



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Microplásticos en el medio ambiente: riesgo de contaminación
metálica y perspectiva social**

**Microplásticos no medio ambiente: risco de contaminación
metálica e perspectiva social**

**Microplastics in the environment: risk of metallic pollution and
social perspective**

Michelle Baranga Mejuto
Curso: 2020 - 21 Convocatoria: junio

Directora 1: Alatzne Carlosena Zubieta
Directora 2: Elia Alonso Rodríguez

Índice

ACRÓNIMOS	1
RESUMEN	2
RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
OBJETIVOS	5
1. Introducción	6
1.1 Plásticos en nuestra sociedad: contextualización	6
1.2 Microplásticos.....	8
1.2.1 Definición	8
1.2.2 Clasificación	8
1.3 Microplásticos en el medio ambiente	9
1.3.1 En el suelo	9
1.3.2 En el medio marino	10
1.3.3 En agua dulce	10
1.3.4 En el aire	11
1.3.5 En alimentos.....	11
1.4. Efectos tóxicos de los microplásticos	12
1.4.1 En animales terrestres.....	12
1.4.2 En organismos y aves marinas	13
1.4.3 En el ser humano	13
1.5 Bioaccesibilidad y biodisponibilidad de metales presentes en microplásticos	14
1.5.1 Metales en microplásticos	14
1.5.2 Bioaccesibilidad y biodisponibilidad oral	15
1.5.2.1 Bioaccesibilidad de metales en microplásticos	16
1.5.2.2 Biodisponibilidad de metales en microplásticos	17
1.6 Legislación	17

1.7 Responsabilidad y concienciación ciudadana	19
2. Evaluación de la perspectiva social del problema	20
2.1 Materiales y métodos	20
2.2 Resultados y Discusión	21
2.2.1 Difusión de la problemática ambiental de los plásticos y microplásticos.....	21
2.2.2 Resultados de las encuestas.....	23
2.2.3 Limitaciones del estudio	28
3. Estudio de la fracción metálica biodisponible en microplásticos	29
3.1 Instrumentación	29
3.2 Material	29
3.3 Reactivos.....	30
3.4 Preparación de las muestras.....	31
3.4.1 Procedimiento de adsorción.....	31
3.4.2 Procedimiento de biodisponibilidad	32
3.5 Determinación de metales mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	34
3.5.1 Condiciones instrumentales	34
3.5.2 Linealidad	35
3.5.3 Límites de detección y cuantificación	36
3.5.4 Precisión y exactitud	37
3.6 Resultados y discusión.....	39
3.6.1 Ensayos de adsorción	39
3.6.2 Ensayos de biodisponibilidad	39
4. Conclusiones.....	45
Conclusiones.....	46
Conclusions.....	47
5. Bibliografía	48

Anexo I. Rectas de calibrado para los metales estudiados.	57
Anexo II. Cronograma.....	59

Índice de figuras

Figura 1. Distribución global de la producción de plástico en 2019	7
Figura 2. Evolución de las entradas en La Voz de Galicia con términos relacionados con plástico/microplástico, mayo de 2015 a mayo de 2021.....	22
Figura 3. Resultados de la encuesta, preguntas 1-4.	24
Figura 4. Resultado de la encuesta, preguntas 5-8.	25
Figura 5. Resultados de la encuesta, preguntas 9-12.	26
Figura 6. Procedimiento de adsorción con agitación orbital (150 rpm)	32
Figura 7. Esquema del procedimiento de biodisponibilidad.....	33
Figura 8. Recta de calibrado para el manganeso	36
Figura 9. Concentración de los metales en: A) Fracción no biodisponible y B) Fracción biodisponible	41
Figura 10. Comparativa de las fracciones no biodisponible y biodisponible.....	42
Figura 11. Contribución del metal intrínseco y del adsorbido a la fracción biodisponible	44

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de los plásticos atendiendo a su tamaño	9
Tabla 2. Condiciones de operación del ICP-MS.....	35
Tabla 3. Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método analítico...	37
Tabla 4. Precisión de la medida instrumental (DER) a dos niveles de concentración ...	37
Tabla 5. Precisión (DER) y recuperaciones analíticas para el análisis de las fracciones no biodisponible y biodisponible.....	38
Tabla 6. Concentraciones de los metales en la fracción no biodisponible y biodisponible (DE)	40

ACRÓNIMOS

- BP: Blanco de Procedimiento
- DE: Desviación Estándar
- DER: Desviación Estándar Relativa
- ICP-MS: Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
- LOD: Limit of Detection
- LOQ: Limit of Quantification
- MP: Microplástico
- ODS: Objetivos para el Desarrollo Sostenible
- OMS: Organización Mundial de la Salud
- PA: Para análisis
- PET: Tereftalato de polietileno
- PIPES: Ácido 1,4-piperazinedietanosulfónico
- PLA: Ácido Poliláctico
- PP: Polipropileno
- PUR: Poliuretano
- PVC: Policloruro de vinilo
- RAE: Real Academia Española
- SUP: Single Use Plastic
- UDC: Universidade da Coruña
- UE: Unión Europea
- UV: Ultravioleta

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la problemática derivada de los plásticos y los microplásticos a nivel ambiental y en la salud humana.

Se estructura en dos partes. En la primera se aborda la temática desde una perspectiva social para evaluar el grado de interés y conocimiento de los ciudadanos sobre esta problemática. Para ello se evalúa el volumen de información divulgada en la prensa local de mayor difusión y se elabora una encuesta en línea dirigida a dos grupos de población. Se comprueba que a pesar de que la información difundida sobre la problemática de los plásticos es muy elevada, no lo es la relativa a los microplásticos y los encuestados manifiestan no estar bien informados. Por lo que se considera de interés un vídeo divulgativo que se incorporó al final de la encuesta. En general, los encuestados tienen una buena actitud hacia el uso sostenible de los materiales plásticos.

En la segunda parte, se evalúa el grado de incorporación a nuestro organismo de metales que estén presentes en los microplásticos, realizando ensayos de biodisponibilidad oral de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn en microplásticos (PET virgen), que previamente se han sometido a un proceso de adsorción metálica.

Se comprueba que aproximadamente el 20 % del Cu y el 50 % de la concentración de Cr, Fe, Mn, Pb y Sb liberados desde el microplástico son biodisponibles. También se constató que el contenido metálico desorbido desde el microplástico puede proceder tanto de la propia matriz polimérica del PET (del 40 % al 80 % para el Cu, Fe, Mn y Sb) como de la fracción metálica adsorbida durante la exposición del microplástico a los contaminantes metálicos en el medio marino (hasta el 100 % para el Cr y Pb).

Palabras clave: microplásticos, metales, biodisponibilidad oral.

RESUMO

O presente traballo céntrase no estudo da problemática derivada dos plásticos e os microplásticos a nivel ambiental e na saúde humana.

Estructúrase en dúas partes. Na primeira abórdase a temática desde unha perspectiva social para avaliar o grao de interese e coñecemento dos individuos sobre esta problemática. Para isto, evalúase o volume de información divulgada na prensa local de maior difusión e elabórase unha enquisa en liña dirixida a dous grupos de poboación. Compróbase que malia a información difundida sobre a problemática dos plásticos é moi elevada, non o é a relativa ós microplásticos e os enquisados mostran non estar ben informados. Considérase de interese un vídeo divulgativo que se incorporou ó final da enquisa. En xeral, os enquisados mostran unha boa actitude de cara ó uso sostible dos materiais plásticos.

Na segunda parte, avalíase o grao de incorporación ó noso organismo de metais presentes en microplásticos, realizando ensaios de biodispoñibilidade oral de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Sn en microplásticos (PET virxe), que previamente sometéronse a un proceso de adsorción metálica.

Compróbase que aproximadamente entre o 20 % do Cu e o 50 % da concentración de Cr, Fe, Mn, Pb e Sb liberados desde o microplástico son biodispoñibles. Tamén se notou que o contido metálico desorbido desde o microplástico pode proceder tanto da propia matriz polimérica do PET (do 40 % ó 80 % para o Cu, Fe, Mn e Sb) como da fracción metálica desorbida durante a exposición do microplástico ós contaminantes metálicos no medio mariño (ata o 100 % para o Cr e Pb).

Palabras clave: microplásticos, metais, biodispoñibilidade oral.

ABSTRACT

The present report deals with the study of the difficulties derived from plastic and microplastics at environmental and human levels.

It is structured in two parts. In the first part, an evaluation of the degree of knowledge and concern of citizens about this problem is done from a social perspective. To achieve this, the amount of information given by the local press is assessed and an online survey among two population groups was performed. It is found that despite the fact that the information given on the environmental problem of plastic is considerably high, there is not as much related to microplastics, so survey respondents answered do not seem to be informed on the subject. For this reason, an informative video was included at the end of the survey. In general, survey respondents had a good attitude towards the sustainable use of plastic materials.

In the second part, the degree of inclusion of metals present in microplastics into our organism is assessed by performing oral bioavailability essays of Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb and Sn in microplastics (virgin PET), which have previously undergone a metal adsorption process.

It is confirmed that approximately 20 % of the Cu and 50 % of the Cr, Fe, Mn, Pb and Sb concentration released from the microplastic are bioavailable. It was also found that metal content desorbed from the microplastic can come from both PET polymeric matrix itself (from 40 % to 80 % for Cu, Fe, Mn and Sb) and from the metal fraction adsorbed during the exposure of the microplastic to metal pollutants in the marine environment (up to 100 % for Cr and Pb).

Keywords: microplastics, metals, oral bioavailability.

OBJETIVOS

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en el estudio de la problemática derivada de los plásticos y los microplásticos a nivel ambiental y en la salud humana.

En primer lugar, se abordará el tema de estudio desde una perspectiva social con objeto de evaluar el grado de interés y conocimiento de los ciudadanos sobre la problemática ambiental tratada. Para ello se estudiará la información divulgada en la prensa local de mayor difusión, se diseñará y realizará una encuesta específica y un video divulgativo dirigidos a dos grupos de población diferenciados.

Y en segundo lugar, se pretende evaluar el grado de incorporación a nuestro organismo de metales que estén presentes en los microplásticos. Para ello se llevarán a cabo ensayos de biodisponibilidad oral simulada de los siguientes metales: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn en muestras de tereftalato de polietileno (PET), que previamente se han sometido a un proceso de adsorción metálica.

1. Introducción

1.1 Plásticos en nuestra sociedad: contextualización

El término “plástico” hace referencia a un conjunto de materiales orgánicos poliméricos, es decir, cadenas formadas por unidades monoméricas de carbono e hidrógeno fundamentalmente (American Chemistry Council, s.f.).

El plástico es un material muy versátil, con propiedades como la plasticidad, gran resistencia, baja densidad y conductividad eléctrica, que hacen de este un excelente material para una gran cantidad de aplicaciones tanto industriales como de consumo.

Sin embargo, cuestiones como su uso y el desecho posterior son en la actualidad un problema a nivel mundial, ya que generan una excesiva acumulación de residuos, tanto en vertederos como también en hábitats naturales. Esto provoca cambios en la flora y fauna a través de la ingesta de los propios plásticos por parte de seres vivos, y de la lixiviación de sustancias químicas que pueden afectar a la vida silvestre y a los seres humanos (Thompson et al., 2009).

La producción mundial de plástico experimentó un crecimiento progresivo desde la década de 1950, hasta alcanzar las 368 millones de toneladas producidas en 2019. La demanda de plásticos varía en función de su composición: plásticos compuestos por polipropileno (PP), polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), poliuretano (PUR) y polietileno (PET) suponen el 75 % de la demanda de plástico en Europa (Plastics Europe, 2019).

En la Figura 1 se puede observar la distribución de la producción de plásticos a nivel mundial, en la que destaca China con más de una cuarta parte de la fabricación global.

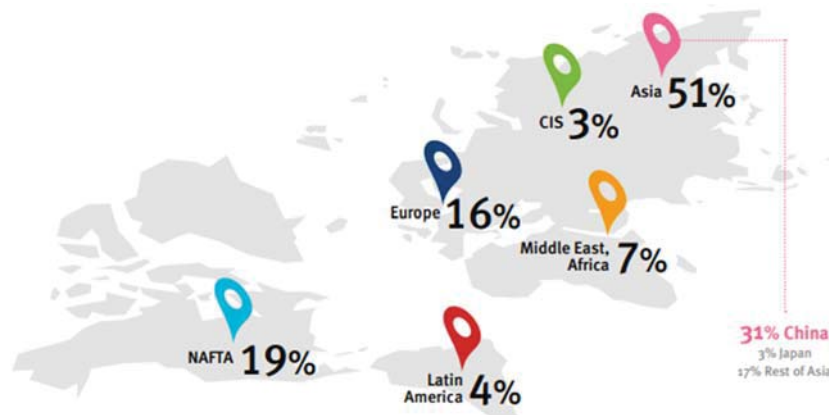


Figura 1. Distribución global de la producción de plástico en 2019 (PlasticsEurope, 2019).

En 2019 en Europa se produjeron 57,9 toneladas de plástico, lo que representa un 16 % de la producción global. La distribución por segmentos en Europa es la siguiente: envases (39,6 %), seguido de la construcción (20,4 %), la automoción (9,6 %), la electricidad y la electrónica (6,2 %), el hogar, ocio y deporte (4,1 %), la agricultura (3,4 %) y otros sectores (16,7 %), como el médico, ingeniería mecánica, mobiliario, etc. (Plastics Europe, 2019).

