



Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Los microplásticos procedentes de cremas exfoliantes como vehículos de transporte de policlorobifenilos en aguas continentales

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y
PROCESOS SOSTENIBLES

Autor: Marta Guillén Fernández

Director: Francisco Javier Bayo Bernal

Codirector: María José Roca Hernández



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 10 de Octubre de 2017

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar quiero agradecer por todo el esfuerzo y apoyo incondicional que he recibido por partes de mis directores de proyecto, D. Javier Bayo Bernal y D^a María José Roca Hernández, que me han dado la oportunidad de realizar este trabajo con ellos, y durante la realización del cual he aprendido muchísimo de ellos. Gracias por todo a ambos, sois un ejemplo a seguir para cualquier alumno.

También quiero mostrar mi gratitud al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) por prestar sus instalaciones y poder llevar a cabo en ellas los experimentos necesarios para este trabajo, sin olvidar al personal que trabaja este servicio, los cuales han sido de gran ayuda en muchos momentos de este periodo.

A mis compañeros de máster durante este periodo, en especial a Diego y Elba, por todos sus ánimos y que han hecho que se hicieran más llevaderas las horas de laboratorio en el SAIT.

En general al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, al profesorado y personal del edificio ETSII de la UPCT, que de una u otra forma han ayudado a que este proyecto pudiera realizarse.

Y por último, pero no por ello menos importante, a mis padres, hermanos, a mi novio, y amigos que han estado conmigo en los momentos más complicados y difíciles de esta trayectoria y que sin ellos no hubiera sido posible que hubiese llegado hasta aquí.

Muchas gracias.

ÍNDICE

1. Resumen.....	9
2. Antecedentes	13
2.1. Macrolásticos	13
2.2. Microplásticos	13
2.2.1 Microplásticos primarios.....	13
2.2.2. Microplásticos secundarios.....	14
2.2.3. Problemática de los microplásticos.....	16
2.2.4. Efecto de los microplásticos en los organismos.....	19
2.2.5. Microplásticos en cosmética.....	19
2.3. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Bifenilos policlorados (PCBs)	21
2.3.1. Características y propiedades de los PCBs	23
2.3.2. Clasificación de los PCBs.....	25
2.3.3. Factores ambientales que afectan a la degradación de los PCBs	26
2.3.4. Volatilización de los PCBs.....	27
2.3.5. Adsorción de la materia orgánica en PCBs.....	27
2.4. Identificación de compuestos orgánicos volátiles: Cromatografía de gases	28
2.4.1. Aplicaciones de la cromatografía de gases	29
2.4.2. Requisitos de las muestras.....	30
3. Objetivos	31
4. Material y Métodos.....	35
4.1. Material.....	35
4.2. Metodología.....	36
4.2.1. Extracción del microplástico de las cremas.....	36
4.2.2. Caracterización inicial de los microplásticos (MPs)	37
4.2.3. Análisis de compuestos bifenilos policlorados (PCBs).....	38
4.2.4. Procedimiento general de ensayo.....	39
4.2.5. Descripción del método cromatográfico.....	44
5. Resultados y discusión	49
5.1. Determinación de los tiempos de retención del PCB-mix 1.....	49
5.2. Optimización del proceso de extracción con SBSE.....	50
5.3. Resultados en agua destilada.....	55
5.4. Resultados en agua depurada.....	59
5.5. Resultados semicuantitativos de la extracción	63
5.5.1. En agua destilada	63

5.5.2. En agua depurada.....	67
6. Conclusiones.....	73
7. Anexos	77
8. Bibliografía	81

1. RESUMEN

1. Resumen

Uno de los principales problemas que tenemos en la actualidad en el medio ambiente es la presencia de microplásticos. Esta problemática se debe a las cantidades tan grandes que se generan de estos microplásticos a nivel industrial o el uso que se da de ellos para productos de uso común, como ejemplo en las cremas exfoliantes.

En concreto, en este trabajo, se han estudiado cuatro tipos de cremas exfoliantes usadas comúnmente por los consumidores europeos. Debido a las distintas características que tienen los microplásticos contenidos en estas cremas (tamaño de partícula, área superficial, estado de oxidación del polímero), cada microplástico se comporta de manera distinta en el proceso de adsorción. La capacidad de adsorción de dichos microplásticos se ha llevado a cabo en medio acuoso, tanto en agua bidestilada como en agua depurada, en presencia de PCBs.

Después de realizar diversos experimentos a distintos tiempos de extracción, los PCBs de bajo peso molecular fueron los que mejor se adsorbieron en el microplástico B (MP-B) que contenía polietileno oxidado, aunque la cantidad máxima de PCBs adsorbidas fue en el microplástico A (MP-A) que contenía en su composición química TiO_2 . Ambos comportamientos se vieron reflejados tanto en agua bidestilada como en agua depurada viéndose más acentuados en agua depurada.

2. ANTECEDENTES

2. Antecedentes

2.1. Macroplásticos

La contaminación de macroplásticos es un problema mundial y se percibe como una de las formas más graves de contaminación en líneas de playa, océanos, lagos, ríos y fauna relacionada. Desde los años 90 se viene estudiando esta problemática y son numerosas las investigaciones relacionadas que se han llevado a cabo sobre estos materiales plásticos (Shomura *et al.*, 1990).

La definición de macroplásticos incluye a aquellos cuyo tamaño es superior a 25 mm (Romeo *et al.*, 2015), pero, a pesar de su tamaño, son regularmente ingeridos y retenidos por especies marinas incluidas las aves marinas, peces y cetáceos (Derraik, 2002, Teuten *et al.*, 2007).

Existe una gran variabilidad geográfica en el nivel de contaminación, lo que aumenta la dificultad de analizar las tendencias potencialmente contaminantes de estos macroplásticos.

Actualmente este problema se ha ido incrementando debido a la mayor cantidad de producción industrial de macroplásticos a nivel mundial, por lo que se ha empezado a notar una mayor atención del público y ahora está cubierto por varios reglamentos internacionales.

2.2. Microplásticos

2.2.1 Microplásticos primarios

Según Cole *et al.* (2011), los microplásticos primarios se definen como plásticos fabricados por tener un tamaño microscópico. La mayor parte de los microplásticos primarios en el medio ambiente son generados en industrias y por el uso de productos domésticos (Betts, 2008; Moore, 2008) ya que se utilizan principalmente en cremas faciales y cosméticos (Žitko y

Hanlon, 1991) y en medicina para recubrir los medicamentos (Patel *et al.*, 2009).

Existen instalaciones de tratamiento de aguas residuales en las que se pueden eliminar hasta el 99% de microplásticos, pero al ser liberados al medio acuático en cantidades tan elevadas resultan significativos si se consideran en datos absolutos (Rochman *et al.*, 2015). Por lo tanto, los microplásticos entran fácilmente en el entorno marino y pueden acumularse en mares y zonas de agua dulce (Thompson *et al.*, 2007). Los microplásticos primarios que están generando más discusión son los usados en productos de limpieza exfoliante facial. En la década de 1980, su uso aumentó significativamente tras la concesión de patentes por las compañías de cosméticas. El tamaño, forma y composición varían según el producto cosmético (Fendall y Sewell, 2009), ya que los gránulos de polietileno y polipropileno son menores de 5 mm y las esferas de poliestireno tienen un tamaño de partícula menores de 2 mm; aun teniendo distinto tamaño y forma, se han encontrado todos estos tipos de microplásticos en un solo producto cosmético.

Browne *et al.* (2011) han hecho estudios sobre la contaminación de microplásticos en las costas de 18 sitios en todo el mundo, que representan a los cinco continentes. Encontraron que una de las fuentes más significativas de microplásticos en el ambiente marino eran las aguas residuales contaminadas por fibras de lavar la ropa.

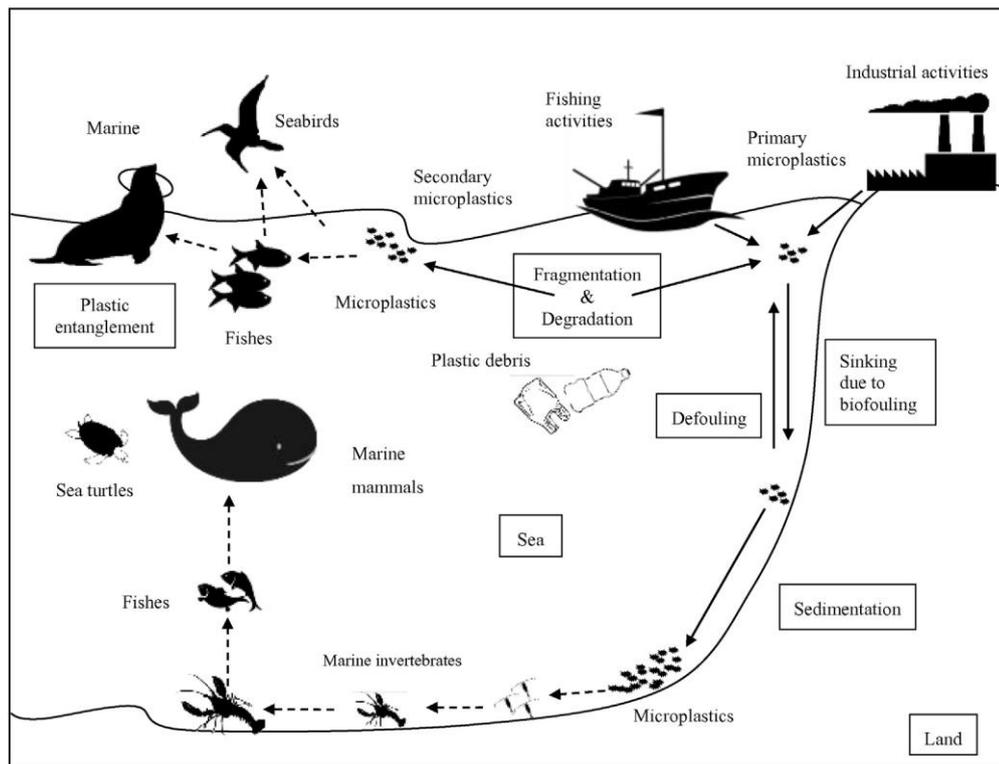
2.2.2. Microplásticos secundarios

Los microplásticos secundarios derivan de la fragmentación de grandes plásticos en residuos más pequeños, tanto en el mar como en la tierra (Ryan *et al.*, 2009). La vida media de los plásticos se estima que puede ser de meses a miles de años (Zheng *et al.*, 2005; Barnes *et al.*, 2009). Hay muchas investigaciones que indican que la fragmentación de los objetos plásticos se produce como resultado de diversos procesos físicos, biológicos y químicos

que reducen la integridad estructural de los desechos plásticos (Browne *et al.*, 2007).

La meteorización es el proceso más importante que causa la ruptura de plásticos (Arthur *et al.*, 2009). Según Corcoran *et al.* (2009), las playas son los lugares más idóneos para la fragmentación del plástico debido al desgaste químico y mecánico originado por el mar. Otro importante proceso que produce la fragmentación de plásticos es la fotodegradación causada por la luz solar. La radiación ultravioleta de la luz del sol causa la oxidación de la matriz polimérica, dando lugar a la rotura del enlace químico existente en dicha matriz. En comparación con las temperaturas frías del medio ambiente marino, los desechos plásticos en las playas son degradados más rápidamente debido a la mayor disponibilidad de oxígeno y a la exposición directa a la luz solar. Otro proceso mediante el cual las partículas de plástico son vulnerables a la fragmentación es aquel generado por la combinación de fuerzas mecánicas, por ejemplo, la abrasión, la acción de las olas y la turbulencia (Barnes *et al.*, 2009).

Por otra parte, el uso de nuevos plásticos biodegradables, compuestos por polímeros sintéticos tradicionales junto con almidón y aceites vegetales, reducen el tiempo de degradación del plástico, pero pese a ello, siguen siendo una fuente originaria de microplásticos (Derraik, 2002; Thompson *et al.*, 2004; O'Brine y Thompson, 2010). Los plásticos biodegradables si no son eliminados de forma adecuada, el polímero sintético, seguirá acumulándose y fragmentándose en el medio ambiente (figura 2.1).



-----> Plastic ingestion
 Figura 2.1. Principales medios de transporte de residuos plásticos y su interacción biológica (Wright *et al.*, 2013; Ivar do Sul and Costa, 2014).

2.2.3. Problemática de los microplásticos

Las primeras investigaciones sobre los sistemas de agua dulce sugieren que existe presencia de microplásticos en dicho sistema, siendo tan grandes las interacciones biológicas entre los microplásticos y el medio acuático que se están observando también en el sistema marino.

Debido al interés producido en los últimos años sobre la presencia de microplásticos en agua dulce, todavía estamos limitados en el conocimiento acerca de 1) su presencia y distribución en el medio ambiente; 2) sus vías de transporte y los factores que afectan a su distribución; 3) los métodos para su detección y cuantificación de forma precisa; 4) el alcance y la relevancia de sus impactos en los seres vivos acuáticos. Tampoco sabemos cómo los microplásticos pueden transferirse del agua dulce a los ecosistemas terrestres, y de qué manera pueden afectar a la salud humana. Esto es preocupante porque la población humana tiene una alta dependencia de las

aguas dulces debido a la necesidad de consumo de agua potable y para el consumo alimentario. El aumento de concienciación en esta área es importante si queremos desarrollar una política y gestión adecuadas para hacer frente a este problema emergente (Eerkes-Medrano *et al.*, 2015).

La procedencia de los microplásticos puede ser de fuentes primarias y secundarias. Entre las fuentes primarias se incluyen productos plásticos fabricados como estropajos de limpieza y productos cosméticos, así como gránulos fabricados utilizados en la producción de plástico (Gregory, 1996; Fendall and Sewell, 2009; Cole *et al.*, 2011). Los gránulos fabricados se pueden encontrar en el medio ambiente cerca de las plantas de procesamiento de plástico. Los gránulos fabricados también se han encontrado en playas lejanas de las plantas de procesamiento de los gránulos, lo que sugiere que tienen un transporte de gran potencial. Por otra parte, los estropajos o microesferas pueden estar presentes en las aguas residuales industriales y domésticas, donde entran en la cadena trófica a través de ríos y estuarios. Entre las fuentes secundarias de microplásticos se incluyen fibras o fragmentos resultantes de la descomposición de los elementos de los plásticos más grandes. Estos fragmentos se pueden originar a partir de las redes de pesca, materias primas industriales, productos de consumo humano, en artículos para el hogar, y de gránulos o fragmentos de polímeros de plásticos degradables, los cuales están diseñados para fragmentarse en el medio ambiente. Los microplásticos procedentes de fuentes secundarias pueden estar asociados con los sitios de mayor densidad de población, por ello, se cree que las fuentes secundarias son el principal origen de la mayoría de microplásticos que están presentes en ambientes marinos. Nuestro conocimiento acerca de la importancia que tienen estos microplásticos sobre el medio ambiente aún es incompleto, por ello, se están abriendo muchas líneas de investigación sobre la contaminación de estos microplásticos en el medio acuático.

La contaminación de los plásticos en el medio ambiente natural ha llamado mucho la atención de los investigadores y el público en general. Debido a

que los diversos organismos que se encuentran tanto en ecosistemas acuáticos como terrestres pueden ingerir el plástico o enredarse en él, la contaminación de los plásticos se ha convertido en un peligro para todos los ecosistemas (Stefatos *et al.*, 1999; Sutherland *et al.*, 2010). Los plásticos son polímeros orgánicos sintéticos o semisintéticos que son baratos, ligeros, fuertes, que perduran y resistentes a la corrosión (Derraik, 2002; Thompson *et al.*, 2009). Ellos tienden a convertirse en frágiles, se rompen en trozos pequeños, y eventualmente se degradan aún más cuando se exponen a la radiación UV, ya sea bajo la luz solar directa o en agua de mar (Moore, 2008). Sin embargo, el tiempo real que tarda el plástico en degradarse completamente en el medio ambiente sigue siendo desconocido (Andrady, 2005). Se ha estimado que el 50% de los productos plásticos, incluyendo utensilios, bolsas y envases de plástico, están destinados a ser desechados (Hopewell *et al.*, 2009). Por lo tanto, la producción anual de plástico ha aumentado significativamente desde 1,5 millones de toneladas en 1950 a una estimación de 299 millones de toneladas en 2013 (PlasticsEurope, 2015). Los polímeros más comúnmente utilizados y más abundantes son el polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), polipropileno (PP) y tereftalato de polietileno (PET) que en conjunto representan aproximadamente el 90% de la producción total de plástico en todo el mundo (Andrady y Neal, 2009). Estos polímeros los encontramos también más comúnmente en el medio ambiente, especialmente en ambientes acuáticos (Andrady, 2011; Engler, 2012). La problemática existente de los microplásticos (<5mm) se debe a que no sólo están presentes en el medio ambiente marino, sino a que se ingieren más fácilmente por los organismos que en este medio habitan, de modo que pueden actuar como vectores para la transmisión química de los contaminantes dentro de la cadena alimentaria (Teuten *et al.*, 2009). La figura 2.1 muestra las distintas vías mediante las cuales los plásticos pueden ser ingeridos por diferentes organismos y así entrar dentro de la cadena alimentaria.

