con agua del grifo hasta eliminar todos los restos de jabón, seguido de varios lavados con agua Milli-Q. La limpieza de los viales se realizó en tres lavados de 15 min en un baño de ultrasonido, utilizando una mezcla 50:50 EtOH:agua Milli-Q (v/v) para los dos primeros y MeOH para el tercero. Finalmente, el material fue secado en una estufa a 100 °C durante una hora e introducido en una mufla durante 5 horas a 550 °C para eliminar cualquier resto de materia orgánica.

El material de vidrio volumétrico empleado se lavó primero con abundante agua y jabón y se rellenó con una disolución de NoChromix[®] en H₂SO₄ durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se retiró la disolución de NoChromix[®] y se lavó con abundante agua Milli-Q. Por último, se llevaron a cabo tres lavados con MeOH (≥ 99,9%) y se dejó secar a temperatura ambiente.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los microplásticos utilizados

Para llevar a cabo este trabajo, se utilizaron plásticos vírgenes de HDPE, LDPE y PP en forma de *pellets* con un diámetro cercano a los 5 mm. Se han seleccionado estos microplásticos puesto que las *pellets* de dicho tamaño constituyen uno de los tipos de microplásticos más encontrados en el medio marino (medio en el que se produce una importante adsorción de COPs por parte de los microplásticos) junto con los fragmentos (36), y puesto que tanto el PE como el PP son los dos polímeros más encontrados en dicho medio (este hecho coincide también con que ambos polímeros son los de mayor producción del mundo, más del 50% de la producción total) (30). En la Tabla 5 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas de los polímeros seleccionados.

Los tres tipos de *pellets* fueron inicialmente caracterizados mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía FTIR.

Los resultados de los estudios DSC se muestran en el Anexo 1. En él se puede apreciar cómo los tres tipos de plásticos utilizados son semicristalinos, debido a la distribución regular y estructurada de cadenas poliméricas en parte de su estructura (zonas cristalinas) y a la presencia de hélices o torsiones irregulares (zonas amorfas), lo que está estrechamente relacionado con la tacticidad que presentan (118).

En lo que respecta a los espectros FTIR, estos se muestran en la Figura 10. Como se puede apreciar en el espectro correspondiente al PP, existen tres grupos de bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} y C-C en $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ y a movimientos de flexión de $-\text{CH}_3$ entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (118). Por su parte, en el espectro FTIR del HDPE, se pueden observar nuevamente tres grupos de bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H a 2850 cm^{-1} , tensión C-C a 1500 cm^{-1} y a un movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ en 700 cm^{-1} (118). En el espectro FTIR del LDPE, se pueden observar, al igual que para el HDPE, los grupos de bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} y C-C 1450 cm^{-1} y a un movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ en 750 cm^{-1} (118).

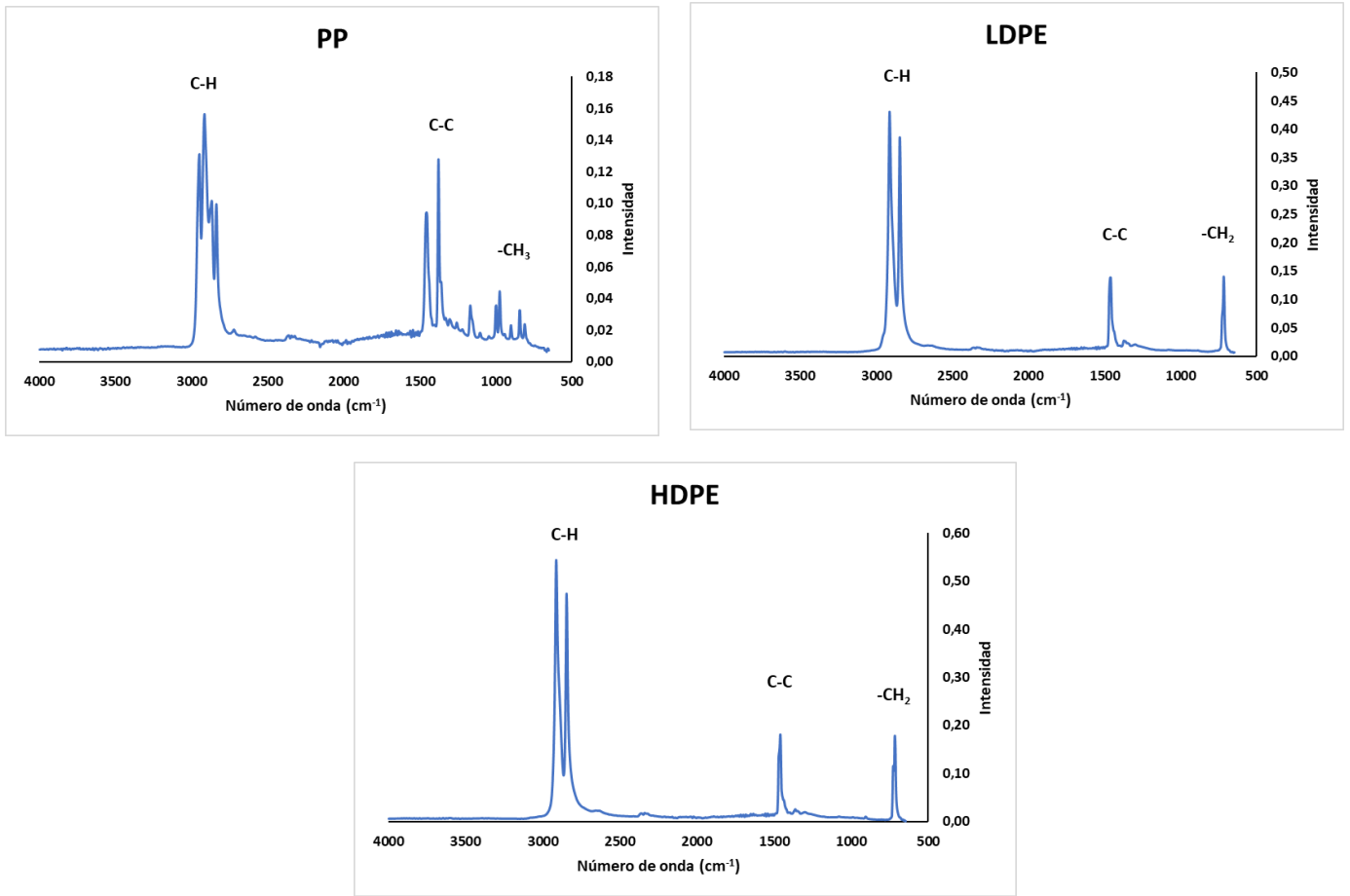


Figura 10. Espectros FTIR de las *pellets* de PP, LDPE y HDPE utilizadas en este Trabajo de Fin de Máster.

La Figura 11 muestra los difractogramas de rayos X para el PP, LDPE y HDPE en los que se puede corroborar la naturaleza semicristalina que presentan al existir varios picos anchos, aunque definidos, y que indican la presencia de ciertas zonas cristalinas. Dichas bandas están relacionadas con el grado de cristalización, la estructura de los cristales laminares, su tamaño y distribución, tanto en la región interfacial como en la región amorfa.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas de los microplásticos empleados para la realización de este Trabajo Fin de Máster (116, 117).

Tipo de polímero	Acrónimo	Diámetro	Fórmula	Masa molecular del monómero (g/mol)	Estructura	Densidad (g/cm ³)	Punto de ebullición (°C)	T ^a transición vítrea (°C)	Cristalinidad	Polaridad
Polipropileno	PP	5 mm	(C ₃ H ₆) _n	42,03	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	0,85 - 0,94	160 - 163	-25	Semicristalino	No polar
Polietileno de baja densidad	LDPE	5 mm	(C ₂ H ₄) _n	28,05	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	0,90 - 0,92	105 - 123	-100	Semicristalino	No polar
Polietileno de alta densidad	HDPE	5 mm	(C ₂ H ₄) _n	28,05	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	0,96 - 0,99	126 - 135	-100	Semicristalino	No polar

MM: Masa molecular. Datos tomados de las bases de datos SciFinder® (116) y PubChem (117).

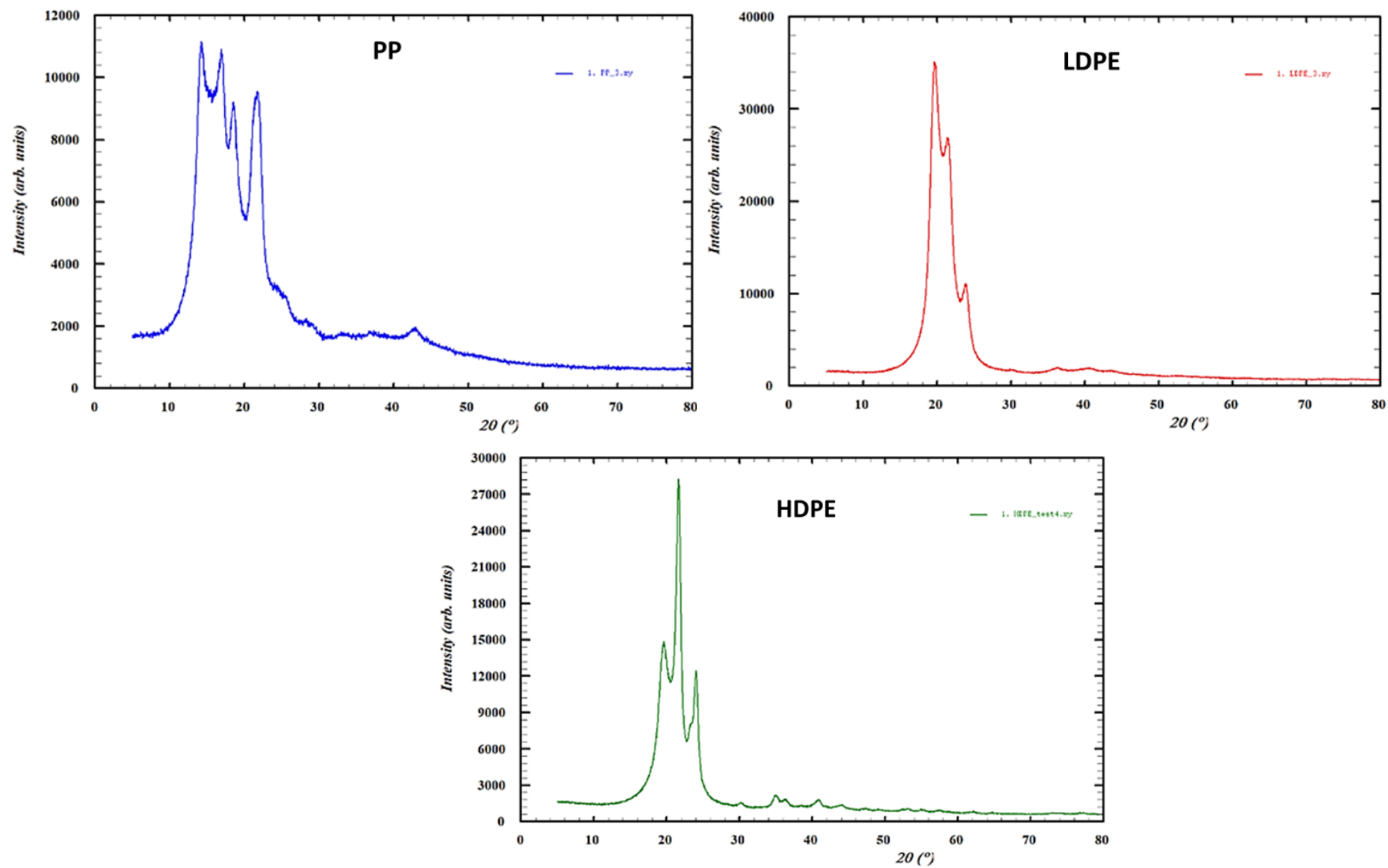


Figura 11. Difractogramas de rayos X de las *pellets* de PP, LDPE y HDPE utilizadas en este Trabajo de Fin de Máster.

4.2. Características de los compuestos estudiados

Tal y como ya se ha comentado a lo largo del presente trabajo, se ha estudiado un total de 51 contaminantes orgánicos, de los cuales 16 son los PAHs regulados por la EPA (119), 18 OCPs, 10 filtros UV, 5 OPEs y 2 antibacterianos. Todos estos contaminantes se encuentran presentes en el medio ambiente, llegando al mismo por diferentes fuentes como el uso de pesticidas o plaguicidas, productos de cosmética, etc. (120). La Tabla 6 proporciona información respecto a la estructura molecular de los analitos estudiados, así como sus propiedades fisicoquímicas más relevantes.

El peso molecular de esta serie de compuestos se encuentra comprendido entre 128,7 y 434,63 g/mol, valores relativamente bajos. A excepción del trietil fosfato, todos ellos presentan un carácter lipofílico dado sus valores de K_{ow} relativamente elevados, lo que explica su extremadamente baja o nula solubilidad en agua. Esta serie de compuestos se encuentran en su mayoría en estado líquido, aunque algunos pueden ser sólidos y tener forma de *flakes*, siendo transparentes, aceitosos e incoloros bajo estas condiciones. Son relativamente volátiles debido a que poseen valores de presión de vapor entre $1 \cdot 10^{-11}$ y 0,08 mm Hg a una temperatura de 25 °C.

Dadas las propiedades físico-químicas de los 51 analitos estudiados, para su separación y detección se empleó un sistema GC provisto de un automuestreador, acoplado a un espectrómetro de masas con un cuadrupolo simple como analizador. La separación de todos estos analitos se llevó a cabo simultáneamente en modo SIM y haciendo uso de las condiciones de separación y de detección indicadas en la Parte Experimental de esta memoria. Las Figuras 12 y 13 muestran los cromatogramas obtenidos al inyectar una disolución patrón de los analitos estudiados, en el que es posible observar el tiempo total del análisis, así como el tiempo de retención de cada uno de los analitos. Además, la Tabla 7 muestra estos analitos y sus correspondientes tiempos de retención. Tal y como se puede constatar, la separación completa de todos los analitos se consiguió en 28 minutos.

Tabla 6. Estructura y propiedades fisicoquímicas de los analitos estudiados en este trabajo.

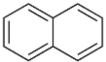


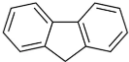
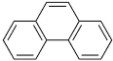
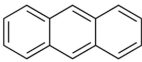
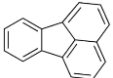

Analito	Estructura	CAS	Formula molecular	MM (g/mol)	Solubilidad en agua (g/L, 25 °C)	Presión de vapor (mmHg, 25 °C)	Log Kow	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
PAHs									
Naftaleno		91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,17	3·10 ⁻⁴	0,08	3,6	80	218
Acenaftileno		208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,19	9·10 ⁻⁴	0,01	3,93	91,8	280
Acenafteno		83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3,9·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	3,92	95	279
Fluoreno		86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,22	0,169	6·10 ⁻⁴	6,79	114,8	295
Fenantreno		85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,15·10 ⁻³	1,21·10 ⁻³	4,45	99,2	340
Antraceno		120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,29·10 ⁻³	2,67·10 ⁻⁶	4,45	218	342
Fluorantreno		206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,25	2·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁶	5,16	107,8	384
Pireno		129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,25	1,35·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁶	4,88	151,2	404

Tabla 6. Continuación.

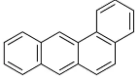
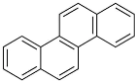
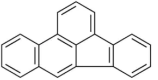
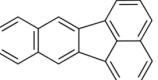
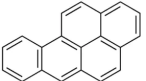
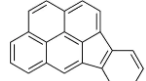
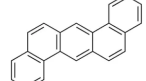
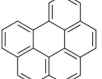
Analito	Estructura	CAS	Formula molecular	MM (g/mol)	Solubilidad en agua (g/L, 25 °C)	Presión de vapor (mmHg, 25 °C)	Log Kow	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Benzo[a]antraceno		56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,29	9,4 · 10 ⁻⁶	2,1 · 10 ⁻⁷	5,76	162	437,6
Criseno		218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,29	2 · 10 ⁻⁶	6,3 · 10 ⁻⁷	5,73	255	448
Benzo[b]fluoranteno		205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,31	1,5 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁶	5,78	168	481
Benzo[k]fluoranteno		207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,31	8 · 10 ⁻⁷	9,65 · 10 ⁻¹⁰	6,11	217	480
Benzo[a]pireno		50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,31	1,62 · 10 ⁻⁶	5,49 · 10 ⁻⁹	6,13	179	495
Indeno[1,2,3-c,d]pireno		193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,33	6,2 · 10 ⁻⁵	1,25 · 10 ⁻¹⁰	6,70	164	536
Dibenzo[a,h]antraceno		53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,35	2,9 · 10 ⁻⁶	9,55 · 10 ⁻¹⁰	6,50	269,5	524
Benzo[g,h,i]perileno		191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,33	2,6 · 10 ⁻⁷	1 · 10 ⁻¹⁰	6,63	278	550

Tabla 6. Continuación.

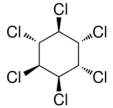
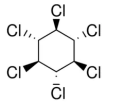
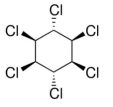
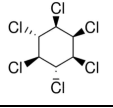
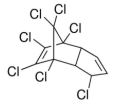
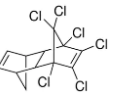
OCPs									
α-HCH		319-84-6	$C_6H_6Cl_6$	290,80	0,073	$1 \cdot 10^{-5}$	3,72	112,5	288
β-HCH		319-85-7	$C_6H_6Cl_6$	290,80	0,073	$1 \cdot 10^{-5}$	3,72	112,5	288
γ-HCH		58-89-9	$C_6H_6Cl_6$	290,80	0,073	$1 \cdot 10^{-5}$	3,72	112,5	288
δ-HCH		319-86-8	$C_6H_6Cl_6$	290,80	0,073	$1 \cdot 10^{-5}$	3,72	112,5	288
Heptacloro		76-44-8	$C_{10}H_5Cl_7$	373,32	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	6,10	95,5	310
Aldrín		309-00-2	$C_{12}H_8Cl_6$	364,91	0,17	$1,2 \cdot 10^{-5}$	6,50	105	145

Tabla 6. Continuación.

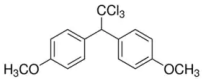
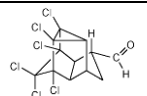
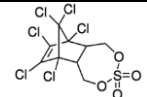
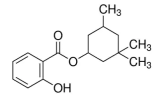
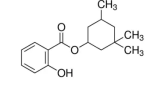
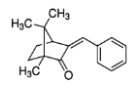
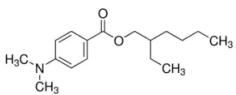
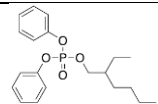
Analito	Estructura	CAS	Formula molecular	MM (g/mol)	Solubilidad en agua (g/L, 25 °C)	Presión de vapor (mmHg, 25 °C)	Log Kow	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Metoxicloro		72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345,65	-	4,2·10 ⁻⁵	5,08	87	346
Endrín Aldehído		7421-93-4	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,89	<0,1	2·10 ⁻⁷	4,80	235	-
Endosulfán sulfato		1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422,92	4,8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻¹¹	3,66	181,5	-
Filtros UV									
Homosalato 1		118-56-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	262,34	0,4	1,5·10 ⁻⁵	6	-20	161,1
Homosalato 2		118-56-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	262,34	0,4	1,5·10 ⁻⁵	6	-20	161,1
Alcánfor de bencilideno		15087-24-8	C ₁₇ H ₂₀ O	240,34	-	3·10 ⁻⁵	4,09	-	354,5
Padimate O		21245-02-3	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	277,40	5,4·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁴	5,77	102	325
2-etilhexil difenil fosfato		1241-94-7	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ P	362,44	1,9·10 ⁻³	6,29·10 ⁻⁵	5,7	-30	375

Tabla 6. Continuación.