Es importante destacar que menos de la mitad del plástico que se desecha en el mundo acaba siendo reciclado: aproximadamente un 41,5 % en la Unión Europea, un 50,7 % en España (Eurostat, s.f.), 8,7 % en Estados Unidos (US EPA, n.d.) y alrededor de un 9 % en todo el planeta (Geyer et al., 2017). Además, la mezcla de plásticos con otros materiales dificulta frecuentemente su separación y, por tanto, su reciclado.

En consecuencia, todos los efectos ecológicos y socio-económicos negativos que suponen los desechos plásticos han forzado a las instituciones a nivel global a tomar medidas. Teniendo en cuenta que, actualmente, no existen herramientas eficaces para eliminar los plásticos que se encuentran en la naturaleza, las soluciones que se proponen pasan por la prevención.

En conclusión, se están buscando soluciones más sostenibles, promoviendo el uso de bioplásticos, plásticos biodegradables o plásticos compostables. Los bioplásticos están compuestos por materia biológica, por ejemplo, el maíz, la caña de azúcar o la celulosa. La fabricación de bioplásticos como solución a los plásticos convencionales evita el uso

de recursos fósiles al utilizar biomasa que se regenera y ofrece un potencial de neutralidad de carbono (*European Bioplastics*, s.f.). No obstante, es fundamental garantizar la inocuidad de los nuevos materiales ya que pueden entrañar otros riesgos que se deben evaluar.

1.2 Microplásticos

1.2.1 Definición

Se han aportado diferentes definiciones de microplástico, la más extendida entre los autores es aquella que, atendiendo al diámetro, lo considera como cualquier fragmento de matriz polimérica, con forma regular o irregular y con un tamaño comprendido entre 1 μm y 5 mm (Thompson et al., 2009).

1.2.2 Clasificación

Los microplásticos, según su origen, pueden ser primarios o secundarios. Se consideran microplásticos primarios aquellos que se añaden intencionadamente en la fabricación de ciertos productos y entran directamente en el medio ambiente a través de varios canales, por ejemplo, el uso de productos de cuidado personal que se vierten en los sistemas de aguas residuales de los hogares, la utilización de detergentes, pinturas o fertilizantes o el relleno de campos de fútbol de hierba artificial. Los microplásticos secundarios son aquellos que proceden de la pérdida involuntaria por derrames durante la fabricación o el transporte de microplásticos primarios, y también aquellos que se forman a partir de la degradación y descomposición de plásticos de mayor tamaño durante su vida útil o cuando estos se desechan. Esto suele ocurrir cuando los plásticos están expuestos, por ejemplo, a la acción del mar, la abrasión del viento y a la radiación ultravioleta de la luz solar o por el desgaste de la ropa durante el lavado (Rogers, 2019).

Según su tamaño, existen diversas clasificaciones de los plásticos. A continuación, en la Tabla 1 se recoge una clasificación de los microplásticos desde los nanoplásticos hasta los microplásticos grandes. Los plásticos mayores se engloban en la categoría de mesoplásticos (4,76 mm - 200 mm) y macroplásticos (> 200 mm).

Tabla 1. Clasificación de los plásticos atendiendo a su tamaño (Eriksen et al., 2014).

		Categoría	Diámetro
Plásticos	Microplásticos	Nanoplásticos	< 0,1µm
		Microplásticos Pequeños	0,1 µm – 1 mm
		Microplásticos Grandes	1 – 5,00 mm
		Mesoplásticos	5,00 mm – 200 mm
		Macroplásticos	> 200 mm

1.3 Microplásticos en el medio ambiente

Los microplásticos pueden alcanzar el medio ambiente a través de pérdidas durante su fabricación, transporte y/o uso, así como por su liberación intencionada. Teniendo en cuenta que la mayor parte de los microplásticos no son biodegradables, una vez en el medio ambiente, se acumulan y permanecen en él.

A continuación se comentan los principales compartimentos ambientales donde se ha reconocido y estudiado su presencia.

1.3.1 En el suelo

Existen diversas fuentes y vías de entrada de los microplásticos al suelo, observándose que la mayoría lo hacen a través de distintas actividades relacionadas con la agricultura, como el riego con aguas residuales, el uso de acolchado plástico y el compost o el abono orgánico (Guo et al., 2020). La falta de luz y oxígeno hace que los microplásticos puedan permanecer en el suelo durante más de 100 años (de Souza Machado et al., 2018).

Nizzetto et al. (2016) desarrollaron una simulación para determinar la cantidad de microplásticos transferidos desde el suelo al río Támesis, observando que más del 60 % de los microplásticos presentes en el suelo acabarían migrando a cuencas fluviales y al medio acuático, por ello el suelo no sólo se considera un medio donde pueden acumularse microplásticos, sino que también es la principal fuente de contaminación marina por microplásticos.

Por otro lado, se ha observado que procesos naturales de la flora y la actividad de la fauna geófaga son la vía preferente para la distribución de microplásticos en el suelo (Guo et al., 2020).

1.3.2 En el medio marino

La mayoría de los estudios de microplásticos se centran en los ecosistemas marinos, tanto en la columna de agua como en sedimentos, ya que durante décadas los plásticos se han acumulando en los ecosistemas marinos. Actualmente, se estima que más de 150 millones de toneladas de residuos plásticos se encuentran en los océanos de todo el mundo, y que al menos 8 millones de toneladas de plástico acaban en los océanos cada año (Kosior & Crescenzi, 2020).

Este entorno preocupa especialmente ya que, debido a su pequeño tamaño, los microplásticos son fácilmente ingeridos por los organismos.

La cantidad de microplásticos encontrados en los ecosistemas costeros y marinos varía entre 0,0001 y 140 partículas/m³ de agua, mientras que en sedimentos oscila entre 0,2 y 8766 partículas/m³ (Thushari & Senevirathna, 2020). Debido a la proximidad de zonas urbanas a la costa se observa una influencia notable en las concentraciones encontradas de microplásticos. Por ejemplo, en el mar Mediterráneo, la cuenca con mayor cantidad de partículas flotantes, entre el 70 % y el 80 % de los residuos identificados son plásticos (Bergmann et al., 2015).

1.3.3 En agua dulce

A pesar de que las investigaciones acerca de los microplásticos en agua dulce son todavía escasas, se han encontrado microplásticos en sistemas de agua dulce en distintas partes de nuestro planeta, incluyendo el agua potable de consumo humano.

La principal vía de entrada de microplásticos en los sistemas de agua dulce procede de las plantas de tratamiento de aguas residuales; los microplásticos no son retenidos en las depuradoras por lo que pueden entrar en cursos de agua dulce (de Souza Machado et al., 2018). Los estudios realizados revelan que el nivel de contaminación de las aguas dulces es comparable al del medio marino, siendo su distribución muy heterogénea (Li et al., 2018). Además, estos ecosistemas son a su vez una fuente de contaminación para

el hábitat marino, ya que se estima que cerca del 70 % de sus desechos proceden de los ríos (Wagner et al., 2014).

1.3.4 En el aire

Las fibras sintéticas son la principal fuente de contaminación del aire por microplásticos. La OMS define una fibra como cualquier partícula que tenga una longitud $> 5 \mu\text{m}$, con un diámetro $< 3 \mu\text{m}$ y una relación longitud-diámetro de 3:1. Estas fibras pueden tener origen natural (procedencia animal, vegetal o mineral) o sintético. Las fibras sintéticas se dividen a su vez en inorgánicas (procedentes de carbón, cerámica o cristal) y orgánicas (compuestas por polipropileno, poliéster, etc) (Gasperi et al., 2018).

La degradación de las fibras textiles sintéticas dan lugar a la formación de los llamados microplásticos fibrosos, los cuales se han detectado en el aire tanto en ambientes interiores como exteriores (Gasperi et al., 2018). Aproximadamente el 80 % de las fibras sintéticas que se producen en la industria textil proceden del poliestireno (Xu et al., 2020).

Otra fuente de microplásticos en el aire es el desgaste de los neumáticos, estimándose que este aporte representa entre un 3 % y un 7 % del particulado atmosférico. Además, entre el 5 % y el 10 % del total de plástico que acaba en los océanos procede de esta fuente (Kole et al., 2017).

En una revisión bibliográfica realizada por Zhang, et al. (2020) se recoge que los factores meteorológicos determinan en gran medida la dispersión, distribución y la concentración de MPs en el aire. Por ejemplo, el nivel más bajo de microplásticos se detectó durante los períodos más secos, mientras que el nivel más alto se produce durante las estaciones más lluviosas.

1.3.5 En alimentos

Los pescados y mariscos son los alimentos en los que se han encontrado mayor cantidad de microplásticos (Barboza et al., 2018; Boerger et al., 2010). Estos organismos acumulan microplásticos en el sistema digestivo tras su ingestión, debido a los numerosos residuos que terminan en mares y océanos. En los tejidos comestibles no se ha constatado una considerable cantidad de microplásticos, sin embargo, se continúan

estudiando los mecanismos por los cuales los microplásticos podrían alcanzar estos tejidos (Kwon et al., 2020).

Los crustáceos y moluscos filtran grandes cantidades de agua de mar para alimentarse, lo cual hace que acumulen fácilmente microplásticos. Además, estos animales se consumen normalmente en su totalidad, favoreciendo la ingesta de microplásticos por parte de las personas (Barboza et al., 2018; Vethaak & Leslie, 2016). Cho et al. (2019) detectaron microplásticos en el 95 % de los bivalvos vendidos en lonjas de Korea del Sur, suponiendo el PE, PP, PS y poliéster más del 80 % de los tipos de microplásticos encontrados. En otro estudio se encontraron porcentajes variables entre 56,7 % y 83,3 % para la presencia de microplásticos en cigalas de las costas irlandesas, siendo las fibras sintéticas el tipo de microplástico más abundante en estos organismos (Hara et al., 2020). La ingesta humana de microplásticos a través del consumo de pescado se estima que varía desde 518 a 3078 partículas por persona al año (Barboza et al., 2020).

También se han encontrado partículas plásticas en diversos alimentos como la sal de mesa, azúcar, leche, agua de bebida o alimentos deshidratados (Fadare et al., 2020).

1.4. Efectos tóxicos de los microplásticos

Los microplásticos pueden incorporarse a la cadena alimentaria y causar efectos tóxicos a distintos niveles. La severidad de estos dependerá de la especie y tamaño del animal, tipo de alimentación y tamaño del plástico o microplástico. Los efectos que pueden causar son diversos, entre ellos se pueden mencionar la disrupción endocrina, la teratogenicidad y la toxicidad hepática (Mallik et al., 2021).

1.4.1 En animales terrestres

Es escasa la bibliografía publicada acerca de la presencia de microplásticos en animales terrestres. Hodson et al. (2017) comprobaron que los microplásticos actúan como vectores para la exposición de lombrices a metales como el Zn. En calémbolos, por otra parte, se observan cambios en el microbioma intestinal (de Souza Machado et al., 2018).

1.4.2 En organismos y aves marinas

Los microplásticos presentan diferentes densidades por lo que podrán flotar en la superficie, permanecer en suspensión o hundirse en el fondo marino. Los organismos filtradores, organismos que se alimentan de partículas en suspensión y planctívoros estarán más expuestos a consumir microplásticos de baja densidad, mientras que las partículas de plástico de mayor densidad depositadas en el fondo marino serán consumidas principalmente por organismos bentónicos (Mallik et al., 2021).

Lusher et al. (2013) en un estudio realizado en especies pelágicas y demersales en el Canal de la Mancha, encontraron que un 36,5 % de las especies presentaron microplásticos en el tracto intestinal. Mallik et al. (2021) también encontraron microplásticos en branquias, tripas, hígado, músculos, cerebro y gónadas de animales marinos. La acumulación de microplásticos en el tracto intestinal puede provocar graves efectos como abrasión, perforación o disminución de la ingesta de alimentos debido a una falsa sensación de saciedad (Khalid et al., 2021), sugiriendo algunos estudios que la toxicidad intestinal de los microplásticos depende más del tamaño que de su composición (Lei et al., 2018).

Se han publicado diferentes estudios sobre el comportamiento de los microplásticos una vez entran en los organismos marinos, comprobando que dan lugar a respuesta inflamatoria, impacto en la reproducción, (Boucher & Friot, 2015), estrés oxidativo de los leucocitos (Espinosa et al., 2018), etc.

1.4.3 En el ser humano

La vía principal de entrada de los microplásticos en el ser humano es a través de la ingesta; se han establecido niveles de entrada entre 39.000 y 52.000 partículas por persona al año (Cox et al., 2019) y entre 0,1 g y 5 g a la semana (Senathirajah et al., 2021).

Los microplásticos que se encuentran en el aire pueden ser inhalables o respirables. En el primer caso, las partículas entran por la nariz o boca y se depositan en las vías respiratorias superiores, mientras que los microplásticos respirables llegan hasta el pulmón en forma de partículas muy finas que pueden atravesar membranas celulares (Gasperi et al., 2018). Además, algunos aditivos presentes en plásticos como el

bisfenol A, los ftalatos y algunos retardantes de llama bromados son disruptores endocrinos. Los microplásticos sirven también de sustrato para colonias de organismos patógenos (*Escherichia coli*, entre otros) (Vethaak & Leslie, 2016).