2.2.4. Efecto de los microplásticos en los organismos

Entre los efectos que provocan se incluyen la obstrucción del tracto intestinal, la inhibición de la secreción de la enzima gástrica, la reducción de los estímulos a la alimentación, disminución de los niveles de hormonas esteroides, retrasos en la ovulación y dificultades para la reproducción (Azzarello y Vleet, 1987; McCauley y Bjorndal, 1999; Wright *et al.*, 2013). La ingestión rara vez conduce a la mortalidad inmediata en los organismos; sin embargo, los efectos crónicos tienen consecuencias a largo plazo (Wright *et al.*, 2013). Un estudio por Derraik (2002) sugiere que la ingestión de macroplásticos y microplásticos por organismos podría dar lugar a una reducción en el consumo de alimentos. Otro estudio realizado por Ryan (1988) investigó y experimentó los posibles efectos de la ingestión de plástico por las aves marinas. Los polluelos, los cuales fueron alimentados con gránulos de polietileno, habían reducido el consumo de alimentos debido a la reducción de su volumen de almacenamiento en su estómago y a la reducción de sus estímulos de alimentación. Otros estudios, sin embargo, han observado que algunos organismos pueden regurgitar los restos de plástico ingerido, lo que reduciría los posibles efectos adversos en estas especies en concreto.

2.2.5. Microplásticos en cosmética

Entre las fuentes originarias de microplásticos se incluyen la fragmentación de grandes plásticos, y el aporte directo de las partículas de distinto tamaño de microplástico, tales como las microperlas que son utilizadas en cosmética y los gránulos generados en la pre-producción (Teuten *et al.*, 2007; Thompson *et al.*, 2009a; Cole *et al.*, 2011).

Fendall y Sewell (2009) sugieren que las microperlas utilizadas como exfoliantes en productos cosméticos, los cuales se describen con un tamaño de diámetro de 500 micrómetros, se encuentran disponibles en el medio ambiente y son fáciles de captar por los organismos.

Los microplásticos, entre sus usos, se utilizan para reemplazar materiales de exfoliación natural en cosméticos y están presentes en una gran variedad de estos productos tales como el champú, cremas de protección solar, en la pasta de dientes, gel de baño y cremas faciales (Fendall y Sewell, 2009; Gregory, 1996; Zitko y Hanlon, 1991; UNEP, 2015).

La industria refiere al término “microperlas” para referirse a los microplásticos que forman parte de la composición de productos cosméticos; también son conocidos como microesferas, nanoesferas, o partículas de plástico (UNEP, 2015). Alrededor del 93% de las microperlas utilizadas en cosmética son de polietileno (PE), pero pueden también ser de polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), metacrilato de polimetilo (PMMA) y de nailon (Gouin *et al.*, 2015; Eriksen *et al.*, 2013; UNEP, 2015). Las microperlas también pueden ser transportadas en plantas de tratamiento de agua residual, donde algunas serán capturadas en los estanques de oxidación o en los lodos de la depuradora. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño, una pequeña parte de estas microperlas logra atravesar los sistemas de filtración y en consecuencia entrar en los ambientes acuáticos (Fendall y Sewell, 2009).

Leslie *et al.* (2013) examinaron las plantas de tratamiento de agua residual y observaron que el efluente tratado estaba contaminado por unas 52 piezas de microplástico/L. Eriksen *et al.* (2013) también encontraron cantidades considerables de microplásticos sospechosos de ser originarios de productos de consumo en las aguas superficiales de los lagos del Gran Laurentiano de los Estados Unidos. Estas investigaciones evidencian de que no todos los microplásticos son capturados en las plantas de tratamiento de agua residual y por tanto es preocupante en las zonas donde los efluentes ya han sido tratados (DEFRA, 2002).

Como ya se dijo anteriormente, los exfoliantes faciales son uno de los tipos de cosméticos que contienen microplásticos como agente exfoliante. A pesar de la contribución que pueden tener estos exfoliantes cosméticos en el

medio marino, el potencial que suponen los microplásticos presentes en estos productos, representa una de las mayores fuentes de contaminación por microplásticos en el medio ambiente, pero sólo un estudio ha medido los microplásticos en exfoliantes faciales (Fendall y Sewell, 2009).

2.3. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Bifenilos policlorados (PCBs)

Se ha observado que la ingestión y retención de los microplásticos tiene lugar debido a diferentes mecanismos de transporte a través de contaminantes orgánicos persistentes (COPs), además de la liberación de aditivos químicos de los microplásticos a los organismos (Ryan *et al.*, 1988; Tanaka *et al.*, 2013).

La salinidad, la temperatura y la presencia de materia orgánica disuelta parecen ser los principales parámetros que permiten la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrófobos tales como los COPs. (Delle Site, 2001). Además, es importante investigar los efectos de cada uno de esos parámetros en la adsorción y desorción de COPs sobre microplásticos.

Los bifenilos policlorados PCB (por sus siglas en inglés de polychlorinatedbiphenyls) son una familia de compuestos orgánicos clorados sintéticos (hidrocarburos policlorados) que se sintetizan por cloración catalítica del bifenilo y están constituidos por una mezcla de productos clorados en distinto grado, en las que se han identificado hasta 209 especies denominadas congéneres. Esta reacción de cloración se muestra en la siguiente figura (2.2):

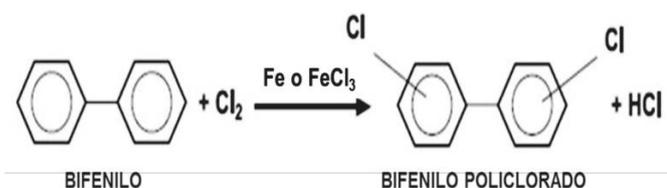


Figura 2.2. Cloración de un bifenilo para obtener un bifenilo policlorado (representación general). (<https://karry1986.files.wordpress.com/2009/10/imagen2.jpg>)

Los bifenilos policlorados (PCBs) son ambientalmente persistentes y se encuentran habitualmente en el aire, agua, sedimentos y suelos. Por otra parte, se

acumulan en la cadena alimentaria a partir de organismos acuáticos para los peces y los seres humanos. Los PCBs son mezclas complejas de clorobifenilos. La baja reactividad y alta estabilidad química de los PCB han hecho que sean útiles para numerosas aplicaciones industriales; las cualidades que tienen muchos clorobifenilos hacen que sean industrialmente útiles, sin embargo, los hacen más persistente y ambientalmente menos deseables que otros muchos productos químicos orgánicos.

Existe una creciente preocupación por las trazas de alto contenido de compuestos orgánicos clorados (por ejemplo, dioxinas, PCB, y ciertos pesticidas) que existen en diversos medios (aire, suelo, agua y biota). Tales compuestos orgánicos halogenados entran en la cadena trófica, desde el medio ambiente, principalmente a través de la ingesta de grasas animales o de pescado (carne, pescado y leche), y llegan a seres humanos y animales.

Un elemento común de estos compuestos orgánicos halogenados es el cloro, uno de los elementos químicos más abundantes de origen natural en este planeta. Desde el descubrimiento del cloro, la industria química ha desarrollado muchos procesos y productos que, o bien contienen cloro o son producidos con su ayuda. Sin embargo, como el volumen y la diversidad sustancias cloradas ha aumentado, las preocupaciones ambientales también han aumentado; muchos restos clorados que son persistentes, tóxicos y bioacumulativos han sido prohibidos (López 2003; Lohmann *et al.*, 2007). En consecuencia, cada vez es mayor el interés científico, legislativo y social en la medición y el control de los niveles de cloro en productos químicos en el medio ambiente, y en la determinación de los efectos de dicha contaminación en el medio ambiente.

Como bien se ha dicho anteriormente, los PCBs son producidos por la cloración de los bifenilos, y cada uno de ellos tiene 12 átomos de carbono. La estructura del PCB se representa en la figura 2.3. El hidrógeno es sustituido por átomos de cloro en cualquiera de las diez posiciones numeradas de esta estructura.

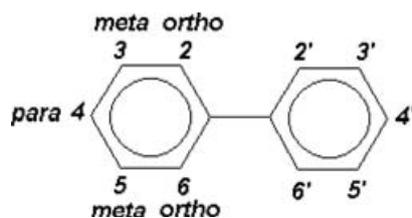


Figura. 2.3. Estructura de un bifenilo policlorado (PCB)

Aparte de la producción comercial, los PCB también se crean como subproductos termodinámicamente estables de algunos procesos de combustión como la incineración de residuos que contienen PCBs. Según la normativa de la agencia de protección medioambiental, EPA (Environmental Protection Agency), relativa al almacenamiento y la eliminación de los PCB, el método más aceptable para obtener o eliminar PCBs presentes en un compuesto es la incineración. En el caso de que no sea posible la eliminación de estos compuestos halogenados mediante incineración, se obtienen autorizaciones de la EPA para desechar dichos compuestos de otra forma (EPA, 1978). Sin embargo, puesto que la incineración en muchas ocasiones se produce de manera incompleta, esto ha supuesto una gran preocupación, por lo que la incineración está siendo cada vez menos aceptada como método para la disposición de materiales contaminados con PCBs. Además, también es posible la formación de subproductos altamente tóxicos, tales como cloruro de hidrógeno, policlorodibenzodioxinas, y dibenzofuranos policlorados, si la temperatura de combustión no es lo suficientemente alta (Arbon *et al.* 1994; Chuang *et al.* 1995).

2.3.1. Características y propiedades de los PCBs

Dependiendo del grado de cloración del PCB y sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 2.1.), los PCB se han utilizado con éxito como fluidos estables aislantes en transformadores eléctricos de alto voltaje, en condensadores de alta capacidad, como intercambiadores de calor, pesticidas extendedores, adhesivos, agentes de eliminación de polvo, componentes de aceites de corte, retardantes de llama, lubricantes hidráulicos, y componentes de plastificantes en pinturas, tintas, y en la impresión de tintas (Erickson 1997).

La estructura química de los PCB, les confieren características que permiten usarlos en innumerables aplicaciones industriales. Entre sus principales propiedades destacan las que se muestran en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de los PCBs
(Baird, 2012; Loayza *et al.*, 2014; Spiro *et al.*, 2004)

Propiedades físico-químicas de los PCBs
Buena solubilidad en disolventes no polares, en aceites y grasas (alta lipocidad)
Baja presión de vapor
No explosivos ni corrosivos
Baja conductividad eléctrica
Elevada conductividad térmica (por ello es posible usarlos como fluidos térmicos)
Alta temperatura de ignición
Extrema alta resistencia térmica (hasta 200°C) y química (alta estabilidad)
Líquidos oleosos cuyo color se oscurece, y la viscosidad aumente con el contenido en cloro
Resisten la acción de ácidos y bases
Son difícilmente oxidables

Como los PCBs se mueven a través de diferentes zonas ambientales específicas, o se mueven de un medio ambiente a otro, las concentraciones relativas de clorobifenilos individuales cambian. Estos cambios son el resultado de procesos físicos y químicos y de la bioacumulación y la biotransformación selectiva que sufren los PCB por los organismos vivos. Estos procesos producen mezclas que son sustancialmente diferentes de las depositadas inicialmente en el medio ambiente. La razón principal de que la edad de los residuos medioambientales de mezclas de PCBs cambie con respecto a las formas originales depositadas en el medio ambiente es que algunos congéneres se degradan más fácilmente que otros. En particular, los congéneres sustituidos en posiciones orto son fácilmente degradables; por lo tanto, no son tan abundantes en las muestras ambientales de edad avanzada. Sin embargo, los PCBs llamados "similares a las dioxinas", es decir, los congéneres sustituidos en el mismo plano o coplanares (no tienen cloro sustituido en las posiciones -orto) y los sustituidos en una sola posición -orto, son muy estables y resisten la biodegradación y al metabolismo; estos congéneres están presentes en las mezclas comerciales y en muestras

ambientales de edad avanzada también. Por lo tanto, la identificación y cuantificación de las mezclas de PCBs en la que el entorno ha actuado es complicado, ya que es una tarea de riesgo evaluar el riesgo estas mezclas residuales en el medio ambiente.

Las propiedades de los PCB dependen del grado de cloración de los anillos del bifenilo. Los bifenilos mono-, di-, tri-, tetra-clorados son líquidos incoloros, mientras que los bifenilos pentaclorados son fluidos densos y de color miel. También se conocen PCBs que forman resinas de color amarillo a marrón oscuro o negro.

Los PCB comerciales son mezclas, por lo tanto las características del producto final dependen del contenido promedio de cloro de sus componentes, que a la vez depende de las condiciones en las que se haya realizado la reacción de cloración (por ejemplo, proporciones de cloro y bifenilos empleadas, temperatura y tiempo de reacción, entre otras).

2.3.2. Clasificación de los PCBs

Los PCBs se pueden clasificar dependiendo del grado de sustitución de cloros en las distintas posiciones disponibles que presenta la molécula de bifenilo.

Grupo I

Se encuentran ubicados en este grupo aquellos PCBs que tengan entre 0 y 4 cloros sustituidos en la posición -orto, y los PCBs que no tienen átomos de hidrógeno vecinos. Son persistentes.

Grupo II

Pertencen a este grupo PCBs que tienen átomos de hidrógeno vecinos sólo en las posiciones orto-meta.

El metabolismo del grupo II se inhibe debido al impedimento estérico por la sustitución de cloro en posición di-orto.

Tienen 2 o más cloros sustituidos en la posición -orto.

Grupo III

Dentro de este tercer grupo se pueden clasificar aquellos PCBs que tengan menos de dos cloros en posición -orto.

Pueden ser metabolizados por la falta o sustitución de cloros en mono-orto, es decir, un único cloro en posición -orto.

Grupo IV

En este grupo se encuentran aquellos tienen 2 cloros en posición -orto.

Además, pueden ser metabolizados debido a la existencia de átomos vecinos de hidrógeno situados en posición meta-para con dos o menos sustituciones de cloro en -orto.

Grupo V

Pertenecen a este último grupo todos aquellos que tengan átomos vecinos de hidrógeno en posiciones meta-para, y que tengan más de dos cloros sustituidos en posición -orto (Van den Berg *et al.*, 1998).

2.3.3. Factores ambientales que afectan a la degradación de los PCBs

Los PCBs se pueden degradar mediante degradación aeróbica, o por degradación anaeróbica. Entre los distintos factores que pueden verse implicados en la degradación de estos compuestos halogenados destacan:

- Grado de cloración. Los congéneres más altamente clorados son más difíciles de degradar que los menos clorados ya que son más difíciles de metabolizar.
- La posición de los átomos de cloro en el anillo de bifenilo. Los PCBs coplanares o sustituidos por cloros en posiciones orto-orto son muy estables y resistentes a la degradación y al metabolismo, mientras que los PCBs sustituidos en posiciones -orto no son tan abundantes en el medio ambiente ya que son más fáciles de degradar.

- La concentración en el medio ambiente de los distintos congéneres. Cuanto mayor sea la concentración en el medio de los PCBs mayor dificultad para su degradación.
- El tipo de bacteria presente en el medio donde se encuentra el PCB.
- Los nutrientes presentes en dicho medio.
- La temperatura. Cuando la temperatura es más elevada, son más fáciles de degradar los PCBs (Field y Sierra-Alvarez 2008).

2.3.4. Volatilización de los PCBs

Los PCBs, especialmente aquellos que experimentan una decloración microbiana significativa, son muy susceptibles a volatilizarse. Los PCBs a los que se les aportó calor, flujo de aire, o que tenían elevado contenido en agua y baja cloración en posiciones -orto aumentaron la tasa de volatilización de PCBs (Chiarenzelli *et al.* 1996).

2.3.5. Adsorción de la materia orgánica en PCBs

Para estudiar la capacidad de adsorción y la solubilidad que tienen los PCBs en medio acuoso, se evalúa a través del coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}). Sin embargo, el comportamiento de reparto actual en el ambiente puede ser significativamente diferente de las predicciones teóricas (Butcher *et al.* 1998). El coeficiente de reparto octanol-agua mide la relación que existe entre la concentración de soluto en octanol y la concentración de soluto en agua. Bajos índices de K_{ow} indican una metabolización y biodegradación fácil del compuesto, movilidad probable y transporte del compuesto por su buena solubilidad. En cambio, elevados valores de K_{ow} indican una posible adsorción en los tejidos grasos, suelos y sedimentos, por tanto, es más probable la bioconcentración o bioacumulación, además de una escasa movilidad favoreciendo la toxicidad de la sustancia.

Cuando los PCBs son adsorbidos a la materia orgánica disuelta (MOD), no están disponibles para ser adsorbidos por organismos y, por lo tanto, tienen menos biodisponibilidad. Por el contrario, aunque los PCBs sean adsorbidos a la MOD, esta materia orgánica previene la adsorción directa de los PCBs en zonas de ríos.

El destino de los PCBs en sistemas dentríticos depende de la estructura y el origen de los PCBs. Los PCBs homólogos (de 2 a 4 cloros sustituidos) pueden estar presentes en concentraciones más altas en la materia fecal depositada en el fondo del agua, pero ellos también pueden ser liberados rápidamente (Baker *et al.* 1991). Baker *et al.* (1991) han demostrado que los PCBs con baja cloración son rápidamente arrastrados o eliminados de las aguas superficiales. Los PCBs planares se unen más fuertemente a la MOP y están menos biodisponibles (Van Bavel *et al.*, 1996). Los homólogos más altamente clorados son fuertemente adsorbidos por la MOP y no son tan fácilmente asimilados por los seres vivos que se alimentan de dentritos (Boese *et al.* 1995).

