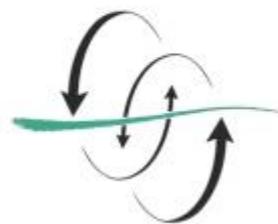


FACULTAD  
DE CIENCIAS  
DEL MAR



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

Estudio preliminar sobre la adsorción y  
extracción de filtros ultravioleta orgánicos en  
microplásticos

Manuel Camilo Pardo Castillo

Curso 2018/2019

José Juan Santana Rodríguez

Sarah Montesdeoca Esponda

Trabajo Fin de Título para la obtención del  
título de Oceanografía

Título del TFT: Estudio preliminar sobre la adsorción y extracción de filtros ultravioleta orgánicos en microplásticos

Datos personales: Manuel Camilo Pardo Castillo

Datos del tutor: José Juan Santana Rodríguez. Departamento de Química. Grupo de análisis químico medioambiental

Datos del Cotutor: Sarah Montesdeoca Esponda. Departamento de Química. Grupo de análisis químico medioambiental.

Fecha de entrega: 12/12/2019

Alumno

Tutor

Co-tutor

## ÍNDICE

ABSTRACT.....	4
INTRODUCCIÓN.....	5
MATERIALES Y MÉTODOS.....	9
RESULTADOS Y DISCUSION.....	11
CONCLUSIONES.....	17
BIBLIOGRAFÍA.....	17

## **ABSTRACT**

Organic ultraviolet filter compounds have begun to gain interest by increasing their use in personal care products in the population. In addition, harmful effects have begun to be seen in aquatic ecosystems at high in different concentrations in the water. For its part, plastics are a problem that has been increasing in recent years due to the excessive use of plastic in people's daily lives and the mishandling of it at the time of its final destination as waste. This plastic when fractionated is known as microplastics (MP) and its presence in the marine environment is increasing. Depending on the material of manufacture it has the capacity to accumulate compounds on the surface or in its interior thus increasing the damage caused to ecosystems and aquatic fauna. For this reason, it is important to establish processes to understand the adsorption capacity of compounds such as solar filters on microplastics and to carry out processes to recover them by means of techniques such as ultrasound and their determination as ultra high performance liquid chromatography with mass spectrometry in tandem (UHPLC-MS/MS). Five solar filters were determined on MP: 4-Methylbenzilidene Camphor (4-MBC), Homosalate (HMS), Benzophenone-3 (BP3), Octocrylene (OC) e Isoamyl p-methoxycinnamate o IMC by UHPLC MS/MS in MiliQ and sea water with low recovery percentages (less than 15% in all compounds). Further testing with different extraction times, solvent types and pH variations during extraction should be performed.

**Keywords:** Adsorption, extraction, solar filter, mass spectrometry.

## INTRODUCCIÓN

La producción de plástico ha ido en aumento en las últimas décadas, desde 0,5 millones de toneladas por año en 1960 a casi 300 millones de toneladas en 2013, siendo Europa el segundo productor a nivel global con el 20% del total de la producción. En general, entre el 60 y el 80% de la basura producida es en forma de plástico y alrededor del 10% de la producción anual termina en los océanos, tardando cientos de años en degradarse. Debido a esto, se están generando grandes acumulaciones de este material, teniendo efectos negativos tanto biológicos como ecológicos para el ambiente marino, los cuales han sido valorados en 13 billones de dólares cada año (Avio et al. 2017).

Entre los polímeros producidos, los más comunes son el polietileno (PE), tanto de alta como de baja densidad, el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polivinilcloruro (PVC), la poliamida (PA), el polietileno tereftalato (PET) y el polivinil alcohol (PVA) (Avio et al. 2017). De estos, PE, PP, PS, PET y PVC son de alto consumo y tienen mayor probabilidad de terminar en el océano, ya que son usados en la pesca extensiva (Andrady, 2011). Además, el uso tanto recreacional como marítimo del océano y los cambios demográficos sobre las zonas costeras han contribuido al aumento de los niveles de contaminación (Andrady, 2011). Con el tiempo, estos desechos plásticos se van fraccionando hasta alcanzar dimensiones muy pequeñas, por lo cual son denominados microplásticos, acumulándose durante décadas y encontrándose en todos los océanos incluyendo la Antártida, con mayor presencia en las aguas superficiales y playas (Thompson et al. 2004).

El término “microplásticos” (MP), ha sido acuñado por diferentes investigadores; algunos hacen referencia al material poco visible que se filtra por un tamiz de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, pero que es retenido por un filtro de poro de 67  $\mu\text{m}$  de diámetro (Andrady, 2011). Otros definen los MP como aquellos de tamaño entre 5 mm y 300  $\mu\text{m}$ , considerando los inferiores como nanoplástico. Sin embargo, este último término aún sigue debatiéndose (Avio et al. 2017). La formación de MP en el océano está influenciada por la combinación de factores ambientales y la propiedad de los polímeros, pero la falta de información general acerca de su fragmentación en el medio marino es notable. Adicionalmente, la falta de datos sobre los efectos de la fotooxidación, abrasión mecánica y los aditivos químicos usados en su fabricación constituyen una barrera importante a la hora de

implementar modelos fiables que permitan describir todos estos procesos en el océano (GESAM, 2015).