Las consecuencias de una exposición alta a los microplásticos son diversas y dependen del tamaño, forma y concentración (Zarus et al., 2021). La elevada superficie de los microplásticos puede provocar estrés oxidativo, citotoxicidad y translocación a otros tejidos (Prata et al., 2020) y una prolongada exposición a los mismos conlleva riesgo de cáncer de hígado y colorrectal, reducción de la función y del volumen pulmonar, respuesta pulmonar inflamatoria, etc.

1.5 Bioaccesibilidad y biodisponibilidad de metales presentes en microplásticos

1.5.1 Metales en microplásticos

Los metales presentes en microplásticos proceden de dos fuentes: la primera es debido a que se añaden durante alguna de las etapas de su producción, principalmente como aditivos, y la segunda es el resultado de la adsorción de metales en la superficie del microplástico, proceso que puede ocurrir tanto en el medio acuático como terrestre.

Los aditivos metálicos incorporados a los polímeros plásticos son estables y tienen poca tendencia a migrar, sin embargo, se puede producir una migración hacia la superficie debido a la fragmentación que se produce durante su degradación (Cao et al., 2021), lo que facilita su posterior liberación al entorno. Campanale et al. (2020) presentan una revisión de los aditivos presentes en microplásticos, entre ellos metales empleados como biocidas (Hg, As, Cu), estabilizadores frente al calor y a la radiación UV (Al, Cd, Sn, Pb, Ti), pigmentos (Mn, Cr, Co, Ti, Cd) o catalizadores (Sb). De todos ellos, los pigmentos representan la mayor contribución metálica a la composición de los plásticos (Klößner et al., 2021).

Por otra parte, los microplásticos tienen capacidad para adsorber metales pesados y posteriormente desorberlos. Entre los principales factores que influyen en la capacidad de adsorción destaca la degradación del microplástico (Acosta-Coley et al., 2019). En un estudio llevado a cabo por Brennecke et al. (2016) se observó que el PVC degradado poseía mayor capacidad de adsorción para el Cu y Zn que el PE en forma de perlas vírgenes.

Los microplásticos presentes en aguas con alta demanda química y biológica de oxígeno como las aguas residuales urbanas y las agua de riego, mostraron un aumento de la capacidad de adsorción de metales (Godoy et al., 2019). En cuanto a los microplásticos presentes en el mar, estudios realizados sugieren que cuanto mayor es el tiempo de permanencia, mayor concentración de metal se puede acumular, sin embargo, no existe un patrón que relacione los polímeros con los metales retenidos en ellos, sino que se ha encontrado que depende de factores como la localización geográfica, el tipo de polímero, el nivel de deterioro del plástico y la presencia de determinados aditivos (Zhang et al., 2020).

También se ha estudiado la presencia de microplásticos en el suelo, comprobándose una relación clara entre su concentración y el contenido de metales pesados en los microplásticos, lo que implica que también pueden actuar como vectores de transferencia metálica en el medio terrestre (Zhou et al., 2019).

1.5.2 Bioaccesibilidad y biodisponibilidad oral

Como se ha mencionado, uno de los problemas relacionados con los microplásticos es su capacidad para actuar como medio de transporte de metales pesados. Además, en los últimos años, se ha comprobado que cuando los organismos ingieren microplásticos se puede producir la liberación de metales tóxicos durante el proceso digestivo (Karbalaeei et al., 2018).

La *bioaccesibilidad* o fracción bioaccesible se define como la fracción de una sustancia que, por acción de los fluidos digestivos, se libera en el tracto gastrointestinal a partir del alimento sólido o líquido ingerido, por lo que estará disponible para ser absorbido por el organismo.

La *biodisponibilidad oral* o fracción biodisponible es la parte de la fracción bioaccesible que es absorbida por el organismo a través del tracto intestinal y que se incorpora a la sangre, pudiendo causar efectos adversos, en caso de ser tóxica para el organismo.

Los estudios de bioaccesibilidad y biodisponibilidad pueden llevarse a cabo mediante la experimentación con animales. Para estos experimentos *in-vivo* se utilizan especies con características fisiológicas, anatómicas y metabólicas parecidas al ser humano, como roedores o cerdos. Estos estudios proporcionan resultados satisfactorios, sin embargo,

este tipo de estudios tienen un elevado coste y deben realizarse bajo la aprobación de Comités Éticos que garanticen el cuidado adecuado de los animales (Gómez-Jacinto et al., 2020).

Como alternativa a los estudios *in-vivo* con animales se ha propuesto el empleo de células Caco-2. Estas células se obtienen originalmente de un adenocarcinoma de colon humano, que experimenta un proceso de diferenciación espontánea dando lugar a una monocapa de células con características similares al enterocito maduro (Sambuy et al., 2005). Este modelo se ha utilizado ampliamente para evaluar procesos de retención y transporte de las células intestinales y ofrecen resultados más fiables que los estudios *in-vitro* (Calatayud et al., 2012) (Tang et al., 2020). Sin embargo, la complejidad experimental y requerimientos de laboratorios especializados hace que por el momento solo se empleen en aplicaciones muy concretas.

Por todo esto, los estudios de bioaccesibilidad y biodisponibilidad más frecuentes son los basados en simulaciones *in-vitro* de las condiciones fisiológicas y enzimáticas del cuerpo humano: pH, temperatura, agitación, tiempo de digestión, composición química, etc. Los métodos de digestión *in-vitro* son sencillos, baratos y reproducibles (Moreda-Piñeiro et al., 2012) (Yu & Yang, 2019).

1.5.2.1 Bioaccesibilidad de metales en microplásticos

Una vez los microplásticos son ingeridos por los seres vivos y alcanzan el tracto digestivo pueden liberarse sustancias tóxicas, movilizándose y entrando en el sistema circulatorio, lo que conlleva a su posterior acumulación en órganos diana en el caso de los metales pesados. Simulando las condiciones del tracto digestivo de animales, se han llevado a cabo distintos estudios de bioaccesibilidad de metales presentes en microplásticos como Cd en invertebrados marinos (Martin & Turner, 2019) y Fe, Mn, Co y Pb en aves (Holmes et al., 2020)(Turner et al., 2020).

En cuanto a la bioaccesibilidad oral de metales presentes en microplásticos simulando condiciones del tracto digestivo humano, en la bibliografía solo se recoge un estudio *in-vitro* publicado recientemente (Liao & Yang, 2020). Estos autores evalúan la bioaccesibilidad de Cr en diferentes fases del proceso digestivo empleando cinco tipos de microplásticos (PE, PP, PVC, PS y PLA) expuestos a agua desionizada sobrecargada

con Cr. Comprobaron que la bioaccesibilidad del Cr en la fase gástrica fue significativamente más alta que en las otras fases, mientras que no se detectó liberación de Cr de los microplásticos en la fase bucal. En cuanto al tipo de polímero, el PLA mostró la bioaccesibilidad más alta con valores del 19,9 %, 15,6 % y 3,9 % en las fases gástrica, intestino delgado e intestino grueso, respectivamente.

1.5.2.2 Biodisponibilidad de metales en microplásticos

Los metales capaces de atravesar las membranas celulares del intestino podrán ser absorbidos en el organismo, pasar al torrente sanguíneo y causar efectos adversos. Puesto que la biodisponibilidad se trata de un concepto relativamente nuevo, en la bibliografía solo se recoge un trabajo en el que se estudia la biodisponibilidad oral humana de Cr y Pb presentes en microplásticos de PE y PP (Godoy et al., 2020). Estos autores simulan las condiciones del tracto gastrointestinal empleando un biorreactor dinámico, con una membrana cerámica de microfiltración de configuración tubular y con un tamaño de poro de 1,2 kDa. La contaminación de los microplásticos se realizó empleando disoluciones de 1000 mg/L de ambos metales en agua Milli-Q, comprobando que el 23,11 % del Cr inicial y el 23,17% del Pb inicial presente en los microplásticos atravesaron la membrana tubular, simulando su absorción en la fase intestinal.

1.6 Legislación

El uso desenfrenado de materiales plásticos durante décadas ha ocasionado un enorme problema ambiental a nivel mundial. La Unión Europea, consciente de este problema, ha establecido medidas legislativas específicas. En 2015 entró en vigor el primer instrumento europeo centrado en los productos de plástico de un solo uso, la Directiva (UE) 2015/720 prohibió la entrega gratuita de bolsas de plástico y estableció unos objetivos de reducción de consumo. En 2018 se publicó la Estrategia Europea sobre los Plásticos (COM/2018/028 final) y en 2019 entró en vigor la Directiva (UE) 2019/904, conocida como Directiva SUP por el acrónimo en inglés de Single Use Plastics Directive, que tiene como objetivo reducir la cantidad de residuos plásticos generados y luchar contra la basura marina. Se centra en los diez productos de plástico de un solo uso que con mayor frecuencia se encuentran en las playas europeas y establece nuevas medidas y nuevos requisitos: reducción del consumo, prohibiciones, marcado y diseño. Se prevee un objetivo de más del 50 % de reciclabilidad de todos los plásticos para 2030. Será

obligatorio un etiquetado claro y estandarizado que indique cómo deben eliminarse, así como el impacto medioambiental de esos productos.

Esta Directiva implica que las empresas deben desarrollar nuevos materiales y modelos de negocio que cumplan con estándares medioambientales, y pretende incentivar un comportamiento responsable de los consumidores. De esta forma se trabaja hacia la Economía Circular del Plástico, potenciando el reciclado y mejorando la gestión de residuos en Europa. Y también guarda relación con la Directiva Marco sobre la Estrategia Marina, que se enfoca a prevenir y reducir los vertidos en el medio marino, y con los Objetivos para el Desarrollo Sostenible, ODS, de las Naciones Unidas que promueven el consumo y producción sostenibles así como la protección de los océanos, entre otros.

En el caso concreto de los microplásticos, la Directiva SUP recoge que “Los microplásticos no entran directamente en el ámbito de aplicación de la presente Directiva, aunque también contribuyen a la basura marina y, por tanto, la Unión debe adoptar un planteamiento global sobre ese problema. La Unión debe alentar a todos los productores a limitar estrictamente los microplásticos en sus fórmulas”. Además, se están considerando otras opciones para reducir la liberación de microplásticos de manera no intencionada en el medio ambiente acuático como parte de la Estrategia sobre el Plástico y el Plan de Economía Circular. En cuanto a aditivos tóxicos para la salud o el medioambiente, se plantean objetivos para la eliminación e identificación de los mismos desde el proceso productivo.

En relación a la presencia de metales en plásticos, de acuerdo al Reglamento (UE) 2020/1245 de la Comisión, del 2 de septiembre de 2020, por la que se modifica y corrige el Reglamento (UE) nº 10/2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, no está autorizado el uso de As, Cd, Cr, Pb y Hg como aditivo o como auxiliar para la producción de polímeros en estos materiales. Si bien establece límites de migración para los mismos por poder estar presentes en el plástico por otras fuentes o como impurezas. También limita el máximo de migración de otros metales como: Sb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn.

1.7 Responsabilidad y concienciación ciudadana

En los últimos años se han intensificado las campañas de concienciación sobre la contaminación ambiental provocada por los plásticos y se han aplicado importantes medidas legislativas. Así, muchas comunidades de la Unión Europea participan en actividades de lucha contra la basura marina, por ejemplo, SEAClean. Diversos proyectos de ciencia ciudadana promueven la recogida de datos sobre la presencia y abundancia de plásticos y microplásticos en las playas para su limpieza (Observadores del Mar, s.f.); (European Environmental Agency, 2018). También, se están desarrollando recursos gráficos informativos de alta calidad que abordan el impacto que los plásticos están teniendo en los océanos del mundo; generalmente dirigidos a los escolares (Oceans of plastic, (s.f.). Otras acciones, como el Proyecto Libera (Proyecto libera, (s.f.) se ha desarrollado para concienciar y movilizar a los ciudadanos para mantener los espacios naturales libres de basura, favoreciendo la biodiversidad.

Los consumidores motivados e informados pueden evitar los productos de plástico, rechazar los envases de un solo uso y aumentar el reciclaje si se les da una opción adecuada y un etiquetado claro, y también pueden exigir a los gobiernos y a los productores la reducción de los plásticos. En la economía circular del plástico es fundamental potenciar las 4R: reducir, reutilizar, reciclar y recuperar.

Por todo ello, en el presente estudio se considera de interés valorar el grado de difusión en la prensa de esta problemática a lo largo de los últimos años y estudiar el nivel de conocimiento y concienciación que sobre ella tienen dos grupos de ciudadanos (jóvenes, 18-20 años, y adultos, 50-60 años).

2. Evaluación de la perspectiva social del problema

En los últimos años ha aumentado la preocupación por parte de la población en general sobre los distintos problemas ambientales, lo que incluye la contaminación por residuos plásticos (Soares et al., 2021) (Heidbreder et al., 2019). En una encuesta publicada en *Statista*, donde se tratan los problemas ambientales que más preocupan a la población española, se vio que en segunda posición (36 %) se encuentra el “tratamiento de residuos” y en décima posición (15 %) el “sobreenvasado de alimentos de consumo” (Fernández, 2020).