2.4. Identificación de compuestos orgánicos volátiles: Cromatografía de gases

La cromatografía consiste en la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. En cromatografía de gases (GC) la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC).



Figura 2.4. Cromatógrafo de gases

Los tres pasos principales que se requieren en la separación y la identificación de los componentes de una mezcla mediante un GC son:

- Inyectar una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
- Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
- Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).

2.4.1. Aplicaciones de la cromatografía de gases

La cromatografía de gases tiene amplia aplicación en las industrias que se dedican a evaluar la pureza de los reactivos y productos de reacción o bien en industrias que monitorizan la secuencia de la reacción; para los fabricantes de reactivos químicos su aplicación para la determinación de la pureza es lo más importante.

En la investigación es un auxiliar indispensable para diversas técnicas de evaluación, entre las principales están los estudios cinéticos, análisis de adsorción a temperatura programada, determinación de áreas específicas por adsorción de gas y determinación de isothermas de adsorción.

En el campo también pueden ser aplicados, principalmente en estudios de contaminantes del agua: insecticidas en agua, pesticidas en aguas de lagos, lagunas, ríos; desechos industriales descargados en ríos o lagunas.

En la industria del petróleo, por medio de la cromatografía se pueden analizar los constituyentes de las gasolinas, las mezclas de gases de refinería o los gases de combustión.

2.4.2. Requisitos de las muestras

Para poder analizar muestras mediante la técnica de cromatografía de gases, las muestras deben reunir los siguientes requisitos:

- Deben ser compuestos volátiles o semivolátiles, y no superar un peso molecular de 600 u.m.a.
- Los compuestos a analizar no deben ser sensibles termolábiles. Por ejemplo, determinados compuestos de interés biológico no son adecuados para analizar mediante cromatografía de gases.
- Los compuestos no se deben encontrar en forma iónica puesto que en general son poco volátiles.

3. OBJETIVOS

3. Objetivos

Generales:

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar en los microplásticos presentes en cremas exfoliantes de elevado consumo la capacidad que tienen para transportar compuestos policlorobifenilos, así como su importancia y destino una vez que han pasado a formar parte del agua residual.

Específicos:

1. Recopilación bibliográfica preliminar sobre microplásticos y polibifenilosclorados.
2. Analizar la influencia de la composición química, tamaño de partícula, estructura y toxicidad sobre el proceso de adsorción de policlorobifenilos (PCB's) sobre microplásticos.
3. Conocer las condiciones experimentales óptimas para determinar la capacidad de adsorción de los microplásticos objeto de estudio.
4. Examinar los principales grupos funcionales presentes en las muestras de microplásticos mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR) una vez realizada la adsorción de PCB's en una disolución de agua destilada, y en disolución de agua procedente de depuradora.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4. Material y Métodos

4.1. Material

Las muestras utilizadas para este estudio fueron microplásticos extraídos de cremas limpiadoras faciales comerciales (nombrados como MP-A, MP-B, MP-C y MP-D) cuya composición química se describe a la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Microplásticos extraídos de las muestras A, B, C, y D.

MATERIAL	COMPOSICIÓN
Crema facial 1: MP- A	Agua, caolín, glicerina, butineltglicol, maíz, almidón, dióxido de titanio, <i>polietileno</i> , lauril éter sulfato de sodio, salicilato de bencilo, limoneno, linalool, mentol, fenoxietanol, glicol de propileno, piedra pómez, ácido salicílico, smithsonita, extracto de smithsonita, hidróxido sódico, tetrasodio EDTA, goma de xantano, gluconato de zinc, aromas, CI 7789, zea mays starch, corn starch, CI 7789., decyl glucoside, chondrus crispus (carrageenan), Peg-7 glyceryl cocoate, CI 42090 blue 1 lake, eucalyptus globules extract, eucalyptus globules leaf extract.
Crema facial 2: MP-B	Agua, éter estearílico PPG-15, <i>polietileno oxidado</i> , glicerina, alcohol esterilizado, cetil betaína, ácido salicílico, cloruro de dimetildioctadecilamonio, lauril sulfato sódico, alcohol miristílico, PPG-30, BHT, polietilenglicoléter 21(steareth-21), steareth-2, alcohol desnaturalizado, alcohol cetílico, alcohol araquidílico, alcohol behenílico, EDTA de disodio, aromas, benzoato de bencil, silicato de bencil, alfa-isometil ionona, cinamal hexil.
Crema facial 3: MP-C	Agua, <i>polietileno</i> , glicerina, lauril sulfato de sodio, goma de xantano, PEG-60 hidrogenado, aceite de ricino, colorante azul 1 CI, amarillo ácido CI 47005, CI 77007, ultramarinos, coco-glucósido, decil glucósido, EDTA disódica, hidroxipropil guar, limoneno, extracto de menta piperita, extracto de hoja de menta, ácido salicílico, benzoato de sodio, aminoácido de avena lauroil sódico, solum diatomeae, tierras de diatomeas, aromas, fenoxietanol.
Crema facial 4: MP-D	Agua, <i>polietileno</i> , extracto de zanahoria, extracto de brote fagus sylvatica, proteína de soja hidrolizada, ácido láctico, solanum lycopersicum (tomate), extracto de fruta/hoja/tallo, extracto de limón cítrico, extracto de pomelo, extracto de arándano, ácido cítrico, ácido málico, glicina, alanina, creatina, extracto de hoja aloe barbadensis, urea, glicerina, trietanolamina, propilenglicol, EDTA disódica, hidrolizado de sacárido, aromas, magnesio, yodopropinilo, butilcarbamato, hexil cinamal, metilpropianol, geraniol, limoneno, hidroxihexilo, carboxaldehído.

La selección de este material se hizo en base a la elevada presencia de estos productos en la mayoría de los supermercados españoles cubriendo un amplio rango de precios (de 39.67€ a 106.75 €).

Todos los reactivos utilizados eran calidad de laboratorio (p.a.). Y los ensayos de extracción de PCBs se realizaron en agua ultrapura y agua procedente de efluentes urbanos tratados (depuradas) que fueron recogidos en la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) “Cabezo Beaza”, localizada en la zona este de la ciudad de Cartagena (Murcia, España).

4.2. Metodología

4.2.1. Extracción del microplástico de las cremas

Se pesó en una balanza de precisión $1,60 \pm 0.01$ g de cada muestra de limpiador facial y se diluyó en un litro de agua de suministro en un vaso de precipitado, a 50°C y con agitación orbital a 60 rpm durante treinta minutos, emulando así las condiciones de uso de estos productos (Martínez, D. *et al.* (2014).

Una vez que la suspensión quedó homogénea, se procedió a cribarla por una serie de tamices con diferente luz de malla, colocando en la base el de menor tamaño. De esta manera, se consiguió una separación efectiva y sencilla de los microplásticos de las distintas muestras. Tras la separación por tamaño, se procedió al secado de los microplásticos en estufa a 100°C durante 60 minutos, hasta peso constante.

Después del secado, los microplásticos se almacenaron en envases de vidrio con tapón de PVC. En total se prepararon cuatro muestras de cuatro microplásticos distintos que estaban presentes en los limpiadores faciales (muestras A, B, C, y D, figura 4.1).

Posteriormente mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se determinó si existían diferencias entre los distintos tamaños de un mismo microplástico.

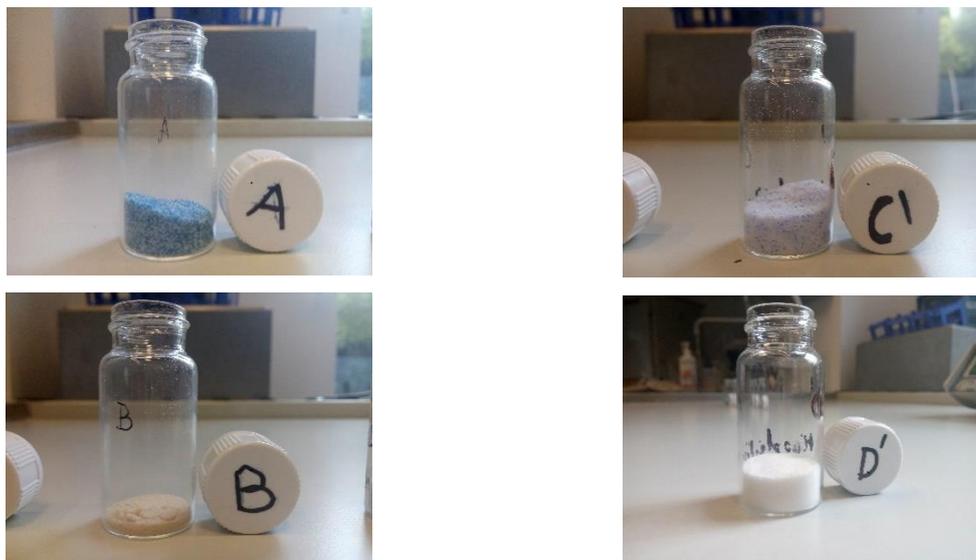


Figura 4.1. Microplásticos extraídos de las muestras A, B, C, y D

4.2.2. Caracterización inicial de los microplásticos (MPs)

Tras la extracción de los microplásticos se procedió a su caracterización. En el estudio previo de Martínez, D. *et al.* (2014), en el que se realizó dicha caracterización, se incluyen los resultados obtenidos. Brevemente se resumen las técnicas y análisis químicos empleados en dicho estudio:

- Mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energías dispersivas de rayos X se estudió la morfología superficial y la composición química elemental de los microplásticos para lo que se usó un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan).
- La composición elemental de los microplásticos se analizó mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro S4 Pioneer WDXRF Bruker AXS, Berlin, Germany).
- Con espectroscopía infrarroja se identificaron grupos funcionales y composición molecular de los polímeros en estudio. Los espectros fueron adquiridos en un espectrómetro Thermo Nicolet 5700 IR con

transformada de Fourier (Thermo Nicolet Analytical Instruments, Madison, WI, USA).

- La distribución del tamaño de partícula de los diferentes limpiadores faciales fue llevada a cabo en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Mastersizer 2000® (Malvern Instruments, Worcs, UK).
- Finalmente evaluó la toxicidad aguda para la matriz sólida determinando la inhibición de la luminiscencia de la bacteria Gram negativa marina *Vibrio fischeri* en un analizador Microtox® 500 (Azur Environmental).

4.2.3. Análisis de compuestos bifenilos policlorados (PCBs)

Para el análisis de bifenilos policlorados se utilizó un material de referencia certificado, una disolución estándar EPA 525, 525.1 de Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, EE.UU.). Este material de referencia, producido de acuerdo con la Guía ISO 34: 2009 e ISO / IEC 17025: 2005, contiene una mezcla de ocho congéneres diferentes: PCB1, PCB5, PCB31, PCB47, PCB91, PCB154, PCB171, y PCB200, en n-hexano (500 g/ml de cada componente). La numeración sistemática de los congéneres se llevó a cabo de acuerdo a Ballschmiter y Zell (1980).

Se preparó una solución madre que contenía 50 µg/ml en acetona y un punto intermedio de 1 µg/ml (figura 4.2), ambas se almacenaron en una cámara frigorífica a -18°C.

Tanto las muestras ensayadas tanto en agua ultrapura como en aguas de efluentes urbanos tratados (en adelante agua depurada) se dopaban con una mezcla estándar de los congéneres de trabajo hasta una concentración final de 100 µg/L.



Figura 4.2. Disoluciones madre de 50 $\mu\text{g/ml}$ y 1 $\mu\text{g/ml}$ del PCB-mix 1 disuelto en acetona.

4.2.4. Procedimiento general de ensayo

4.2.4.1. Extracción de los PCB's del microplástico

Las extracciones de PCBs se ensayaron en dos medios acuosos: agua ultrapura y agua depurada.

Se añadían 5 mg de cada microplástico en estudio (figura 4.3) y un volumen de 10 ml de agua dopada y sin dopar en viales de vidrio de 20 ml, provistos de cierre de rosca hermético y septum de silicona/PTFE. (figura 4.4). En las disoluciones dopadas la mezcla de PCB's tenía una concentración final de 100 ppb. Durante la extracción, los viales se taparon con papel de aluminio para evitar procesos de fotodegradación de los componentes de interés.



Figura 4.3. Viales etiquetados con 5 mg de cada MP.



Figura 4.4. Viales con los 4 tipos de MP y 10 ml de agua depurada sin dopar y dopada con PCB's.

Las muestras se colocaron en un agitador orbital (Nahita 685/1) durante 24 h a 150 rpm, temperatura ambiente y oscuridad (figura 4.5). Tras el proceso de extracción por parte de los MPs, las muestras se filtraban a través de papel de filtro de 0,45 μm (Millipore, Bedford, MA), separando de este modo el microplástico de la disolución acuosa. Ambas fracciones se analizaban.

Por una parte los microplásticos se lavaron con agua ultrapura y se secaron completamente en estufa a 60°C, y por otra se procedió a la extracción de los componentes de interés en la fracción acuosa (ver apartado 4.2.4.2)



Figura 4.5. Agitador Nahita 685/1 con las muestras de MP en agua dopada y sin dopar.

4.2.4.2. Extracción y concentración de los PCB's con TwisterTM

El extracto acuoso resultante tras el filtrado de las muestras (aproximadamente 10 ml), se dispuso de nuevo en viales de 20 ml. La extracción de los congéneres de PCB residuales presentes en el extracto de las muestras dopadas filtradas, tanto en agua ultrapura como en agua depurada, se llevó a cabo con una barra de adsorción magnética, que se conoce comercialmente con el nombre de TwisterTM.

El TwisterTM es una barra magnética de 10 mm de longitud con un revestimiento de polidimetilsiloxano (PDMS) de 0,5 mm de espesor de Gerstel GmbH & Co. KG (Mülheim and der Ruhr, Germany). La Twister tiene el mismo aspecto que una barra magnética agitadora usual y funciona, en principio, de la misma manera excepto por una pequeña diferencia: mientras agita la muestra, ésta adsorbe y concentra los analitos de interés sobre la capa de adsorbente con que está recubierta. Se introdujo en cada uno de los viales que contenía el filtrado acuoso un TwisterTM. Y las muestras se tuvieron durante 24 horas a temperatura ambiente (298K) con agitación orbital, a una velocidad de agitación de

150 rpm y en condiciones de oscuridad para favorecer la difusión de los analitos al polímero.

4.2.4.3. Desorción e inyección de muestras de microplástico y Twister™

Una vez finalizado el tiempo de agitación los Twister™ se lavaron con agua ultrapura, se secaron con papel de filtro y se colocaron en el equipo cromatográfico para ser analizados.

En cuanto a los gránulos de MP fue necesario optimizar la cantidad a utilizar para el análisis cromatográfico. La optimización se hizo analizando microplásticos extraídos directamente de la cremas faciales y limpios, que no estuvieron en contacto con PCBs (blancos). Se realizaron ensayos en las muestras A y B (MP-A y MP-B) añadiendo entre 1 y 10 mg en pequeños viales (microviales) que previo a su uso habían sido acondicionados (sometidos a calentamiento). Los microviales eran introducidos en tubos de transporte (figura 4.6) y analizados por desorción térmica directa en el cromatógrafo de gases.

Los resultados mostraron que cantidades superiores a un 1 mg saturaban la señal del detector por lo que se determinó que la cantidad idónea para trabajar con los gránulos de MP era de 1 mg.

El análisis de los microplásticos sin tratar sirvió para caracterizar el perfil cromatográfico base de dichos materiales plásticos.

Para la cuantificación de los PCB's se realizó una recta de calibrado. Se prepararon cinco puntos de distintas concentraciones en acetona, que cubrieron un rango de 1 a 100 ppb, a partir de las disoluciones descritas en el apartado 4.2.3.



Figura 4.6. Pesada del MP-A en la balanza de precisión, y microvial con MP-A

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masa 5975N XL (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipado con una unidad de desorción térmica denominada TDU (figura 4.7), conectado a un sistema inyector de enfriado (CIS 4) con vaporización de temperatura programable (PTV) y un muestreador GERSTEL MultiPurpose (Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim and der Ruhr, Germany).



Figura 4.7. Equipo de cromatografía de gases Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masa 5975N XL (GC-MS)

4.2.5. Descripción del método cromatográfico

El método cromatográfico empleado se resume en la figura 4.8. Los componentes volátiles y semivolátiles retenidos tanto en los TwisterTM como en los MPs eran desorbidos mediante un programa de calentamiento que comenzaba a 40°C (durante 1 min) hasta 250°C a 60°C/min (manteniéndolo 7 min) en la unidad de desorción térmica (TDU) en modo splitless (figura 4.9); y capturados en una trampa enfriada con nitrógeno líquido hasta una temperatura de -100° C (CIS-4, sistema inyector frío). La línea de transferencia estaba a 280°C.

Posteriormente la unidad CIS-4 se calienta desde los -100°C hasta 250°C con una rápida rampa de temperatura programada a 10°C/s, y volátiles desorbidos son arrastrados al interior de la columna cromatográfica por el gas portador helio (calidad cromatográfica).