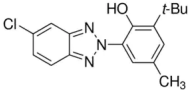
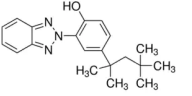
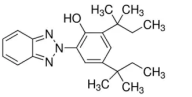
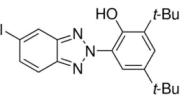
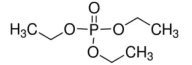
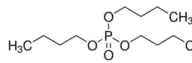
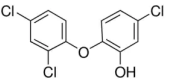
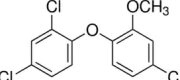
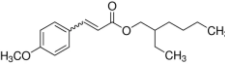
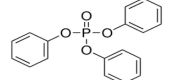
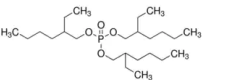
Analito	Estructura	CAS	Formula molecular	MM (g/mol)	Solubilidad en agua (g/L, 25 °C)	Presión de vapor (mmHg, 25 °C)	Log Kow	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
2-tert-Butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-metilfenol		3896-11-5	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O	315,80	-	-	4,38	144	460
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol		147-75-9	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O	323,43	-	-	-	147	232
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentilfenol		25973-55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	351,49	1,48·10 ⁻²	1,93·10 ⁻¹⁰	7,25	144	460
2,4-Di-tert-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-yl)fenol		3864-99-1	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O	357,88	-	-	-	147	469
OPEs y antibacterianos									
Trietil fosfato		78-40-0	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	182,15	500	0,39	0,8	-56,4	215,5
Tri-n-butil fosfato		126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266,31	0,28	1,13·10 ⁻³	4,00	-79	289

Tabla 6. Continuación.

Analito	Estructura	CAS	Formula molecular	MM (g/mol)	Solubilidad en agua (g/L, 25 °C)	Presión de vapor (mmHg, 25 °C)	Log Kow	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Triclosán		3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	289,54	0,011	4,6·10 ⁻⁶	4,76	55,7	120
Metil- triclosán		40-01-1	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ O ₂	303,57	4,6·10 ⁻³	4,6·10 ⁻⁶	4,2	55	120
<i>p</i>-metoxicinamato de 2-etilhexilo		5466-77-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	290,40	2,2·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁵	6,1	-25	382
Trifenil fosfato		115-86-6	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	326,28	1,9·10 ⁻³	2·10 ⁻⁶	4,59	50,5	370
Tri (2-etilhexil) fosfato		78-42-2	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	434,63	-	8,2·10 ⁻⁸	-	-74	220

MM: Masa molecular. Datos tomados de las bases de datos SciFinder[®] (116) y PubChem (117).

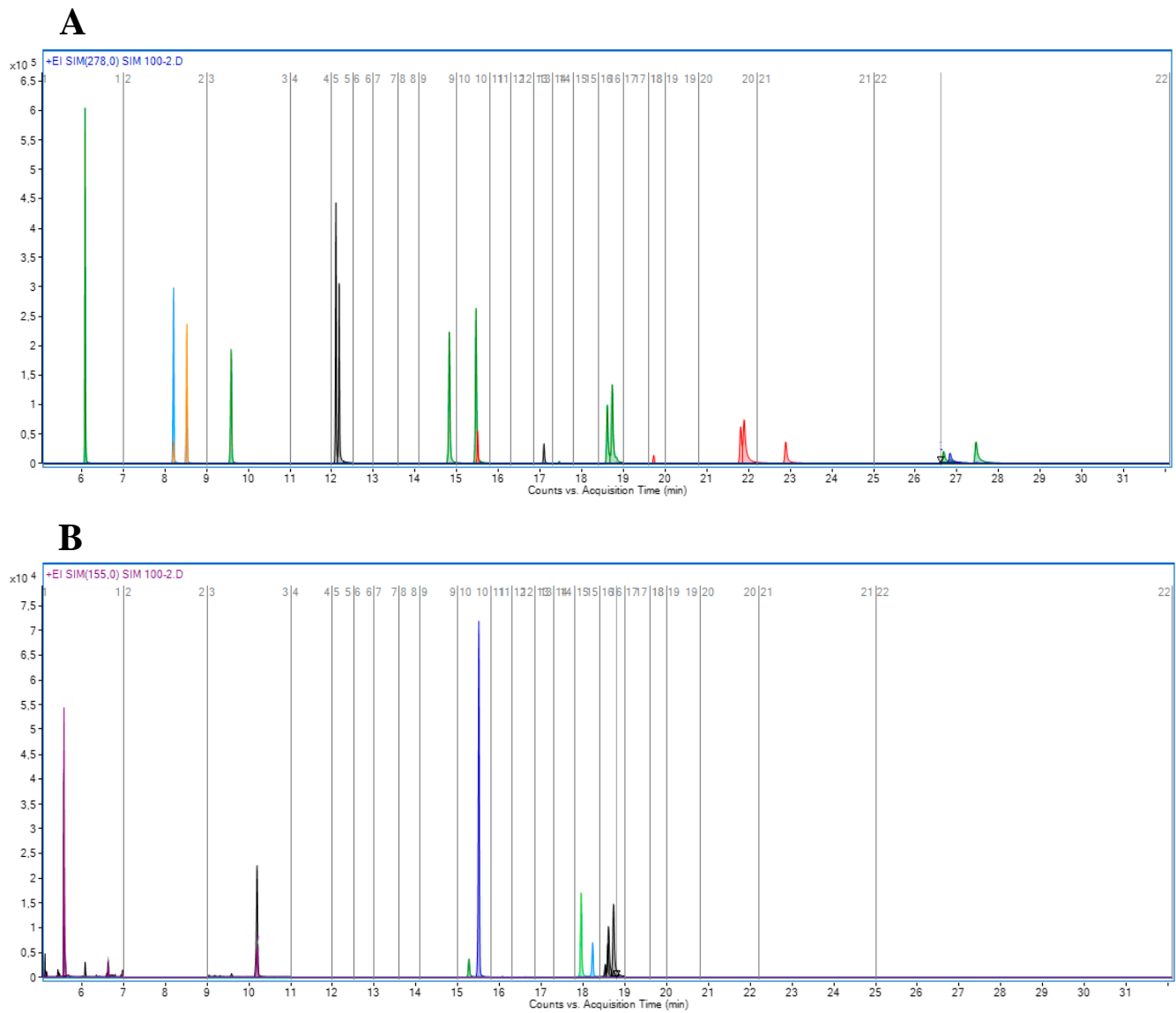


Figura 12. Cromatogramas GC-MS de los analitos seleccionados, A: PAHs; B: OCPs. Volumen de inyección: 1,5 μ L a una temperatura de 280 $^{\circ}$ C.

Tiempo total de análisis 32,125 min. Concentración: 50 μ g/L.

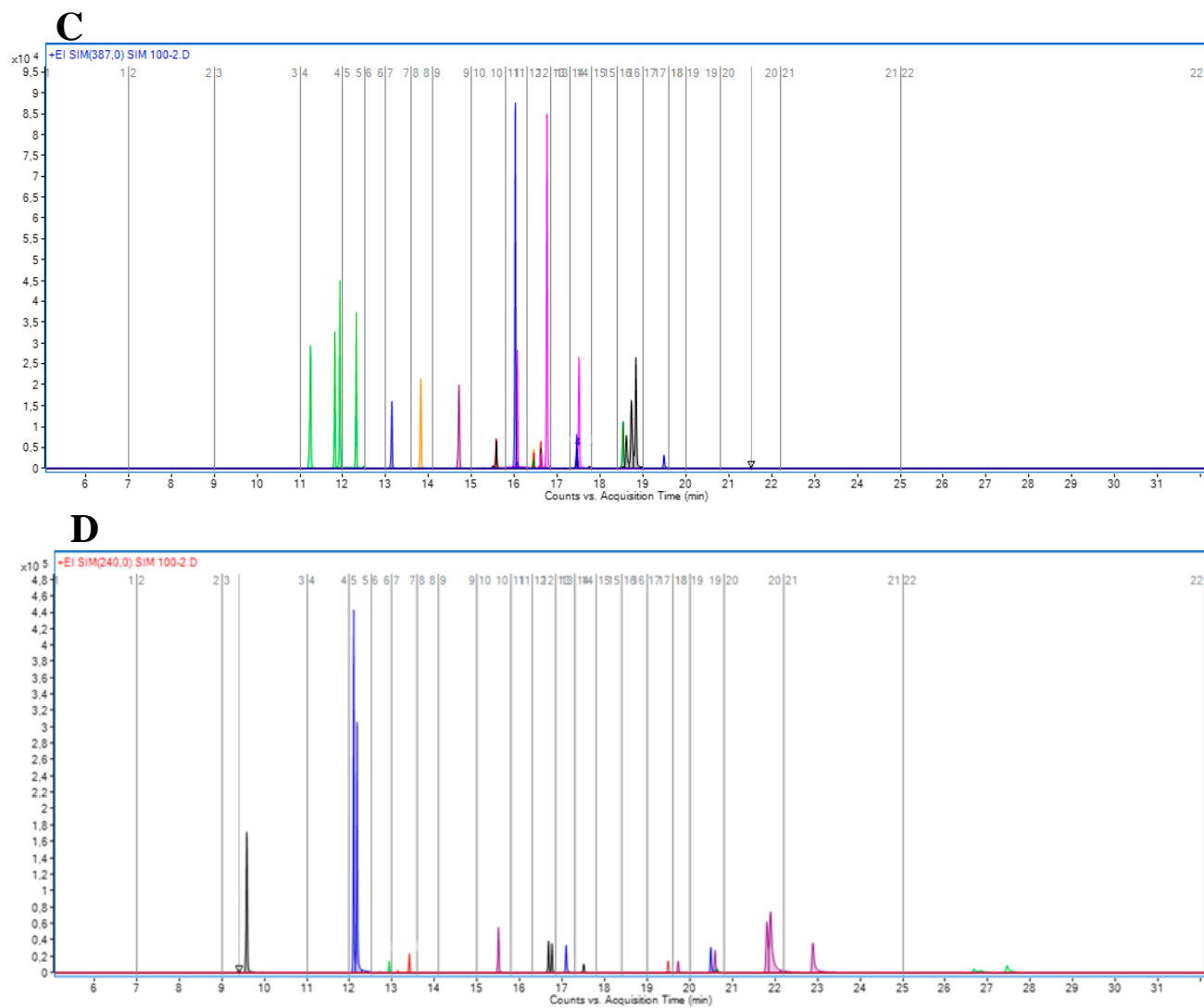


Figura 13. Cromatogramas GC-MS de los analitos seleccionados, C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Volumen de inyección: 1,5 μ L a una temperatura de 280 $^{\circ}$ C. Tiempo total de análisis 32,125 min. Concentración: 50 μ g/L..

Tabla 7. Analitos estudiados en este Trabajo Fin de Máster y sus tiempos de retención.

Analito	Tiempo de retención (min)	Cuantificador (m/z)	Cualificador 1 (m/z)	Cualificador 2 (m/z)	Analito	Tiempo de retención (min)	Cuantificador (m/z)	Cualificador 1 (m/z)	Cualificador 2 (m/z)
Trietil fosfato	5,565	155	99	127	Padimate O	16,691	165	148	277
Naftaleno	6,075	128	127	129	<i>p,p'</i> -DDD	16,774	235	237	165
Acenaftileno	8,205	152	151	150	Endrin aldehído	16,997	67	250	345
Acenafteno	8,528	153	154	152	2-etilhexil <i>p</i> -metoxicianamato	17,106	178	161	133
Fluoreno	9,592	166	165	163	Endosulfán sulfato	17,480	387	227	272
Tril-n-butil-fosfato	10,205	99	155	211	<i>p,p'</i> -DDT	17,526	235	237	165
α -HCH	11,253	181	219	111	Trifenil fosfato	17,973	326	325	77
β -HCH	11,819	181	219	109	Endrin cetona	18,559	317	67	315
γ -HCH	11,938	181	183	219	Tri(2-etilhexil) fosfato	18,616	113	99	70
Fenantreno	12,107	178	176	179	Benzo[a]antraceno	18,633	228	226	229
Antraceno	12,188	178	176	179	Criseno	18,751	228	226	229
δ -HCH	12,317	181	219	111	Metoxicloro	18,860	227	228	212
Heptacloro	13,152	272	100	274	UV-326	19,514	300	315	272
Alcánfor de bencilideno	13,417	240	157	197	UV-329	19,752	252	253	133
Aldrín	13,832	263	66	265	UV-328	20,520	322	351	323
Heptacloro epóxido	14,724	353	355	81	UV-327	20,619	342	357	344
Fluoranteno	14,841	202	200	203	Octocrileno	20,666	249	204	232
Triclosán	15,280	288	290	218	Benzo[b]fluoranteno	21,845	252	126	125
Pireno	15,482	202	200	101	Benzo[k]fluoranteno	21,931	252	250	253
α -endosulfan	15,596	241	239	195	Benzo[a]pireno	22,928	252	250	126
<i>p,p'</i> -DDE	16,032	246	318	248	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	26,732	276	138	277
Dieldrin	16,079	79	263	81	Dibenzo[a,h]antraceno	26,883	278	279	139
Endrin	16,468	263	317	345	Benzo[g,h,i]perileno	27,510	276	277	274
β -endosulfan	16,634	195	241	159					

Energía de ionización: -70 eV en todos los casos.

Para poder comprobar la linealidad del método empleado, se realizó un calibrado llevando a cabo tres inyecciones consecutivas de 16 disoluciones conteniendo todos los analitos, cada una de ellas a diferentes niveles de concentración. Debido a que la sensibilidad instrumental es diferente para cada analito, se tomaron una media de 9 niveles de concentración para construir las curvas de calibración de cada analito, obteniendo así rangos lineales diferentes. En todos los casos se obtuvo una buena linealidad en el rango de concentraciones estudiado, con R^2 superiores a 0,99 en todos los casos. Los gráficos de residuales obtenidos mostraron una distribución aleatoria de los puntos alrededor de cero, no quedando reflejada ninguna tendencia y quedando validado el modelo de regresión por mínimos cuadrados. Los parámetros de calidad de los calibrados, incluyendo la desviación estándar de la ordenada en el origen y de la pendiente, se muestran en el Anexo 2.

4.3. Optimización de las condiciones de extracción

4.3.1. Efecto del tipo de disolvente

Tal y como se ha comentado anteriormente, uno de los principales objetivos de este Trabajo de Fin de Máster es la optimización de un procedimiento que permita extraer de forma simultánea una amplia variedad de contaminantes persistentes de diferentes familias (16 PAHs, 18 OCPs, 10 filtros UV, 5 OPEs y 2 antibacterianos) de tres tipos de *pellets* o granzas; en particular, de *pellets* de PP, HDPE y LDPE que son precisamente aquellas que más se han encontrado en el medio marino, tal y como varios estudios han señalado al respecto (**88, 119**). Teniendo en cuenta que la determinación de la composición de cualquier microplástico encontrado en el medio ambiente conlleva necesariamente un análisis mediante espectroscopía FTIR, Raman o Pyr-GC-MS (este último es un método destructivo), resulta extremadamente útil la optimización de un único método analítico que permita la determinación simultánea de estos contaminantes en una amplia variedad de polímeros.

Es importante destacar que, tal y como también se ha comentado con anterioridad, todos ellos son polímeros semicristalinos, es decir, en sus estructuras existen zonas tanto cristalinas como amorfas, sin seguir ningún tipo de patrón, lo que hace que entre unas *pellets* y otras exista un alto grado de heterogeneidad en lo que a cristalinidad se refiere, que podría dificultar la obtención de resultados suficientemente repetibles, e incluso de un único método de extracción para todos ellos.

Por otro lado, en el caso particular del LDPE, se trata de un polímero con un número reducido de ramificaciones, lo que lo convierte en un polímero extremadamente ligero, con

importantes huecos entre sus cadenas poliméricas, lo que hace que tenga una alta porosidad y podría dar lugar a un comportamiento diferente al del HDPE (con mayor número de ramificaciones y menor espacio entre las cadenas poliméricas), a pesar de estar formados por el mismo tipo de monómeros.

A todo lo anterior es importante añadir que los *pellets* que se producen en la actualidad no tienen la misma área superficial (su forma no es 100% esférica ni regular), lo que también puede suponer un cierto hándicap a la hora de llevar a cabo un estudio de estas características. Por su parte, a pesar de ser polímeros altamente hidrofóbicos y de tener una composición muy similar (PP y PE), el tipo de interacciones existentes entre unos polímeros y otros con los analitos pueden diferir y también dificultar la obtención de un único método de extracción.

Como se ha señalado con anterioridad, hasta la fecha, la gran mayoría de los métodos de extracción desarrollados han consistido en procedimientos que requieren largos tiempos o el uso de grandes cantidades de disolvente.

Como primer paso para la búsqueda de dicha metodología de extracción se estudió el efecto del disolvente de extracción. Para ello, se tomó 1,0 g de cada tipo de *pellet* y se llevaron a cabo extracciones con 2 mL de diferentes disolventes: ACN, ciclohexano, acetona, MeOH y EtOH. En todos los casos, las muestras (n=3 para cada tipo de microplástico) se enriquecieron con una concentración conocida de los analitos seleccionados dos horas antes de la extracción tras colocarlas en placas Petri que fueron cubiertas una vez finalizó el enriquecimiento. Una vez transcurrido dicho tiempo, las muestras fueron transferidas, con ayuda de unas pinzas de acero inoxidable, a tubos de centrífuga de 15 mL donde se añadieron 2 mL de disolvente. Seguidamente se sometió a ultrasonidos durante 15 minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se recuperó el sobrenadante, que fue filtrado a través de filtros de PVDF de 0,20 μm . A continuación, 300 μL fueron introducidos en viales de inserción de vidrio que a su vez fueron colocados en el interior de viales de 2 mL para su inyección en el sistema cromatográfico.

Cuando se utilizó MeOH, acetona y EtOH (dado que estos, a diferencia del ciclohexano y del ACN, no son compatibles con la columna cromatográfica utilizada), una vez finalizada la agitación, el sobrenadante fue transferido a matraces Erlenmeyer esmerilados de 50 mL y se llevó a sequedad en rotavapor a 40 °C y 210 mbar. A continuación, el residuo se reconstituyó en 2 mL de ciclohexano. Tras su filtrado, 300 μL del mismo fueron transferidos a un vial de inserción de vidrio para su posterior inyección en el sistema cromatográfico.

Para la determinación de las recuperaciones, se tuvo en cuenta el posible efecto matriz que podría ejercer cada tipo de microplástico, enriqueciendo solo el extracto final obtenido al someter microplásticos sin enriquecer al proceso anteriormente descrito. El cálculo de las recuperaciones se llevó a cabo a partir de la determinación de las áreas de pico en las muestras enriquecidas al principio y al final del proceso. De manera análoga, se comprobó la ausencia de los analitos de interés en las muestras llevando a cabo extracciones de muestras sin enriquecer (una por cada tipo de disolvente utilizado).

A continuación, se muestran las recuperaciones obtenidas con cada tipo de disolvente en las diferentes matrices de microplásticos. Los datos se muestran en gráficos de barras por familia de contaminantes y tipo de microplástico empleado.