Se han desarrollado trabajos a nivel de laboratorio y directamente en campo en donde se han analizado las diferentes causas de la presencia de los MP en diferentes niveles de la cadena trófica (Beiras et al. 2018; Pittura et al. 2018; Espinosa et al. 2016; GESAMP, 2015), al mismo tiempo que se analiza su distribución ambiental, comportamiento y efectos sobre los organismos, con el objetivo de conocer los puntos en los que debe hacerse mayor esfuerzo para reducir su uso de cara al futuro (de Sá et al. 2018). La mayoría de MP suelen estar sobre la superficie o en la columna del agua y de acuerdo a su degradación pueden ser confundidos por especies animales como alimento, explicando una vía de transferencia dentro de la cadena trófica (Hartmann et al. 2017).

Teniendo en cuenta que los MP por sí solos son un problema de contaminación delicado, se suma el hecho de su exposición a diferentes contaminantes encontrados en el agua, los cuales pueden quedar adsorbidos sobre el polímero y bioacumularse en los organismos una vez han ingerido los MP. Los contaminantes emergentes (CE) son sustancias químicas, normalmente no reguladas, que pueden detectarse en concentraciones bajas o muy bajas mediante técnicas analíticas, lo que suscita especial preocupación porque sus efectos adversos a largo plazo sobre el medio ambiente y la salud humana siguen siendo desconocidos y pasan desapercibidos al no estar incluidas en la legislación (Calvo-Flores et al. 2018).

Por otra parte, con el paso del tiempo, el conocimiento de los compuestos emergentes y su interacción con MP ha tomado mayor relevancia en diferentes estudios, un ejemplo de esto es el trabajo de de Sá et al. (2018) en donde se logró determinar la presencia de compuestos que causan disrupción endocrina como, Bisfenol-A y  $17\alpha$  ethinylestradiol (17%) al igual que distintos tipos de antibióticos como Amoxicilina, Cefalexina, Tetraciclina, entre otros (Li et al. 2018) en MP.

Con todo lo anterior, los CE podrían ser considerados en los próximos años como sustancias prioritarias y sujetas a regulación debido a que estos nuevos contaminantes se derivan de la actividad humana. Estos proceden de diversas ramas de la industria y de la investigación científica y están relacionados con los hábitos de vida, mientras que algunos son relativamente nuevos, como una variedad de productos químicos procedentes de la aparición de nuevos materiales o de la nanotecnología. En otros casos, las actividades

domésticas cotidianas han hecho que algunos productos químicos o vayan en aumento por su frecuente uso. Además, los métodos de producción de piensos utilizan antibióticos, antisépticos o plaguicidas como productos comunes utilizados en la prevención de enfermedades y la eliminación de plagas en el ganado y los cultivos (Calvo-Flores et al. 2018).

Sánchez-Quiles y Tovar Sánchez (2015) establecieron la siguiente clasificación de los CE teniendo en cuenta su uso o función:

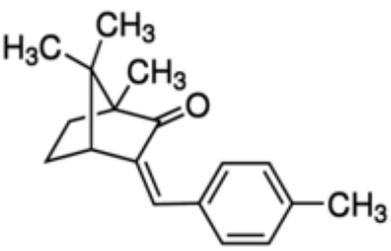
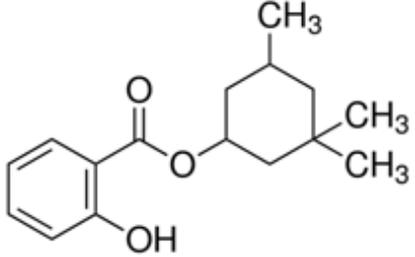
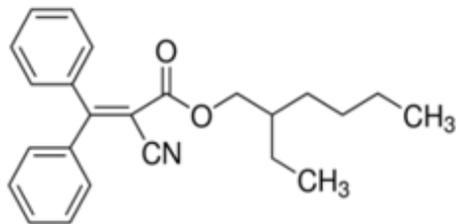
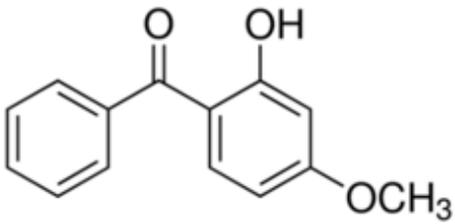
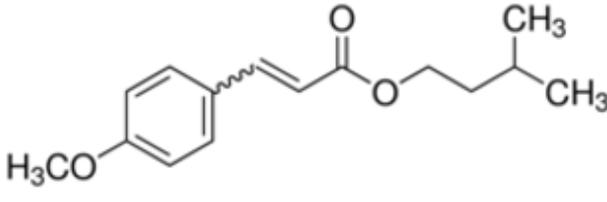
- Productos veterinarios y farmacéuticos
- Productos de limpieza
- Drogas ilícitas
- Cuidado personal y vida cotidiana
- Química industrial
- Aditivos alimentarios
- Productos para la desinfección del agua
- Nanomateriales
- Toxinas biológicas
- Patógenos producidos por el agua