Columna	Agilent HP5 MS Ultra inerte 19091S-433 30.0 m (L) x 250.00 µm (DI) x 0.25 µm (espesor)
Inyección	Modo Solvent vent
Gas portador	Helio en modo presión constante
Unidad de Desorción Térmica (TDU)	40°C (1 min), 60°C/min hasta 250°C durante 7 min, línea de transferencia a 280°C
Trampa fría (CIS4)	-100° C, 10° C/s hasta 250°C durante 3 min
Horno	70° C (2 min), a 10°C/min hasta 150° C, a 3°C/min hasta 200°C y a 8°C/min hasta 280°C (10 min)
Detector	MS en modo SCAN, rango de masas 30 a 450 uma

Figura 4.8. Condiciones cromatográficas para análisis de PCBs en TwisterTM y MPs.



Figura 4.9. Unidad de desorción térmica (TDU).

El análisis cromatográfico se llevó a cabo una columna capilar HP-5MS UI ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$) en modo de trabajo a presión constante (figura 4.10). La temperatura del horno inicial fue de 70°C y se mantuvo así durante 2 min, posteriormente a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se llevó a 150°C , y a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 200°C , finalmente a $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se alcanzaron 280°C que se mantuvieron duran 10 min. La inyección se realizó en modo venteo de solvent (*solvent vent*).

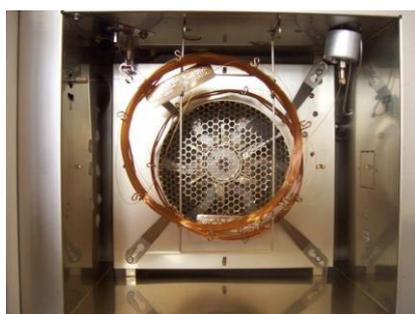


Figura 4.10. Columna cromatográfica.

En el detector las temperaturas de la línea de transferencia, la fuente y el cuadrupolo fueron 280 , 230 y 150°C respectivamente, y el rango de masas de trabajo se fijó entre 30 y 450 uma . La fuente de impacto electrónico era de 70 eV .

Los cromatogramas y espectros de masas se evaluaron con el software ChemStation (G1701DA, versión D.03.00, Agilent Technol.). Los compuestos se identificaron cualitativa y cuantitativamente por comparación con la base de datos espectral Wiley 2010NIST11/EPA/NIH del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, utilizando los siguientes iones cualificadores (tabla 4.2): PCB1 (ion 188), PCB5 (ion 222),

PCB31 (ion 256), PCB47 (ion 292), PCB91 (ion 326), PCB154 (ion 360), PCB171 (ion 394), and PCB200 (ion 430).

Tabla 4.2. Iones cualificadores para la identificación de PCBs,
(en negrita los iones utilizados para cuantificar).

	Selected ions (m/z)
PCB-1	152, 153, 188 , 190
PCB-5	151, 152, 222 , 224
PCB-31	186, 256 , 258, 260
PCB-47	220, 290, 292 , 294
PCB-91	254, 256, 326 , 328
PCB-154	290, 358, 360 , 361
PCB-171	323, 394 , 396, 398
PCB-200	358, 428, 430 , 432

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. Resultados y discusión

5.1. Determinación de los tiempos de retención del PCB-mix 1

Se obtuvo el perfil cromatográfico y se determinaron los tiempos de retención de los distintos PCB's contenidos en el mix-1. Gracias al cromatograma obtenido de dicho twister se pudo identificar con el método SCAN los picos característicos de los componentes del PCB-mix 1. Los datos que se han determinado en dicho cromatograma son los siguientes:

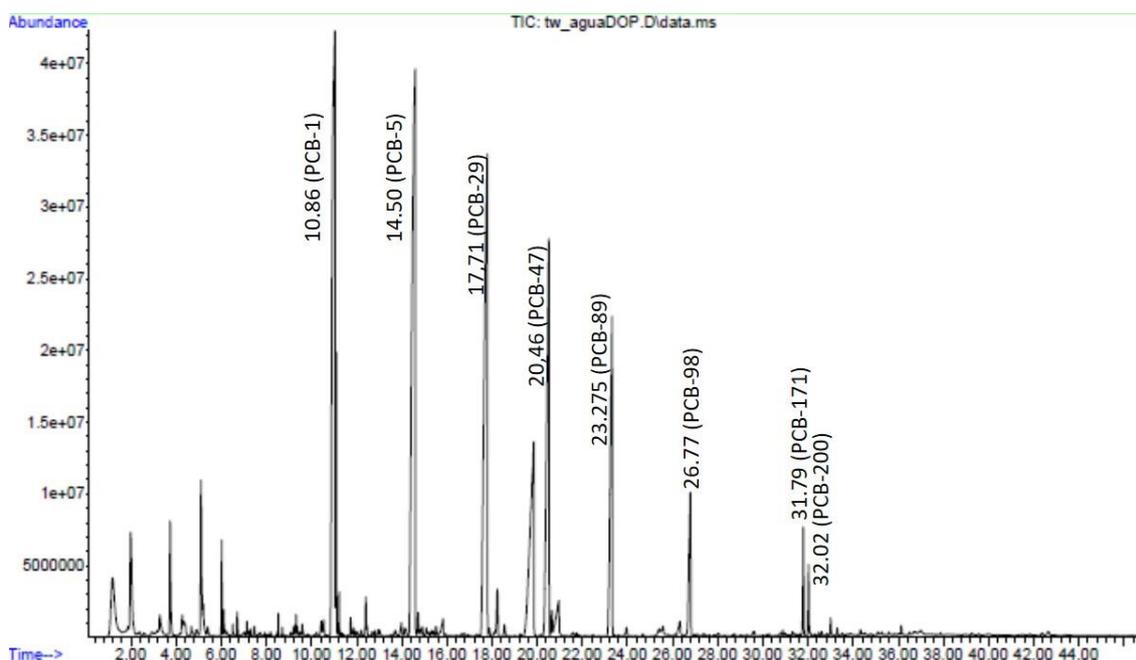


Figura 5.1. Cromatograma del Estándar de PCB's en una disolución de 100 ppb.

Para poder identificar y cuantificar cada PCB, se escogieron los iones mayoritarios del espectro de masas característico obtenido de cada PCB según se explica en el método 525.1. de la EPA (Environment Protection Agency), donde se hace una determinación de compuestos orgánicos en agua potable mediante extracción en una columna de cromatografía de gases/espectrometría de masas. Así, se pudo cuantificar la extracción los PCBs en el MP y en el agua. Dicha cuantificación se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tiempos de retención e iones mayoritarios correspondientes a los PCBs del mix-1

Nombre PCB	Tiempo de Retención, T _R (s)	Nombre	PM	CAS	Iones Mayoritarios
PCB-1	10,86	2-clorobifenilo	188	2051-60-7	152, 153, 188 , 190
PCB-5	14,50	2,3-diclorobifenilo	222	16605-91-7	151, 152, 222 , 224
PCB-31	17,71	2,4',5'-triclorobifenilo	256	16606-02-3	186, 256 , 258, 260
PCB-47	20,46	2,2',4,4'-tetraclorobifenilo	292	2437-79-8	220, 290, 292 , 294
PCB-91	23,27	2,2',3,4',6-pentaclorobifenilo	324	68194-05-8	254, 256, 326 , 328
PCB-154	26,77	2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenilo	358	60145-22-4	290, 358, 360 , 361
PCB-171	31,79	2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenilo	392	52663-71-5	323, 394 , 396, 398
PCB-200	32,02	2,2',3,3',4,5',6,6'-octaclorobifenilo	426	52663-73-7	358, 428, 430 , 432

5.2. Optimización del proceso de extracción con SBSE

Para conseguir obtener mejores resultados en la extracción de los PCB's en los TwisterTM, se estudiaron varios parámetros en relación a los resultados obtenidos en otros artículos que trabajaron con muestras de PCB. Los solutos de interés parcial o totalmente deben estar en forma no iónica para obtener la máxima eficiencia en la extracción (Melo *et al.*, 2009, Queiroz *et al.*, 2008, Rodil *et al.*, 2008, Chaves *et al.*, 2007). El pH es el parámetro que controla este comportamiento; valores de pH demasiado ácidos (pH < 2) o demasiado básicos (pH > 9) no son idóneos para conseguir una extracción eficiente (Melo *et al.*, 2009, Quintana *et al.*, 2007). Se trabajó con la matriz real de agua tal cual se tomó en el muestreo puesto que el valor que se obtuvo de pH (7,5) se encontraba dentro del rango adecuado para una buena extracción.

Además, se estudiaron los siguientes parámetros para mejorar y optimizar el proceso de extracción con SBSE:

- *Adición de sal*

En el caso de la sal se añade para modificar la fuerza iónica de la disolución. En general se sabe que en los analitos hidrofóbicos ($\log K_{o,w} > 3.5$) la adición de sal puede no mejorar (e incluso reducir) la eficiencia en la extracción (Rodil *et al.*, 2008, Chaves *et al.*, 2007, Guerrero *et al.*, 2007, Quintana *et al.*, 2007,

Ochiai *et al.*, 2006, Zuin *et al.*, 2005). Por el contrario, para el caso de analitos polares se encuentra un incremento en la respuesta cuando se adicionan sales (Quintana *et al.*, 2007, Ochiai *et al.*, 2006, Ochiai *et al.*, 2002) y esto se asocia a que al añadir sal se reduce la solubilidad en agua de los componentes polares y por tanto mejora la eficiencia de su extracción. Sin embargo, existe mucha variabilidad en los resultados obtenidos según los compuestos a extraer. Por lo que se concluye que la adición de sal debe ser optimizada en cada caso.

En nuestro caso, se realizaron ensayos de extracción previos añadiendo sal a las muestras, y según la concentración a la que se encontraban las muestras se calculaba la cantidad de sal que había que adicionar en las muestras. En total se añadió a cada muestra 1 g de sal por cada 10 ml de disolución. Para comparar los resultados de los ensayos añadiendo sal, y sin añadir sal, y comprobar si existían diferencias significativas en la extracción, se realizaron ambos ensayos adicionando sal en las muestras y sin añadir sal, y se observó, que salían resultados muy similares, con diferencias muy pequeñas en la extracción en el TwisterTM. Analizando los resultados de los experimentos con adicción de sal, a partir del PCB-31, los siguientes PCBs con mayor cloración la adicción de sal no mejora la adsorción de los PCBs en el TwisterTM, mientras que en los PCB-1 y PCB-5 se mejora la adsorción en presencia de sal pero no significativamente. Se decidió realizar la extracción de los componentes de PCB sin añadir sal puesto que no mejoraba notablemente el proceso.

- *Velocidad de la agitación*

Algunos autores encuentran que ratios de agitación en torno a 500-750 rpm pueden aumentar las respuestas pero que valores más altos pueden tener poco o ningún efecto (Yu *et al.*, 2009, Quintana *et al.*, 2007), aunque otros autores encuentran decrecimiento en la señal cuando las velocidades de agitación superan 750 rpm (probablemente por la formación de burbujas). En nuestro caso, la velocidad de agitación para la extracción de los PCBs se fijó en 150 rpm puesto que para el volumen de trabajo, de 10 ml (dispuestos en viales de 20 mL), y con el equipamiento disponible en el laboratorio, era la más adecuada y con la que se evitaban flujos turbulentos en las disoluciones que hubieran provocado que las extracciones hubieran sido menos eficaces.

- *Volumen de las muestras*

Realizar extracciones sobre volúmenes elevados puede disminuir la eficiencia de la extracción (Queiroz *et al.*, 2008, Ochiai *et al.*, 2001). Sin embargo, puede ser positiva para la extracción de analitos no polares (Leon *et al.* 2003). Pequeñas diferencias se han observado en múltiples muestras trabajando en el rango de 10-60 mL para PAHs y PCBs (Prieto *et al.*, 2007), por lo que se decidió trabajar, como se ha adelantado en el punto anterior, con 10 mL de muestra en viales de 20 mL de capacidad.

- *Determinación de los tiempos de extracción.*

Para establecer el tiempo de equilibrado, trabajar en condiciones de equilibrio garantiza la máxima sensibilidad y precisión en los resultados. Hay que tener en cuenta que cambios en el pH, temperatura, o cualquiera de los parámetros anteriores puede afectar al tiempo de extracción. Por tanto, se trabajaron con todas las muestras en las mismas condiciones de temperatura, velocidad de agitación o pH.

Cada microplástico con el que se trabajó tiene una composición distinta por lo que no necesariamente necesitan el mismo tiempo de extracción para extraer los componentes de interés. Para optimizar los tiempos de extracción de los componentes objeto de estudio, se realizaron diversos ensayos para cada microplástico a distintos tiempos. En concreto, se realizaron ensayos para determinar los tiempos óptimos de extracción para 2, 4, 8, 16 y 24 horas, ya que en otros estudios relacionados con la extracción de PCBs se determina que el máximo tiempo de extracción son 24 horas. Solamente se realizaron estos ensayos para determinar los tiempos óptimos de extracción en el MP-A y en el MP-B ya que en ensayos previos se observó que en estos microplásticos era donde se obtenían mejores resultados de adsorción. Es importante saber que la determinación de los tiempos óptimos de extracción se realizó haciendo una semicuantificación de la cantidad de PCBs extraídos. Esta semicuantificación se hizo en modo SIM, es decir, la cuantificación que se hizo para cada PCB fue con respecto al ión mayoritario perteneciente a cada PCB presente en el mix-1 (los iones mayoritarios de cada PCB vienen indicados en la tabla 5.1

anteriormente mostrada). Los resultados experimentales de la optimización de los tiempos de extracción muestran en el Anexo (tabla 7.1. y tabla 7.2.).

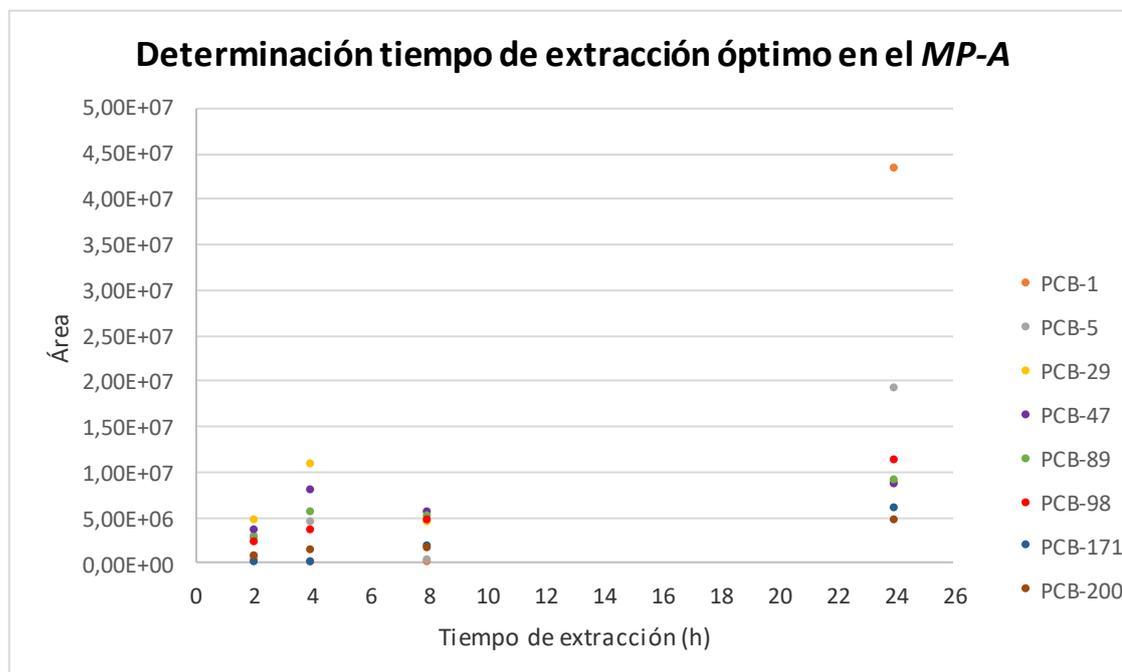


Figura 5.2. Determinación de los tiempos de extracción en el MP-A y en el MP-B

Según la figura 5.2, si representamos en una nube de puntos los datos obtenidos experimentalmente de la extracción de los PCBs en el MP-A y en el MP-B a distintos tiempos de extracción, se observa que el MP-A en general adsorbía mayor cantidad de los PCBs presentes en la muestra a las 24 horas. En cambio, si observamos la figura 5.3., aunque la mayor cantidad de PCBs ya se había adsorbido a las 16 horas en el Twister™, se consideró que para asegurar que se produjese la mayor extracción en el Twister™ de los PCBs, el tiempo de extracción fuese de 24 horas en el Twister™ en el agua donde estuvo el MP-A.

Por otra parte, en el MP-B se observó que a partir de las 8 horas de extracción no se extraían más componentes de la muestra dopada (figura 5.2.), mientras que en el Twister™ ocurre lo mismo que en el agua donde estuvo el MP-B, es decir, se necesitan 24 horas para extraer los componentes de interés en la mayor cantidad posible (figura 5.3.).

Por tanto, para extraer la máxima cantidad de PCBs presentes en las muestras de agua, se determinó que el tiempo óptimo de extracción máximo en los microplásticos fuera de 24 horas, ya que así podemos asegurar que se ha adsorbido en cualquiera de los cuatro microplásticos la máxima cantidad de PCB's, al igual que en los Twister™.