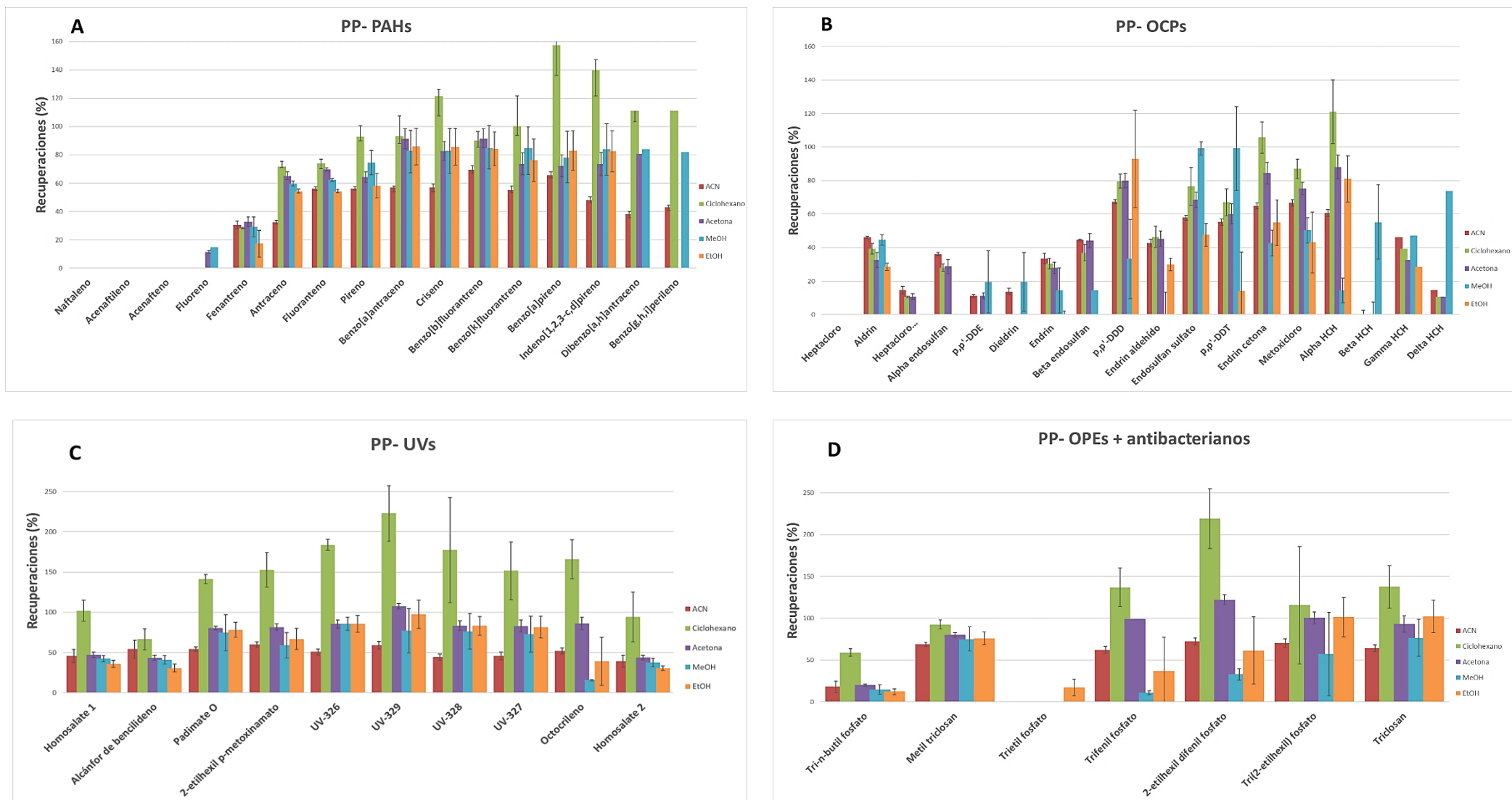


Figura 14. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tipos de disolventes. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de *pellets* de PP con 2 mL de cada disolvente durante 15 min en ultrasonidos. Concentración: 50 ng/g.

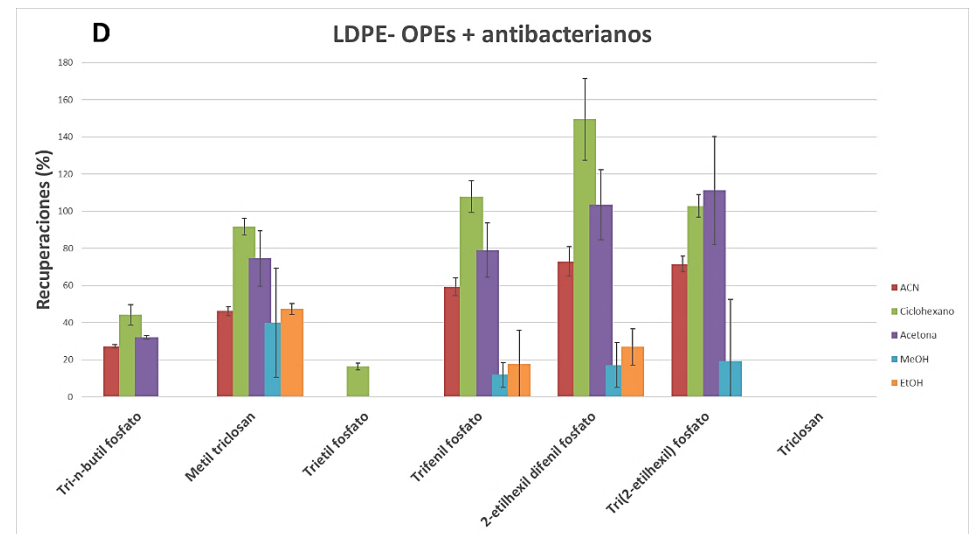
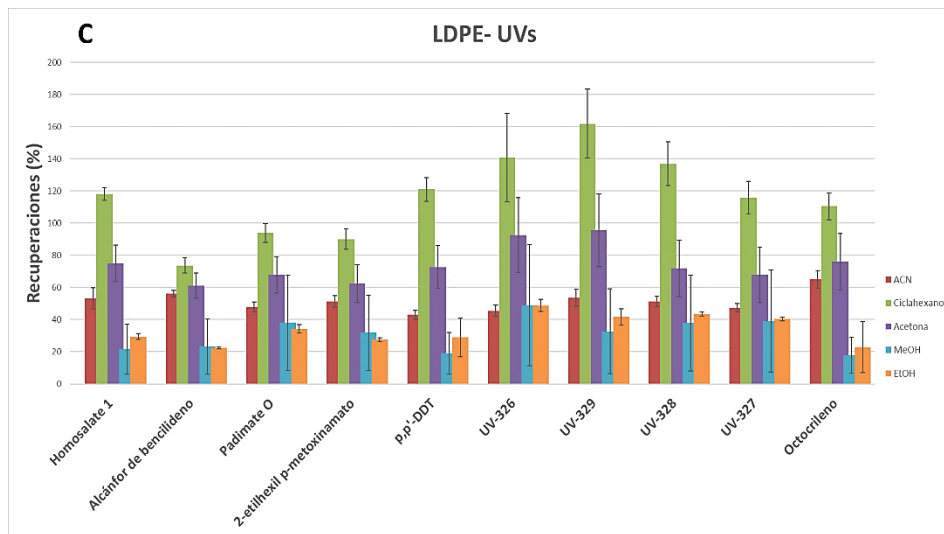
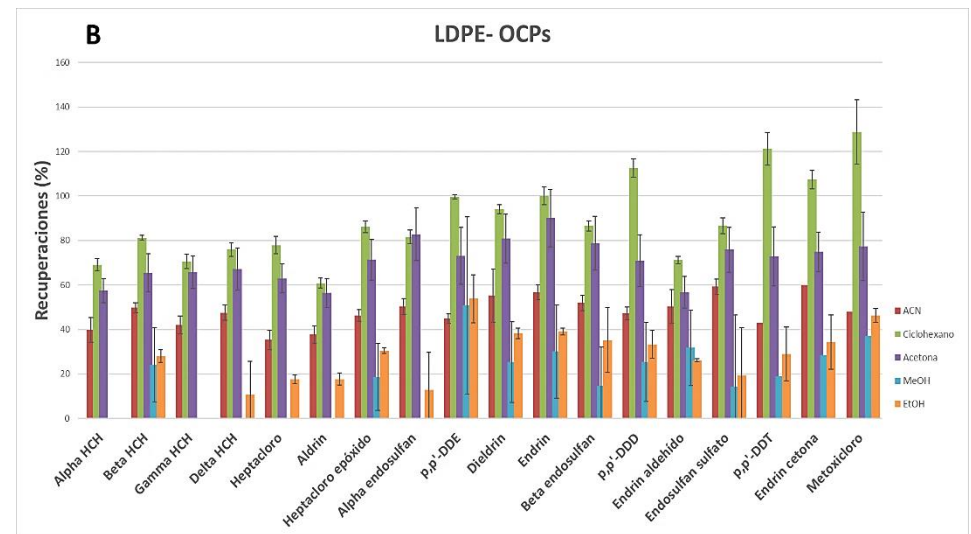
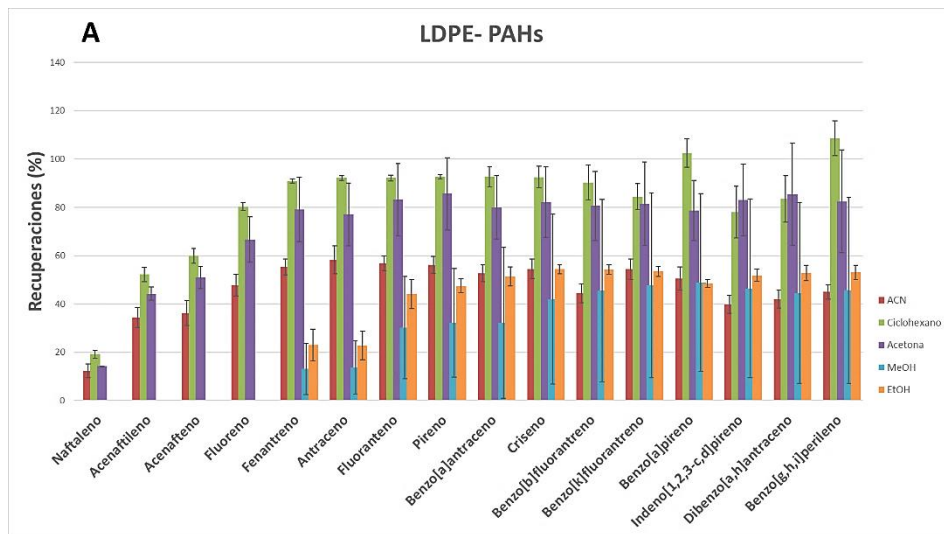


Figura 15. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tipos de disolventes. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de *pellets* de LDPE con 2 mL de cada disolvente durante 15 min en ultrasonidos. Concentración: 50 ng/g.

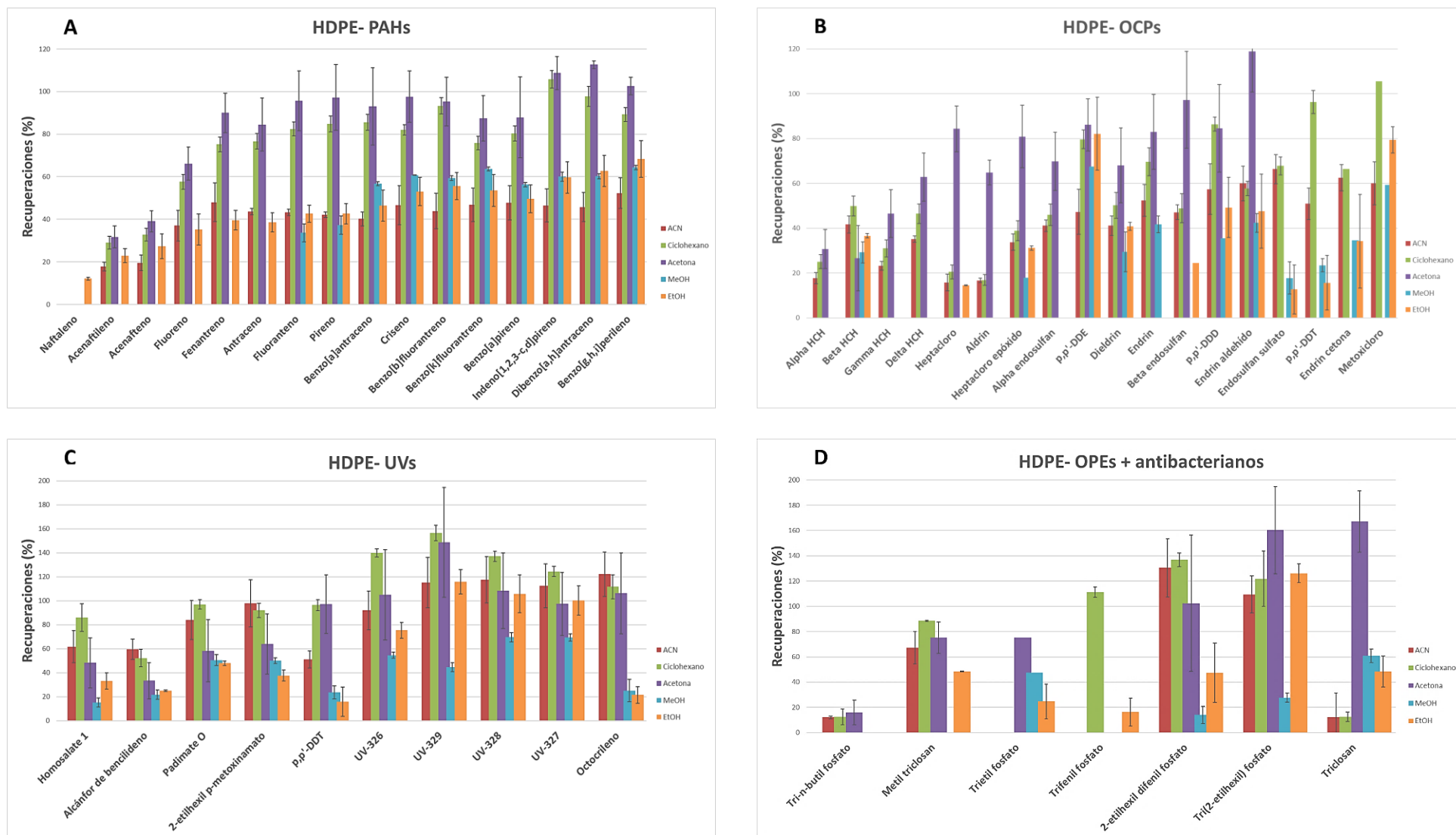


Figura 16. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tipos de disolventes. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de *pellets* de HDPE con 2 mL de cada disolvente durante 15 min en ultrasonidos. Concentración: 50 ng/g.

Tal y como se puede apreciar en las figuras, cuando se lleva a cabo el estudio con PP, el disolvente que proporciona los mejores resultados (sobre todo para los PAHs, filtros UV, OPEs y antibacterianos) fue el ciclohexano, si bien en algunos casos puntuales las recuperaciones obtenidas fueron superiores al 130%, lo que sugiere la existencia de un importante efecto matriz que debe ser corregido debidamente. El uso del ciclohexano plantea una clara ventaja frente al resto de disolventes: la no necesidad de llevar a cabo una evaporación previa del mismo, reduciendo así posibles pérdidas durante la etapa de evaporación. En el caso particular de los PAHs, es importante destacar que tanto el naftaleno, como el acenaftileno y el acenafteno no se recuperaron con ningún disolvente. Es importante destacar que se trata de los tres PAHs más ligeros, que poseen las temperaturas de ebullición más bajas y que son susceptibles de evaporarse en algún momento del procedimiento. En el caso de los OCPs, no se observó una diferencia extremadamente marcada entre un disolvente u otro, si bien sí que fueron superiores para algunos de ellos, especialmente los de mayor peso molecular (endrín, metoxicloro o heptacloro). Aún así, las recuperaciones con ciclohexano para todas las familias de contaminantes sobre PP presentan unos valores bastante regulares y comprendidos entre el 70 y el 130%.

Para el caso del LDPE, tanto el ciclohexano como la acetona proporcionaron las mayores recuperaciones para todas las familias seleccionadas, siendo claramente superiores con el ciclohexano y comprendidas en su mayoría entre el 40 y el 120%. En el caso de los PAHs, utilizando ambos disolventes fue incluso posible recuperar los tres PAHs más ligeros (naftaleno, el acenaftileno o el acenafteno) aunque con recuperaciones comprendidas entre un 15 y un 40%. En este caso, ni el EtOH ni el MeOH permitieron extraer ninguno de estos PAHs. En lo que respecta a los OPEs, es importante señalar que el trietil fosfato solo pudo ser extraído con ciclohexano.

Por último, en el caso del HDPE también se observa un comportamiento muy parecido al del LDPE (mejores recuperaciones con ciclohexano y acetona) aunque con recuperaciones algo menores, probablemente debidas a la existencia de un mayor número de ramificaciones del polímero, que lo hacen más denso y, por tanto, menos accesibles para todos los disolventes utilizados. Sin embargo, en este caso, para el fenantreno, pireno o criseno las recuperaciones con acetona son superiores a las obtenidas con ciclohexano. Algo similar ocurre en compuestos como β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, diodrín o metoxicloro donde las recuperaciones obtenidas con acetona son superiores a las del ciclohexano. Para los filtros UV, OPEs y antibacterianos

nuevamente las recuperaciones con ciclohexano son superiores en prácticamente todos los compuestos de estas familias.

A raíz de todo lo anterior, y teniendo también en cuenta que no es necesario llevar a cabo una evaporación del disolvente de extracción cuando se utiliza ciclohexano, se decidió elegir este disolvente para llevar a cabo la extracción de los tres tipos de *pellets*. Es importante tener en cuenta que, de todos los disolventes estudiados, el ciclohexano es el que presenta una menor polaridad y, dada la naturaleza apolar de los analitos estudiados, resulta también lógico que sea el disolvente más apropiado para ello.

En cuanto a la solubilidad que presentan estos polímeros en presencia de disolventes cabe mencionar que se produce muy lentamente. Teniendo en cuenta que el tiempo de extracción empleado es relativamente corto no se aprecia en ningún momento indicios o efectos de disolución de estos, algo que sin lugar a dudas afectaría negativamente a los resultados de este trabajo.

4.3.2. Efecto del tiempo de ultrasonidos

A continuación, se estudió el efecto del tiempo de extracción para cada tipo de microplástico, utilizando 2 mL de ciclohexano (n=3). En las Figuras 16-18 se muestran los resultados obtenidos considerando como tiempos de extracción 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

Con el objetivo de facilitar la visualización de los datos, estos se han agrupado, además de por familia de contaminantes y tipo de microplástico empleado, en tres categorías: recuperaciones inferiores a 70%, recuperaciones comprendidas entre 70 y 130% y recuperaciones superiores a 130%.