Una de las categorías abordadas en el presente trabajo son los productos de cuidado personal o PCPs. Los PCPs son mezclas complejas de productos químicos en múltiples formas tales como cremas, lociones, geles, sólidos, semisólidos, estabilizadores, emulsionantes, reguladores de pH, biocidas, colorantes y muchos otros. Estos se usan en jabones, champús, acondicionadores, pastas dentales, productos para el cuidado de la piel, protectores solares, repelentes de insectos, lociones y fragancias. Estos bienes de consumo incluyen muchas sustancias de especial interés que pueden considerarse CE, siendo un ejemplo de esto los parabenos en productos para el cuidado de la piel, (Calvo-Flores et al. 2018).

Los filtros o bloqueadores solares han comenzado a ser objeto de estudio ya que se han considerado como una fuente de contaminación en aguas superficiales. Además, por sus características lipofílicas, se pueden bioacumular y biomagnificar en la cadena trófica y su presencia está asociada a efectos estrogénicos (Sharifan et al. 2016). Inclusive, se han encontrado efectos severos en arrecifes de coral aumentando su blanqueamiento a bajas concentraciones (Danovaro et al. 2008).

Estos filtros pueden ser orgánicos (provenientes de diferentes familias) o inorgánicos (Dióxido de Titanio,  $\text{TiO}_2$ , y Óxido de Zinc,  $\text{ZnO}$ ), teniendo distintos modos de acción (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2015). Los orgánicos han sido estudiados en aguas con fines recreativos como ríos, lagos y aguas costeras o playas (Li et al. 2019; Pittura et al. 2018), así como su afectación a diferentes ecosistemas acuáticos (Fel et al. 2019; Ruszkiewicz et al. 2017; Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2015). Entre ellos, se han detectado el 4-Methylbenzilidene Camphor (4-MBC), Homosalate (HMS), Benzophenone-3 (BP3), Octocrylene (OC) e Isoamyl p-methoxycinnamate o IMC (Tabla 1), los cuales han sido estudiados en este trabajo.

**Tabla 1.** Filtros UV estudiados.

 <p style="text-align: center;">4-MBC</p>	 <p style="text-align: center;">HMS</p>
 <p style="text-align: center;">OC</p>	 <p style="text-align: center;">BP3</p>
 <p style="text-align: center;">IMC</p>	

En el pasado se han llevado a cabo trabajos relacionados con la adsorción o extracción de estos contaminantes sobre diferentes polímeros (Lee et al. 2018; Daugherty, 2016); sin embargo, hasta el momento se han referenciado escasos trabajos relacionados con

entender cómo se da la adsorción de filtros UV como 4-MBC, HMS, OC, BP-3 e IMC en MP para luego realizar su extracción.

Al ser compuestos hidrofóbicos, durante la adsorción se ven involucrados diferentes interacciones como las fuerzas de Van del Waals, fuerzas iónicas o entre enlaces covalentes. Además, estos compuestos, estando a bajas concentraciones, tienen mayor afinidad y fuerza de atracción sobre la superficie del polímero (Hartmann et al. 2017). Por otra parte, algunos de estos polímeros con apariencia cristalina en su estructura interna, presentan microporos, haciendo más resistentes estas fuerzas de interacción en la adsorción y reduciendo la capacidad del polímero de liberar estos compuestos (Teuten et al. 2009).

En la extracción o desorción de los analitos adsorbidos, las condiciones del ambiente circundante cumplen un papel importante en la interacción MP-contaminante. Un pH bajo y una temperatura alta incrementan la extracción; no obstante, la salinidad genera una agregación sobre el MP, llegando a cambiar algunas de sus propiedades como el tamaño del área de superficie disponible para la adsorción, afectando luego su extracción (Velzeboer et al. 2014).

Existen distintos métodos de extracción para matrices sólidas, como la extracción Soxhlet, por fluidos supercríticos, por microondas o por sonicación, siendo esta última la usada en este trabajo. La sonicación es una técnica donde se usa la energía acústica y un solvente para extraer el compuesto objetivo; las ondas sonoras generan ciclos de altas y bajas presiones sobre la superficie del líquido y gracias a la afinidad del solvente sobre el compuesto de interés, se logra retirar de la fase sólida (Mandal et al. 2015).