En el presente trabajo de fin de grado se considera de interés valorar el grado de difusión en prensa de la problemática ambiental generada por los residuos plásticos y los microplásticos a lo largo de los últimos años y evaluar el nivel de conocimiento que sobre ella tiene la población, teniendo en cuenta dos grupos de ciudadanos (jóvenes, 18-20 años, y adultos, 50-60 años). Considerando importante también el transmitirles información clara sobre este tema y con base científica, ya que puede existir mucha confusión debido a la diversidad de términos que han surgido en torno al “plástico”: bioplástico, biopolímero, biodegradable, plástico compostable, plástico reciclado, etc.

2.1 Materiales y métodos

Para evaluar el grado de difusión de la información relativa al tema objeto de estudio, se ha seleccionado como fuente de información para los ciudadanos un periódico regional, “La Voz de Galicia”, el cual es el cuarto periódico generalista de España con una audiencia de 492.000 lectores en todo el país. A través de su Hemeroteca (<https://lavoizdegalicia.es/hemeroteca/>) se realiza la búsqueda de publicaciones relacionadas con el problema ambiental de los plásticos y microplásticos, abarcando el periodo de tiempo desde mayo de 2015 hasta mayo de 2021. Se incluyen en la búsqueda los suplementos “XL Semanal” y “Mujer de Hoy”.

Para conocer el grado de conocimiento de la población sobre esta temática, se establecieron dos grupos de público objetivo:

- Jóvenes con edades comprendidas entre 18 y 20 años, formado por alumnos del primer curso de los grados en Química y en Nanociencia y Nanotecnología impartidos en la Facultad de Ciencias de la UDC.
- Adultos con edades desde 50 a 60 años, sin establecer ningún otro criterio de participación (estudios cursados, sexo, etc.).

Se diseñaron, como material de trabajo, una encuesta y un vídeo. La encuesta consta de 12 preguntas con 4 posibles respuestas, de las que únicamente se puede seleccionar una. En cada pregunta se dispone de 30 segundos para contestarla. El formato elegido es virtual, mediante la plataforma Kahoot!®, la cual es una página web de acceso libre y gratuito, a través de la que los participantes pueden interactuar desde sus dispositivos electrónicos y contestar a las preguntas planteadas en cualquier momento. Solo es necesario disponer de acceso a internet y un dispositivo electrónico (teléfono móvil, tablet u ordenador).

El vídeo consta de explicaciones sencillas relacionadas con cada una de las preguntas de la encuesta y se inserta al final de la misma.

2.2 Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados alcanzados tras el análisis de la difusión de la información estudiada así como de la encuesta realizada.

2.2.1 Difusión de la problemática ambiental de los plásticos y microplásticos

Con el propósito de analizar la evolución de las de noticias relacionadas con el plástico/microplástico y los problemas que ocasionan sus residuos, en la prensa seleccionada, se realizó una búsqueda de los términos “plástico”, “microplástico”, “contaminación plástico” y “reciclado plástico” en la hemeroteca de *La Voz de Galicia* (<https://www.lavozdegalicia.es/hemeroteca/>) incluyendo los complementos “XL semanal” y “Mujer de hoy”.

Se registró el número de entradas por mes y año para cada una de las palabras clave. En la Figura 2 se representan los datos obtenidos. Entre los años 2015 y 2019 se observa un aumento progresivo del número de noticias para todos los registros relacionados con plástico. Este incremento es más notable a partir de 2017, cuando la organización

ecologista *Greenpeace* lanza una campaña internacional para luchar contra la contaminación por plásticos en los océanos. Con motivo del Día Mundial de los Océanos de 2018, celebrado el 8 de junio y bajo el lema “Limpiemos nuestros océanos”, se produjo un notable incremento de difusión de información relacionada con los plásticos y la contaminación producida por los mismos. Estos acontecimientos, entre otros, han propiciado un incesante aumento de la información relacionada con los plásticos, como el reciclado y la contaminación que causan los residuos plásticos. Los términos “reciclado plástico” y “contaminación plástico” se comprueba que siguen una tendencia muy similar a la del término “plástico”, aunque con un número de entradas mucho menor.

En el año 2020 se produce una notable bajada de los registros, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta la pandemia del COVID-19, que provocó que algunos temas hayan quedado relegados en pro de la crisis sanitaria.

El número de noticias relacionadas con el término “microplástico” es muy inferior, tal como se muestra en la Figura 2. Esto se debe a que se trata de un concepto relativamente nuevo. No obstante, fue elegida palabra del año por la RAE en 2018, año en el que se registró la mayor presencia de noticias sobre este tema. Y a partir de ese año, su número ha descendido progresivamente.

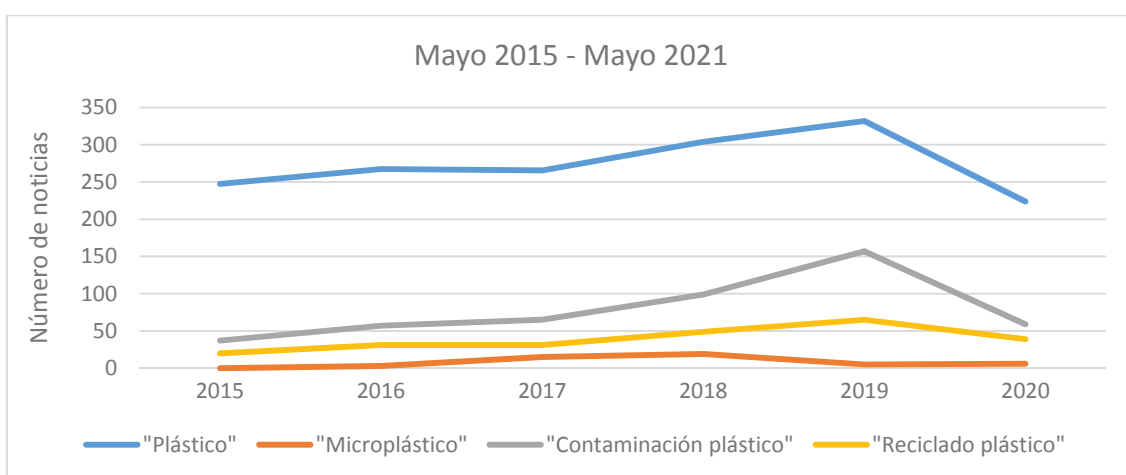


Figura 2. Evolución de las entradas en *La Voz de Galicia* con términos relacionados con plástico/microplástico, mayo de 2015 a mayo de 2021 (para “plástico” el nº se ha dividido por un factor de 5)

2.2.2 Resultados de las encuestas

Para la realización de las encuestas se informó de la misma al grupo de jóvenes de forma presencial, mientras que al grupo de adultos se difundió a través de la aplicación de mensajería *Whatsapp*. En ambos casos la encuesta estuvo abierta durante una semana.

En total se han obtenido 88 respuestas, 41 correspondientes al grupo de 18 a 20 años y 47 al grupo de 50 a 60 años. Los participantes han respondido de manera voluntaria y anónima. En adelante, el grupo de individuos más jóvenes se designará como “18-20” y el de individuos de más edad como “50-60”.

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran los resultados de la encuesta, indicando en cada caso la pregunta formulada.

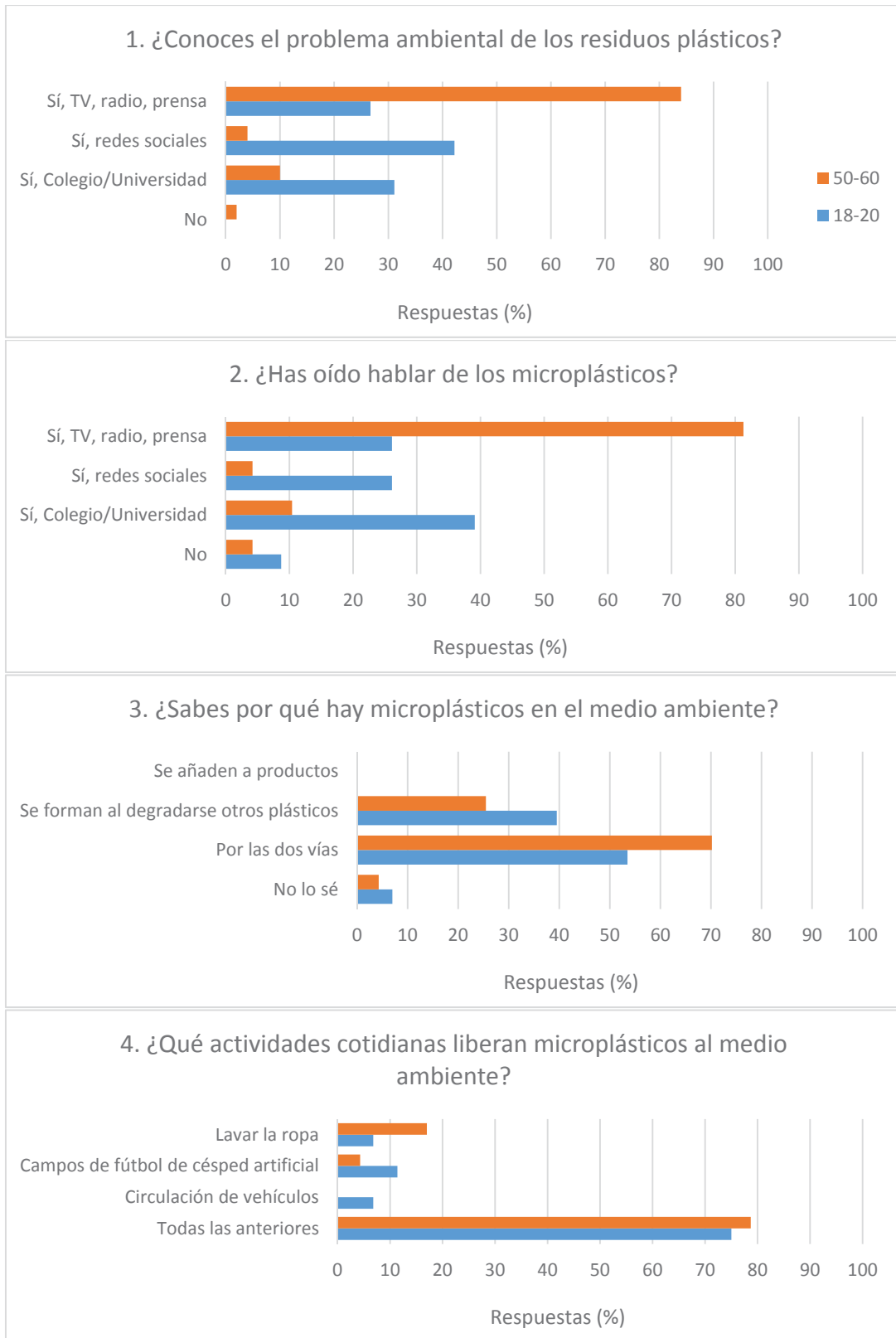


Figura 3. Resultados de la encuesta, preguntas 1-4.

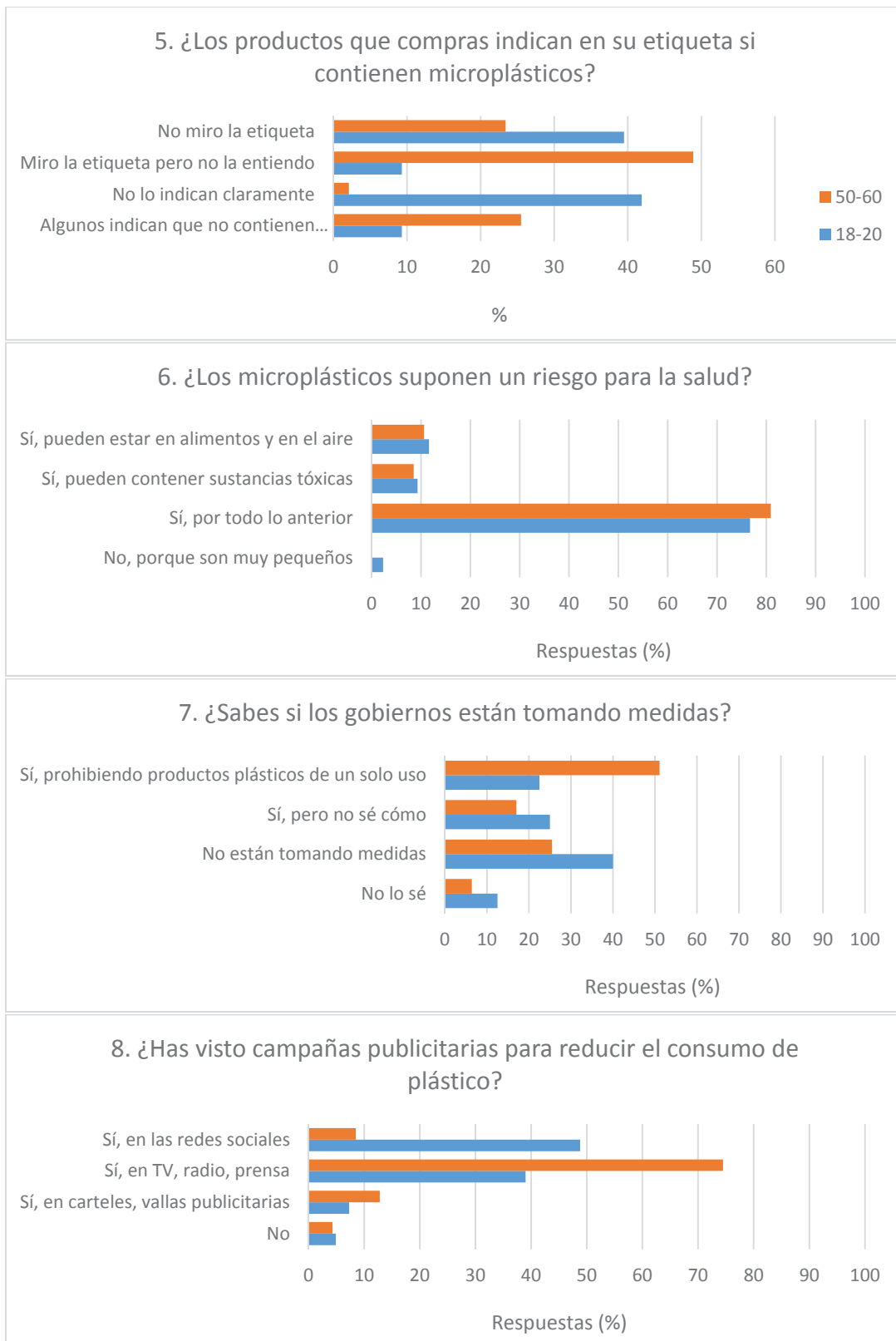


Figura 4. Resultado de la encuesta, preguntas 5-8.