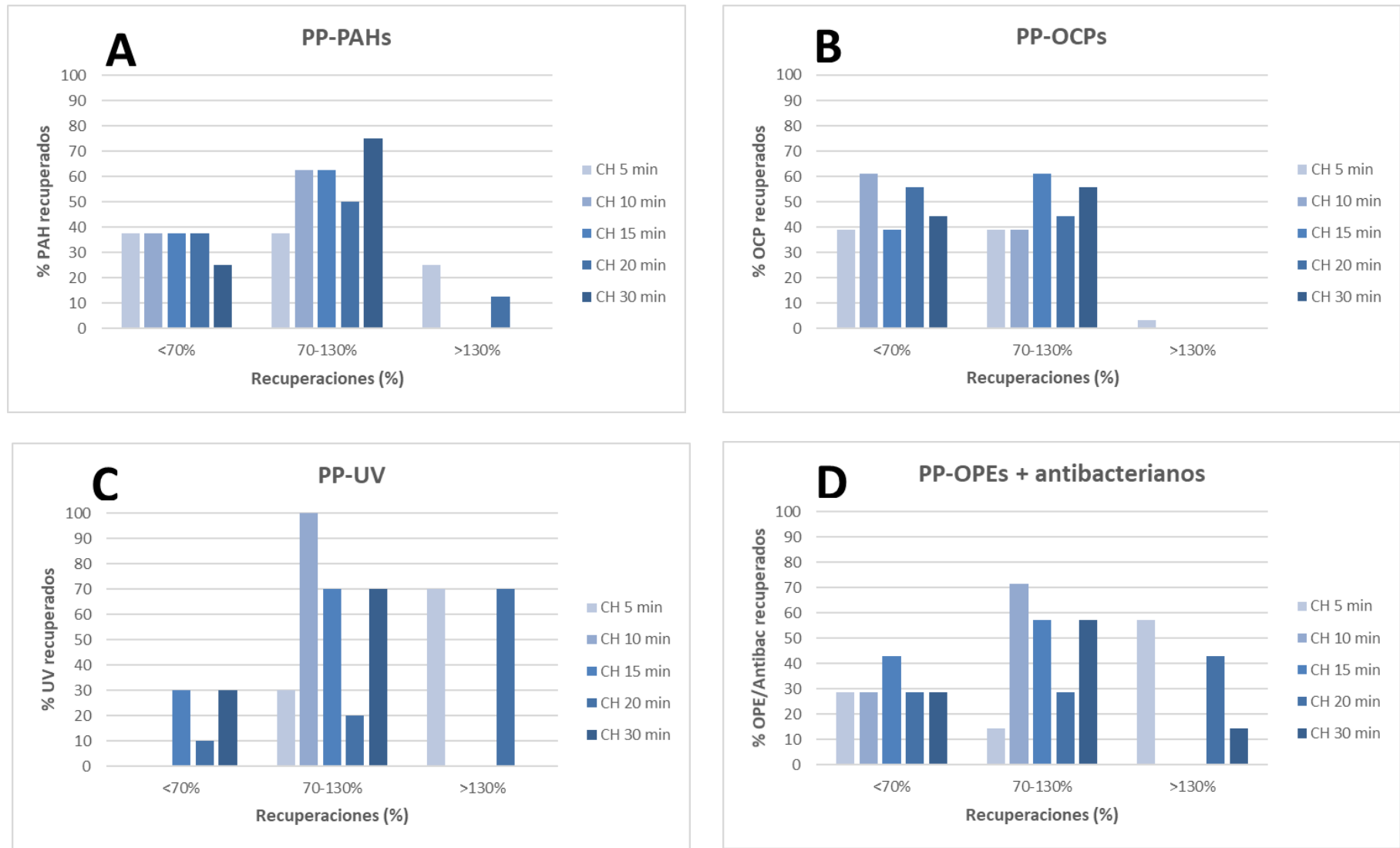


Figura 17. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tiempos de US. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de PP con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

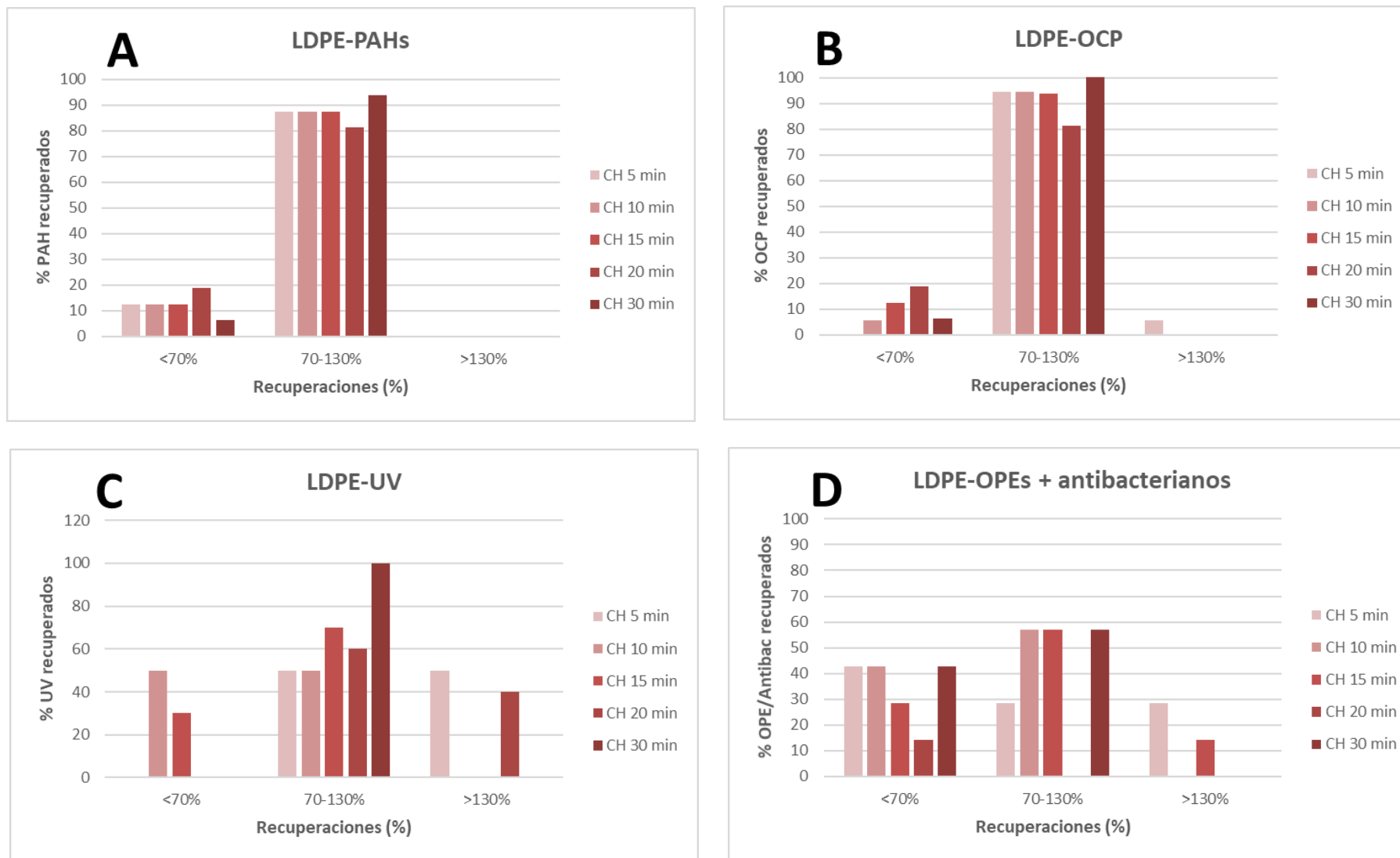


Figura 18. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tiempos de US. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de LDPE con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

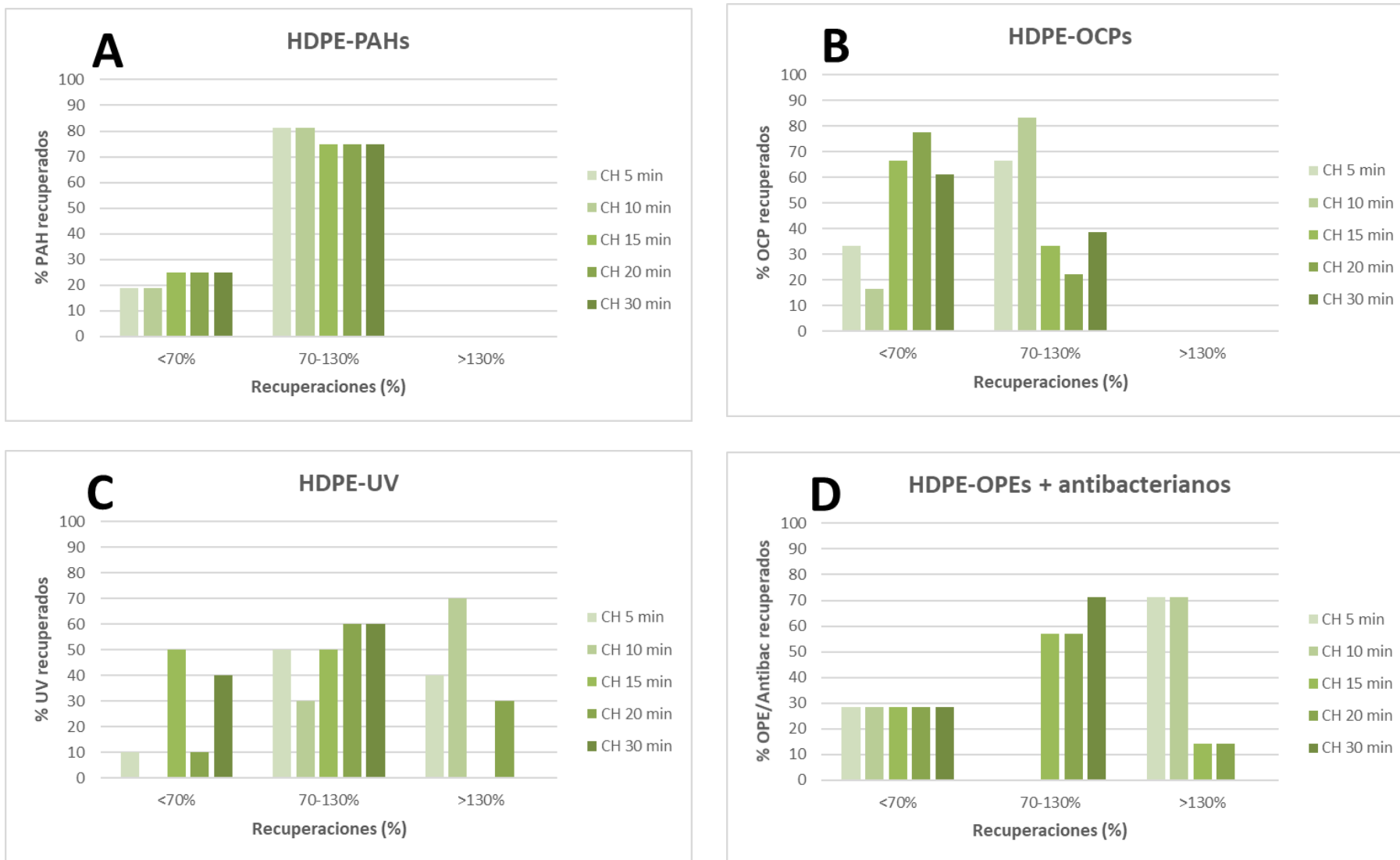


Figura 19. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tiempos de US. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de HDPE con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

Como se puede apreciar en las figuras, existe un alto grado de heterogeneidad en cuanto a la capacidad de desorción del ciclohexano en cada tipo de *pellet*, incluso a diferentes tiempos de extracción. De los tres polímeros seleccionados, el mayor número de analitos con recuperaciones más altas (sobre todo PAHs, OCPs y filtros UV) se obtienen para el LDPE (el de menos ramificaciones y mayor porosidad) a cualquiera de los tiempos estudiados. A modo de ejemplo, para el caso de los PAHs y OCPs a todos los tiempos de ultrasonidos aplicados se consiguen muy buenas recuperaciones para todos ellos, superiores en todos los casos al 80% de los compuestos de estas familias en un intervalo de recuperaciones entre el 70-130%.

En el caso del PP, si bien un pequeño grupo de analitos presenta recuperaciones inferiores al 70%, los mejores resultados (sobre todo para los filtros UV y los OPEs y antibacterianos) se obtienen a tiempos de extracción de 10 o 15 min, aunque no existe una tendencia clara en cuanto al posible efecto del tiempo de extracción. En particular, con un tiempo de 15 minutos se pueden obtener recuperaciones comprendidas entre los 70 y 130% para un total de 60-70% de compuestos de las respectivas familias. Esto podría ser debido al alto grado de retención de estos analitos por parte del polímero, a su menor porosidad y heterogeneidad entre unas *pellets* y otras, tal y como se comentó al comienzo de este apartado.

Por su parte, en el caso del HDPE es posible recuperar a la mayoría de los PAHs (más del 70%) de manera cuantitativa (70-130%) a cualquier tiempo de extracción. En el caso de los filtros UV las mayores recuperaciones (70-130%) se obtienen también a cualquier tiempo. Sin embargo, las recuperaciones de los OCPs disminuyen a partir de 15 min de extracción, mientras que para los OPEs y antibacterianos existe un marcado efecto matriz a 5 y 10 minutos de extracción, no siendo así a partir de 15 minutos que es cuando se obtiene un mayor número de analitos con recuperaciones entre un 70 y un 130%.

A raíz de todo lo anterior, y a pesar de la alta variabilidad anterior, se decidió fijar el tiempo de extracción en 15 minutos con el objeto de poder estudiar otros posibles factores que puedan influir también en la extracción. En la bibliografía, es posible observar en algunos casos que no existe consenso en cuanto al tiempo de extracción a utilizar y que tampoco se calculan debidamente las recuperaciones por tipo de analito, lo que de alguna manera refleja la complejidad de la extracción de estos analitos de dichas matrices.

4.3.3. Efecto del tamaño de partícula

El estudio de los parámetros de extracción anteriores se llevó a cabo directamente con *pellets* de unos 5 mm de diámetro, que son las que se encuentran con mayor frecuencia en el medio marino. Este tipo de microplásticos primarios se fabrican directamente con ese tamaño y, como tal, aparecen fruto de vertidos (p. ej., caída de contenedores al mar). El analizar *pellets* de manera directa (sin ningún tipo de tratamiento previo) se ha considerado con objeto de simplificar el procedimiento de extracción y de no introducir una etapa adicional, tal y como otros trabajos descritos en la bibliografía han sugerido. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que, en la práctica, cuando se recogen microplásticos y se analiza la presencia de este tipo de contaminantes, si se toman las muestras directamente sin homogeneizarlas, por ejemplo, no es posible llevar a cabo un análisis por duplicado, dado que la muestra es totalmente consumida durante la extracción y, otra muestra que aparentemente es similar, en realidad no lo es al existir la posibilidad de que la adsorción de contaminantes no se lleve a cabo de la misma forma fruto de la heterogeneidad anteriormente comentada o del tiempo que realmente lleve dicho microplástico en el medio ambiente.

Por ello, y también a raíz de los resultados anteriormente obtenidos, se decidió estudiar el efecto del tamaño de dichos microplásticos en la desorción de los analitos de interés. Para ello, 25 g de cada tipo de microplástico fueron triturados con ayuda de una batidora de laboratorio, tras ser congelados con nitrógeno líquido (que permite su congelación instantánea y aumenta su fragilidad), dado que no es posible triturar este tipo de material sin que se caliente y acabe fundiéndose. Tras su triturado y evaporación del nitrógeno líquido, los microplásticos fueron tamizados a través de tamices de acero inoxidable de 250 y 500 μm de tamaño de malla, siendo ese el rango de tamaño estudiado (250-500 μm). Tras enriquecer los tres tipos de *pellets* de la forma anteriormente mencionada y de llevar a cabo la extracción de 1,0 g de cada tipo de *pellet* con 2 mL de ciclohexano durante 15 minutos en ultrasonido (n=3 en cada caso, además de los blancos y del disolvente final enriquecido) se calcularon las recuperaciones obtenidas en cada caso.

A continuación, se muestran las recuperaciones obtenidas con los *pellets* triturados a un tamaño de 250- 500 μm y a 5 mm, que es el tamaño original de dichos *pellets*.

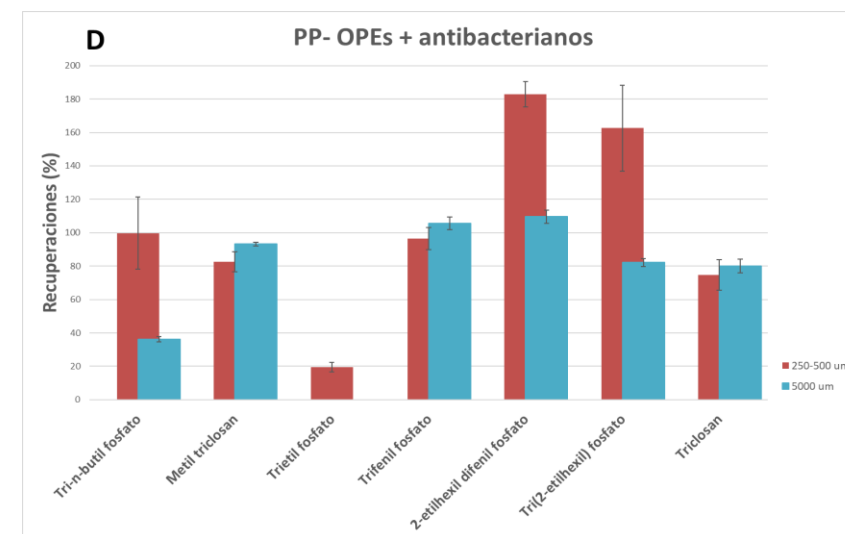
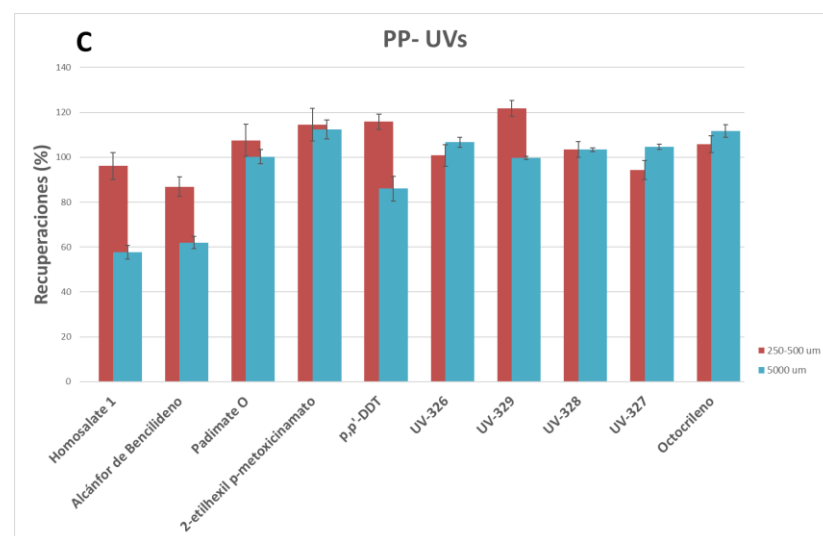
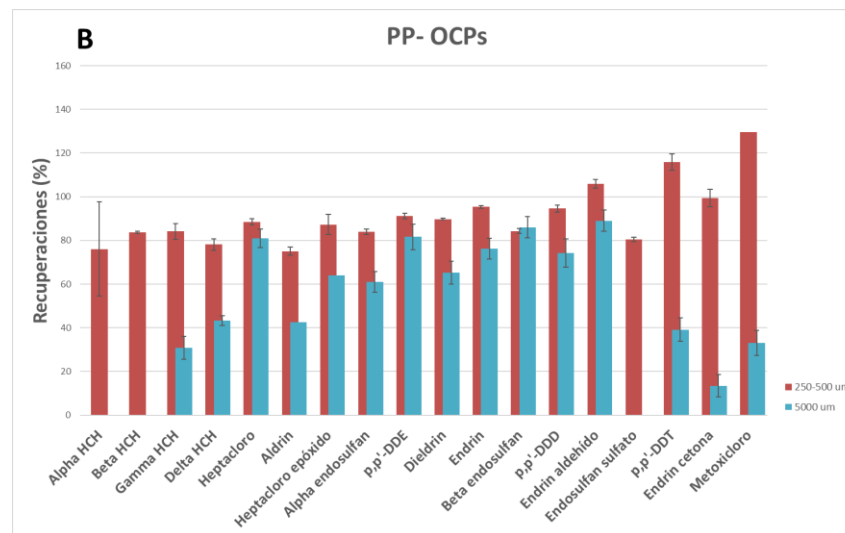
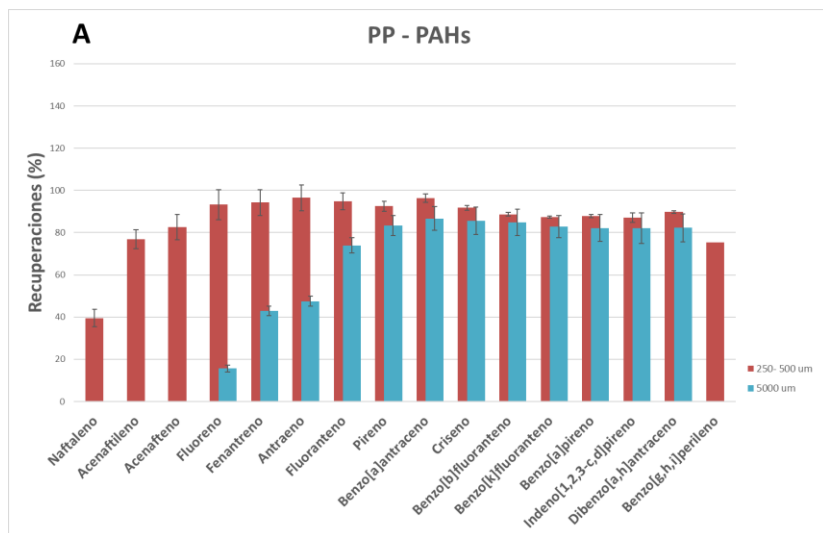