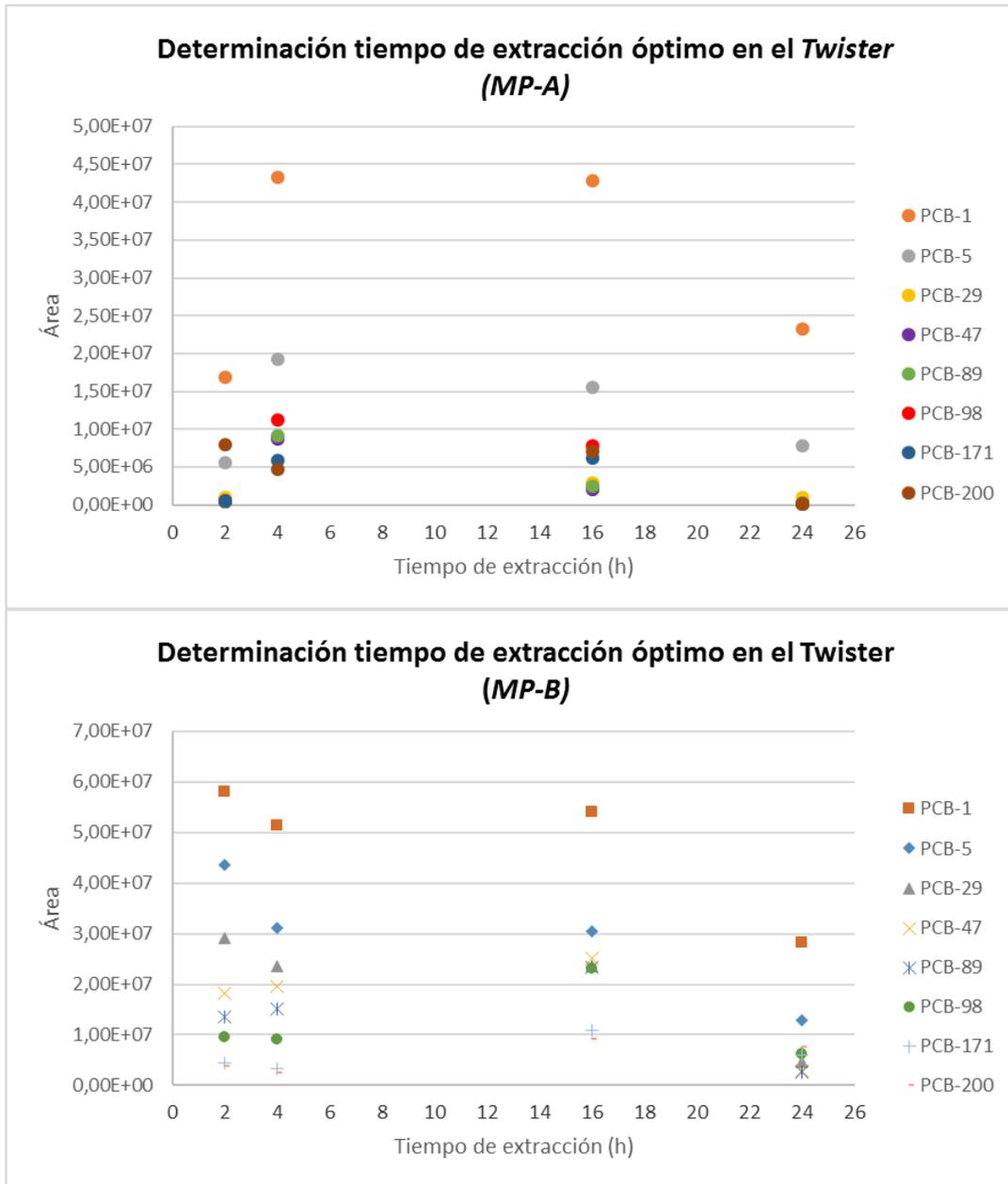


Figura 5.3. Determinación de los tiempos de extracción en el Twister™ (muestra del MP-A y del MP-B)

5.3. Resultados en agua destilada

Para establecer que la metodología de trabajo escogida en cuanto a extracción de PCBs era la más adecuada, se recurrió a realizar ensayos previos de extracción utilizando como matriz agua destilada.

Una vez finalizados los ensayos en agua destilada, se analizaron las muestras de microplástico A, B, C, y D, las muestras de agua dopada con PCBs y el agua sin dopar (las muestras de agua se analizan mediante un Twister) mediante cromatografía de gases.

Los resultados que se obtuvieron mediante el análisis cromatográfico permitieron verificar que los microplásticos que estuvieron presentes en agua destilada no extrajeron ninguna traza de PCB, habiendo comprobado previamente que la matriz del agua destilada no estuviera contaminada de PCBs, y que cada microplástico no tuviera ningún PCB presente en su composición.

Por otro lado, también se analizaron los microplásticos los cuales estuvieron en contacto en una disolución de agua destilada dopada con los PCBs objeto de estudio. Con la determinación de los tiempos de retención de los congéneres de interés del PCB-mix 1, se procedió a verificar si los microplásticos A, B, C y D habían extraído parte de estos PCBs presentes en las muestras de microplástico y agua dopada. Los resultados que se obtuvieron permitieron determinar que todos los microplásticos extraían todos los PCBs presentes en el mix-1 en distintas proporciones, comparando estos resultados con los obtenidos en agua destilada sin dopar. Se encontró en modo SCAN la coelución de compuestos que provienen del MP con algunos de los PCB's presentes en las muestras, por lo que se tuvieron que identificar en modo SIM para distinguir unos compuestos de otros. Los distintos PCB's se pudieron localizar en el microplástico localizando los tiempos de retención característicos de cada PCB. A continuación se muestra la figura 5.4., donde se verifican estos resultados en el caso concreto del MP-A en el cuál se pudo identificar con mayor claridad la extracción de los PCBs :

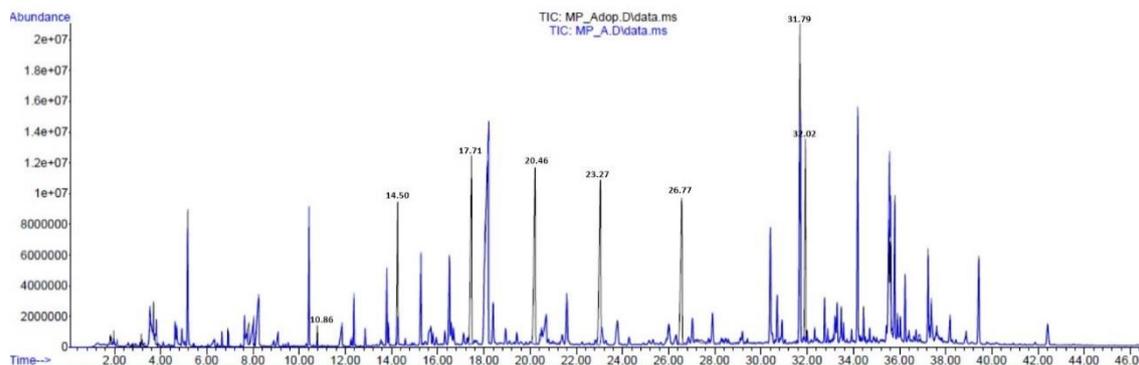


Figura 5.4. Cromatograma comparativo de la extracción del MP- en agua dopada vs MP-A sin dopar

Si comparamos el perfil cromatográfico del MP-A sin dopar con el MP-A dopado (Figura 5.4.), observamos que para cada tiempo de retención perteneciente a cada PCB presente en el mix de PCBs, el MP que ha estado en contacto con el agua dopada con los PCBs presenta en su perfil cromatográfico los picos en los tiempos de retención característicos del ión mayoritario de cada PCB.

Del mismo modo también se observaron estos resultados en los otros microplásticos (B, C y D) cuando se compararon los perfiles cromatográficos tanto de los microplásticos en agua sin dopar, como en agua dopada con PCBs. Dichos resultados se muestran en la figura 5.5.

Una vez que se ha verificado que los microplásticos A, B, C, y D son capaces de extraer los PCBs presentes en las muestras de agua destilada, como se aprecia en la figura 5.5., para comprobar con mayor exactitud que los PCBs siguen estando presentes en las muestras de agua, y que los microplásticos no han adsorbido los PCBs completamente, se procedió a realizar el mismo método de extracción con un Twister. Para ello, se filtraron las muestras de agua destilada y se separó el microplástico de dichas muestras, y a continuación se introdujo un Twister en cada muestra de agua dopada (una muestra por microplástico). Los resultados obtenidos de la extracción con el Twister (figura 5.6.) permitieron observar que en el agua seguía habiendo trazas de los PCBs, por lo que los microplásticos sólo adsorbieron cierta cantidad de ellos.

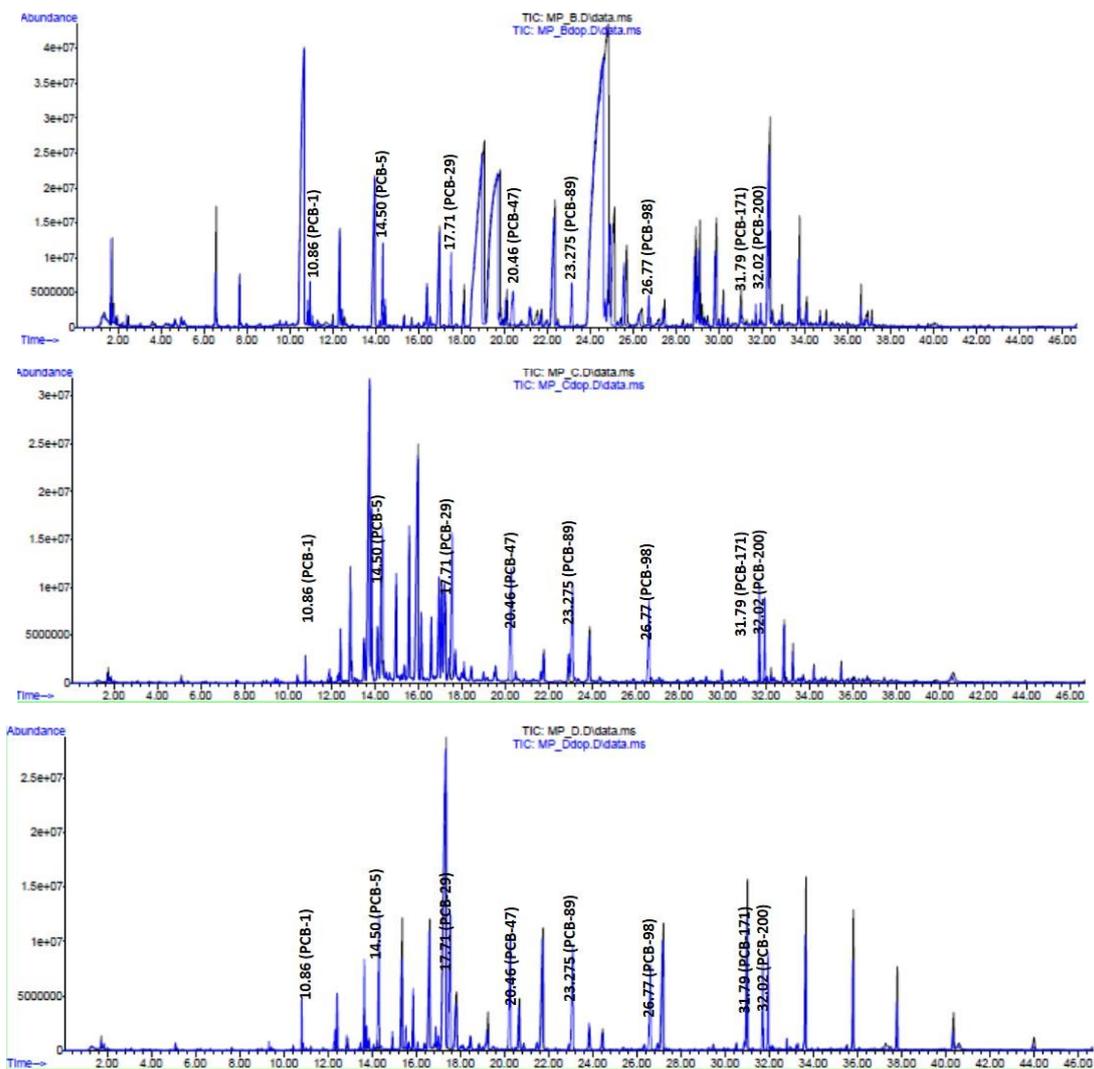


Figura 5.5. Cromatogramas comparativos del MP dopado y MP sin dopar (MP B, C y D) en agua destilada.

:

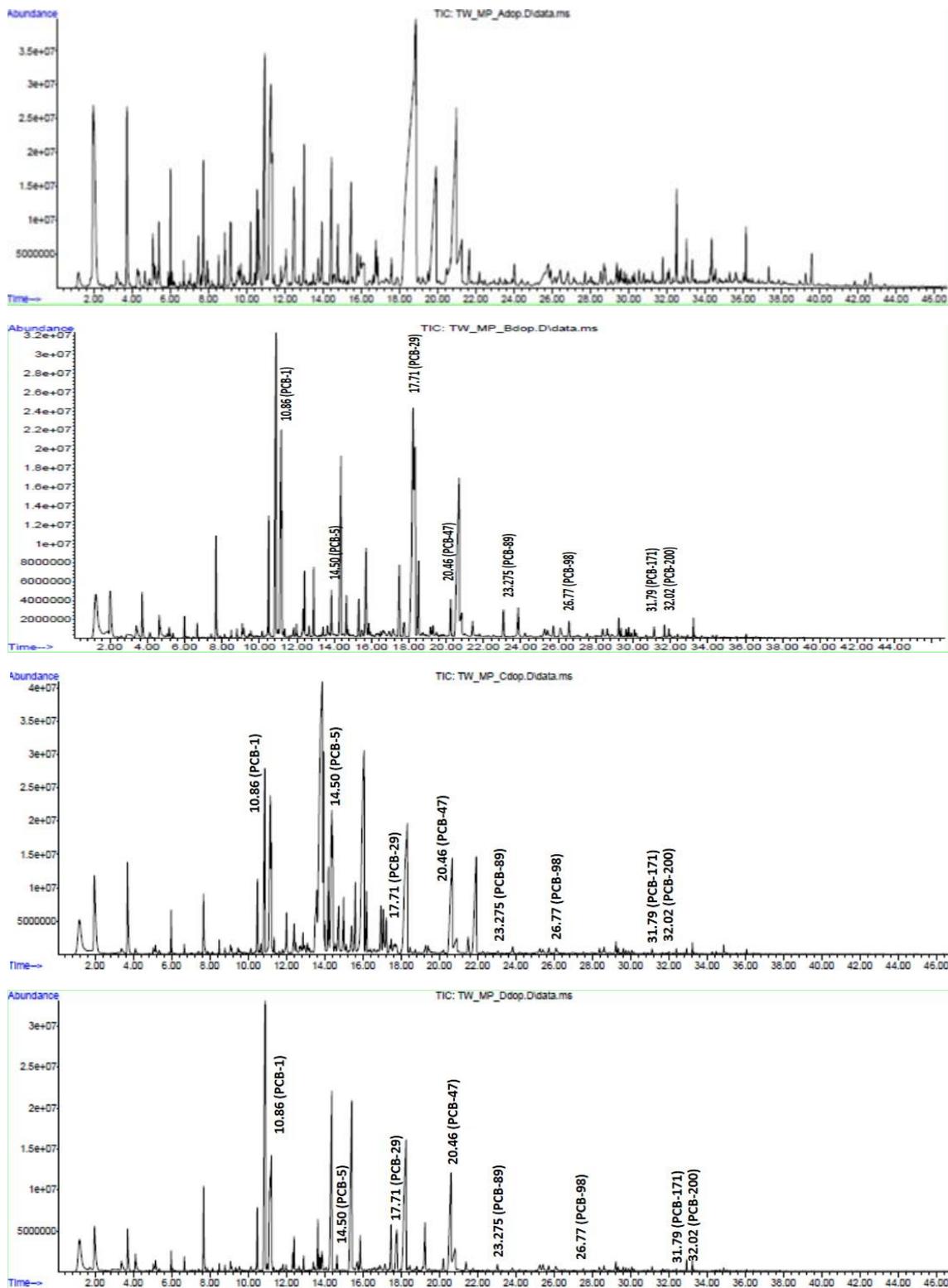


Figura 5.6. Twister del MP_A, MP_B, MP_C y MP_D en agua destilada dopada con PCBs.

5.4. Resultados en agua depurada

Después de corroborar que los microplásticos eran capaces de adsorber los PCBs presentes en las muestras de agua destilada, se realizaron los mismos ensayos pero en una matriz de agua real, en agua depurada procedente de la depuradora de Cartagena. Estos experimentos se realizaron en las mismas condiciones de ensayo (apartado 4 de materiales y métodos).

Antes de utilizar el agua depurada para los ensayos, esta agua se filtró con una jeringuilla con un filtro de 0,45 μm , se caracterizó midiendo su conductividad y pH a una temperatura de 19°C, y se analizó mediante cromatografía de gases. Para la medición de la conductividad, en primer lugar se calibró el aparato con los dos patrones, y ya se tomaron las medidas, obteniendo un valor de conductividad de 2,08 mS/cm (ese valor se lo recalcula el aparato si la muestra se encontrase a una temperatura de 25°C). Para medir el pH, se calibró el pH-metro con los tres parámetros que utiliza el aparato, y posteriormente se realizó la medida, obteniendo un valor de 7,5 a 19,9°C. Una vez cuantificados los valores de conductividad y pH, se analizó el agua mediante el método cromatográfico para comprobar previamente que no existieran trazas detectables de PCB en dicha agua. Se comprobó que no existían trazas detectables de PCB en el agua en el rango de concentración en el que se trabajó, en el cual el mínimo de concentración detectada fueron 10 ppb (el último punto que se utilizó para hacer la recta de calibrado).