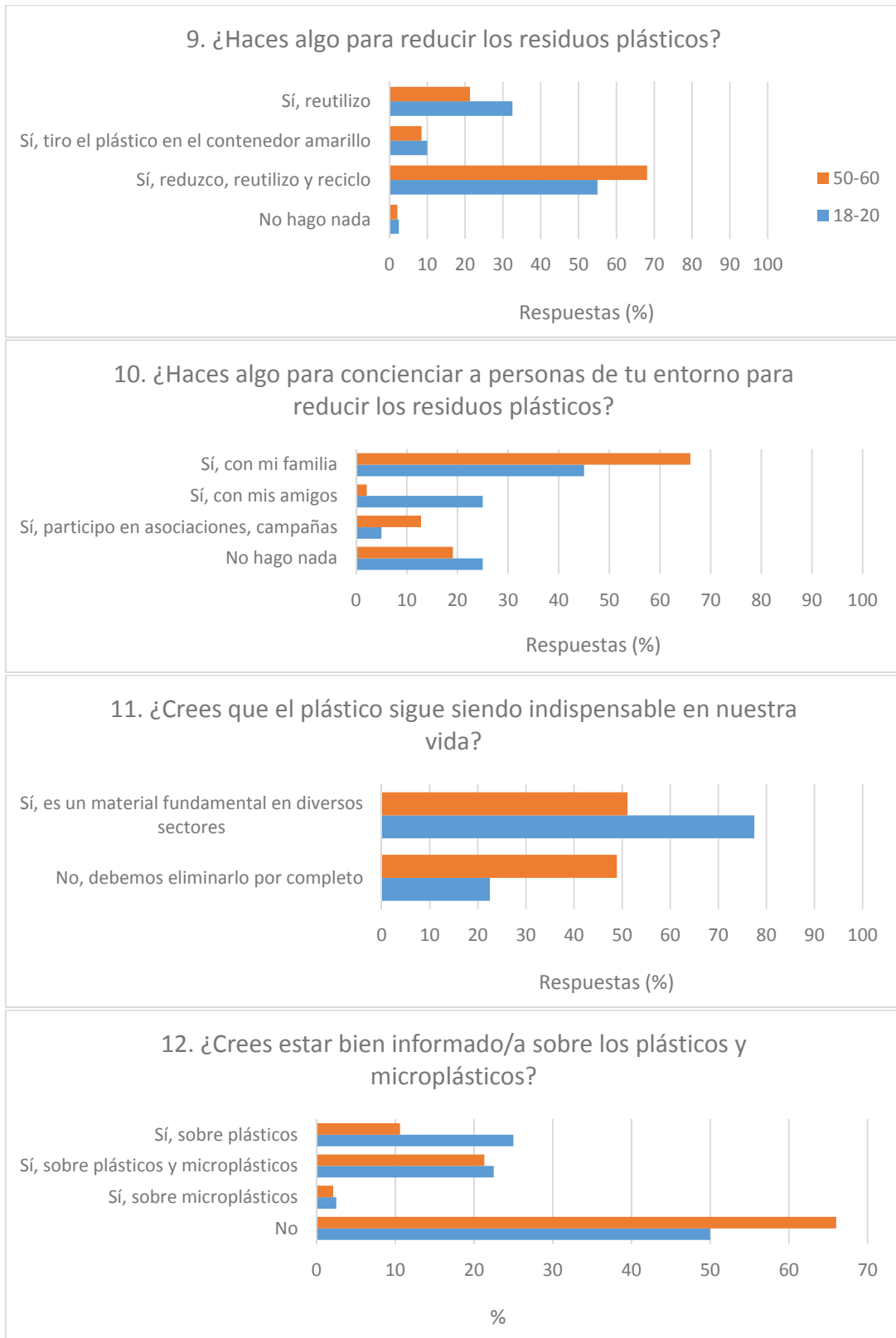


Figura 5. Resultados de la encuesta, preguntas 9-12.

Se han observado grandes diferencias en relación a los medios de comunicación a través de las cuales los individuos encuestados reciben este tipo de información. Para el grupo de “50-60”, la televisión, radio y/o prensa es la vía principal de información, con un 83 %. En cuanto al grupo “18-20”, reciben información casi por igual de las tres fuentes consideradas: 26 % han contestado que la reciben a través de la televisión, la radio y/o la prensa, el 34 %, a través de las redes sociales y el 35 % lo hacen a través del centro escolar o universitario.

El hecho de que la televisión, radio y prensa sean fuentes de información importantes, fundamentalmente para el grupo de más edad, se puede corresponder con el aumento de noticias relacionadas con este tema que se observó a partir de 2017, ya comentado en la Figura 2. Cabe destacar que más de la mitad de los encuestados de ambos grupos consideran no estar bien informados acerca de los plásticos y/o microplásticos (pregunta 12).

En cuanto a la percepción de los individuos sobre la presencia de los microplásticos en el medio ambiente, no se encuentran grandes diferencias entre ambos grupos. El 75 % de los individuos del grupo “18-20” y el 79 % del grupo “50-60”, han respondido que todas las actividades propuestas podían liberar microplásticos al medio ambiente. También coinciden en la percepción sobre el riesgo de los mismos para la salud. El 77 % del grupo “18-20” y el 81 % del grupo “50-60” afirman que los microplásticos representan un riesgo para la salud de las personas por distintos motivos (pregunta 6). Y en ambos casos manifiestan disponer de poca información sobre la presencia de microplásticos en los productos que consumen.

El nivel de concienciación de los encuestados se evalúa en las preguntas 9 y 10. En el caso de la pregunta nº 9, la respuesta más elegida en ambos casos ha sido “Reduczo, reutilizo y reciclo”, con un 55 % para el grupo más joven y un 68 % para el segundo. Para la pregunta nº 10, relativa a su implicación para concienciar a otros, la respuesta escogida mayoritariamente por cada grupo fue “en mi familia”, con un 45 % para el grupo “18-20” y un 66 % para el grupo “50-60”. Siendo mayor la interacción con los amigos en el grupo de jóvenes y el grupo “50-60” es más activo en campañas o asociaciones.

A la vista de estos resultados se observa que es fundamental el círculo más estrecho (familia/amigos) para potenciar acciones encaminadas a reducir la huella de plástico.

En la pregunta nº 11 se evalúa la percepción de los individuos sobre la indispensabilidad del plástico. En este caso se observan diferencias significativas: el 77 % de individuos de entre 18 y 20 años ha respondido que “es un material fundamental en diversos sectores”, sin embargo, prácticamente la mitad del grupo de mayor edad ha respondido que “deberíamos eliminarlo por completo”. Esto podría deberse al incremento de campañas publicitarias o institucionales a través de las cuales se intenta expresar el impacto negativo de los plásticos de manera general, sin tener en consideración los beneficios de este material.

2.2.3 Limitaciones del estudio

Finalmente, es importante señalar que estos resultados pueden estar limitados por no haber tenido en cuenta variables como el sexo, otros intervalos de edad o localización geográfica, entre otras, los cuales podrían ser útiles para posteriores trabajos. Además, el hecho de que los encuestados del grupo de individuos de entre 18 y 20 años sean estudiantes universitarios de titulaciones científicas podría producir un sesgo de selección, puesto que sus estudios pueden estar relacionados con el tema que se trata. En este sentido, para la selección del grupo de adultos únicamente se ha tenido en cuenta la horquilla de edad.

3. Estudio de la fracción metálica biodisponible en microplásticos

Tal como se ha comentado en la introducción, los metales incorporados a los plásticos como aditivos pueden liberarse posteriormente al medio ambiente y, en su proceso de degradación formando microplásticos, ser ingeridos por seres humanos y otros organismos. Pero en este proceso de degradación también pueden ir incorporando metales presentes en el medio, actuando como vectores de contaminación.

El presente Trabajo de Fin de Grado se desarrolla dentro del grupo de investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP), que en los últimos años centra parte de su investigación en el estudio de los plásticos y su efecto en el medio ambiente. En este sentido, se considera de gran interés evaluar el grado de biodisponibilidad de metales presentes en microplásticos, inherentes a su matriz o adsorbidos del medio marino, simulando un proceso previo de adsorción. Esto constituye el objetivo del trabajo realizado y que se presenta a continuación.

3.1 Instrumentación

Balanza electrónica AND modelo ER-180A, de precisión $\pm 0,0001$ g (Thebarton SA, Australia).

pHmetro, CRISON micropH 2001 (Crison, España).

Incubador Boxcult y agitador orbital Rotabit (Selecta, España).

Micropipetas Eppendorf de volumen fijo y variable (Hamburgo, Alemania).

Estufa, modelo P-Selecta (Selecta, España).

3.2 Material

Material volumétrico de vidrio, clase A.

Membranas de diálisis, Cellu Sep® H1 high grade regenerated cellulose tubular membranes (molecular weight cutoff 10 kDa, 50 cm x 25.5 mm), Membrane Filtration Products Inc (Seguin, TX, EEUU).

Espátulas de plástico.

Filtros de nylon de 0,45 μm (ThermoScientific, USA) acoplados a jeringas de plástico de 25 mL.

Filtros de polipropileno de 40 μm . Fisherbrand™ (ThermoScientific, USA).

Para evitar la contaminación metálica todo el material de vidrio y plástico utilizado se lavó con agua ultrapura y se mantuvo en un baño de HNO_3 al 10 % durante 48 h. Antes de su uso se aclaró varias veces con agua ultrapura.

3.3 Reactivos

Agua ultrapura de resistividad de 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$ obtenida mediante el sistema de purificación de agua Direct-Q® , Millipore Co (Bedford, MA, USA).

Ácido nítrico 69 % - 70 % para análisis de trazas (J.T. Baker).

Ácido clorhídrico 36,5 % - 38 % para análisis de trazas, (J.T. Baker).

Disoluciones patrón de 1000 mg/L de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn (Panreac, España).

Fluido salivar simulado. Se disuelven 2,382 g de Na_2HPO_4 , 0,190 g de KH_2PO_4 y 8,000 g de NaCl en 1 L de agua ultrapura. Se ajusta el pH entre 6,75 y 7,00 con HCl 1M (Koland et al., 2011).

Sal disódica del ácido 1,4-piperazinadietanosulfónico (PIPES), (Sigma Aldrich, USA).

α -Amilasa, páncreas porcino (Sigma Aldrich, USA).

Pepsina, mucosa gástrica porcina (Sigma Aldrich, USA).

Pancreatina, porcina (Sigma Aldrich, USA).

Sales biliares (Sigma Aldrich, USA).

Cloruro de calcio dihidratado, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PA, Sigma Aldrich, USA).

Bicarbonato de sodio, NaHCO_3 (PA, Sigma Aldrich, USA).

Hidrogenofosfato de sodio, Na_2HPO_4 (PA, Merck, Germany).

Dihidrogenofosfato de potasio, KH_2PO_4 (PA, Merck, Germany).

Cloruro de sodio, NaCl (PA, Panreac, España).

3.4 Preparación de las muestras

En el presente trabajo se realizaron los ensayos con muestras de microplástico procedente de proyectos de investigación desarrollados por el Grupo QANAP: PET virgen (tamaño de partícula < 500 μm) proporcionado por AIMPLAS (Instituto Tecnológico del Plástico, Valencia, España). El aspecto del microplástico es un polvo fino blanco.

En los ensayos se empleó agua de mar, suministrada regularmente y almacenada en el depósito de la Facultad de Ciencias, filtrada (0,45 μm). También se utilizó una muestra de agua natural potable (procedente de una fuente de Ponte Ulla, Santiago de Compostela).