Figura 20. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tamaños de partículas. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de PP, 5 mm y 250 μ m con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

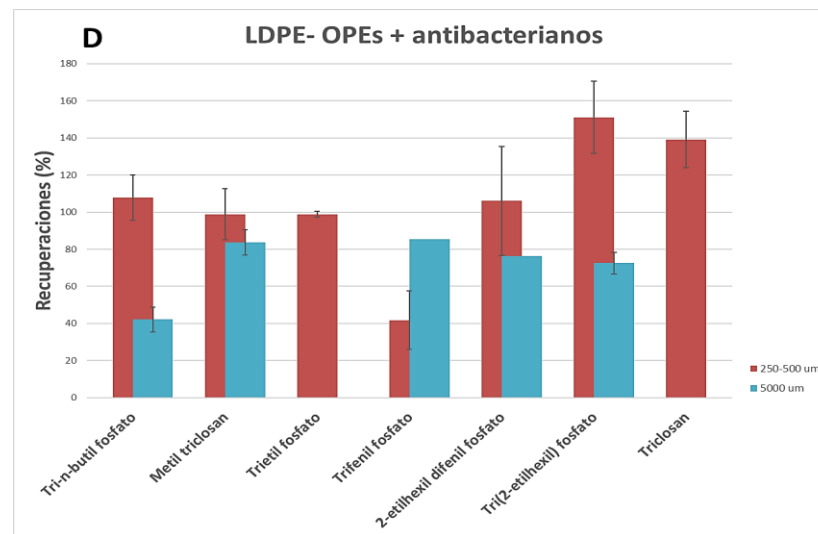
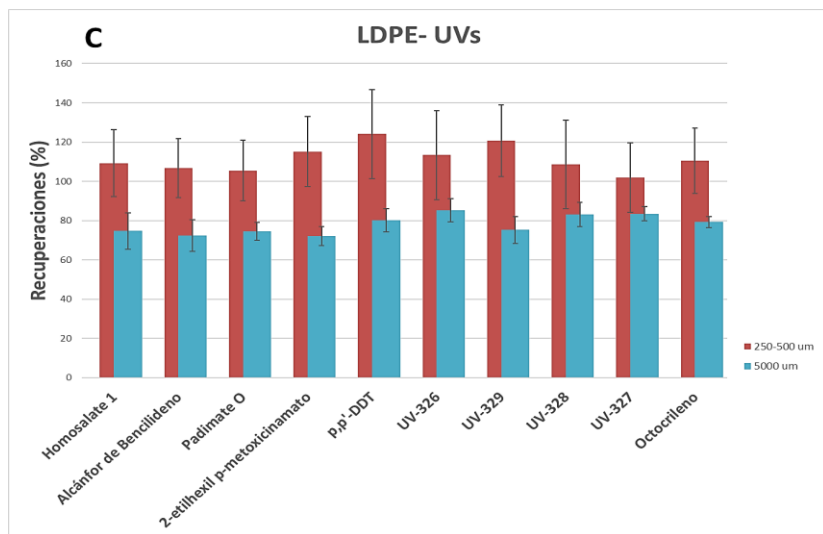
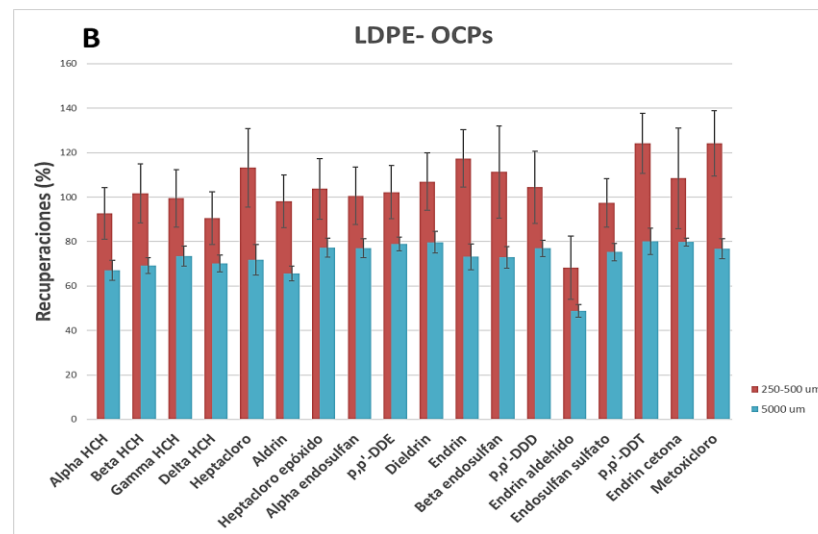
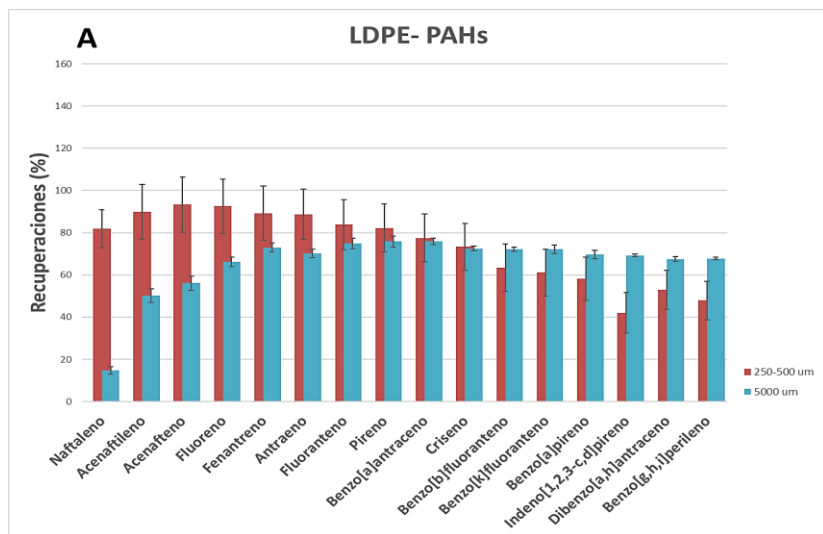


Figura 21. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tamaños de partículas. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de LDPE, 5 mm y 250 μ m con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

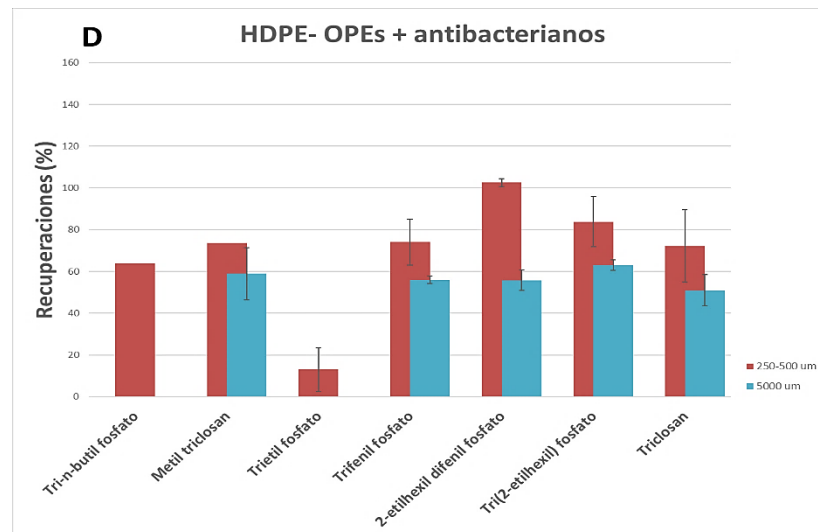
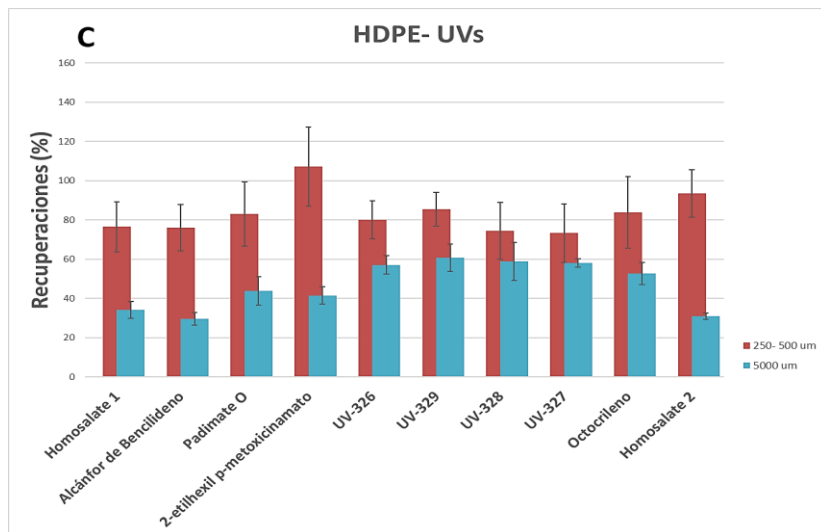
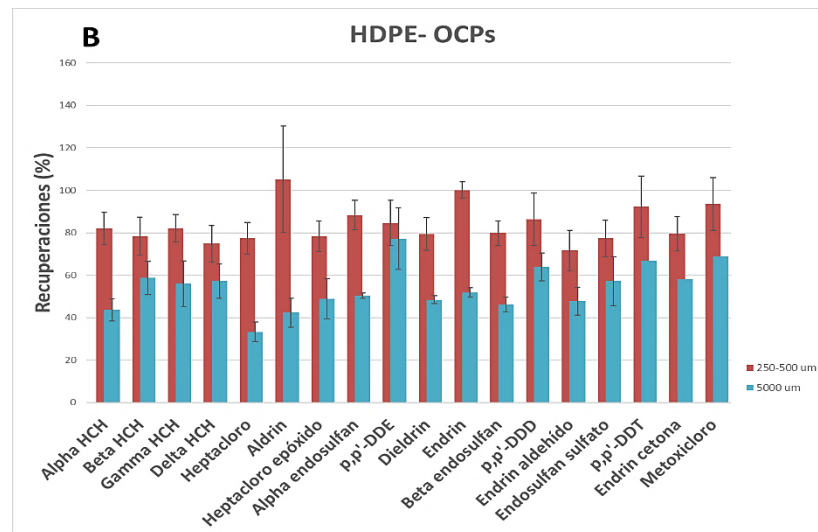
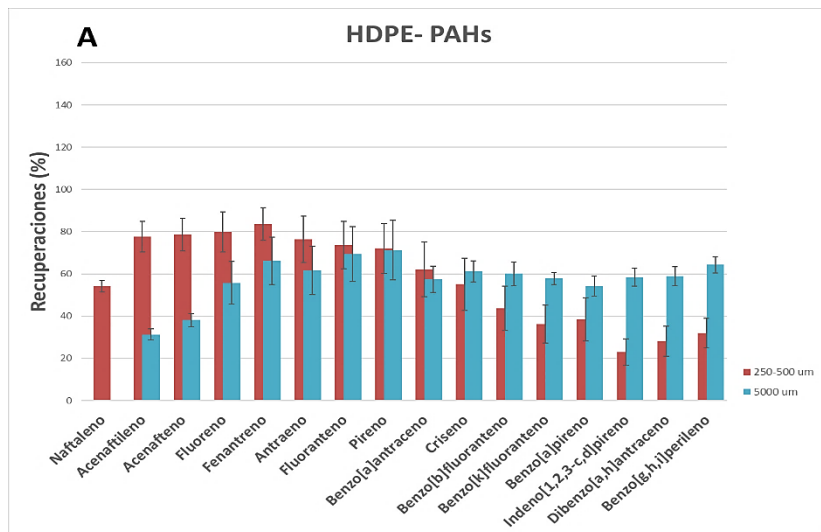


Figura 22. Recuperaciones de los 51 analitos estudiados con diferentes tamaños de partículas. A: PAHs; B: OCPs; C: filtros UV; D: OPEs y antibacterianos. Condiciones de extracción: 1 g de pellets de HDPE, 5 mm y 250 μ m con 2 mL de ciclohexano. Concentración: 50 ng/g.

Tal y como se puede apreciar en las figuras, para el PP las recuperaciones obtenidas para los *pellets* triturados son mayores en prácticamente todos los compuestos de las diferentes familias de contaminantes. En el caso de los PAHs, las recuperaciones fueron superior al 80% para 14 de los 16 PAHs estudiados. En este caso, es importante señalar la recuperación del naftaleno, acenaftileno y acenafteno (recuperaciones de 39,5%, 76,9% y 82,6%, respectivamente) que no pudieron ser recuperados de *pellets* de 5 mm.

Para la familia de los OCPs se puede observar algo muy similar a lo ocurrido con los PAHs. Con los *pellets* triturados se obtienen buenas recuperaciones para compuestos como el α -HCH, heptacloro o aldrín (recuperaciones en todos los casos superiores al 60%) compuestos que con los *pellets* sin triturar no se recuperaban. Para el resto de los compuestos se obtuvieron también recuperaciones superiores con los *pellets* triturados, excepto para el metoxicloro que no pudo ser desorbido. Los filtros UV presentan recuperaciones muy similares para los *pellets* triturados y sin triturar, aunque en los *pellets* triturados se alcanzan recuperaciones ligeramente superiores en la mayoría de los compuestos.

Finalmente, para los OPEs y antibacterianos las recuperaciones de compuestos como tri-n-butyl fosfato, 2-etilhexil difenil fosfato y tri(2-etilhexil) fosfato fueron también mayores en *pellets* triturados; sin embargo, para otros como metil triclosán, trifenil fosfato y triclosán las recuperaciones obtenidas en *pellets* sin triturar son ligeramente superiores (si bien este aumento no es significativo). Dentro de esta familia destaca el trietil fosfato, que solo pudo ser recuperado utilizando *pellets* trituradas, aunque con una recuperación cercana al 20%.

En el caso del LDPE se puede observar un claro aumento en las recuperaciones obtenidas para la gran mayoría de compuestos de las diferentes familias de contaminantes. Únicamente, en el caso de los PAHs, los más pesados como el benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno presentan recuperaciones ligeramente inferiores con *pellets* triturados (entre 40 y 60%). Para otros compuestos como el benzo[a]antraceno y el criseno las recuperaciones para *pellets* triturados y sin triturar fueron prácticamente idénticas.

Para los OCPs y filtros UV, se aprecia un aumento en todas las recuperaciones de todos los compuestos con *pellets* triturados. Por último, para los OPEs y antibacterianos se observa una clarísima mejoría en las recuperaciones. En este caso se observa que para compuestos como el tri-n-butyl fosfato o el tri (2-etilhexil) fosfato las recuperaciones pasan de un 40% con *pellets* sin triturar a recuperaciones superiores al 100% en la muestra triturada. Se observa también,

que para el trietil fosfato y el triclosán se consiguen unas recuperaciones cercanas al 100% con las muestras trituradas, mientras que en las muestras sin triturar no se conseguía recuperar dichos compuestos. Solo para el trifenil fosfato, las recuperaciones fueron superior en *pellets* no trituradas (85%).

Por último, en lo que se refiere al HDPE es importante destacar la dificultad que supuso su triturado, al tratarse de un plástico muy denso. En este caso fue necesario emplear muchísimo tiempo y esfuerzo para conseguir el tamaño de partícula deseado.

Como se puede observar en la Figura 20A, para los PAHs, las recuperaciones de compuestos como el acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y antraceno aumentan al disminuir el tamaño de partícula. Sin embargo, para compuestos más pesados como el pireno, crieno, benzo[b]fluoranteno o dibenzo[a]antraceno las recuperaciones obtenidas con *pellets* triturados (20-60%) son menores que con *pellets* sin triturar (50-70%).

Nuevamente se aprecia que para los OCPs y filtros UV, se produce un claro aumento en las recuperaciones obtenidas con los *pellets* triturados. Estas recuperaciones pasan de un 40% en *pellets* sin triturar a recuperaciones superiores al 80% en la muestra triturada. Finalmente, en lo que respecta a los OPEs y antibacterianos sucede algo muy similar a lo ocurrido con el PP y el LDPE como matriz: claros aumentos en las recuperaciones de estos compuestos y en algunos casos como el tri-n-butil fosfato que pasa de no recuperarse de *pellets* sin triturar a obtenerse recuperaciones en *pellets* triturados, que en este caso en concreto fue superior al 60%.

4.3.4. Estudio de recuperaciones

Una vez realizados los estudios para encontrar las mejores condiciones de extracción, se intentó llevar a cabo un estudio de recuperaciones a dos niveles de concentración diferentes y tres repeticiones por nivel (n=3). No obstante, y por falta de tiempo solo se pudo llevar a cabo dichas extracciones a un único nivel de concentración.

Los valores de recuperaciones absolutas obtenidas para cada tipo de microplástico, así como las desviaciones estándar relativas (RSDs) en cada caso se muestran en las Tablas 8, 9, 10 y 11.