Para la determinación de los analitos, una vez extraídos, pueden usarse diferentes técnicas como la cromatografía de gases o GC, la cromatografía líquida o LC y la cromatografía líquida de ultra resolución o UHPLC. La aplicación de UHPLC con espectrometría de masas en tándem (MS/MS) ha permitido realizar, por ejemplo, la determinación de estabilizadores solares en distintos tipos de aguas con buenos resultados (Montesdeoca-Esponda et al. 2012).

Teniendo en cuenta todo lo anterior y la importancia de desarrollar metodologías para llevar a cabo procesos de adsorción como de extracción de compuestos orgánicos ultravioleta (4MBC, BP-3, HMS, OC e IMC) en MP, este trabajo se desarrolló bajo dos objetivos: 1) Estudiar la adsorción de los diferentes compuestos sobre MP y 2) desarrollar

un método para la extracción de los compuestos desde MP empleando ultrasonidos seguida de UHPLC-MS/MS.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### Reactivos e instrumentación

Se analizaron cinco filtros UV (obtenidos de Sigma Aldrich, España) (Tabla 1), los cuales fueron diluidos en metanol a una concentración de 10 mg L<sup>-1</sup> para luego preparar disoluciones de trabajo en agua destilada (Millipore, España) y agua de mar filtrada a una concentración final de 250 µg L<sup>-1</sup> para cada compuesto. El metanol usado para preparar los patrones y la fase móvil, así como el ácido fórmico fueron obtenidos de Panreac (España). Los filtros de membrana de 47 mm de diámetro y 0,2 µm tamaño de poro fueron proporcionados por Millipore (España). Los experimentos fueron realizados en matraces Erlenmeyer de 50 ml sobre una placa de agitación horizontal a 20 rpm. Para la extracción se usó un sonicador de marca VWR en viales con metanol de grado analítico. Finalmente, para la determinación de las muestras se utilizó la técnica de cromatografía líquida de ultra rendimiento UHPLC con detección por espectrometría de masas.

### UHLPC-MS/MS

El sistema ACQUITY UPLC (Waters Chromatography, Barcelona-España) está equipado con un detector de triple cuadrupolo y una interfaz tipo ESI, una bomba binaria (BMS) y un automuestreador 2777, todo controlado por el software MassLynx. La separación cromatográfica fue realizada en una columna de 50 x 2,1 mm ACQUITY UPLC BEH con tamaño de partícula de 1,7 µm (Waters Chromatography-Barcelona) a 40 °C. El pH de la fase móvil fue ajustado con ácido fórmico (0,1% v/v) a 2,5 y el proceso de elución fue hecho en modo isocrático con metanol al 100%. La velocidad del flujo de fase móvil fue de 0,5 ml min<sup>-1</sup>. Para la ionización de los compuestos se aplicaron las siguientes condiciones: Voltaje del capilar, 3kv; voltaje del cono, 50 v; temperatura de la fuente, 120 °C; temperatura de solvatación, 450 °C. Como gas de solvatación se usó nitrógeno a 800 L h<sup>-1</sup> y como gas de colisión se utilizó argón a 50 L h<sup>-1</sup>. El detalle de los parámetros usados para la fragmentación de cada analito se encuentra en la tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros del espectrómetro de masas para detección de filtros UV

Compuesto	Ion precursor	Voltaje del cono	SRM transición m/z (energía de colisión V)	
			Cuantificación	Confirmación
4-MBC	255,4	25	105	171
BP-3	229,0	32	151	105
HMS	263,1	12	139	121
OC	362,4	28	232	250
IMC	249,1	17	161	179

### Diseño experimental

Para el estudio de adsorción de los contaminantes sobre los MP se emplearon un medio simulado (agua MilliQ) y uno real (agua de mar). El agua de mar fue tomada en la playa de La Laja, Gran Canaria (28°03'25''N, 15° 25'06''W). Para que el material particulado no interfiriera en el proceso, el agua de mar fue filtrada por 0,2  $\mu\text{m}$  y guardada a 4 °C hasta su uso. Sabiendo la posible influencia que pueden tener el pH y la temperatura en la interacción entre el MP y los compuestos, se realizó un seguimiento de dichos parámetros al inicio y final de cada ensayo. Los *pellets* de MP usados fueron de PP inferiores a 5 mm de diámetro y con peso aproximado de 300 mg por *pellet*. La razón para usar este polímero fue que es el de mayor producción a nivel industrial pensando que al momento de encontrar MP en el ambiente, sean de este material.

Para estudiar la adsorción de los contaminantes sobre los MP y su posterior extracción desde los mismos, se realizaron experimentos en dos fases. La primera fase o fase de adsorción, se trabajó con los estándares individuales y con la mezcla de los mismos a 250 ng ml<sup>-1</sup>. Se evaluaron los compuestos de estas dos maneras porque normalmente en el medio acuático, estos compuestos no se encuentran de forma individual ya que los productos incluyen varios ingredientes para garantizar su estabilidad. Sin embargo, estudiando los compuestos por separado podemos obtener mayor información de su comportamiento.