Una vez analizada el agua procedente de la depuradora, se procedieron a realizar los ensayos con la misma metodología y las mismas condiciones que se hicieron los ensayos en agua destilada (ver apartado 4 de materiales y métodos).

Los resultados de los ensayos en agua depurada mediante el método cromatográfico mostraron unos resultados muy similares a los ensayos realizados en agua destilada ya que se observó que los cuatro microplásticos objeto de estudio seguían adsorbiendo PCBs en la matriz de agua depurada al igual que en el agua destilada, comparando estos resultados con los obtenidos en agua depurada sin dopar. También para analizar y comprobar que estuvieran presentes todos los picos característicos del mix de PCBs extraídos en el microplástico, se estudió en el modo SCAN los cromatogramas

obtenidos mediante cromatografía de gases, y se observó que no se apreciaban algunos de estos picos característicos por la existencia de compuestos que coeluyeron en las muestras, así que, del mismo modo que se analizaron las muestras en agua destilada, se procedió a estudiar los cromatogramas en modo SIM para distinguir e identificar con claridad unos compuestos de otros. Se muestran en la figura 5.7. estos resultados en agua depurada dopada, para el MP-A, MP-B, MP-C y MP-D, indicando en los cromatogramas los tiempos de retención característicos donde se produce la extracción de cada uno de los PCBs, comparando los cromatogramas de cada MP en la matriz de agua depurada sin dopar.

Por su parte el análisis de los Twister de las muestras de agua depurada dopada (figura 5.8.) nos confirmó que los microplásticos no extrajeron completamente todos los PCBs presentes en la muestra, y por tanto en el agua seguía habiendo trazas de dichos PCBs.

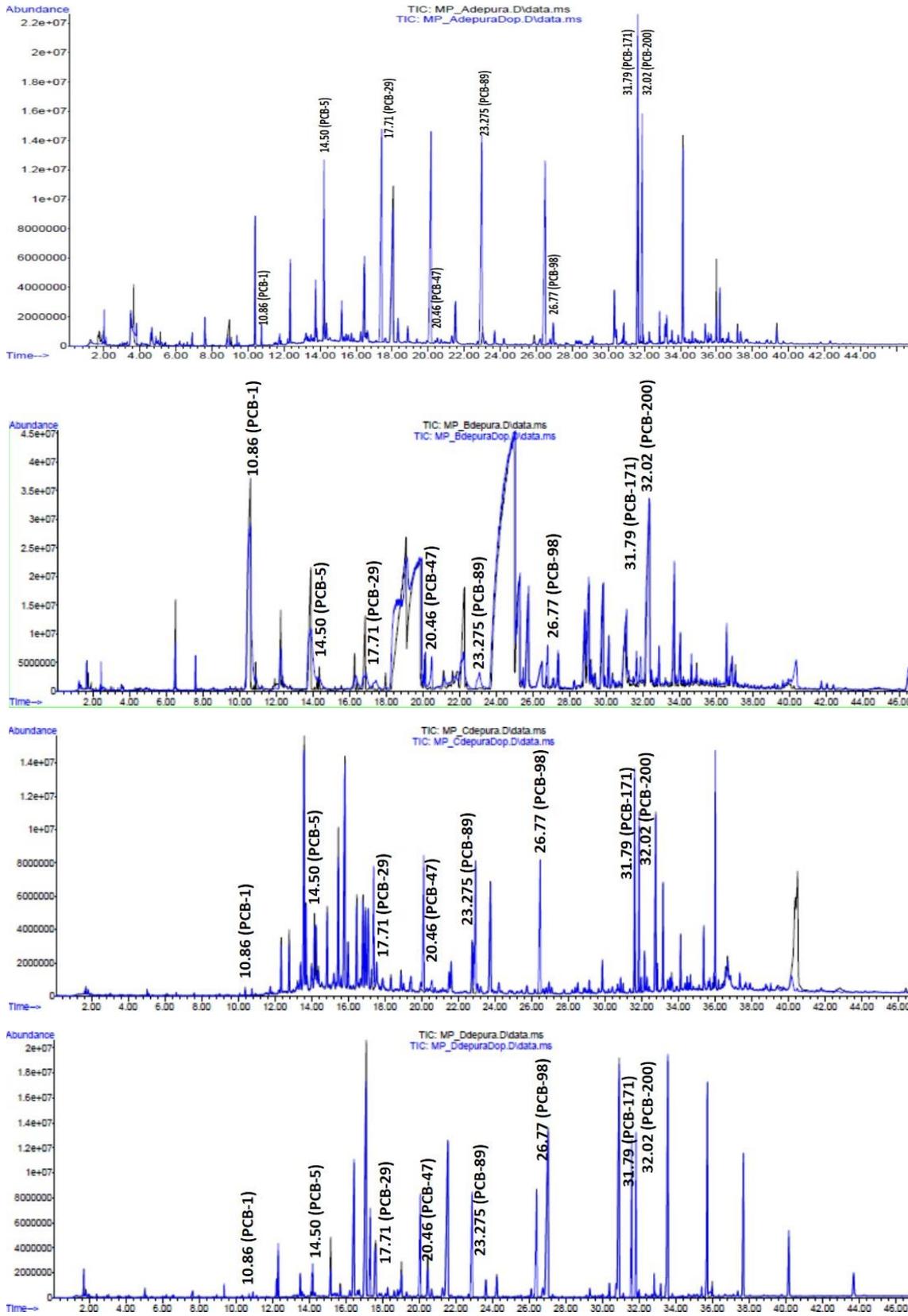


Figura 5.7. Cromatogramas comparativos del MP dopado y MP sin dopar (MP B,C y D) en agua depurada

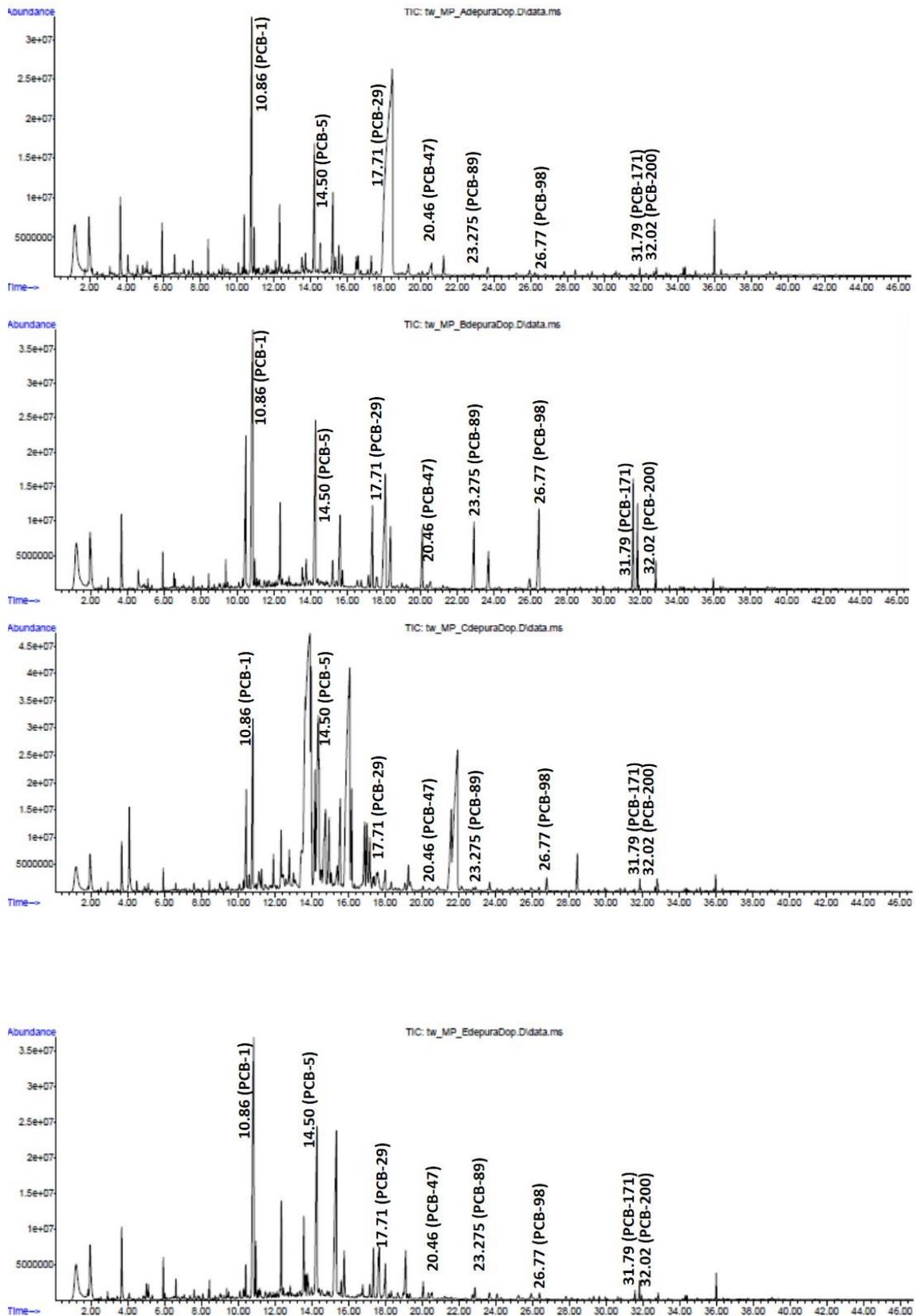


Figura 5.8. Twister™ del MP_A, MP_B, MP_C y MP_D en agua depurada dopada con PCBs

5.5. Resultados semicuantitativos de la extracción

5.5.1. En agua destilada

En la tabla 5.2. se muestran las distintas concentraciones de los PCBs extraídos en el MP-A, MP-B, MP-C y MP-D en agua destilada para un tiempo de extracción de 24h y en la tabla 5.3. la composición restante de PCBs que quedó en la matriz de agua destilada dopada, los cuales fueron recuperados mediante un TwisterTM. Si comparamos ambas tablas, observamos que existe una relación inversa, puesto que en las muestras de microplástico hay mayor cantidad adsorbida de PCBs adsorbidos con menor peso molecular, mientras que en los TwisterTM aparece mayor cantidad de PCBs extraídos con mayor peso molecular, siendo mayor la extracción en los microplásticos que en el TwisterTM. Si observamos la tabla 5.3.1, la máxima cantidad adsorbida con respecto al total de PCB's fue en el MP-A, en concreto, 288,88 $\mu\text{g/g}$. Este resultado se puede justificar ya que el MP-A es el que tiene mayor área superficial. Con respecto al MP-B, es el microplástico que extrae menor cantidad de PCBs ya que es un polietileno oxidado es más polar y por tanto es el MP menos apolar; extrajo 140,86 $\mu\text{g/g}$ en total de todos los PCBs presentes en las muestras. Los resultados de las concentraciones de PCB extraídos en cada microplástico se muestran continuación:

Tabla 5.2. Concentraciones de los PCBs extraídos en el MP en agua destilada ($\mu\text{g/g}$)

	PCB-1	PCB-5	PCB-29	PCB-47	PCB-89	PCB-98	PCB-171	PCB-200	$\Sigma[\text{PCB's}]$
MP-A	1,60	14,08	31,40	56,74	39,14	44,08	48,28	53,56	288,88
MP-B	5,82	20,54	25,04	34,64	19,50	14,84	9,70	10,78	140,86
MP-C	5,00	26,28	40,86	59,92	36,64	34,46	27,24	32,16	262,56
MP-D	7,38	21,86	33,42	49,80	31,18	31,94	27,18	32,32	235,08

Si representamos las concentraciones extraídos de PCB en cada microplástico de manera gráfica (figura 5.9.), se puede apreciar con mayor facilidad, efectivamente, que el MP-A es el que extrae mejor los PCBs con mayor sustitución de cloros (de 5 a 8 cloros sustituidos en el bifenilo), mientras que el MP-B en general es el que menor cantidad ha extraído de todos los PCBs que había presentes en la disolución de agua destilada:

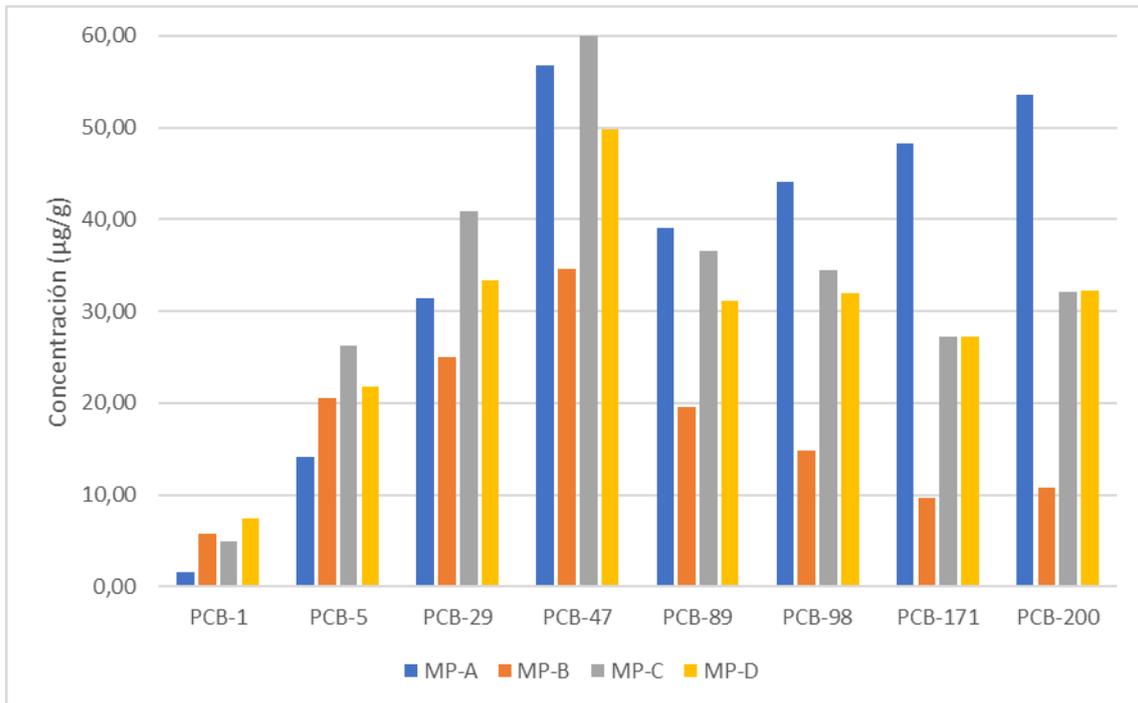


Figura 5.9. Concentraciones de PCBs extraídos en el MP (Agua destilada).

Además, si comparamos los resultados analíticos en el FTIR del MP-A sin dopar, y del MP-A en la matriz de agua destilada dopada (Figura 5.10.), se pueden apreciar ciertas diferencias en los picos en la región de baja frecuencia, donde el pico a 536 cm^{-1} observado en el MP-A puro muestra una bajada de intensidad en el MP-A con PCBs adsorbidos, y el pico a $468,59\text{ cm}^{-1}$ se desplazó a $469,93\text{ cm}^{-1}$ después de la adsorción de los PCBs. Del mismo modo, también observaron resultados similares Tel *et al* (2004) para la adsorción de Cr(III) y Cr(VI) en TiO_2 , distinguiéndose diferencias entre los picos de dióxido de titanio en estado puro y los picos del dióxido de titanio una vez de produjo la adsorción cromo en la superficie del dióxido de titanio. Los resultados del FTIR del MP-A sin dopar, y del MP-A dopado son los siguientes:

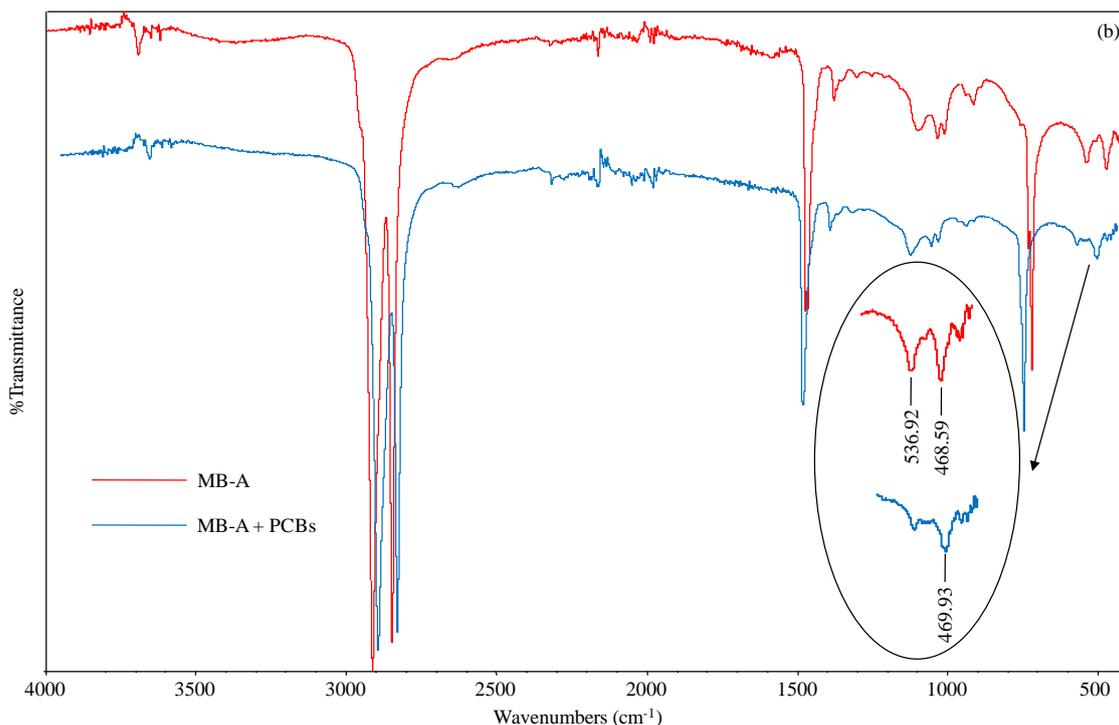


Figura 5.10. Resultado analítico FTIR del MP-A sin dopar con MP-A dopado en agua destilada.