3.4.1 Procedimiento de adsorción

Con el fin de incorporar al microplástico los metales de estudio, se llevó a cabo un procedimiento de adsorción. Este ensayo se realizó por triplicado pesando 0,5000 g de PET virgen en tubos de ensayo de vidrio. Se añadieron 50 mL de agua de mar sobrecargada con los metales objeto de estudio con una concentración de 100 $\mu\text{g/L}$ y se taparon con Parafilm®. Los tubos se colocaron en un agitador orbital (150 rpm) a temperatura ambiente durante 48 horas (Figura 6). Se hicieron blancos de procedimiento con el agua de mar sin sobrecargar.

El contenido de los tubos de ensayo se pasó a través de un filtro de polipropileno de 40 μm y los filtros con el microplástico se secaron durante 24 horas en la estufa a < 60 °C. Una vez secas, las réplicas se almacenaron conjuntamente y se homogenizaron. El PET que se obtiene al finalizar este proceso es el que se ha utilizado en el procedimiento de biodisponibilidad que se describe a continuación.



Figura 6. Procedimiento de adsorción con agitación orbital (150 rpm).

3.4.2 Procedimiento de biodisponibilidad

El procedimiento de digestión *in-vitro*, representado esquemáticamente en la Figura 7, se basa en estudios previos realizados en grupo QANAP (Moreda-Piñeiro et al., 2012) y se realizó por triplicado. En primer lugar, se pesaron en matraces Erlenmeyer de 50 mL, 0,2500 g del PET obtenido tras el proceso de adsorción con agua de mar sobrecargada con 100 $\mu\text{g/L}$ de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn, tal y como se describe en el apartado anterior. A continuación, se añadieron 10 mL de la muestra de agua natural junto con 7 mL de fluido salivar simulado, 0,05 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,03 M) y se completó hasta 10 mL con agua ultrapura. Por último, se ajustó el pH entre 6,75 y 7,00 con HCl 1 M. Para la digestión bucal se colocaron en el incubador los matraces tapados con Parafilm®, se mantuvo una agitación orbital a 150 rpm durante 2 minutos y a 37 °C. Una vez retirados, los matraces se colocaron en un baño de agua helada con el fin de detener el proceso de digestión.

A continuación, se añadieron 0,15 g de disolución gástrica (6,0 %m/v de pepsina disuelta en ácido clorhídrico 6 M). Se taparon los matraces y se colocaron en el incubador, a 37 °C bajo agitación orbital a 150 rpm durante 120 minutos. Pasado este tiempo, se colocaron en un baño de agua helada para detener la digestión enzimática.

Seguidamente, se añadió a los matraces 5,0 mL de una disolución intestinal recién preparada compuesta por 4,0 % (m/v) de pancreatina y 2,0 % (m/v) de sales biliares disueltas en bicarbonato de sodio 0,1 M. Se colocaron en el interior de los matraces las

membranas de diálisis y se añadieron 20 mL de disolución de PIPES 0,15 N, previamente ajustado el pH a 7,5. Para mantener las membranas en posición vertical y permitir el contacto completo entre el digerido gástrico y la disolución de PIPES, se cerraron con pinzas de plástico que se sujetaron en la parte superior de los matraces. Para simular la digestión intestinal, se introdujeron en el incubador los matraces tapados con Parafilm® a 37 °C, con agitación orbital a 150 rpm durante 120 minutos. Para detener la digestión enzimática, se introducen de nuevo los matraces en un baño de agua helada.

Para recoger la fracción dializada, es decir, la fracción que ha pasado al interior de la membrana, se retiraron las membranas de diálisis de los matraces dejándolas escurrir unos minutos. A continuación, se lavaron exteriormente con abundante agua ultrapura, se pasó el dializado a través de filtros de nylon de 0,45 mm empleando jeringas de plástico de 25 mL y se transfirió el contenido a viales de plástico de 20 mL. La fracción no dializada se filtró de la misma manera y se transfirió también a viales de plástico y en ambos casos, deben congelarse si no se analizan de forma inmediata.

Se prepararon blancos de procedimiento utilizando agua ultrapura, en lugar de agua natural, y PET virgen, sin someterlo al proceso de adsorción metálica, tratándolos con el mismo proceso de digestión gástrica.

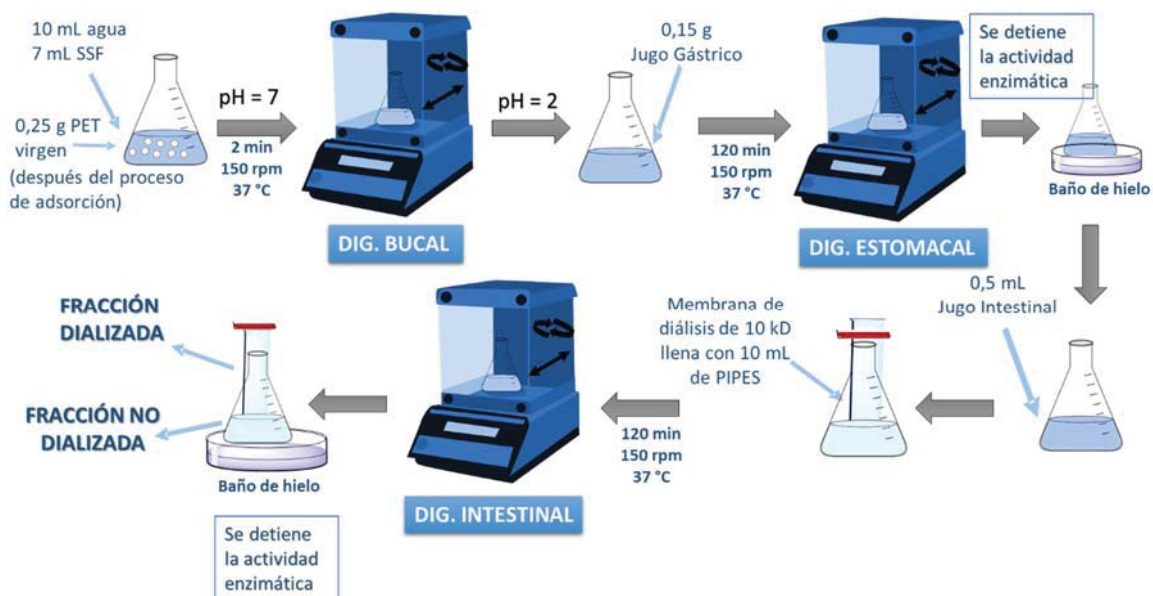


Figura 7. Esquema del procedimiento de biodisponibilidad.

3.5 Determinación de metales mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La determinación de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn, en las diferentes disoluciones obtenidas en el estudio de biodisponibilidad, se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC, unidad de Espectrometría de Plasma-Masas. El equipo empleado es de alta resolución, HR-ICP-MS (Element XR, Thermo Fisher Scientific). También se analizaron el agua de mar sin sobrecargar, agua de mar después de la adsorción y el agua natural.

Esta técnica instrumental permite la determinación simultánea de todos los elementos de interés en este estudio gracias a su carácter multielemental y al amplio rango dinámico que abarca, proporcionando una excelente exactitud y precisión. Su fundamento se basa en introducir la muestra líquida a través de un sistema nebulizador para transformarla en aerosol que es arrastrado por una corriente de argón hasta el plasma. En este plasma se alcanzan temperaturas de hasta 8000 K, consiguiendo la ionización de todos los elementos de interés. Los iones pasan al espectrómetro de masas donde son separados según su relación masa/carga y detectados, lo que permite calcular su concentración en la muestra, haciendo uso de la curva de calibrado correspondiente (Skoog et al., 2008).

3.5.1 Condiciones instrumentales

Los parámetros instrumentales de la medida instrumental mediante ICP-MS se ajustan con una disolución patrón para la medida de masas bajas, medias y altas, a fin de obtener la máxima sensibilidad y minimizar el efecto de las interferencias poliatómicas (Tabla 2).

Los isótopos de cada elemento elegidos para su determinación son: ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{52}Cr , ^{65}Cu , ^{56}Fe , ^{202}Mg , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb y ^{120}Sn .

Tabla 2. Condiciones de operación del ICP-MS.

Condiciones del ICP-MS	
Potencia Rf	1,27 kW
Flujo de gas auxiliar	1,00 L min ⁻¹
Flujo de gas refrigerante	15 L min ⁻¹
Flujo de gas de muestra	1,12 L min ⁻¹
Parámetros de adquisición	
Resolución	300 (Baja) - 4000 (Media)
Ventana de masa (%)	30 / 125
Ventana de integración	20 / 60
Muestras por pico	50 / 20
Runs	03-Mar
Número de pases	03-Mar
Masas de los isótopos	⁴⁵ Sc (MR), ⁵² Cr (MR), ⁵⁵ Mn (MR), ⁵⁶ Fe (MR), ⁵⁹ Co (MR), ⁶⁰ Ni (MR), ⁶⁵ Cu (MR), ¹⁰⁷ Ag (LR), ¹¹¹ Cd (LR), ¹¹⁵ In (LR-MR), ¹¹⁸ Sn (MR), ¹²¹ Sb (MR), ²⁰² Hg (LR), ²⁰⁸ Pb (LR)

3.5.2 Linealidad

Para la evaluación de la linealidad, se establecieron los calibrados para la determinación de los metales Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn. La cuantificación se realizó utilizando el método del patrón interno. Para los metales Ag, Cd, Hg, Sb y Sn se empleó como patrón interno el ¹¹⁵In y para los metales Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb se empleó el ⁴⁵Sc.

A modo de ejemplo, en la Figura 8 se muestra la recta de calibrado obtenida para el manganeso, y las rectas para los demás metales se recogen en el Anexo I. Los valores obtenidos de R² para todos los metales son mayores de 0,99. Esto confirma que la relación es lineal en el rango de concentraciones estudiadas en cada caso.

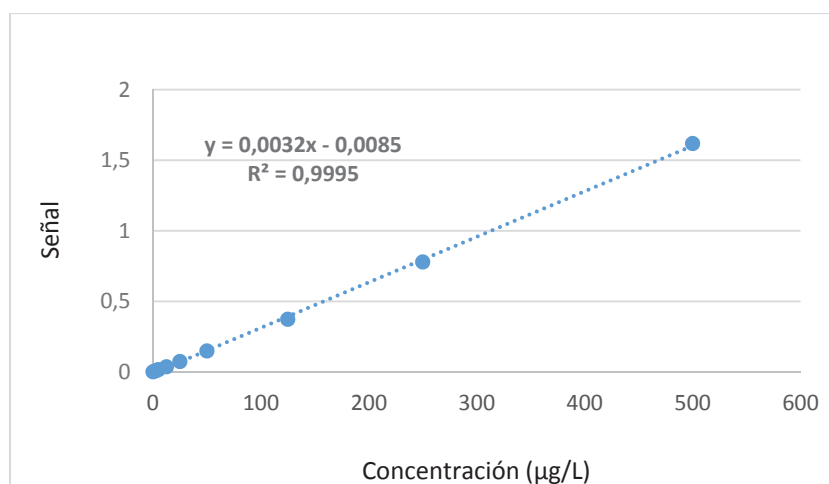


Figura 8. Recta de calibrado para el manganeso.

3.5.3 Límites de detección y cuantificación

Se ha evaluado la sensibilidad a través de los parámetros límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

El límite de detección (LOD) se define como el valor mínimo de la magnitud a medir que el instrumento puede diferenciar de forma fiable de un blanco y del ruido instrumental (al 99 % de confianza). Se calcula mediante la ecuación:

$$LOD = \frac{BP + 3 \cdot DE}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde BP es la media de 11 señales del blanco de procedimiento, DE es la desviación estándar y m es la pendiente de la recta de calibrado.

El límite de cuantificación (LOQ) se define como el valor mínimo de la magnitud a medir que genera una señal que se puede cuantificar de forma fiable (al 99 % de confianza). Se calcula mediante la ecuación:

$$LOQ = \frac{BP + 10 \cdot DE}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde BP es la media de once señales del blanco de procedimiento, DE es la desviación estándar, m es la pendiente de la recta de calibrado.

En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos de LOD y LOQ de cada elemento para el método de análisis, considerando la dilución correspondiente.

Tabla 3. Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del método analítico.

Elemento	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
Ag	1,00	2,47
Cd	0,08	0,22
Co	2,65	7,62
Cr	0,01	0,04
Cu	0,24	0,74
Fe	0,13	0,27
Hg	0,75	1,78
Mn	0,24	0,68
Ni	0,02	0,06
Pb	0,07	0,14
Sb	0,24	0,63
Sn	2,24	5,67

3.5.4 Precisión y exactitud

La precisión, en términos de repetibilidad, se evaluó mediante el análisis ($n = 5$) de disoluciones patrón a dos niveles de concentración, nivel bajo (3º patrón del calibrado) y nivel alto (7º patrón del calibrado). En la Tabla 4 se muestran las desviaciones estándar relativas obtenidas. Se obtuvo una precisión satisfactoria para todos los elementos, con valores inferiores al 8,8 %.

Tabla 4. Precisión de la medida instrumental (DER) a dos niveles de concentración.