Por cada compuesto se dispusieron ocho matraces Erlenmeyer de 50 ml con un volumen de muestra de 10 ml (cuatro con agua MilliQ y cuatro con agua de mar), incluyendo un control de una disolución del analito pero sin MP. La cantidad de MP usado en cada ensayo fue de 10 *pellets*, que fueron lavados con agua destilada y secados con nitrógeno

24 h antes de cada experimento. Antes de los distintos ensayos, se realizaron pruebas para descartar que los MP contuvieran trazas de los compuestos procedentes de su fabricación. La exposición de los MP a los analitos se prolongó durante seis días, tomando cada día alícuotas de 800  $\mu\text{l}$  y puestas en viales analíticos para su determinación por UHPLC-MS/MS. La toma de muestras se diseñó de esta forma para observar la adsorción de los compuestos con el tiempo, teniendo en cuenta que la disminución del compuesto en el agua significará que se ha adsorbido sobre el MP.

Teniendo en cuenta el comportamiento de los compuestos observado en la primera fase de experimentación, los cuales serán mostrados más adelante, se pudo estimar que la máxima adsorción de los compuestos sobre el MP se produce en un tiempo de 24 h.

Con base en esto, se llevó a cabo la segunda fase del experimento o fase de extracción, en donde se realizaron experimentos con los estándares individuales y con la mezcla de los mismos a concentraciones de 20, 50 y 100  $\text{ng ml}^{-1}$  añadiendo 10 *pellets* de MP y dejándolos adsorberse durante 24 h. Transcurrido este tiempo, los *pellets* fueron puestos en viales de vidrio con metanol para realizar la extracción o recuperación de los compuestos mediante la técnica de ultrasonidos durante 15 minutos y su determinación por UHPLC-MS/MS. Para determinar el porcentaje de recuperación, se compararon los extractos con patrones en metanol a las mismas concentraciones.

Tanto los MP usados en la primera como segunda fase de experimentación y los no usados, fueron lavados, secados y guardados en viales de vidrio debidamente marcados en oscuridad para futuras pruebas o análisis.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

- Estudio de la adsorción sobre MP

Durante el seguimiento diario en los experimentos de adsorción durante seis días, la cantidad de compuestos valorados de forma individual como su mezcla en MP se representan en la Fig. 1 y 2, respectivamente.

En agua MilliQ, es clara la disminución diaria de los compuestos individuales, observándose que pasadas 24 h, la presencia de los compuestos se redujo a la mitad o más

(Fig. 1). Sin embargo, en el agua de mar, los niveles de adsorción fueron más bajos que en agua MilliQ (Fig. 1).