Si comparamos los resultados de la figura 5.11., correspondientes a la cantidad de PCBs que quedan en la disolución acuosa después de haber separado el MP de la muestra, observamos una evidente relación inversa entre estos resultados y los representados en la figura 5.9., puesto que los MP's en general adsorben más los PCBs de mayor peso molecular, mientras que los TwisterTM adsorben más los PCBs de menor peso molecular, como el PCB-1 y el PCB-5. Independientemente del tipo de MP utilizado en el proceso de adsorción, se adsorben mejor los PCBs que tienen menor menor cloración (1 y 2 cloros sustituidos) ya que tienen más disponibilidad para ser metabolizados que los PCBs de mayor cloración.

Tabla 5.3. Concentraciones de los PCBs extraídos en el TwisterTM en agua destilada (µg/L)

	PCB-1	PCB-5	PCB-29	PCB-47	PCB-89	PCB-98	PCB-171	PCB-200	Σ[PCB's]
TW_MP_A	50,15	19,99	3,56	2,56	1,31	0,86	1,28	1,77	82,05
TW_MP_B	50,15	23,27	8,35	7,46	3,84	2,8	1,92	1,45	99,24
TW_MP_C	36,14	12,49	1,76	0,89	0,38	0,13	0,13	0,16	52,08
TW_MP_D	57,99	29,22	5,26	2,64	1,05	0,26	0,23	0,24	96,89

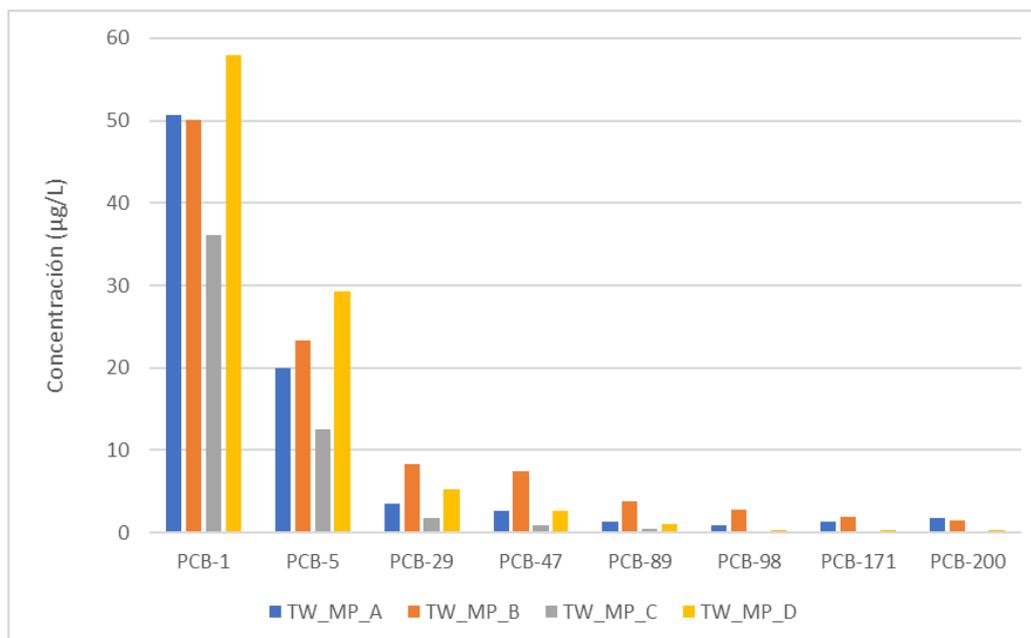


Figura 5.11. Concentraciones de PCBs extraídos en el Twister™ (agua destilada).

Además, estos resultados se pueden justificar con los coeficientes de reparto octanol-agua de estos congéneres (PCB1 y PCB5), que son relativamente bajos (4,46 y 4,97, respectivamente) (Hawker *et al.*, 1988), lo que indican que se transportaran más fácilmente a través del agua, y por tanto menos adsorbidos por los MP's. Gauquie *et al.* (2015), también han observado concentraciones más bajas para contaminantes orgánicos con pesos moleculares más bajos en microplásticos presentes en playas.

En general, los congéneres de PCB más clorados tienen menos disponibilidad para ser metabolizados y por tanto tienden a concentrarse en el tejido adiposo de distintos organismos (Beyer *et al.*, 2009). Aunque los PCBs son similares a las dioxinas, no podemos considerar como dioxinas ninguno de los PCBs utilizados porque no son coplanares, es decir, todos tienen cloros sustituidos en posiciones -orto y por tanto, tienen una limitación los dos anillos de benceno para rotar en el mismo plano, asumiendo una configuración no planar (Giesy *et al.*, 1998).

El PCB200, aunque tiene el coeficiente de reparto octanol-agua más alto (7,27) (Beyer *et al.*, 2009) y es el que tiene mayor número de cloros sustituidos (en total tiene 8 cloros sustituidos), la máxima cantidad de cloros sustituidos (8 cloros),

pertenece al grupo V ya que tiene átomos vecinos de H en posición meta-para y tiene más de dos cloros sustituidos en posición -orto, por lo que puede ser metabolizado. Sin embargo, el PCB171 pertenece al grupo II, que sólo tiene átomos vecinos de H en las posiciones orto-meta, cuyo metabolismo es inhibido debido al impedimento estérico por, sustituyentes de cloro en di-orto (Borgå *et al.*, 2005).

5.5.2. En agua depurada

Los datos que se obtuvieron en los ensayos de agua depurada dopada con PCBs para cada microplástico se muestran en la tabla 5.3. En esta tabla, se representan las concentraciones de PCBs que se han extraído en cada microplástico con respecto a la cantidad de microplástico que se utilizó en cada muestra (se utilizaron 5 mg de MP en cada muestra). Si representamos de forma gráfica los datos obtenidos en esta tabla (figura 5.14.), se observa que los PCBs de mayor peso molecular se adsorben en mayor cantidad que los PCB's de menor peso molecular. Con respecto a los microplásticos, el MP-A es el que mayor cantidad de PCBs extrae, en concreto, 381,46 $\mu\text{g/g}$, mientras que el MP-B es el que menor cantidad de PCBs extrae de los cuatro microplásticos utilizados, 120,84 $\mu\text{g/g}$. Estos resultados se pueden justificar debido a que el MP-A es el microplástico de mayor área superficial, y el MP-B al tener en su composición polietileno oxidado tiene menor capacidad de extraer los PCBs.

Con respecto a la tabla 5.3 y la tabla 5.4., si comparamos ambas tablas, en la extracción llevada a cabo en agua depurada (tabla 5.4.) se extraen en mayor cantidad los PCBs sobre el MP en todos los microplásticos mientras que en el agua destilada la cantidad extraída de PCBs es menor. Esto puede ser debido a la mayor carga iónica que puede haber presente en el agua depurada, ya que favorece la interacción de los PCBs con los microplásticos.

Para poder apreciar con más facilidad estos resultados obtenidos experimentalmente, se han representado en un diagrama de barras las cantidades extraídas de cada PCB con respecto a cada MP (figura 5.12.). Como ya se ha dicho anteriormente, se extraen mejor los PCBs con mayor cantidad de cloros

sustituídos. Los PCBs que son menos extraídos en el MP presente en agua depurada son el PCB-1 y el PCB-5 y el PCB-29. Ésto es debido a que tienen un bajo coeficiente de reparto octanol-agua, lo que indica que son fáciles de metabolizar y por tanto tendrán buena solubilidad en el agua depurada, y serán menos adsorbidos en el MP. Además, los anteriores PCBs nombrados pertenecen al grupo III ya que tienen menos de dos cloros sustituidos en posición -orto, lo que facilita que puedan ser metabolizados por la falta o sustitución de un solo cloro en posición -orto (Hawker *et al.*, 1988). Sin embargo, los PCBs más clorados (de 3 a 8 cloros sustituidos), como es el caso del PCB 47, 89, 98, 171 y 200, al tener mayor peso molecular, tienen menor capacidad de movilidad, lo que favorece que no se puedan metabolizar, y por tanto se adsorben en el MP con mayor facilidad. Esto supone un problema grave ya que si se encuentran presentes estas sustancias tóxicas en los efluentes, se puede producir la adsorción de ellos en el tejido adiposo de los seres vivos (Beyer *et al.*, 2009).

Tabla 5.4. Concentraciones de los PCBs extraídos en el MP en agua depurada (µg/g)

	PCB-1	PCB-5	PCB-29	PCB-47	PCB-89	PCB-98	PCB-171	PCB-200	∑[PCB's]
MP-A	1,16	17,40	42,42	78,58	54,58	59,20	61,22	66,90	381,46
MP-B	0,22	3,62	3,86	35,84	4,36	31,24	23,72	17,98	120,84
MP-C	0,16	4,22	15,84	34,46	25,96	33,08	35,28	40,48	189,48
MP-D	0,12	2,48	14,8	35,14	28,48	38,5	45,38	52,12	217,02

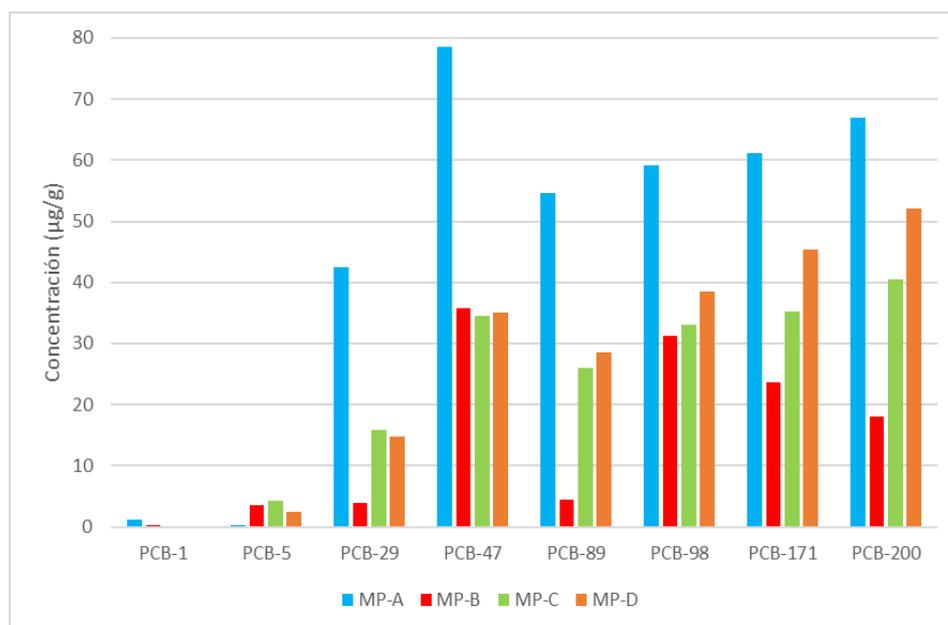


Figura 5.12. Concentraciones de los PCBs extraídos en el MP (Agua depurada)

El análisis de la fracción de PCBs restante en la fase acuosa de agua depurada, una vez separado el MP de dichas muestras. Los resultados numéricos de la concentración de los PCBs en la fase acuosa se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.4. Concentraciones de los PCBs extraídos en el Twister™ en agua depurada (µg/L)

	PCB-1	PCB-5	PCB-29	PCB-47	PCB-89	PCB-98	PCB-171	PCB-200	Σ[PCB's]
TW_MP_A	41,21	16,71	2,21	0,96	0,32	0,09	0,09	0,11	61,70
TW_MP_B	62,3	33,27	13,83	19,18	15,95	27,7	29,82	23,52	225,57
TW_MP_C	39,1	12,08	2,03	1,33	0,7	0,56	0,77	0,69	57,26
TW_MP_D	61,03	33,88	6,82	4,25	2,22	1,47	1,97	4,41	116,05

Como era evidente de esperar, el Twister™ que adsorbió en mayor cantidad los PCBs fue aquel donde estuvo el MP-B, ya que el MP-B extrajo menos cantidad de PCB's, por tanto quedó en la matriz acuosa mayor cantidad de PCBs. En cambio, el MP-A extrajo más cantidad de PCBs, por lo que la adsorción de PCBs en el Twister™ en esa muestra fue bastante menor (61,70 µg/L). Para apreciar con mayor claridad estos resultados, se muestran representados en la figura 5.13.

Si comparamos a su vez los resultados de la extracción de PCBs en las muestras de agua destilada con las muestras de agua depurada, se aprecia cierta disminución en la adsorción de PCBs en el MP en las muestras de agua depurada con respecto al agua destilada. Esto puede ser debido a la presencia de cierta cantidad de materia orgánica en el agua depurada, por lo que esta materia orgánica podría competir con los microplásticos en el proceso de adsorción de los PCBs, reduciendo así el número de sitios de adsorción disponibles para los PCB's en la superficie de los microplásticos, y disminuyendo su capacidad de adsorción (Koelmans *et al.*, 2009). Al no contener nada de materia orgánica el agua destilada, los microplásticos no sufren una competición activa con otras sustancias, y tienen mayor capacidad de adsorción de los PCBs. Además, una salinidad más alta en las muestras de agua residual que en las de agua destilada también podrían explicar una leve disminución en la capacidad de adsorción para

los PCBs, como previamente se demostró para la adsorción de DDT en polietileno (Bakir *et al.*, 2014).

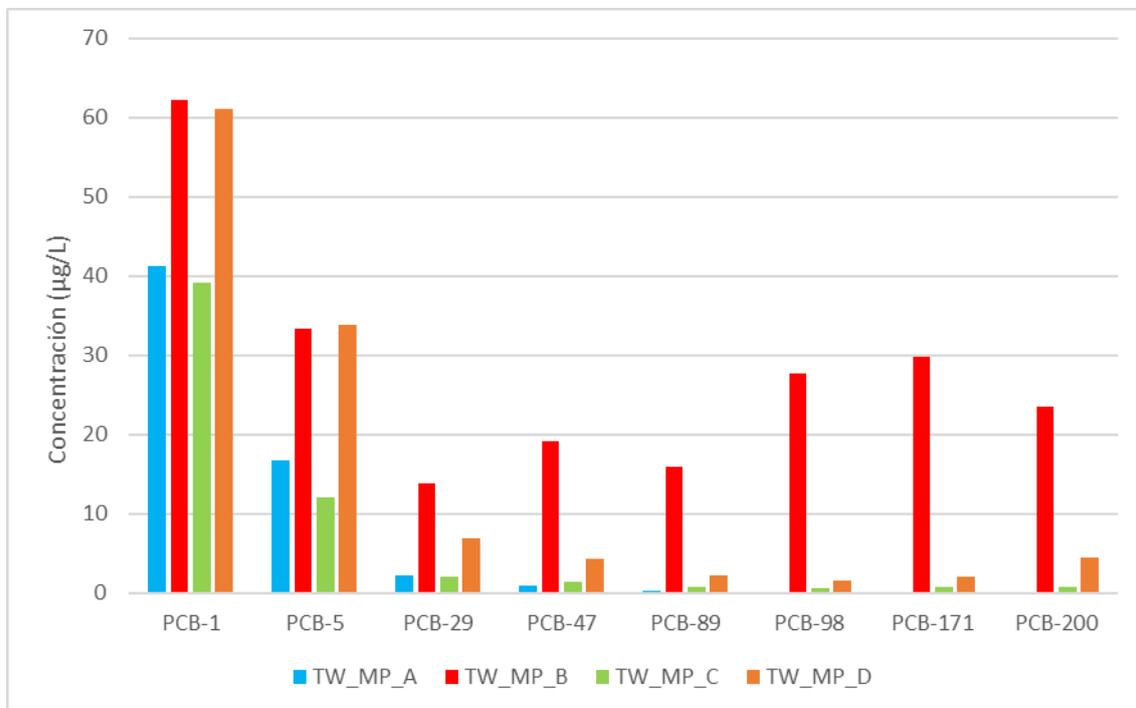


Figura 5.13. Concentraciones de los PCBs extraídos en el Twister™ (agua depurada)

De manera similar a los experimentos realizados en agua destilada, el PCB-1, 5 y 29, que tienen 1, 2 y 3 cloros sustituidos respectivamente, se quedaron principalmente en la fase acuosa del agua residual (figura 5.13.), independientemente del tipo de MP. Puesto que el PCB-1, 5 y 29 pertenecen al grupo III por tener menos de dos cloros en posición -orto, pueden ser metabolizados y por tanto no son adsorbidos con tanta facilidad por el MP. Por otra parte, el PCB-47, 171 y 98 pertenecen al grupo II ya que tienen átomos vecinos de H sólo en las posiciones orto-meta y tienen dos o más cloros en posición -orto, lo que justifica que su metabolismo sea menor y por tanto sean más adsorbidos por el MP al producirse un impedimento estérico por los cloros sustituidos en di-orto (Hawker *et al.*, 1988).