Elemento	DER (%)	DER (%)
	Nivel bajo	Nivel alto
Ag	7,0	5,0
Cd	3,6	6,5
Co	6,2	2,2
Cr	3,1	3,4
Cu	5,8	6,2
Fe	8,0	8,8
Hg	3,6	1,6
Mn	4,7	7,6
Ni	2,5	2,8
Pb	0,6	4,3
Sb	3,7	2,2
Sn	7,9	6,8

En la Tabla 5 se presentan las recuperaciones analíticas obtenidas al analizar las fracciones biodisponible y la no biodisponible de la muestra de PET, obtenidas después del proceso de adsorción de metales, sobrecargadas con el patrón correspondiente a la concentración más baja del calibrado. Con estas fracciones también se evaluó la precisión intermedia del método. Los valores obtenidos para la DER de ambas fracciones se muestran en la Tabla 5, obteniéndose para todos los metales valores satisfactorios entre 1,0 % y 5,0 %.

Las recuperaciones obtenidas están comprendidas entre el 76 % y el 108 % para la fracción no biodisponible y entre 67 % y el 105 % para la fracción biodisponible. Los valores son comparables para todos los metales en las dos fracciones, excepto para la Ag y el Fe que son un poco menores en la fracción biodisponible, como se observa en la Tabla 5. Esto podría deberse a que esta fracción presenta una composición más compleja debido a la molécula orgánica del PIPES. Si bien, se consideran aceptables las recuperaciones alcanzadas teniendo en cuenta el número elevado de elementos estudiados, considerando una situación de compromiso.

Tabla 5. Precisión (DER) y recuperaciones analíticas para el análisis de las fracciones no biodisponible y biodisponible.

Elemento	Fracción no biodisponible		Fracción biodisponible	
	Precisión (DER, %)	Recuperación (%)	Precisión (DER, %)	Recuperación (%)
Ag	2,9	76	1,0	67
Cd	1,2	78	0,6	79
Co	1,6	102	1,2	95
Cr	0,8	106	0,5	95
Cu	4,5	87	1,0	80
Fe	5,0	108	1,8	70
Hg	1,0	84	1,7	94
Mn	2,2	106	1,2	99
Ni	1,4	86	1,2	82
Pb	1,6	93	1,5	105
Sb	1,1	90	1,1	94
Sn	1,6	97	1,6	97

3.6 Resultados y discusión

3.6.1 Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción se han llevado a cabo dentro de un estudio más amplio que desarrolla el grupo de investigación QANAP. A partir de esos ensayos se han obtenido las muestras de microplástico usadas en las experiencias presentadas en esta memoria. Estas muestras se corresponden con PET virgen sometido a un proceso de adsorción metálica, manteniendo el microplástico en contacto con un agua de mar a la que se ha adicionado una concentración de 100 µg/L de cada elemento.

De los resultados obtenidos en el estudio de adsorción, se comprobó que todos los metales se adsorbieron en el microplástico, excepto Ag, Co y Ni. Cada tipo de polímero se comporta de forma diferentes cuando se expone a contaminantes metálicos, dependiendo en gran medida la capacidad y efectividad de adsorción de sus características físico-químicas así como de las propiedades del medio (pH, salinidad, etc.). Uno de los factores que tiene gran influencia es el tamaño de partícula, siendo las partículas de menor tamaño las de mayor superficie específica con un mayor número de sitios activos o polares en los que se produce la adsorción (Wang et al., 2020). Este es el caso del microplástico utilizado, que son partículas de PET de tamaño inferior a 500 µm y que posee en su molécula grupos carboxilos que le confieren polaridad.

Estos resultados ponen de manifiesto el papel de los microplásticos como vectores de contaminación metálica, tal como se recoge en la bibliografía (Kutralam-Muniasamy et al., 2021). La fracción metálica adsorbida junto con el contenido metálico presente en la matriz polimérica de los microplásticos supondrán un riesgo para los ecosistemas y los organismos que lleguen a ingerirlos. Por todo ello, es de gran interés evaluar no solo la bioaccesibilidad sino también la biodisponibilidad del contenido metálico presente en microplásticos que han estado expuestos a posibles fuentes de contaminación metálica, por ejemplo, en el medio marino (Mallik et al., 2021).

3.6.2 Ensayos de biodisponibilidad

En los ensayos de digestión gastrointestinal simulada se obtienen dos extractos ácidos diferentes. Uno es la disolución que no atraviesa la membrana la cual contiene la fracción metálica no dializable (o no biodisponible). El otro extracto es la disolución que

está dentro de la membrana y contiene la fracción metálica que la ha atravesado y por lo tanto es biodisponible para nuestro organismo. A partir de aquí, se designan como “fracción biodisponible” y “fracción no biodisponible”.

En la Tabla 6 y Figura 9 se presentan los resultados obtenidos para ambas fracciones, expresando el contenido metálico como μg de metal por g de PET.

Tabla 6. Concentraciones de los metales en la fracción no biodisponible y biodisponible (DE).

Elemento	Fracción no biodisponible ($\mu\text{g/g}$)	Fracción biodisponible ($\mu\text{g/g}$)
Ag	< LOQ	< LOQ
Cd	< LOQ	< LOQ
Co	< LOQ	< LOQ
Cr	0,45 (0,07)	0,36 (0,10)
Cu	2,18 (0,69)	0,55 (0,07)
Fe	5,47 (0,68)	4,94 (0,82)
Hg	< LOQ	< LOQ
Mn	2,78 (0,92)	2,53 (0,10)
Ni	< LOQ	< LOQ
Pb	0,16 (0,02)	0,14 (0,04)
Sb	0,40 (0,01)	0,33 (0,01)
Sn	0,44 (0,08)	< LOQ

En ambas fracciones, los contenidos de Ag, Cd, Co, Hg y Ni fueron inferiores a los límites de cuantificación y en el caso del Sn su contenido no llegó a ser cuantificable en la fracción biodisponible.

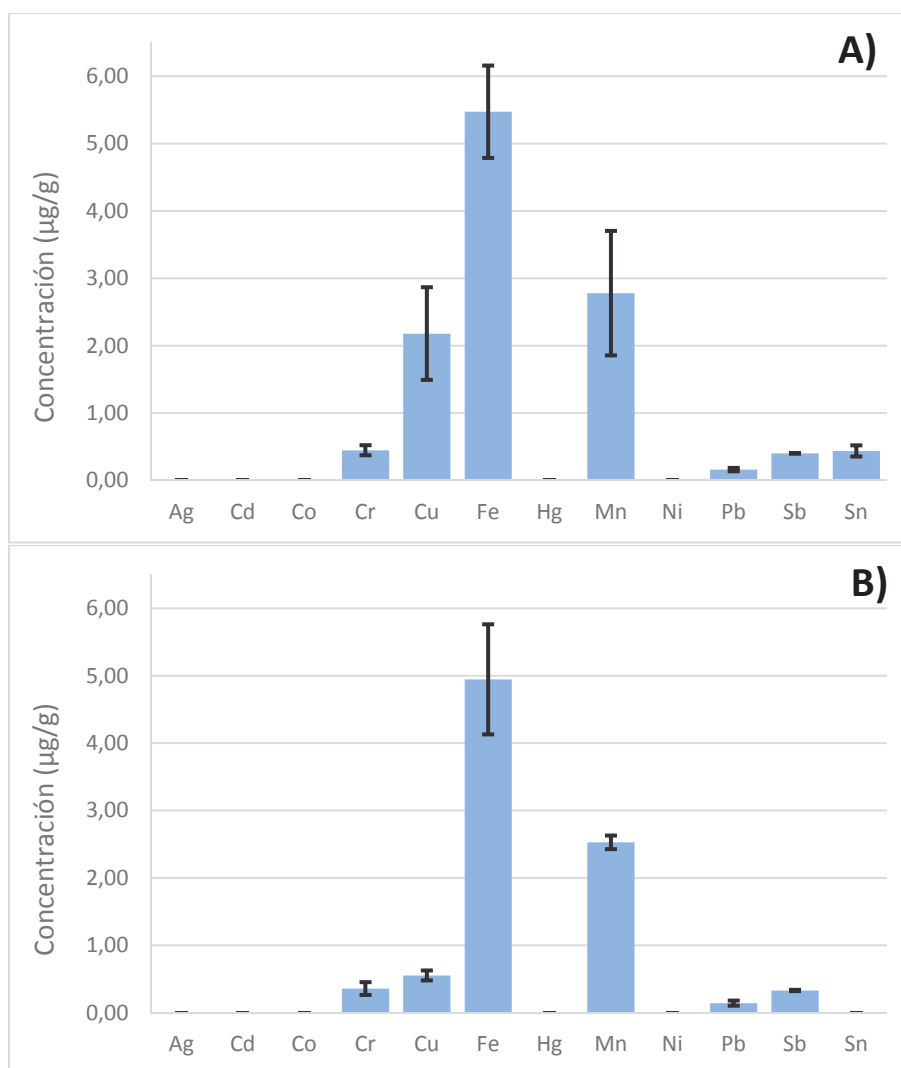


Figura 9. Concentración de los metales en: A) Fracción no biodisponible y B) Fracción biodisponible.

Las concentraciones más altas se obtuvieron para el Fe, con valores comparables en ambas fracciones, 4,94 µg/g en la fracción biodisponible y un poco más alta, 5,47 µg/g en la no biodisponible. Un comportamiento similar se observó para el Mn, con concentraciones de 2,53 µg/g y 2,78 µg/g, respectivamente. En el caso del Cu se obtienen concentraciones sensiblemente diferentes para ambas fracciones, siendo la concentración que permanece en la fracción no dializable 2,18 µg/g, claramente superior a 0,55 µg/g, concentración que se encontró en la fracción dializada. Para el Cr, Pb y Sb las concentraciones encontradas son comparables en ambas fracciones y en todos los casos inferiores a 0,50 µg/g.

Al representar las fracciones metálicas no biodisponibles y biodisponibles (Figura 10) se observa que la mayoría de los metales (Cr, Fe, Mn, Pb y Sb) presentan un porcentaje de biodisponibilidad elevado, en torno al 46 %, mientras que para el Cu es del 20 %. El Sn desorbido del microplástico queda por completo en la fracción no biodisponible.

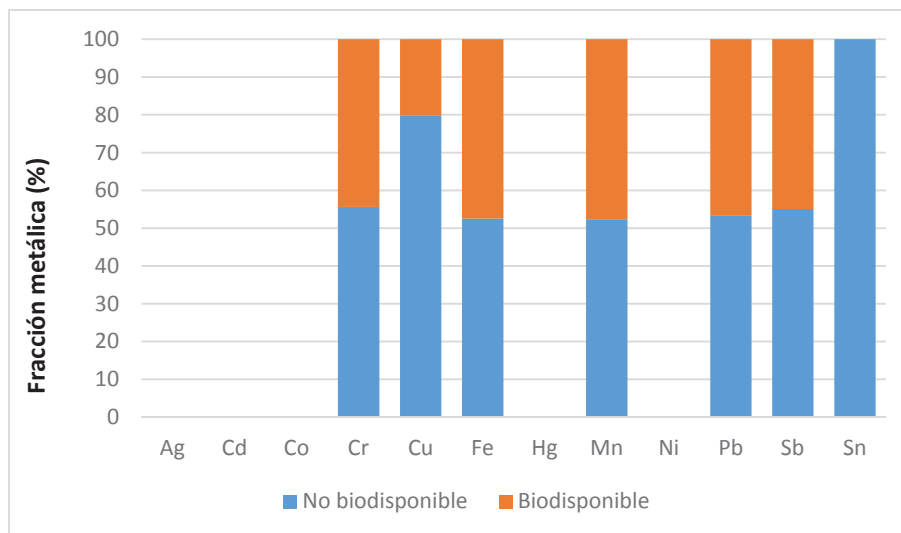


Figura 10. Comparativa de la fracción no biodisponible y biodisponible.

Estos relativamente altos porcentajes de biodisponibilidad encontrados en la fase gastrointestinal para Mn, Fe, Pb, Sb, Cr y, en menor medida para Cu, podrían deberse a que se favorezca la desorción de los metales al formarse especies iónicas en este medio ácido. Así ha sido reportado en estudios de desorción de metales en microplásticos realizados con HNO₃ (Wang et al., 2020).

Como se ha mencionado en la introducción de la Memoria, solo se ha encontrado en la bibliografía un trabajo sobre biodisponibilidad oral humana de metales (Cr y Pb) presentes en microplásticos (Godoy et al., 2020). Estos autores obtienen una biodisponibilidad del 23,11 % para Cr y del 23,17 % para Pb, valores que son aproximadamente la mitad de los encontrados en este trabajo, aunque en ambos estudios se obtiene una disponibilidad similar entre ambos metales (en torno al 23 % y al 45 %, respectivamente).

No obstante, no se puede hacer una comparación estricta, ya que realizan el estudio con otros tipos de plásticos, PE y PP, y la simulación gastrointestinal la llevan a cabo en un

reactor empleando una membrana cerámica, mientras que en el presente trabajo se realiza con PET y se utiliza una membrana tubular de celulosa empleada en estudios de diálisis.

La fracción biodisponible se corresponde con la cantidad de metal que se ha liberado del microplástico en las diferentes etapas de la digestión y que ha atravesado la membrana. El metal solubilizado en ese proceso puede proceder de la propia matriz polimérica o del metal adsorbido previamente. Con objeto de evaluar estas dos contribuciones metálicas del microplástico, se sometió el microplástico prístino al proceso de digestión.