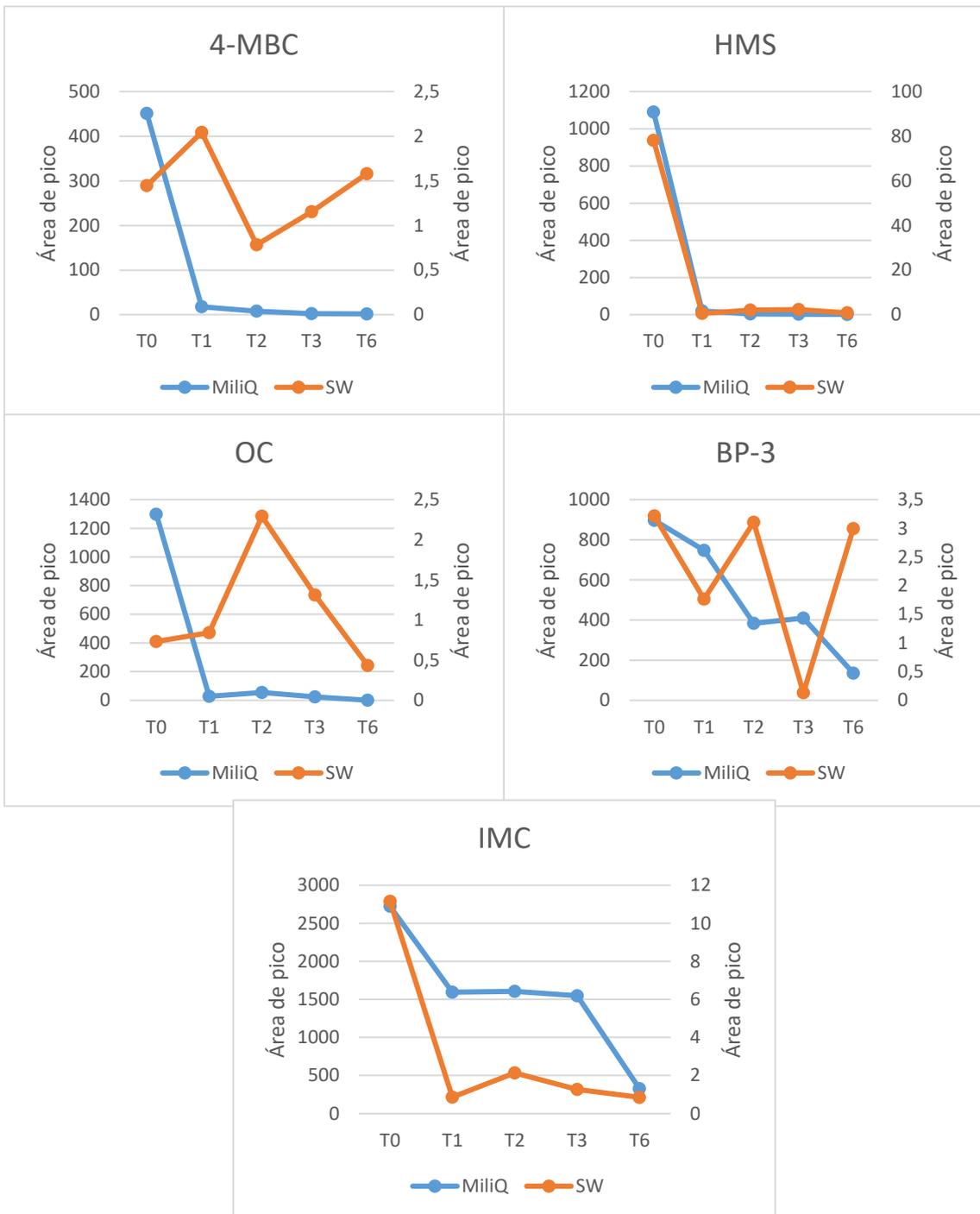
En la disolución con los compuestos mezclados, los niveles de adsorción fueron cambiantes (Fig. 2), durante las primeras 24 h no se produce adsorción pero en las siguientes 48 h luego de tomar las primeras muestras, los niveles de adsorción fueron inestables reflejándose un aumento en la presencia de 4MBC, OC e IMC mientras que BP-3 y HMS disminuyeron. Esto muestra que existe una interacción entre los compuestos lo que genera una posible competición por ser adsorbidos. Esto coincide con lo encontrado en un estudio de adsorción de contaminantes persistentes en ambientes marinos sobre microplásticos (Bakir et al. 2012), en el que los autores indican que el compuesto que sea adsorbido primero condiciona la adsorción del segundo compuesto.

Por otra parte, el orden en que los compuestos sean adsorbidos puede haber una correlación positiva o negativa dependiendo de la afinidad que tenga los MP con los compuestos ya adsorbidos y los restantes por adsorber. Esto fue demostrado por Teuten et al. (2007) en su trabajo sobre el potencial transporte de compuestos hidrofóbicos por plásticos; ellos demostraron que existen compuestos que tiene afinidad por uno u otro polímero causando una inhibición de un contaminante sobre otro sobre el mismo pellet.

Cabe la posibilidad que estos compuestos en particular puedan ser más afines a otro tipo de polímero, como el polipropileno usado aquí.

#### Ensayos de extracción

Después de 24 h de adsorción a tres concentraciones conocidas y luego su extracción respectiva, se pudo determinar el porcentaje de recuperación de los compuestos (Tabla 3). Se determinó mayor recuperación en agua MiliQ de IMC en patrones de 50 y 100 ng/ml mientras que en el patrón de 20 ng/ml fue BP-3 seguido de IMC. El agua de mar por su parte, el IMC estuvo entre los de mayor recuperación en todos los patrones acompañado de BP-3 a 20 ng/ml, 4MBC a 50 ng/ml y nuevamente BP-3 en 100 ng/ml.



**Figura 1.** Comportamiento de los filtros solares por separado durante seis días a la exposición de MP. T0, T1, T2, T3 y T6 representa el tiempo de muestreo



**Figura 2.** Comportamiento de los filtros solares mezclados durante la exposición de seis días a pellets de MP.

**Tabla 3.** Porcentaje de recuperación de los compuestos orgánicos ultravioletas sobre pellet de MP.

	Patron	4MBC	BP-3	HMS	OC	IMC
<b>MiliQ</b>	20 ng ml <sup>-1</sup>	11,28	13,69	1,45	5,93	13,24
	50 ng ml <sup>-1</sup>	9,30	12,01	9,96	10,74	13,38
	100 ng ml <sup>-1</sup>	13,62	14,81	6,08	5,18	15,47
<b>SW</b>	20 ng ml <sup>-1</sup>	0,12	7,66	2,02	0,55	7,05
	50 ng ml <sup>-1</sup>	10,95	7,45	1,19	2,81	8,78
	100 ng ml <sup>-1</sup>	5,28	6,57	3,09	0,56	6,63