Tabla 8. Valores de recuperaciones y RSD (entre paréntesis) de los PAHs objeto de estudio para el nivel 1 de recuperación (n=3) en los diferentes microplásticos empleados.

PAHs	PP	LDPE	HDPE
	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)
Naftaleno	39,5 (4)	81,9 (9)	54,2 (3)
Acenaftileno	76,9 (5)	89,9 (13)	77,6 (7)
Acenafteno	82,6 (6)	93,3 (13)	78,6 (8)
Fluoreno	93,3 (7)	92,5 (13)	79,8 (10)
Fenantreno	94,2 (6)	89,2 (12)	83,6 (8)
Antraceno	96,5 (6)	88,7 (12)	76,4 (11)
Fluoranteno	94,8 (4)	83,8 (11)	73,6 (11)
Pireno	92,5 (3)	82,2 (11)	72,0 (12)
Benzo[a]antraceno	96,3 (2)	77,5 (11)	62,1 (13)
Criseno	91,7 (2)	73,3 (10)	55,0 (12)
Benzo[b]fluorantreno	88,7 (1)	63,4 (10)	43,7 (11)
Benzo[k]fluorantreno	87,4 (1)	61,1 (9)	36,1 (9)
Benzo[a]pireno	87,8 (1)	58,1 (9)	38,3 (10)
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	87,2 (1)	42,0 (7)	22,9 (6)
Dibenzo [a,h]antraceno	89,8 (2)	52,9 (9)	28,1 (7)
Benzo[g,h,i]perileno	75,4 (1)	47,9 (8)	32,0 (7)

Los datos fuera del rango de 70-130% de recuperación y de 0-20% para los valores de RSD se marcan en negrita.* 50 ng/g.

Tabla 9. Valores de recuperaciones y RSD (entre paréntesis) de los OCPs objeto de estudio para el nivel 1 de recuperación (n=3) en los diferentes microplásticos empleados.

OCPs	PP	LDPE	HDPE
	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)
α -HCH	76,1 (1)	92,6 (12)	82,1 (8)
β -HCH	83,6 (4)	101,7 (13)	78,5 (9)
γ -HCH	84,1 (3)	99,4 (13)	82,2 (6)
δ -HCH	78,1 (1)	90,5 (12)	74,8 (9)
Heptacloro	88,5 (2)	113,2 (18)	77,4 (8)
Aldrin	75,1 (5)	98,0 (12)	105,2 (25)
Heptacloro epóxido	87,3 (1)	103,7 (14)	78,4 (7)
α -endosulfan	84,0 (0)	100,5 (13)	88,4 (7)
<i>p,p'</i> -DDE	91,1 (1)	102,2 (12)	84,5 (11)
Dieldrin	89,7 (1)	107,0 (13)	79,4 (8)
Endrin aldehído	105,9 (8)	68,2 (11)	71,6 (20)
Endosulfán sulfato	80,5 (1)	97,4 (14)	77,4 (10)
Endrin	95,3 (2)	117,4 (21)	100,1 (4)
β -endosulfan	84,2 (2)	111,3 (16)	79,9 (6)
<i>p,p'</i> -DDD	94,6 (1)	104,5 (14)	86,4 (12)
<i>p,p'</i> -DDT	115,8 (3)	124,2 (23)	92,2 (15)
Endrin cetona	99,5 (4)	108,4 (15)	79,6 (8)
Metoxicloro	129,6 (4)	124,2 (23)	93,5 (12)

Los datos fuera del rango de 70-130% de recuperación y de 0-20% para los valores de RSD se marcan en negrita.* 50 ng/g.

Tabla 10. Valores de recuperaciones y RSD (entre paréntesis) de los filtros UVs objeto de estudio para el nivel 1 de recuperación (n=3) en los diferentes microplásticos empleados.

Filtros UVs	PP	LDPE	HDPE
	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)
Homosalate 1	96,1 (6)	109,3 (17)	76,5 (13)
Alcánfor de Bencilideno	86,9 (4)	106,7 (15)	76,0 (12)
Padimate O	107,6 (7)	105,5 (15)	82,9 (17)
2-etilhexil <i>p</i> -metoxicinamato	114,5 (7)	115,2 (18)	107,2 (13)
UV-326	100,8 (5)	113,3 (19)	80,1 (9)
UV-329	121,9 (4)	120,6 (23)	85,3 (15)
UV-328	103,5 (4)	108,7 (18)	74,4 (18)
UV-327	94,4 (4)	101,9 (17)	73,3 (12)
Octocrileno	105,9 (4)	110,4 (18)	83,7 (12)
Homosalate 2	93,4 (3)	125,5 (20)	93,4 (15)

Los datos fuera del rango de 70-130% de recuperación y de 0-20% para los valores de RSD se marcan en negrita.* 50 ng/g.

Tabla 11. Valores de recuperaciones y RSD (entre paréntesis) de los OPEs y antibacterianos objeto de estudio para el nivel 1 de recuperación (n=3) en los diferentes microplásticos empleados.

OPEs + antibacterianos	PP	LDPE	HDPE
	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)	Nivel 1* Recuperación y RSD (%)
Tri-n-butil fosfato	99,7 (22)	107,8 (12)	63,8 (11)
Metil triclosan	82,6 (6)	98,8 (14)	73,5 (11)
Trietil fosfato	19,4 (3)	41,8 (2)	13,0 (2)
Trifenil fosfato	96,4 (7)	106,0 (16)	74,1 (12)
2-etilhexil difenil fosfato	182,9 (8)	151,1 (29)	102,5 (17)
Tri(2-etilhexil) fosfato	162,5 (26)	139,2 (20)	83,8 (19)
Triclosan	74,7 (9)	94,4 (15)	72,2 (14)

Los datos fuera del rango de 70-130% de recuperación y de 0-20% para los valores de RSD se marcan en negrita.* 50 ng/g.

Se aprecian buenos datos de recuperación para prácticamente todos los analitos de la familia de los PAHs en los tres tipos de microplásticos, excepto algunos casos. Para el acenaftileno y el acenafteno se aprecian recuperaciones muy por encima del 70% para los tres tipos de microplásticos, algo muy positivo dado los grandes inconvenientes en las recuperaciones que presentaban estos analitos en otros estudios de este trabajo. También son notorias las mejorías en las recuperaciones de otros analitos de esta familia como son el antraceno o el pireno,

Como se ha mencionado, se observa que para algunos analitos las recuperaciones se encuentran fuera del rango comprendido entre el 70 y el 130%, y para otros los valores de RSD son superiores al 20%. Para los PAHs, el naftaleno presenta recuperaciones del 39,5% y 54,2%

sobre PP y HDPE, respectivamente, mientras que, para el LDPE, benzo[b]fluorantreno, benzo[k]fluorantreno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo [a,h]antraceno y benzo[g,h,i] perileno son los que presentan recuperaciones inferiores al rango 70-130%. Algo muy similar ocurre en el caso del HDPE para estos mismos analitos, donde las recuperaciones son inferiores al rango óptimo de recuperación, en este caso entre el 22,9%, en el caso del indeno[1,2,3-c,d]pireno, y un 43,7 %, para el benzo[b]fluorantreno. Además, para el HDPE, se observan también recuperaciones bajas en el benzo[a]antraceno, el criseno y el benzo[b]fluorantreno, analitos para los que sus valores de recuperación se sitúan alrededor del 50%. Con respecto a los OCPs, se observa que, para todos los analitos de esta familia, en los tres tipos de MPs empleados en este primer nivel del estudio de recuperaciones, los valores de las recuperaciones están comprendidos en el rango considerado como óptimo (70-130%).

Finalmente, en el caso de las familias de OPEs y antibacterianos es donde se observan algunos de los valores de recuperación más alejados del rango 70-130%. Con respecto a las recuperaciones se aprecian valores inferiores al 70%, caso del trietil triclosán (19,4% para el PP, 41,8% para el LDPE y 13 % para el HDPE) y del tri-n-butil fosfato (63,8% para el HDPE). En cambio, otros contaminantes presentan recuperaciones superiores al 130%, tales como el 2-etilhexil difenil fosfato, con recuperaciones del 182,9% para el PP y del 151% para el LDPE, y el tri(2-etilhexil) fosfato, 162,5% para el PP y 139,2 % para el LDPE, siendo necesario estudiar con mayor grado de detalle este hecho. En lo que respecta las RSDs, se obtuvieron valores inferiores al 20% en todos los casos, excepto para el tri(2-etilhexil) fosfato en PP y el 2-etilhexil difenil fosfato en LDPE, para los que se obtuvo un 25,9 y un 29,4%, respectivamente.

5. Conclusiones

De este Trabajo de Fin de Máster pueden extraerse las siguientes conclusiones generales:

- La caracterización de los tres tipos de microplásticos empleados (PP, LDPE y HDPE) mediante difracción de Rayos X y DSC revelaron la naturaleza semicristalina de los mismos.
- De los diferentes disolventes de extracción estudiados (ciclohexano, acetona, EtOH, MeOH y ACN), el ciclohexano (el más apolar de todos los disolventes estudiados) mostró una mayor capacidad de desorción de la gran mayoría de los contaminantes estudiados, lo que concuerda con los valores de K_{ow} de los analitos estudiados. Sin embargo, la alta heterogeneidad de este tipo de polímeros unida a su diferente área superficial dificulta la correcta interpretación de los resultados obtenidos.
- Tras estudiar el tiempo de extracción en ultrasonidos, se pudo constatar que un tiempo de extracción de 15 min permite extraer cuantitativamente la gran mayoría de los compuestos estudiados de los tres tipos de *pellets*, aunque de nuevo, los resultados no son del todo concluyentes debido a la heterogeneidad anteriormente comentada.
- El estudio de la influencia del tamaño de partícula en este caso (trituration de los microplásticos entre 250 y 500 μm) mostró que la trituration de los microplásticos mejora de manera importante el porcentaje de recuperación de la gran mayoría de los analitos. Aunque ello supone la introducción de una etapa adicional en el tratamiento de la muestra, esta está justificada debido a que, por un lado, mejora la extracción de dichos compuestos y, por otro, permite en la práctica realizar análisis por duplicado o triplicado.
- El estudio de recuperaciones final, que solo pudo ser llevado a cabo a un nivel de concentración, mostró que la extracción de 1,0 g de *pellets* de entre 250 y 500 μm de diámetro con 2 mL de ciclohexano durante 15 minutos permite recuperar cuantitativamente el 80% de los analitos de los tres tipos de plásticos (recuperaciones entre el 70 y el 130%).
- Teniendo en cuenta la importante mejora obtenida al disminuir el tamaño de los microplásticos a analizar, resulta de especial interés estudiar de nuevo el efecto que tendría la utilización de cada disolvente (acetona, EtOH, MeOH y ACN) en la extracción de dichos contaminantes, así como el tiempo de extracción, con el objetivo de confirmar estos resultados, ya que el triturado de los microplásticos mejora claramente la capacidad de extracción de dichos disolventes. Sin embargo, y a pesar de ello, el procedimiento de extracción propuesto en este Trabajo de Fin de Máster cumple con unas condiciones

adecuadas para lograr una extracción eficiente de los POPs estudiados de microplásticos de PP, HDPE y LDPE, que son los tipos de *pellets* más comunes encontrados en muestras reales en el medio ambiente. Este procedimiento, además, logra reducir las cantidades necesarias de disolventes empleadas y los tiempos de estudio, siendo necesarios únicamente 2 mL de ciclohexano, y 15 minutos de ultrasonidos, disolvente que tras su filtrado puede ser inyectado directamente en el sistema cromatográfico.

6. Referencias

- [1] Olalla López-Costas, Malin Kylander, Nadine Mattielli, Noemi Álvarez-Fernández, Marta Pérez-Rodríguez, Tim Mighall, Richard Bindler, Antonio Martínez Cortizas, “*Human bones tell the story of atmospheric mercury and lead exposure at the edge of Roman World*”, *Science of The Total Environment*, Volume 710, 2020, 136319, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136319>.
- [2] Web oficial de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. <http://www.epa.gov/history/topics/perspect/london.htm> Fecha de consulta: Julio de 2022.
- [3] Web sobre calidad del aire de los Estados Unidos. <https://www.ametsoc.org/sloan/cleanair/> Fecha de consulta: Julio de 2022
- [4] Johnston, R. J. (1989). “*Environmental problems: nature, economy and state*”. Belhaven Press, Pinter.
- [5] Vignati, D. A. L., Valsecchi, S., Polesello, S., Patrolecco, L., & Dominik, J. (2009). “*Pollutant partitioning for monitoring surface waters*”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(2), 159-169.
- [6] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/> Fecha de consulta: Julio 2022
- [7] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/obligaciones_Estocolmo_2.aspx Fecha de consulta: Julio 2022
- [8] Stockholm at 10: Chemical Challenges, Sustainable Solutions. Fifth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention. 2011. Geneva, Switzerland. <http://chm.pops.int/Convention/COP/Meetings/COP5/tabid/1267/mctl/ViewDetails/EventModID/870/EventID/1>.
- [9] Reglamento (UE) 2019/1021 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2019 sobre contaminantes orgánicos persistentes <https://www.boe.es/doue/2019/169/L00045-00077.pdf> Fecha de consulta: Julio 2022

[10] Zijian Li, “*Health risk characterization of maximum legal exposures for persistent organic pollutant (POP) pesticides in residential soil: An analysis*”, *Journal of Environmental Management*, Volume 205, 2018, Pages 163-173, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.070>.

[11] Diogo Pestana, Gil Faria, Carla Sá, Virgínia C. Fernandes, Diana Teixeira, Sónia Norberto, Ana Faria, Manuela Meireles, Cláudia Marques, Luísa Correia-Sá, Ana Cunha, João T. Guimarães, António Taveira-Gomes, Ana Cristina Santos, Valentina F. Domingues, Cristina Delerue-Matos, Rosário Monteiro, Conceição Calhau, “*Persistent organic pollutant levels in human visceral and subcutaneous adipose tissue in obese individuals—Depot differences and dysmetabolism implications*”, *Environmental Research*, Volume 133, 2014, Pages 170-177, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.05.026>.

[12] Raf Aerts, Ilse Van Overmeire, Ann Colles, Mirjana Andjelković, Govindan Malarvannan, Giulia Poma, Elly Den Hond, Els Van de Mieroop, Marie-Christine Dewolf, François Charlet, An Van Nieuwenhuysse, Joris Van Loco, Adrian Covaci, “*Determinants of persistent organic pollutant (POP) concentrations in human breast milk of a cross-sectional sample of primiparous mothers in Belgium*”, *Environment International*, Volume 131, 2019, 104979, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104979>.

[13] J. McComb, I.G. Mills, M. Muller, H.F. Berntsen, K.E. Zimmer, E. Ropstad, S. Verhaegen, L. Connolly, “*Human blood-based exposure levels of persistent organic pollutant (POP) mixtures antagonise androgen receptor transactivation and translocation*”, *Environment International*, Volume 132, 2019, 105083, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105083>.

[14] Alawi, M., Masaad, M. & Al-Hussaini, M. “*Comparative study of persistent organic pollutant (POP) (chlorinated pesticides, PCBs, and dioxins/furans) concentrations in cancer-affected human organs with those of healthy organs*”. *Environ Monit Assess* 190, 470 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6856-3>

[15] Grova, N., Schroeder, H., Olivier, J. L., & Turner, J. D. “*Epigenetic and neurological impairments associated with early life exposure to persistent organic pollutants*”. *International journal of genomics*, 2019.

[16] Xia, D., Gao, L., Zheng, M., Sun, Y., Qiao, L., Huang, H., ... & Zhang, L. “*Identification and evaluation of chlorinated nonane paraffins in the environment: A persistent organic pollutant candidate for the Stockholm Convention?*”. *Journal of hazardous materials*, 371, 449-455.

- [17] Garrison, V. H., Foreman, W. T., Genualdi, S., Griffin, D. W., Kellogg, C. A., Majewski, M. S., ... & Smith, G. W. (2006). "Saharan dust-a carrier of persistent organic pollutants, metals and microbes to the Caribbean?". *Revista de Biología Tropical*, 54, 9-21.
- [18] Nizzetto, L., Macleod, M., Borgå, K., Cabrerizo, A., Dachs, J., Guardo, A. D., ... & Jones, K. C. (2010). "Past, present, and future controls on levels of persistent organic pollutants in the global environment".
- [19] Schmidt, T.C., 2018. "Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants". *Anal. Bioanal. Chem.* <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9>.
- [20] Informe de las Naciones Unidas sobre el uso de compuestos orgánicos emergentes https://iris.paho.org/bitstream/handle/10665.2/53074/participacionproduccion_spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y Fecha de consulta: Julio 2022
- [21] Informe de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos sobre revisión de compuestos orgánicos emergentes https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-06/documents/epaoig_20210506-21-p-0129_spanish.pdf Fecha de consulta: Julio 2022
- [22] EFSA (European Food safety Authority), 2016. EFSA's activities on emerging risks in 2015. EFSA Supporting publication EN-1-, 22 pp.
- [23] Arata de Bellabarba, Gabriela. (2011). "Contaminantes orgánicos persistentes (cops): Qué son y cómo afectan el medio ambiente y la salud." *Revista Venezolana de Endocrinología y Metabolismo*, 9(2), 3-36.
- [24] Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla*, 1-27.
- [25] Lwanga, E. H. (2016). Microplásticos, insospechado problema ambiental. *ECOfronteras*, 26-28.
- [26] Jorgenson, J. (1995). "Maya subsistence hunters in Quintana Roo", Mexico. *Oryx*, 29(1), 49-57.
- [27] La Condamine, Charles Marie de. En Gillissie, Charles Coulston. *Diccionario de biografía científica*. 15, Suplemento 1. Nueva York: C. Scribner's sons, 1978. Pp. 269 – 273
- [28] López, Juan. (2021). "Caracterización mecánica del caucho vulcanizado reciclado". 10.22517/9789587224955.1.4.

- [29] Kobayashi, Shiro; Kashiwa, Keita; Shimada, Junji; Kawasaki, Tatsuya; Shoda, Shin-ichiro (1992). "Enzymatic polymerization: The first in vitro synthesis of cellulose via nonbiosynthetic path catalyzed by cellulase". *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 54-55 (1): 509-518.
- [30] Informe 2021 de *PlasticEurope* <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> Fecha de consulta: Julio 2022
- [31] American Society for Testing Materials <https://www.astm.org/> Fecha de consulta: Julio 2022
- [32] Meneses, Juliana, Corrales, Catalina María, & Valencia, Marco. (2007). "Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca". *Revista EIA*, (8), 57-67. Retrieved August 04, 2022, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S179412372007000200006&lng=en&tlng=es.
- [33] Miguel González-Pleiter, Carlos Edo, Ángeles Aguilera, Daniel Viúdez-Moreiras, Gerardo Pulido-Reyes, Elena González-Toril, Susana Osuna, Graciela de Diego-Castilla, Francisco Leganés, Francisca Fernández-Piñas, Roberto Rosal, "Occurrence and transport of microplastics sampled within and above the planetary boundary layer", *Science of The Total Environment*, Volume 761, 2021, 143213, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143213>.
- [34] Elias R. "Mar del plástico: una revisión del plástico en el mar". *Rev Invest Desarr Pesq*. 2015. Available from: https://www.oceandocs.org/bitstream/handle/1834/10964/RevINIDEP27_83.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [35] Kevin Ugwu, Alicia Herrera, May Gómez, "Microplastics in marine biota: A review", *Marine Pollution Bulletin*, Volume 169, 2021, 112540, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112540>
- [36] Arthur, Courtney; Baker, Joel; Bamford, Holly (Enero de 2009). "[*Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris*](#)". NOAA Technical Memorandum.
- [37] Díaz-Mendoza, C.; Mouthon-Bello, J.; Pérez-Herrera, N. L.; Escobar-Díaz, S. M. "Plastics and Microplastics, Effects on Marine Coastal Areas: A Review". *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020 2732 2020, 27 (32), 39913–39922.