6. CONCLUSIONES

6. Conclusiones

La presencia de microplásticos en cremas exfoliantes está provocando cada vez mayores problemas en el medio marino ya que terminan en dicho medio a través de las plantas de tratamiento industrial.

En este trabajo, se ha demostrado que incluso en el mismo tipo de polímero, en este caso se ha estudiado en el polietileno, su estado de oxidación, los aditivos que puedan llevar las cremas exfoliantes pueden influir en la afinidad con compuestos contaminantes orgánicos para ser transportados en el medio acuático con mayor facilidad.

Además, se ha determinado que los PCBs de menor peso molecular son más fácilmente adsorbidos por el MP-B (el de polietileno oxidado), aunque la mayoría de ellos permanecieron en la fase acuosa. En cambio, en el MP-A (el cual tiene en su composición química TiO_2) se adsorbieron la mayor cantidad de PCBs total en comparación con los otros microplásticos, todos en agua destilada. Estos experimentos también se realizaron en agua depurada procedente de efluente urbano, donde se observó el mismo comportamiento pero en menor medida, ya que la materia orgánica que quedaba en el agua depurada podía competir con los microplásticos en el proceso de adsorción y por tanto limitar a los microplásticos la accesibilidad a la sorción de los PCBs.

Aunque se han realizado esfuerzos razonables para prohibir el uso de microplásticos en diferentes países, todavía se necesita una concienciación masiva para conseguir reemplazarlas por materiales alternativos biodegradables en productos de lavado.

7. ANEXOS

7. Anexos

Tabla 7.1. Tiempos de extracción de los PCB's en el MP-A y en el MP-B

Tiempos de extracción en el MP-A				Tiempos de extracción en el MP-B			
PCB-1		PCB-89		PCB-1		PCB-89	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	2,73E+05	2	2,69E+06	2	2,59E+06	2	1,19E+06
4	7,12E+04	4	5,65E+06	4	5,18E+05	4	2,00E+06
8	1,92E+04	8	5,21E+06	8	2,51E+05	8	2,53E+06
24	4,33E+07	24	9,12E+06	24	2,27E+05	24	2,30E+06
PCB-5		PCB-98		PCB-5		PCB-98	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	2,89E+06	2	2,23E+06	2	5,63E+06	2	6,13E+05
4	4,56E+06	4	3,59E+06	4	3,60E+06	4	1,33E+06
8	2,31E+05	8	4,67E+06	8	2,13E+06	8	1,68E+06
24	1,92E+07	24	1,12E+07	24	2,03E+06	24	2,00E+06
PCB-29		PCB-171		PCB-29		PCB-171	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	4,75E+06	2	3,24E+02	2	3,97E+06	2	1,84E+05
4	1,09E+07	4	5,25E+02	4	4,84E+06	4	4,14E+05
8	4,46E+06	8	1,82E+06	8	4,31E+06	8	5,68E+05
24	8,78E+06	24	5,91E+06	24	3,27E+06	24	7,10E+05
PCB-47		PCB-200		PCB-47		PCB-200	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	3,64E+06	2	8,47E+05	2	2,07E+06	2	1,87E+05
4	8,05E+06	4	1,31E+06	4	3,40E+06	4	4,49E+05
8	5,63E+06	8	1,58E+06	8	3,42E+06	8	5,45E+05
24	8,75E+06	24	4,65E+06	24	2,91E+06	24	6,63E+05

Tabla 7.2. Tiempos de extracción de los PCB's en el Twister™ (MP-A) y en el Twister™ (MP-B)

Tiempos de extracción en el Twister (MP-A)				Tiempos de extracción en el Twister (MP-B)			
PCB-1		PCB-89		PCB-1		PCB-89	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	1,68E+07	2	3,20E+05	2	5,81E+07	2	1,34E+07
4	4,33E+07	4	9,12E+06	4	5,14E+07	4	1,50E+07
16	4,28E+07	16	2,42E+06	16	5,41E+07	16	2,34E+07
24	2,32E+07	24	1,68E+05	24	2,83E+07	24	2,72E+06
PCB-5		PCB-98		PCB-5		PCB-98	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	5,56E+06	2	5,68E+05	2	4,36E+07	2	9,65E+06
4	1,92E+07	4	1,12E+07	4	3,11E+07	4	9,17E+06
16	1,55E+07	16	7,78E+06	16	3,06E+07	16	2,31E+07
24	7,75E+06	24	8,33E+04	24	1,29E+07	24	6,12E+06
PCB-29		PCB-171		PCB-29		PCB-171	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	9,65E+05	2	4,96E+05	2	2,91E+07	2	4,39E+06
4	8,78E+06	4	5,91E+06	4	2,37E+07	4	3,30E+06
16	2,90E+06	16	6,21E+06	16	2,36E+07	16	1,10E+07
24	1,00E+06	24	6,00E+04	24	4,62E+06	24	5,93E+06
PCB-47		PCB-200		PCB-47		PCB-200	
Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área	Tiempo (h)	Área
2	4,09E+05	2	8,01E+06	2	1,82E+07	2	3,72E+06
4	8,75E+06	4	4,65E+06	4	1,97E+07	4	2,35E+06
16	2,02E+06	16	7,07E+06	16	2,50E+07	16	8,99E+06
24	3,05E+05	24	7,40E+04	24	2,81E+06	24	7,58E+06

8. BIBLIOGRAFÍA

8. Bibliografía

Andrady, A.L., 2005. *Plastics in the Marine Environment: A Technical Perspective*” Plastic Debris, Rivers to Sea Conference, September 7–9 City of Redondo Beach, California.

Andrady, A.L., Neal, M.A., 2009. Applications and societal benefits of plastics. *Philos. Trans. R. Soc.*, B 364, 1977–1984.

Arbon, R.E., Mincher, B.J., Knighton, W.B., 1994. Gamma-X-ray destruction of individual PCB congeners in neutral 2-propanol. *Environ Sci Technol*, 28 (12) :2191–2196.

Arthur, C.A., Baker, J., Bamford, H., 2009. *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris*”, September 9–11. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, Washington.

Azzarello, M.Y., Vleet, E.S., 1987. Marine birds and plastic pollution. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 37, 295–303.

Baird, C., 2012. *Cann M. Química Ambiental*. 2ª. Edición. Barcelona Editorial Reverté.

Baker, J.E., Eisenreich, S.J., Eadie, B.J., 1991. Sediment trap fluxes and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environ Sci Technol* 25, 500–508.

Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2014. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environ. Pollut.* 185, 16–23.

Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc.*, B 364, 1985–1998.

Betts, K., 2008. Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8995.

Beyer, A., Biziuk, M., 2009. Environmental fate and global distribution of polychlorinated biphenyls. *Rev. Environ. Contam. T.*, 201, 137-158.

Boese, B.L., Winsor, M., Lee II, H., Echols, S., Pelletier, J., Randall, R., 1995. PCB congeners and hexachlorobenzene biota sediment accumulation factor for *Macoma nasuta* exposed to sediments with different total organic carbon contents. *Environ Toxicol Chem* 14:303–310.

Borgå, K., Wolkers, H., Skaare, J.U., Hop, H., Muir, D.C., Gabrielsen, G.W., 2005. Bioaccumulation of PCBs in Arctic seabirds: influence of dietary exposure and congener biotransformation. *Environ. Pollut.* 134, 397-409.

Browne, M.A., Crump, P., Nivens, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of microplastics on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45 (21): 9175–9179.

Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R., 2007. Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3, 559–561.

Butcher, J.B., Garvey, E.A., Bierman, V.J. Jr., 1998. Equilibrium partitioning of PCB congeners in the water column: Field measurements from the Hudson River. *Chemosphere* 36, 3149–3166.

Chaves, A.R., Silva, S.M., Queiroz, R.H.C., Lancas, F.M., Queiroz, M.E.C., 2007. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 850 (1-2): 295-302.

Chiarenzelli, J., Scudato, R., Arnold, G., Wunderlich, M., Rafferty, D., 1996. Volatilization of polychlorinated biphenyls during drying at ambient conditions. *Chemosphere* 33:899–911.

Chuang, F.W., Larson, R.A., Wessan, N., 1995. Zero-valent iron promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls. *Environ Sci Technol* 29:2460–2463.

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588–2597.

Corcoran, P.L., Beisinger, M.C., Grifi, M., 2009. Plastic and beaches: a degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 80–84.

DEFRA, 2002. Sewage Treatment in the UK; UK Implementation of the EC Urban Waste Water Treatment Directive. London.

Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 842–852.

EPA, 1978. U.S. Environmental Protection Agency. Support document: Draft voluntary environmental impact statement for polychlorinated biphenyls (PCBs) manufacturing, processing, distribution in commerce and use ban regulation.

Erickson, M.D., 1997. Analytical chemistry of PCBs. Lewis Publishers/CRC Press, Boca Raton, FL/New York, 37–45.

Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, Fendall, L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58 (8): 1225-1228.

Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S., 2013. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar. Pollut. Bull.* 77 (1-2): 177–182.

Fendall, L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face:

microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1225–1228.

Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environ Pollut* 155, 1–12.

Gauquie, J., Devriese, L., Robbens J., De Witte, B., 2015. A qualitative screening and quantitative measurement of organic contaminants on different types of marine plastic debris. *Chemosphere*, 138, 348-356.

Giesy, J.P., Kannan, K., 1998. Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment. *Cr. Rev. Toxicol.* 28, 511-569.

Gouin, T., Avalos, J., Brunning, I., Brzuska, K., Graaf, de, J., Kaumanns, J., Konong, T., 2015. Greece. *Mar. Pollut. Bull.* 36, 389–393.

Gregory, M.R., 1996. Plastic scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 867–871.

Guerrero, E.D., Castro Mejias, R., Marin, R.N., Barroso, C.G., 2007. Optimization of stir bar sorptive extraction applied to the determination of pesticides in vinegars. *J. Chromatogr. A* 1165 (1-2):144-150.

Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 382-387.

Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos. Trans. Roy. Soc. B: Biol. Sci.* 364, 2115–2126.

Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F., 2014. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environ. Pollut.* 185, 352–364.

Koelmans, A.A., Meulman, B., Meijer, T., Jonker, M.T., 2009. Attenuation of polychlorinated biphenyl sorption to charcoal by humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 736-742.

Leon, V.M., Alvarez, B., Cobollo, M.A., Munoz, S., Valor, I., 2003. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry: I. Method optimisation. *J. Chromatogr. A* 999 (1-2):91-101.

Lohmann, R, Breivik, K, Dachs, J, Muir, D., 2007. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environ Pollut* 150:150–165. long-term threat. *Environ. Res.* 108, 131–139.

Lopez, M.C.C., 2003. Determination of potentially bioaccumulating complex mixtures of organochlorine compounds in wastewater: A review. *Environ Int* 28:751–759.

McCauley, S.J., Bjorndal, K.A., 1999. Conservation implications of dietary dilution from debris ingestion: sublethal effects in post hatchling loggerhead sea turtles. *Conserv. Biol.*

- Melo, L.P., Nogueira, A.M., Lancas, F.M., Queiroz, M.E.C., 2009. *Anal. Chim. Acta* 633, 57.
- Meyberg, M., Rettinger, K., Schlatter, H., Thomas, J., Welie, van, R., Wolf, T., 2015. Use of micro-plastic beads in cosmetic products in Europe and their estimated emissions to the North Sea environment. *SOFW J.*, 1–33 microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1225–1228.
- Moore, C.J., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing,
- O'Brine, T., Thompson, R.C., 2010. Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 2279–2283.
- Ochiai, N., Sasamoto, K., Kanda, H., Nakamura, S., 2006. Fast screening of pesticide multiresidues in aqueous samples by dual stir bar sorptive extraction-thermal desorption-low thermal mass gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1130 (1): 83-90.
- Ochiai, N., Sasamoto K., Takino M., Yamashita S., Daishima S., Heiden A.C., Hoffmann A., 2002. Simultaneous determination of preservatives in beverages, vinegar, aqueous sauces, and quasi-drug drinks by stir-bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC–MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (1-2):56-63.
- Ochiai N., Sasamoto K., Takino M., Yamashita S., Daishima S., Heiden A., Hoffman A., 2001. *Analyst* 126, 1652.
- Patel, M.M., Goyal, B.R., Bhadada, S.V., Bhatt, J.S., Amin, A.F., 2009. Getting into the brain: approaches to enhance brain drug delivery. *CNS Drugs* 23, 35–58 plastic scrubbers. *Mar. Pollut. Bull.* 22, 41–42.
- Plastics Europe, 2010. *Plastics – The Facts 2010*. PlasticsEurope, 2015. *Plastics - the Facts 2014/2015: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*.
- Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., Fernández, L.A., Marcic C., de Diego A., 2008. Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1185 (1):130-138.
- Prieto, A., Zuloaga, O., Usobiaga, A., Etxebarria, N., Fernández, L.A., 2007. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *J. Chromatogr. A* 1174 (1-2):40-49.
- Queiroz, R.H.C., Bertucci, C., Malfara, W.R., Dreossi, S.A.C., Chaves, A.R., Valerio, D.A.R., Queiroz, M.E.C., 2008. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 48, 428.
- Quintana, J.B., Rodil, R., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Mahia, P., Prada- Rodriguez, D., 2007. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction–liquid desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1174 (1-2): 27-39.

- Rodil, R., Moeder, M., 2008. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1179 (2): 81-88.
- Romeo, T., Pietro, B., Pedà, C., Consoli, P., Andaloro, F., Fossi, M.C., 2015. First evidence of presence of plastic debris in stomach of large pelagic fish in the Mediterranean Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 95 (1): 358–361.
- Ryan, P.G., 1988. Effects of ingested plastic on seabird feeding: evidence from chickens. *Mar. Pollut. Bull.* 19, 125–128.
- Ryan, P.G., Moore, C.J., van Franeker, J.A., Moloney, C.L., 2009. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philos. Trans. R. Soc., B: Biol. Sci.* 364 (1526), 1999–2012.
- Shomura, R.S., Godfrey, M.L., 1990. Proceedings of the Second International Conference on Marine Debris 2-7 April 1989, Honolulu, Hawaii. NOAA Technical Memorandum, NMFS-SWFSC(154) volume 1. US Department of Commerce, NOAA, Panama City. XIII, 774.
- Spiro, G., Stigliani, W., 2004. *Química Medioambiental*. Madrid: Pearson Educación S. A.
- Stefatos, A., Charalampakis, M., Papatheodorou, G., Ferentinos, G., 1999. Marine debris on the seafloor of the Mediterranean Sea: examples from two enclosed gulfs in Western
- Sutherland, W.J., Clout, M., Côté, I.M., Daszak, P., Depledge, M.H., Fellman, L., Fleishman, E., Garthwaite, R., Gibbons, D.W., De Lurio, J., Impey, A.J., Lickorish, F., Lindenmayer, D., Madgwick, J., Margerison, C., Maynard, T., Peck, L.S., Pretty, J., Prior, S., Redford, K.H., Scharlemann, J.P.W., Spalding, M., Watkinson, A.R., 2010. A horizon scan of global conservation issues for 2010. *Trends Ecol. Evol.* 25, 1–7.
- Tel, H., Altaş, Y., Taner, M.S., 2004. Adsorption characteristics and separation of Cr (III) and Cr (VI) on hydrous titanium (IV) oxide. *J. Hazard. Mat.*, 112, 225-231.
- Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C., 2007. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7759–7764.
- Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkhavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B* 364, 2027–2045.
- Thompson, R., Browne, M.A., Galloway, T., 2007. Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3 (4): 559–561.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., 2009a. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.* 364, 2153–2166.

Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at sea: where is all the plastic. *Science* 304 (5672): 838.

UNEP, 2015. *Plastic in Cosmetics*, ISBN: 978-92-807-3466-9, pp.33.

Van Bavel, B., Andersson, P., Wingfors, H., Ahgren, J., Bergqvist, P.A., Norrgren, L., Rappe, C., Tysklind, M., 1996. Multivariate modeling of PCB bioaccumulation in three-spined Stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). *Environ Toxicol Chem* 15, 947–954.

Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775–792.

Wright, S.L., Rowe, D., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms. *Curr. Biol.* 23 (23): 1031–1033.

Yu, C., Hu, B., 2009. Sol–gel polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol)-coated stir bar sorptive extraction of organophosphorus pesticides in honey and their determination by large volume injection GC. *J. Sep. Sci.* 32, 147.

Zheng, Y., Yanful, E.K., Bassi, A.S., 2005. A review of plastic waste biodegradation. *Crit. Rev. Biotechnol.* 25, 243–250.

Zitko, V., Hanlon, M., 1991. Another source of pollution by plastics - skin cleaners.