Por otra parte, el tiempo de extracción, el pH en el que se realiza la extracción y la presencia de sal en la solución han mostrado influir en el proceso. Se ha visto que en cómo se conjuguen estas variables, se puede influir sobre el proceso de optimización del método usado (Zhang et al. 2011; Vidal et al. 2010). Otro aspecto a tener en cuenta en este tipo de experimentos es la geometría o forma del polímero tanto externa como interna y su granulometría. Luego de desarrollar modelos matemáticos en donde la geometría tanto esférica como plana de MP basada en una revisión visual, pudo modelarse para entender cómo funciona el proceso de extracción de químicos orgánicos hidrofóbicos (HOC) dependiendo del material del polímero del MP (Lee et al. 2018).

Para este trabajo, al solo ser probado un tiempo de extracción por ultrasonidos de 15 minutos no sea lo suficiente para obtener mejores resultados en la recuperación, Sumado a esto, durante la toma de muestras a diario, se observó sobre las paredes de los matraces señales de condensación lo que nos llevó a pensar que durante en algún momento del día, la temperatura ambiental más alta en comparación a la reportada en el momento de hacer las mediciones y que esa condensación reduzca la presencia del compuesto en el volumen de experimentación (10 ml) conllevando así a un porcentaje de recuperación bajo..

Por otra parte, la selección de los pellet de MP se hizo de forma visual de acuerdo a la bibliografía revisada (Lee et al. 2018), sin embargo, al realizar dicha selección nos percatamos de que cada pellet teniendo el tamaño inferior a 5 mm, no poseía la misma superficie siendo algunos más o menos anchos que otros y al mismo tiempo con pesos variables. A pesar de cumplir las condiciones de tamaño para ser catalogado como MP, la no homogeneidad en su forma, juega un papel importante a la hora de establecer metodologías de adsorción y extracción como las llevadas a cabo en este trabajo

- Implicaciones biológicas

Teniendo en cuenta los riesgos que tienen los organismos no solo a la exposición de los contaminantes en los MP sino también a los polímeros como tal, la distribución de MP tiene un rol importante para valorar la exposición a dichos contaminantes y su monitorización. Un ejemplo de esto fue el trabajo sobre contaminantes orgánicos en desechos plásticos marinos en playas de Gran Canaria (Camacho et al. 2019), se encontraron 81 compuestos (incluyendo filtros solares) presentes en pellets y fragmentos de plástico. Teniendo en cuenta que Canarias es un archipiélago conformado por ocho islas, en cuatro de estas, la cantidad de MP encontradas fue variada, sin embargo, las

muestras de MP con filtros solares solo fueron encontradas en las playas con mayor presencia de turistas (Famara y Las Canteras). Esto es evidente ya que una de las principales vías de entrada de estos contaminantes al agua es por el uso de productos de cuidado personal con estos compuestos. Este trabajo también deja ver la importancia de conocer el patrón de distribución de los contaminantes y la presencia de MP debido a la exposición de este material para la fauna marina, los ecosistemas y los humanos.

Sobre los organismos, se ha observado diferentes efectos sobre la ingestión o contacto con MP. En el caso del zooplancton, hay evidencia de no tener un efecto tóxico agudo tanto su ingestión como su contacto con pellets hasta de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro con BP-3 común en aguas (Beiras et al. 2018). No obstante, los investigadores hacen mención que al exponer peces con BP-3 de 10 mg/L de concentración en pellets, la tasa de eclosión de huevos luego de 12 días de exposición se ve disminuida respecto a los peces expuestos a pellets sin contaminante. Organismos como los bivalvos también se ven afectados por el aumento de contaminación por plásticos en el mar. Estos organismos surgen como bioindicadores de contaminación por MP en zonas costeras y su investigación ha mostrado la importancia en la acumulación como toxicidad por microplásticos en estos organismos (Li et al. 2019). En el caso de los corales, la exposición directa a filtros solares genera decoloración gracias a que promueve infecciones víricas sobre la colonia hasta su muerte (Danovaro et al. 2008).

## CONCLUSIONES

Aunque los resultados preliminares de los ensayos realizados en este trabajo no sean concluyentes, es necesario seguir probando sobre las condiciones tanto de adsorción como de extracción de estos compuestos sobre MP. Sin embargo, este estudio preliminar de absorción de compuestos emergentes sobre microplásticos demuestra que dicho material puede actuar además como vector de este tipo de contaminación en el ambiente.

Para poder entender el comportamiento de los analitos en esta nueva e interesante matriz, futuros estudios con tiempos e extracción más largos como el uso de diferentes disolventes en la fase de extracción se hacen necesarios para entender mejor los patrones aquí observados. Además, el tamaño y la forma de los *pellets* son importantes al momento de valorar la optimización del método haciendo que sea necesario implementar una técnica adicional a la revisión visual de los MP.