- [38] Richard, H., Carpenter, E. J., Komada, T., Palmer, P. T., & Rochman, C. M. (2019). Biofilm facilitates metal accumulation onto microplastics in estuarine waters. *Science of the total environment*, 683, 600-608.
- [39] Zarfl, C., Fleet, D., Fries, E., Galgani, F., Gerdts, G., Hanke, G., & Matthies, M. (2011). Microplastics in oceans. *Marine pollution bulletin*, 62, 1589-1591.
- [40] Thompson, R. C. (2015). Microplastics in the marine environment: sources, consequences and solutions. In *Marine anthropogenic litter* (pp. 185-200). Springer, Cham.
- [41] Sharma, S., Chatterjee, S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environ Sci Pollut Res* 24, 21530–21547 (2017). <https://doi.org/10.7/s11356-017-9910-8>
- [42] Antonio Ragusa, Alessandro Svelato, Criselda Santacroce, Piera Catalano, Valentina Notarstefano, Oliana Carnevali, Fabrizio Papa, Mauro Ciro Antonio Rongioletti, Federico Baiocco, Simonetta Draghi, Elisabetta D'Amore, Denise Rinaldo, Maria Matta, Elisabetta Giorgini, “*Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta*”, *Environment International*, Volume 146, 2021, 106274, ISSN 0160 4120 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>
- [43] Lauren C. Jenner, Jeanette M. Rotchell, Robert T. Bennett, Michael Cowen, Vasileios Tentzeris, Laura R. Sadofsky, “*Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy*”, *Science of The Total Environment*, Volume 831, 2022, 154907, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154907>.
- [44] P.A. Stapleton, “*Microplastic and nanoplastic transfer, accumulation, and toxicity in humans*”, *Current Opinion in Toxicology*, Volume 28, 2021, Pages 62-69, ISSN 2468-2020, <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.10.001>
- [45] Heather A. Leslie, Martin J.M. van Velzen, Sicco H. Brandsma, A. Dick Vethaak, Juan J. Garcia-Vallejo, Marja H. Lamoree, “*Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood*”, *Environment International*, Volume 163, 2022, 107199, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>
- [46] Yang, X., Man, Y. B., Wong, M. H., Owen, R. B., & Chow, K. L. (2022). “*Environmental health impacts of microplastics exposure on structural organization levels in the human body*”. *Science of The Total Environment*, 154025.

- [47] Yacob T. Tesfaldet, Nji T. Ndeh, “*Public face masks wearing during the COVID-19 pandemic: A comprehensive analysis is needed for potential implications*”, *Journal of Hazardous Materials Advances*, Volume 7, 2022, -125, ISSN 2772-4166, <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.-125>.
- [48] C. Menzemer, T.S. Srivatsan, “*The effect of environment on fatigue crack growth behavior of aluminum alloy 5456, Materials Science and Engineering*”: A, Volume 271, Issues 1–2, 1999, Pages 188-195, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00222-1)
- [49] Rachid Dris, Johnny Gasperi, Mohamed Saad, Cécile Mirande, Bruno Tassin, “*Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 104, Issues 1–2, 2016, Pages 290-293, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.
- [50] Allen, S., Allen, D., Baladima, F. *et al.* “*Evidence of free tropospheric and long-range transport of microplastic at Pic du Midi Observatory*”. *Nat Commun* 12, 7242 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27454-7>
- [51] Lingshi Yin, Xiaofeng Wen, Danlian Huang, Zhenyu Zhou, Ruihao Xiao, Li Du, Hongyu Su, Kanglong Wang, Quyang Tian, Zhousha Tang, Lan Gao. “*Abundance, characteristics, and distribution of microplastics in the Xiangjiang river, China*”, *Gondwana Research*, Volume 107, 2022, Pages 123-133, ISSN 1342-937X, <https://doi.org/10.1016/j.gr.2022.01.019>.
- [52] Fang-ting Wang, Ke Bao, Chang-sheng Huang, Rui-ping Liu, Wen-jing Han, Cheng-yun Yi, Long Li, Yun Zhou, “*Distribution, characteristics, and research status of microplastics in the trunk stream and main lakes of the Yangtze River: A review*”, *China Geology*, Volume 5, Issue 1, 2022, Pages 171-184, ISSN 2096-5192, [https://doi.org/10.1016/S2096-5192\(22\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S2096-5192(22)00093-3).
- [53] Md. Jaker Hossain, Sheikh AftabUddin, Farjana Akhter, Nabila Nusrat, Atikur Rahaman, Mohammad Nurul Azim Sikder, Md. Mostafa Monwar, et al. “*Surface water, sediment, and biota: The first multi-compartment analysis of microplastics in the Karnafully river, Bangladesh*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 180, 2022, 113820, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113820>
- [54] Igor Zhdanov, Alexey Lokhov, Artem Belesov, Aleksandr Kozhevnikov, Svetlana Pakhomova, Anfisa Berezina et al. “*Assessment of seasonal variability of input of microplastics from the Northern Dvina River to the Arctic Ocean*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 175, 2022, 113370, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113370>.

- [55] Pia M. Eibes, Friederike Gabel, “*Floating microplastic debris in a rural river in Germany: Distribution, types and potential sources and sinks*”, *Science of The Total Environment*, Volume 816, 2022, 151641, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151641>.
- [56] Yulan Zhang, Tanguang Gao, Shichang Kang, Huahong Shi, Lei Mai, Deonie Allen, Steve Allen, “*Current status and future perspectives of microplastic pollution in typical cryospheric regions*”, *Earth-Science Reviews*, Volume 226, 2022, 103924, ISSN 0012-8252, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.103924>.
- [57] Matthias C. Rillig, “*Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil*”. *Environmental Science & Technology* 2012 46 (12), 6453-6454
- [58] Forschungsverbund Berlin. (2018, February 5). “*An underestimated threat: Land-based pollution with microplastics*”. ScienceDaily. Retrieved July 26, 2022 from www.sciencedaily.com/releases/2018/02/180205125728.htm
- [59] Villanova Solano, C., Romero Peral, F., Fernández Martín, S., Muñoz Molina, M., & Álvaro Berlanga, S. (2019). “*Estudio de la abundancia de microplásticos en doce playas de la isla de Tenerife (Islas Canarias)*”.
- [60] Jorge Rapp, Alicia Herrera, Ico Martinez, Eugenio Raymond, Ángelo Santana, May Gómez, “*Study of plastic pollution and its potential sources on Gran Canaria Island beaches (Canary Islands, Spain)*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 153, 2020, 110967, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110967>.
- [61] Cintia Hernández-Sánchez, Javier González-Sálamo, Francisco J. Díaz-Peña, Eugenio Fraile-Nuez, Javier Hernández-Borges, “*Arenas Blancas (El Hierro island), a new hotspot of plastic debris in the Canary Islands (Spain)*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 169, 2021, 112548, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112548>
- [62] Marta Sevillano-González, Javier González-Sálamo, Francisco J. Díaz-Peña, Cintia Hernández-Sánchez, Sergio Catalán Torralbo, Airán Ródenas Seguí, Javier Hernández-Borges, “*Assessment of microplastic content in *Diadema africanum* sea urchin from Tenerife (Canary Islands, Spain)*”, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 175, 2022, 113174, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113174>
- [63] Villanova-Solano, C., Díaz-Peña, F. J., Hernández-Sánchez, C., González-Sálamo, J., González-Pleiter, M., Vega-Moreno, D., ... & Hernández-Borges, J. (2022). “*Microplastic pollution in sublittoral coastal sediments of a North Atlantic Island: The case of La Palma (Canary Islands, Spain)*”. *Chemosphere*, 288, 132530.

- [64] Sánchez-Almeida, R.; Hernández-Sánchez, C.; Villanova-Solano, C.; Díaz-Peña, F.J.; Clemente, S.; González-Sálamo, J.; González-Pleiter, M.; Hernández-Borges, J. “*Microplastics Determination in Gastrointestinal Tracts of European Sea Bass (*Dicentrarchus labrax*) and Gilt-Head Sea Bream (*Sparus aurata*) from Tenerife (Canary Islands, Spain)*”. *Polymers* 2022, *14*, 1931. <https://doi.org/10.3390/polym14101931>
- [65] Cristopher Domínguez-Hernández, Cristina Villanova-Solano, Marta Sevillano-González, Cintia Hernández-Sánchez, Javier González-Sálamo, Cecilia Ortega-Zamora, Francisco Javier Díaz-Peña, Javier Hernández-Borges, “*Plastitar: A new threat for coastal environments*”, *Science of The Total Environment*, Volume 839, 2022, 156261, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156261>.
- [66] Programme UNE. “*Marine plastic debris and microplastics: global lessons and research to inspire action and guide policy change*”. 2016. Available from: <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/7720>
- [67] Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS. “*Microplastics as contaminants in the marine environment: a review*”. *Mar Pollut Bull.* 2011; 62:2588 –97
- [68] Cai, L.; Wang, J.; Peng, J.; Wu, Z.; Tan, X. “*Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments*”. *Sci. Total Environ.* 2018, 628–629, 740–747.
- [69] Abaroa-Pérez B, Ortiz-Montosa S, Hernández-Brito JJ, Vega-Moreno D. “*Yellowing, Weathering and Degradation of Marine Pellets and Their Influence on the Adsorption of Chemical Pollutants*”. *Polymers (Basel)*. 2022 Mar 24;14(7):1305
- [70] Brandon, J.; Goldstein, M.; Ohman, M.D. “*Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns*”. *Mar. Pollut. Bull.* 2016, 110, 299–308.
- [71] Laboratoy, H.A. “*Yellowness Indices; Insight on Color Hunter Associates Laboratory*”, Inc.: Reston, VA, USA, 2008; Volume 8, pp. 5–6.
- [72] Mecozzi, M.; Pietroletti, M.; Monakhova, Y.B. “*FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies*”. *Mar. Pollut. Bull.* 2016, 106, 155–161.

- [73] Birch, Q.T.; Potter, P.M.; Pinto, P.X.; Dionysiou, D.D.; Al-Abed, S.R. “*Isotope ratio mass spectrometry and spectroscopic techniques for microplastics characterization*”. *Talanta* 2021, 224, 121743.
- [74] Shim, W.J.; Hong, S.H.; Eo, S.E. “*Identification methods in microplastic analysis: A review*”. *Anal. Methods* 2017, 9, 1384–1391
- [75] Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C. “*Pyrolysis–GC/MS Data Book of Synthetic Polymers—Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*”; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; ISBN 978-0-444-53892-5.
- [76] Jake Martin, Amy L. Lusher, Francis Chantel Nixon, “*A review of the use of microplastics in reconstructing dated sedimentary archives*”, *Science of The Total Environment*, Volume 806, Part 4, 2022, 150818, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150818>.
- [77] Enders, K.; Lenz, R.; Stedmon, C.A.; Nielsen, T.G. “*Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $_{10}$ ”. *Mar. Pollut. Bull.* 2015, -, 70–81.*
- [78] Rodrigues JP, Duarte AC, Santos-Echeandía J, Rocha-Santos T. “*Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview*”. *TrAC, Trends Anal. Chem. (Regular Ed.)*. 2019; 111:252–60. doi: 10.1016/j.trac.2018.11.038
- [79] Endo S, Koelmans AA. “*Sorption of hydrophobic organic compounds to plastics in the marine environment: equilibrium BT - hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment*”. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 185–204. doi: 10.-7/698_2016_11.
- [80] Fu, L.; Li, J.; Wang, G.; Luan, Y.; Dai, W. “*Adsorption Behavior of Organic Pollutants on Microplastics*”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021, 217. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2021.112207>
- [81] Fred-Ahmadu, O.H., Bhagwat, G., Oluyoye, I., Benson, N.U., Ayejuyo, O.O., Palanisami, T., 2020. “*Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives*”. *Sci. Total Environ.* 706, 135978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135978>
- [82] Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Meibom, A., & Baun, A. (2017). “*Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota*”. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.-2/ieam.1904>.

- [83] Tourinho PS, KočíV, Loureiro S, van Gestel CAM. “*Partitioning of chemical contaminants to microplastics: sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation*”. Environ. Pollut. 2019; 252:1246–56. doi:10.1016/j.envpol.2019.06.030
- [84] Menéndez-Pedriza A, Jaumot J. “*Interaction of environmental pollutants with microplastics: A critical review of sorption factors, bioaccumulation and ecotoxicological effects*”. Toxics 2020; 8:40. doi: 10.3390/toxics8020040.
- [85] George SC, Thomas S. “*Transport phenomena through polymeric systems*”. Prog. Polym. Sci. 2001; 26:985–1017. doi: 10.1016/S0079-6700(00)00036-8.
- [86] Maršić-Lučić, J., Lušić, J., Tutman, P., Bojanić Varezić, D., Šiljić, J., & Pribudić, J. (2018). “*Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia*”. Marine Pollution Bulletin, 137 (October), 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.027>
- [87] P.G. Ryan, H. Bouwman, C.L. Moloney, M. Yuyama, H. Takada, “*Long-term decreases in persistent organic pollutants in South African coastal waters detected from beached polyethylene pellets*”, Mar. Pollut. Bull. 64 (2012) 2756e2760. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.013>.
- [88] Sundt P, Schultze P -E, Syversen F. “*Sources of microplastic pollution to the marine environment*”. Mepex. 2014.
- [89] Graca, B., Bełdowska, M., Wrzesień, P., & Zgrundo, A. (2014). “*Styrofoam debris as a potential carrier of mercury within ecosystems*”. Environmental Science and Pollution Research, 21(3), 2263–2271. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2153-4>
- [90] Razanajatovo RM, Ding J, Zhang S, Jiang H, Zou H. “*Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics*.” Mar. Pollut. Bull. 2018;136:516–23. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.048 .
- [91] International Pellet Watch (IPW) (n.d.), <http://www.pelletwatch.org>. Fecha de consulta: Julio de 2022
- [92] K. Mizukawa, H. Takada, M. Ito, Y.B. Geok, J. Hosoda, R. Yamashita, M. Saha, S. Suzuki, C. Miguez, J. Frias, J.C. Antunes, P. Sobral, I. Santos, C. Micaelo, A.M. Ferreira, “*Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets*”, Mar. Pollut. Bull. 70 (2013) 296e302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.008>.

- [93] M. Heskett, H. Takada, R. Yamashita, M. Yuyama, M. Ito, Y.B. Geok, Y. Ogata, C.Kwan, A.Heckhausen, H. Taylor, T. Powell, C.Morishige, D. Young, H. Patterson, B. Robertson, E. Bailey, J. Mermoz, “*Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch*”, Mar. Pollut. Bull. 64 (2012) 445e448. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.004>.
- [94] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, T. Kaminuma, “*Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment*”, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 318. <https://doi.org/10.1021/es0010498>.
- [95] S. Endo, R. Takizawa, K. Okuda, H. Takada, K. Chiba, H. Kanehiro, H. Ogi, R. Yamashita, T. Date, “*Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences*”, Mar. Pollut. Bull. 50 (2005) 1103e1114. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.030>.
- [96] J. Shi, E. Sanganyado, L. Wang, P. Li, X. Li, W. Liu, “*Organic pollutants in sedimentary microplastics from eastern Guangdong: spatial distribution and source identification, Ecotoxicol*”, Environ. Saf. 193 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110356>.
- [97] Jiménez-Skrzypek, G., Hernández-Sánchez, C., Ortega-Zamora, C., González-Sálamo, J., González-Curbelo, M. Á., & Hernández-Borges, J. (2021). “*Microplastic-adsorbed organic contaminants: analytical methods and occurrence*”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 136, 116186.
- [98] Jiménez-Skrzypek, G., Ortega-Zamora, C., González-Sálamo, J., Hernández-Sánchez, C., & Hernández-Borges, J. (2021). “*The current role of chromatography in microplastic research: Plastics chemical characterization and sorption of contaminants*”. *Journal of Chromatography Open*, 1, -001.
- [99] Mancini, S.D., Zanin, M. (1999). “*Recyclability of Pet from Virgin Resin*”. *Materials Research*, Vol. 2, No. 1, 33-38
- [100] Dobaradaran, S., Schmidt, T. C., Nabipour, I., Khajeahmadi, N., Tajbakhsh, S., Saeedi, R., Javad Mohammadi, M., Keshtkar, M., Khorsand, M., & Faraji Ghasemi, F. (2018). “*Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf*”. *Waste Management*, 78, 649–658. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.037>
- [101] B.G. Yeo, H. Takada, R. Yamashita, Y. Okazaki, K. Uchida, T. Tokai, K. Tanaka, N. Trenholm, “*PCBs and PBDEs in microplastic particles and zooplankton in open water in the*

Pacific Ocean and around the coast of Japan”, Mar. Pollut. Bull. 151 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110806>.

[102] H. Zhang, Q. Zhou, Z. Xie, Y. Zhou, C. Tu, C. Fu, W. Mi, R. Ebinghaus, P. Christie, Y. Luo, “Occurrences of organophosphorus esters and phthalates in the microplastics from the coastal beaches in north China”, Sci. Total Environ. 616e617 (2018) 1505e1512.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.163>

[103] H. Hirai, H. Takada, Y. Ogata, R. Yamashita, K. Mizukawa, M. Saha, C. Kwan, C. Moore, H. Gray, D. Laursen, E.R. Zettler, J.W. Farrington, C.M. Reddy, E.E. Peacock, M.W. Ward, “Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches”, Mar. Pollut. Bull. 62 (2011) 1683e1692.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.004>.

[104] C. Rodríguez, M. Fossatti, D. Carrizo, L. S_ánchez-García, F. Teixeira de Mello, F. Weinstein, J.P. Lozoya, “Mesoplastics and large microplastics along a use gradient on the Uruguay Atlantic coast: types, sources, fates, and chemical loads”, Sci. Total Environ. 721 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137734>.

[105] D.Gorman, F.T.Moreira,A.Turra, F.R. Fontenelle, T. Combi,M.C. Bicego, C.de Castro Martins, “Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: risk assessments can benefit by considering spatial gradients”, Chemosphere 223 (2019) 608e615.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.094>.

[106] X. Tan, X. Yu, L. Cai, J. Wang, J. Peng, “Microplastics and associated PAHs in surface water from the feilaixia reservoir in the Beijiang river, China”, Chemosphere 221 (2019) 834e840.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.022>.

[107] F.I. Colabuono, S. Taniguchi, R.C. Montone, “Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds”, Mar. Pollut. Bull. 60 (2010) 630e634.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.01.018>.