## BIBLIOGRAFÍA

- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Avio, C. G., Gorbi, S., & Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*, 128, 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>
- Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2012). Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64(12), 2782–2789. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.010>
- Beiras, R., Bellas, J., Cachot, J., Cormier, B., Cousin, X., Engwall, M., ... Vidal-Liñán, L. (2018). Ingestion and contact with polyethylene microplastics does not cause acute toxicity on marine zooplankton. *Journal of Hazardous Materials*, 360(July), 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.101>
- Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. A. (2018). *Emerging Pollutants*. Wiley-VCH. Weinheim: Wiley-VCH. <https://doi.org/10.2175/106143011x13075599870298>
- Camacho, M., Herrera, A., Gómez, M., Acosta-Dacal, A., Martínez, I., Henríquez-Hernández, L. A., & Luzardo, O. P. (2019). Organic pollutants in marine plastic debris from Canary Islands beaches. *Science of the Total Environment*, 662, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.422>
- Danovaro, R., Bongiorni, L., Corinaldesi, C., Giovannelli, D., Damiani, E., Astolfi, P., Pusceddu, A. (2008). Sunscreens cause coral bleaching by promoting viral infections. *Environmental Health Perspectives*, 116(4), 441–447. <https://doi.org/10.1289/ehp.10966>
- Daugherty, M. (2016). Adsorption of organic pollutants to microplastics : The effects of dissolved organic matter Mentors : Maureen Conte and JC Weber Semester in Environmental Science Class of 2016.
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Fütter, M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of The Total Environment*, 645,

1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>

- Espinosa, C., Esteban, M. Á., & Cuesta, A. (2016). Microplastics in Aquatic Environments and Their Toxicological Implications for Fish. *Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum*. <https://doi.org/10.5772/64815>
- Fel, J. P., Lacherez, C., Bensetra, A., Mezzache, S., Béraud, E., Léonard, M., Ferrier-Pagès, C. (2019). Photochemical response of the scleractinian coral *Stylophora pistillata* to some sunscreen ingredients. *Coral Reefs*, 38(1), 109–122. <https://doi.org/10.1007/s00338-018-01759-4>
- GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment”. *Reports and Studies GESAMP*, 90, 96. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3803.7925>
- Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Baun, A. (2017). Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>
- Lee, H., Byun, D. E., Kim, J. M., & Kwon, J. H. (2018). Desorption of Hydrophobic Organic Chemicals from Fragment-Type Microplastics. *Ocean Science Journal*, 53(4), 631–639. <https://doi.org/10.1007/s12601-018-0051-x>
- Li, Jia, Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, Jiana, Lusher, A. L., Rotchell, J. M., Deudero, S., Turra, A., Bråte, I. L. N., Shi, H. (2019). Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution. *Environmental Pollution*, 244, 522–533. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.032>
- Pittura, L., Avio, C. G., Giuliani, M. E., D’Errico, G., Keiter, S. H., Cormier, B., Regoli, F. (2018). Microplastics as Vehicles of Environmental PAHs to Marine Organisms: Combined Chemical and Physical Hazards to the Mediterranean Mussels, *Mytilus galloprovincialis*. *Frontiers in Marine Science*, 5(April), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00103>

- Ruszkiewicz, J. A., Pinkas, A., Ferrer, B., Peres, T. V., Tsatsakis, A., & Aschner, M. (2017). Neurotoxic effect of active ingredients in sunscreen products, a contemporary review. *Toxicology Reports*, 4(May), 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.05.006>
- Sánchez-Quiles, D., & Tovar-Sánchez, A. (2015). Are Sunscreens a New Environmental Risk Associated To. *Environmental International*, 83, 158–170.
- Sharifan, H., Klein, D., & Morse, A. N. (2016). UV filters are an environmental threat in the Gulf of Mexico: a case study of Texas coastal zones. *Oceanologia*, 58(4), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2016.07.002>
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R. U., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Björn, A., Takada, H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., Russell, A. (2004). Lost at Sea: Where is All the Plastics? *Science*, 304, 838. <https://doi.org/10.1111/sum.12058>
- Velzeboer, I., Kwadijk, C. J. A. F., & Koelmans, A. A. (2014). Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental Science and Technology*, 48(9), 4869–4876. <https://doi.org/10.1021/es405721v>
- Vidal, L., Chisvert, A., Canals, A., & Salvador, A. (2010). Ionic liquid-based single-drop microextraction followed by liquid chromatography-ultraviolet spectrophotometry detection to determine typical UV filters in surface water samples. *Talanta*, 81(1–2), 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.042>
- Zhang, P. P., Shi, Z. G., Yu, Q. W., & Feng, Y. Q. (2011). A new device for magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of UV filters in environmental water samples. *Talanta*, 83(5), 1711–1715. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.076>