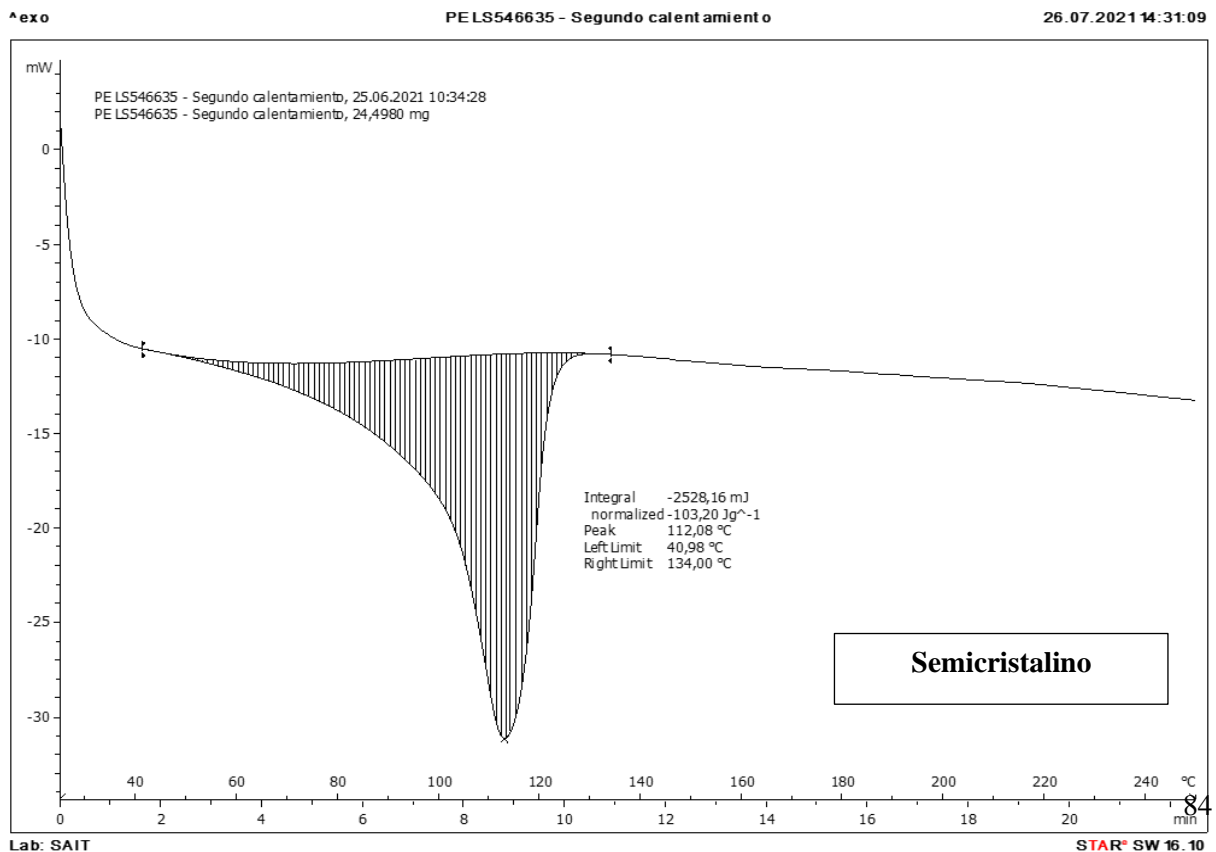
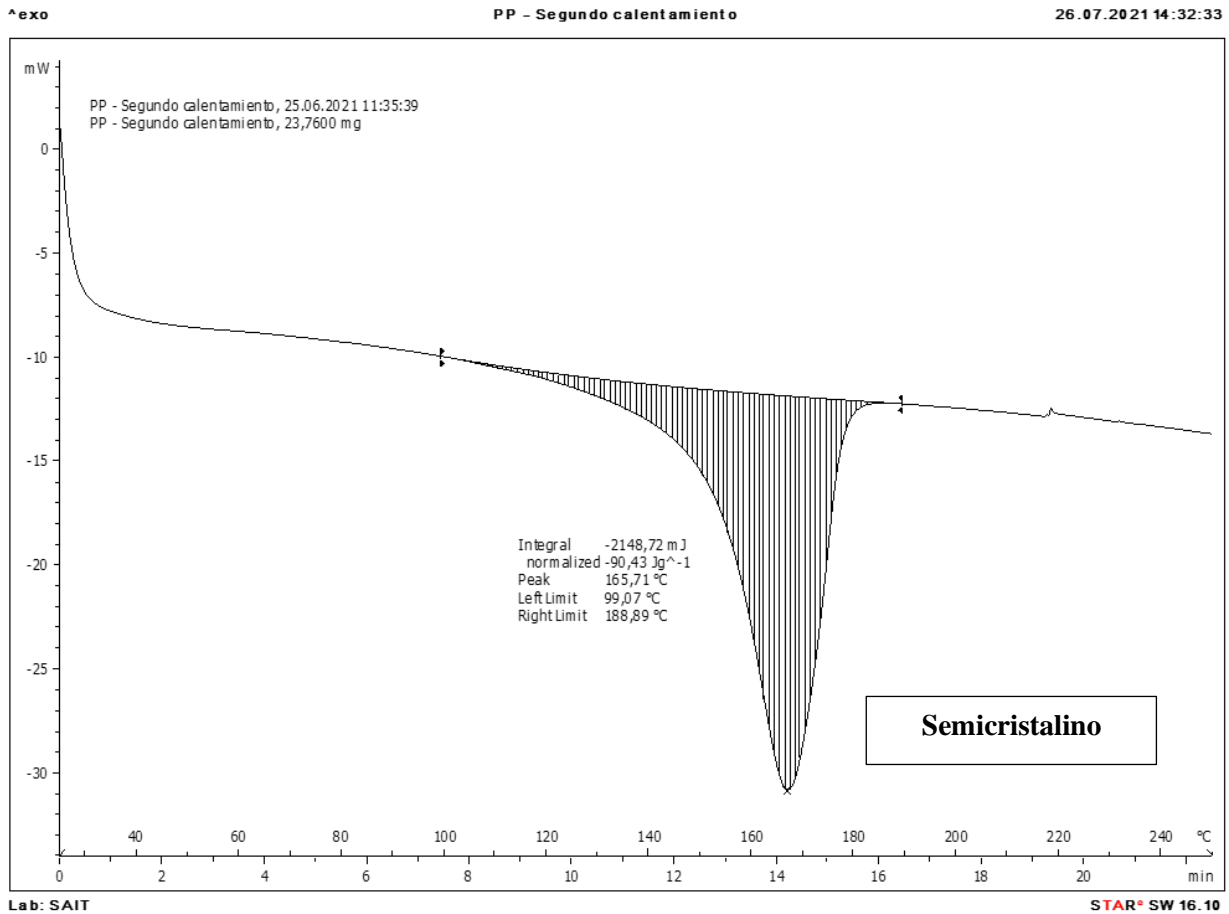
[108] K. Pozo, W. Urbina, V. G_omez, M. Torres, D. Nunez, P. P_ribylov_a, O. Audy, B. Clarke, A. Arias, N. Tombesi, Y. Guida, J. Kl_anov_a, “Persistent organic pollutants sorbed in plastic resin pellet d “Nurdles” from coastal areas of Central Chile”, Mar. Pollut. Bull. 151 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110786>.

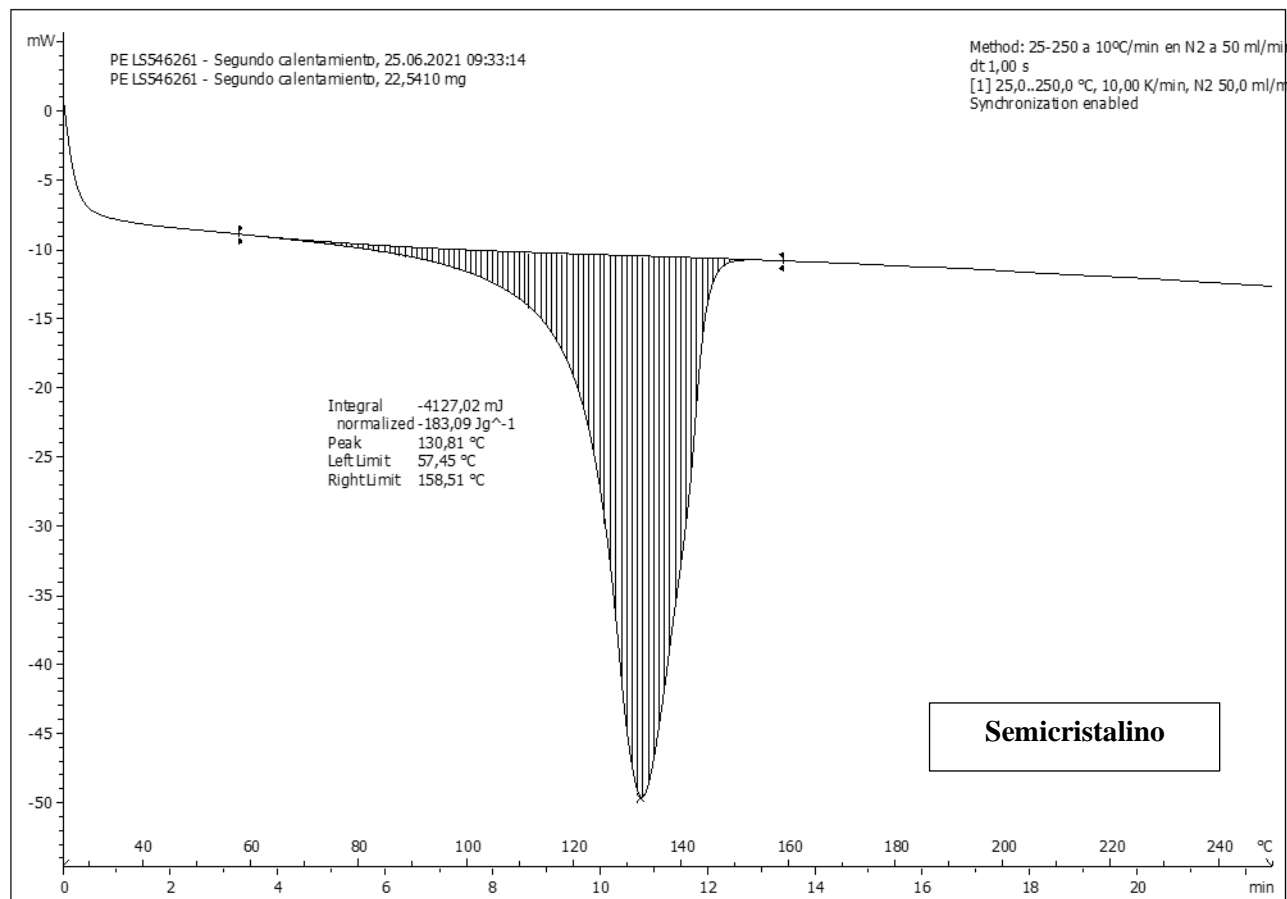
[109] Extracción soxhelt. <https://www.dequimica.info/extraccion-solido-liquido> Fecha de consulta: agosto 2022.

- [110] Azuola, R., & Vargas-Aguilar, P. (2007). Extracción de sustancias asistida por ultrasonido (EUA). *Revista Tecnología en marcha*, 20(4).
- [111] Web Dionex sobre sistema de extracción acelerada con disolvente http://www.vertex.es/wp-content/uploads/2016/05/C_VERTEX_Dionex-ASE150_350_v3_0916.pdf Fecha de consulta: Julio de 2022.
- [112] L.M. Rios, P.R. Jones, C. Moore, U. V Narayan, “*Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre’s “eastern garbage patch”*”, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 2226e2236. <https://doi.org/10.1039/C0EM00239A>.
- [113] J.C. Antunes, J.G.L. Frias, A.C. Micaelo, P. Sobral, “*Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants*”, *Estuar. Coast Shelf Sci.* 130 (2013) 62e69. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.016>.
- [114] J.P.G. Frias, P. Sobral, A.M. Ferreira, “*Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast*”, *Mar. Pollut. Bull.* 60 (2010) 1988e1992. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030>.
- [115] W. Zhang, X. Ma, Z. Zhang, Y. Wang, J. Wang, J. Wang, D. Ma, “*Persistent organic pollutants carried on plastic resin pellets from two beaches in China*”, *Mar. Pollut. Bull.* 99 (2015) 28e34. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.002>.
- [116] Base de datos Scifinder®: <https://origin-scifinder.cas.org/scifinder/login>. Fecha de consulta: agosto 2022.
- [117] Base de datos de compuestos: Pubchem®. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Fecha de consulta: agosto 2022.
- [118] Fernández Llanderas, X. (2016). Estudios de caracterización de residuos plásticos.
- [119] Arp, H. P. H., Azzolina, N. A., Cornelissen, G., & Hawthorne, S. B. (2011). “*Predicting pore water EPA-34 PAH concentrations and toxicity in pyrogenic-impacted sediments using pyrene content*”. *Environmental science & technology*, 45(12), 5139-5146.
- [120] Padervand, M.; Lichtfouse, E.; Robert, D.; Wang, C. “*Removal of Microplastics from the Environment. A Review*”. *Environ. Chem. Lett.* 2020 183 2020, 18 (3), 807–828. <https://doi.org/10.1039/S10311-020-00983-1>.

Anexos

Anexo 1. Resultados del estudio de DSC de los microplásticos empleados en este trabajo





Anexo 2. Ecuaciones de las rectas de calibrado de los analitos

Analito	Rango lineal (µg/L)	PAHs		R ²
		Ecuación de la recta (n=9)		
		b+S _b ·t(0,05;7)	a+S _a ·t(0,05;7)	
Naftaleno	1-175	7476,0 ± 32,4	-6461,0 ± 0,6	0,9957
Acenaftileno	1-175	5243,0 ± 16,0	-20834,6 ± 0,7	0,9936
Acenafteno	1-175	4385,6 ± 21,9	-13370,5 ± 0,7	0,9960
Fluoreno	1-175	4462,4 ± 30,8	-17556,0 ± 0,8	0,9943
Fenantreno	1-175	7081,6 ± 18,8	-28516,8 ± 0,8	0,9955
Antraceno	1-175	3584,3 ± 23,7	-3556,4 ± 0,6	0,9968
Fluoranteno	1-175	4022,3 ± 18,7	-4009,3 ± 0,6	0,9969
Pireno	1-175	4468,4 ± 27,0	-3740,1 ± 0,6	0,9973
Benzo[a]antraceno	1-175	1915,0 ± 10,0	-4039,2 ± 0,7	0,9904
Criseno	1-175	2298,5 ± 9,4	-8234,0 ± 0,8	0,9904
Benzo[b]fluorantreno	1-175	1562,6 ± 18,7	-2031,7 ± 0,6	0,9969
Benzo[k]fluorantreno	1-175	2266,1 ± 9,2	-5411,6 ± 0,7	0,9987
Benzo[a]pireno	1-175	1049,0 ± 19,5	-1115,7 ± 0,7	0,9971
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	1-175	765,8 ± 28,0	-516,4 ± 0,6	0,9989
Dibenzo [a,h]antraceno	1-175	747,4 ± 18,1	-853,0 ± 0,6	0,9974
Benzo[g,h,i] perileno	1-175	1376,6 ± 16,4	-1026,7 ± 0,4	0,9960

b: pendiente; S_b: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada en el origen; S_a: desviación estándar de la ordenada en el origen.

Analito	Rango lineal (µg/L)	OCPs		R ²
		Ecuación de la recta (n=9)		
		b+S _b ·t(0,05;7)	a+S _a ·t(0,05;7)	
α-HCH	1-175	712,7 ± 19,4	-2442,5 ± 0,7	0,9956
β-HCH	1-175	559,8 ± 17,0	-2207,1 ± 0,7	0,9945
γ-HCH	1-175	727,6 ± 21,8	-2399,0 ± 0,8	0,9967
δ-HCH	1-175	606,2 ± 16,0	-2709,4 ± 0,8	0,9937
Heptacloro	1-175	346,6 ± 13,4	-1474,8 ± 0,6	0,9919
Endrin aldehído	1-175	181,4 ± 11,0	-758,9 ± 0,7	0,9900
Endosulfan sulfato	1-175	108,8 ± 17,4	-124,9 ± 0,6	0,9972
Aldrin	1-175	458,3 ± 16,0	-1851,9 ± 0,7	0,9936
Heptacloro epóxido	1-175	519,3 ± 14,0	-2171,0 ± 0,6	0,9926
α-endosulfan	1-175	142,4 ± 13,1	-734,4 ± 0,8	0,9908
p,p'-DDE	1-175	1587,4 ± 14,4	-8061,4 ± 0,8	0,9924
Dieldrin	1-175	520,0 ± 15,6	-2179,8 ± 0,7	0,9935
Endrin	1-175	103,4 ± 13,8	-534,3 ± 0,7	0,9936
β-endosulfan	1-175	80,0 ± 19,4	-36,1 ± 0,3	0,9977
p,p'-DDD	1-175	181,4 ± 11,0	-758,8 ± 0,7	0,9900
p,p'-DDT	1-175	378,9 ± 12,5	-464,4 ± 0,5	0,9930
Endrin cetona	1-175	147,5 ± 22,4	-118,0 ± 0,6	0,9980
Metoxicloro	1-175	469,0 ± 16,3	-469,0 ± 0,5	0,9963

b: pendiente; S_b: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada en el origen; S_a: desviación estándar de la ordenada en el origen.

Filtros UV				
Analito	Rango lineal (µg/L)	Ecuación de la recta (n=9)		R²
		b+S_b·t(0,05;7)	a+S_a·t(0,05;7)	
Homosalate 1	1-175	211,4 ± 13,4	-286,6 ± 0,4	0,9942
Alcanfor de Bencilideno	1-175	313,8 ± 10,0	-330,6 ± 0,4	0,9904
Padimate O	1-175	526,1 ± 10,7	-628,3 ± 0,4	0,9904
2-etilhexil p-metoxicinamato	1-175	495,3 ± 8,4	-922,4 ± 0,5	0,9944
UV-326	1-175	251,5 ± 10,5	-185,6 ± 0,3	0,9901
UV-329	1-175	273,2 ± 20,0	-258,3 ± 0,5	0,9970
UV-328	1-175	520,7 ± 9,5	-394,0 ± 0,2	0,9979
UV-327	1-175	447,0 ± 6,0	-1005,0 ± 0,4	0,9900
Octocrileno	1-175	89,5 ± 7,2	-199,5 ± 0,5	0,9913
Homosalate 2	1-175	26,3 ± 12,3	-128,0 ± 0,6	0,9928

b: pendiente; S_b: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada en el origen; S_a: desviación estándar de la ordenada en el origen.

OPEs+ antibacterianos				
Analito	Rango lineal (µg/L)	Ecuación de la recta (n=9)		R²
		b+S_b·t(0,05;7)	a+S_a·t(0,05;7)	
Tri-n-butyl fosfato	1-175	570,8 ± 14,0	-2975,0 ± 0,9	0,9919
Metil triclosan	1-175	1459,8 ± 11,2	-7546,0 ± 0,8	0,9985
Trietil fosfato	1-175	722,4 ± 10,0	-6689,7 ± 1,0	0,9969
Trifenil fosfato	1-175	295,5 ± 9,0	-438,5 ± 0,4	0,9967
2-etilhexil difenil fosfato	1-175	218,4 ± 11,5	-1277,0 ± 0,8	0,9908
Tri(2-etilhexil) fosfato	1-175	178,8 ± 14,0	-1055,4 ± 0,9	0,9951
Triclosan	1-175	83,4 ± 9,2	-381,0 ± 0,9	0,9990

b: pendiente; S_b: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada en el origen; S_a: desviación estándar de la ordenada en el origen.