En la Figura 11 se representan ambas contribuciones a la fracción biodisponible de cada metal, expresadas como porcentaje. La Ag, Co, Ni, Cd, Hg y Sn no se detectan en los blancos analizados, pudiendo afirmar que estos metales no se liberan de la matriz polimérica bien por no estar presentes en ella o por ser muy bajos sus niveles liberados en el proceso digestivo. Y tampoco se detectan en la fracción biodisponible y en la no biodisponible, excepto el Sn que se cuantifica solo en la fracción no biodisponible debiendo proceder de lo adsorbido.

Se observa que el Cr y el Pb biodisponible solo procede de lo que se adsorbió previamente. Para el Cu, Fe, Mn y Sb se comprueba que entre el 40 % y el 80 % del metal biodisponible procede del propio plástico. Estos metales son ampliamente usados en la fabricación de los plásticos, como es el caso del PET. El Cu se usa como pigmento, el Fe tiene función de relleno y el Sb se utiliza como catalizador en la síntesis del polímero y como retardante de llama (Ranta-Korpi et al., 2014) .

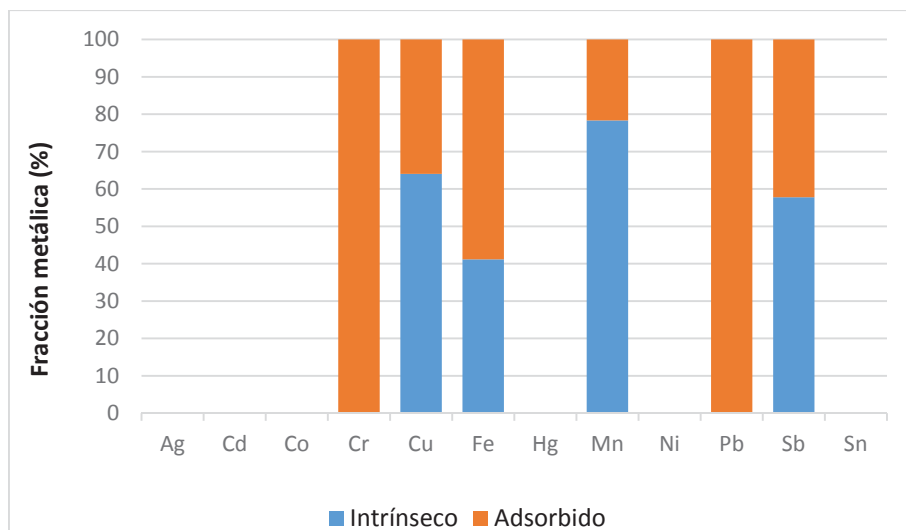


Figura 11. Contribución del metal intrínseco y del adsorbido a la fracción biodisponible.

4. Conclusiones

Se ha realizado una primera aproximación a la evaluación del grado de interés y conocimiento acerca de plásticos y microplásticos de dos grupos de individuos. Este estudio puede servir de punto de partida y hacerse extensible a grupos de población más amplios para potenciar la concienciación social hacia un uso sostenible de los materiales plásticos y dar a conocer los posibles riesgos para la salud humana. A pesar de que la información difundida sobre la problemática ambiental de los plásticos es muy elevada, no lo es la relativa a los microplásticos y los encuestados manifiestan no estar bien informados sobre este tema.

Del estudio de la biodisponibilidad oral de los metales presentes en microplásticos PET sometidos a un proceso previo de adsorción en agua mar, se establece que:

- Casi el 50 % de la concentración de Cr, Fe, Mn, Pb y Sb liberada desde el microplástico atraviesa la membrana pasando a ser biodisponibles para nuestro organismo. Este porcentaje baja al 20 % para el Cu y el resto de los metales no fueron cuantificables en la fracción biodisponible.
- El contenido metálico desorbido desde el microplástico durante la digestión gastrointestinal simulada puede proceder tanto de la propia matriz polimérica del PET (del 40 % al 80 % para el Cu, Fe, Mn y Sb) como de la fracción metálica adsorbida durante la exposición del microplástico a los contaminantes metálicos en el medio marino (hasta el 100 % para el Cr y Pb).
- La Ag, Co, Ni, Cd, Hg y Sn no se liberan de la matriz polimérica en el proceso digestivo, no siendo detectados en la fracción biodisponible y en la no biodisponible, excepto el Sn que se cuantifica solo en la fracción no biodisponible debiendo proceder de lo adsorbido en el PET.

Por todo ello se puede concluir que los microplásticos actúan como vectores de contaminantes metálicos, presentes en el propio material polimérico o incorporados durante su permanencia en los ecosistemas, por ejemplo en el medio marino, y que pueden ser incorporados a nuestro organismo, si se introducen en la cadena trófica. Destacando la alta biodisponibilidad del Pb, por el riesgo que entraña este metal dada su toxicidad.

Conclusións

Realizouse unha primeira aproximación á avaliación do grado de interese e coñecemento sobre plásticos e microplásticos de dous grupos de individuos. Este estudo pode servir de punto de partida e facerse extensible a grupos de poboación máis amplos para potenciar a conciencia social cara un uso sostible dos materiais plásticos e dar a coñecer os posibles riscos para a saúde humana. (Xa que) a pesar de que a información difundida sobre a problemática ambiental dos plásticos é moi elevada, non o é a relativa aos microplásticos e os enquisados manifestan non estar ben informados sobre este tema.

Do estudo da biodispoñibilidade oral dos metais presentes en microplásticos PET sometidos a un proceso previo de adsorción en auga de mar, establécese que:

- Case o 50 % da concentración de Cr, Fe, Mn, Pb e Sn liberada desde o microplástico atravesa a membrana pasando a ser biodispoñibles para o noso organismo. Este porcentaxe baixa ao 20 % para o Cu e o resto dos metais non foron cuantificados na fracción biodispoñible.
- contido metálico desorbido desde o microplástico durante a dixestión gastrointestinal simulada pode proceder tanto da propia matriz do polímero PET (do 40% ao 80% para o Cu, Fe, Mn e Sb) como da fracción metálica adsorbida durante a exposición do microplástico aos contaminantes metálicos no medio mariño (ata o 100 % para o Cr e Pb).
- A Ag, Co, Ni, Cd, Hg e Sn non se liberan da matriz do polímero no proceso dixestivo, non sendo detectados na fracción biodispoñible e na non biodispoñible, excepto o Sn que se cuantifica só na fracción non biodispoñible debendo proceder do adsorbido no PET.

Conclusions

A first approximation has been done to assess the degree of knowledge and concern about plastic and microplastics of two population groups. This study can serve as a starting point and be extended to wider groups to improve social awareness of sustainable use of plastic materials and to make known potential risks to human health. Despite the fact that the information given on the environmental problem of plastic is considerably high, there is not as much related to microplastics, so survey respondents answered do not seem to be informed on the subject.

After studying the oral bioavailability of metals in PET microplastics which have previously undergone a metal adsorption process in seawater, it is concluded that:

- Almost 50 % of Cr, Fe, Mn Pb and Sb concentration released from the microplastic went through the dialysis membrane and became bioavailable, therefore. This percentage drops to 20 % for Cu and the rest of the metals were not quantifiable on bioavailable fraction.
- Metal content desorbed from microplastic during simulated gastrointestinal digestion can come from both PET polymer matrix (from 40 % to 80 % for Cu, Fe, Mn and Sb) and metal fraction adsorbed during exposure of microplastic to metal contaminants in marine environment (up to 100 % for Cr and Pb).
- Ag, Co, Ni, Cd, Hg and Sn are not released from the polymeric matrix during digestive process, and were not detected on both bioavailable and non-bioavailable fractions, with the exception of Sn, which is only quantified on non-bioavailable fraction and would come from the adsorbed in PET.

In conclusion, microplastics act as vectors of metallic pollutants, being present in the polymeric material itself or included during their prevalence in ecosystems such as marine environment and can be incorporated into our organism whether they enter the trophic chain. It is important to underline the high bioavailability obtained for Pb due to the risk that this metal involves because of its toxicity.

5. Bibliografía

Acosta-Coley, I., Mendez-Cuadro, D., Rodriguez-Cavallo, E., de la Rosa, J., & Olivero-Verbel, J. (2019). Trace elements in microplastics in Cartagena: A hotspot for plastic pollution at the Caribbean. *Marine Pollution Bulletin*, 139, 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.016>

American Chemistry Council (s.f.). *The Basics: Polymer Definition and Properties*.

Consulta: 29 abril, 2021, en

<https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>^[1]

Barboza, L. G. A., Lopes, C., Oliveira, P., Bessa, F., Otero, V., Henriques, B., Raimundo, J., Caetano, M., Vale, C., & Guilhermino, L. (2020). Microplastics in wild fish from North East Atlantic Ocean and its potential for causing neurotoxic effects, lipid oxidative damage, and human health risks associated with ingestion exposure. *Science of the Total Environment*, 717, Article 134625. ^[2]<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134625>

Barboza, L. G. A., Vethaak, A. D., Lavorante, B. R., Lundebye, A. K., & Guilhermino, L. (2018). Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. *Marine pollution bulletin*, 133, 336-348. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.047>

Bergmann, M. . G. L. . K. M. (2015). Marine Anthropogenic Litter. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01360>

Boerger, C. M., Lattin, G. L., Moore, S. L., & Moore, C. J. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 60(12), 2275–2278. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.007>

Boucher, J. & Friot D. (2017). *Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources*. International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>

- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>
- Calatayud, M., Devesa, V., Virseda, J. R., Barberá, R., Montoro, R., & Vélez, D. (2012). Mercury and selenium in fish and shellfish: Occurrence, bioaccessibility and uptake by Caco-2 cells. *Food and Chemical Toxicology*, 50(8), 2696–2702. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.05.028>
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International journal of environmental research and public health*, 17(4), Article 1212. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041212>
- Cao, Y., Zhao, M., Ma, X., Song, Y., Zuo, S., Li, H., & Deng, W. (2021). A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. *Science of The Total Environment*, 788, Article 147620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147620>
- Cho, Y., Shim, W. J., Jang, M., Han, G. M., & Hong, S. H. (2019). Abundance and characteristics of microplastics in market bivalves from South Korea. *Environmental Pollution*, 245, 1107–1116. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.091>
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., & Dudas, S. E. (2019). Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science and Technology*, 53(12), 7068–7074. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517>
- de Souza Machado, A. A., Kloas, W., Zarfl, C., Hempel, S., & Rillig, M. C. (2018). Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global Change Biology*, 24(4), 1405–1416. <https://doi.org/10.1111/gcb.14020>
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., & Reisser, J. (2014). Plastic Pollution in the World's

- Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*, 9(12), e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Espinosa, C., García Beltrán, J. M., Esteban, M. A., & Cuesta, A. (2018). In vitro effects of virgin microplastics on fish head-kidney leucocyte activities. *Environmental Pollution*, 235, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.054>
- European Bioplastics. (s.f.). Bioplastics. Consulta: 8 mayo, 2021, en <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- European Environmental Agency (8 junio 2018) *Citizens collect plastic and data to protect Europe's marine environment*. Consulta: 15 junio, 2021, en <https://www.eea.europa.eu/publications/marine-litter-watch>
- Eurostat (13 enero 2020). *More than 40% of EU plastic packaging waste recycled*. Products Eurostat News. Consulta: 28 mayo, 2021, en <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20210113-1>
- Fadare, O. O., Wan, B., Guo, L. H., & Zhao, L. (2020). Microplastics from consumer plastic food containers: Are we consuming it? *Chemosphere*, 253, Article 126787. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126787>
- Fernández, L. (2020). *Most important environmental issues in Spain 2020*. Statista. Consulta: 28 mayo, 2121, en <https://www.statista.com/statistics/867204/spain-most-important-environmental-issues/>
- Gasperi, J., Wright, S. L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F. J., & Tassin, B. (2018). Microplastics in air: Are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 1, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.002>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., Quesada, L., & Martín-Lara, M. A. (2019). The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, 255, Article 113363. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>

- Godoy, V., Martínez-Férez, A., Martín-Lara, M. Á., Vellido-Pérez, J. A., Calero, M., & Blázquez, G. (2020). Microplastics as vectors of chromium and lead during dynamic simulation of the human gastrointestinal tract. *Sustainability (Switzerland)*, 12(11) Article 4792 . <https://doi.org/10.3390/su12114792>
- Gómez-Jacinto, V., Navarro-Roldán, F., Garbayo-Nores, I., Vílchez-Lobato, C., Borrego, A. A., & García-Barrera, T. (2020). In vitro selenium bioaccessibility combined with in vivo bioavailability and bioactivity in Se-enriched microalga (*Chlorella sorokiniana*) to be used as functional food. *Journal of Functional Foods*, 66, Article 103817. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.103817>
- Guo, J. J., Huang, X. P., Xiang, L., Wang, Y. Z., Li, Y. W., Li, H., Cai, Q. Y., Mo, C. H., & Wong, M. H. (2020). Source, migration and toxicology of microplastics in soil. *Environment international*, 137, Article 105263.
- Hara, J., Frias, J., & Nash, R. (2020). Quantification of microplastic ingestion by the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* from Irish waters. *Marine Pollution Bulletin*, 152, Article 110905. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110905>
- Heidbreder, L. M., Bablok, I., Drews, S., & Menzel, C. (2019). Tackling the plastic problem: A review on perceptions, behaviors, and interventions. In *Science of the Total Environment*, 668, 1077–1093. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437>
- Hodson, M. E., Duffus-Hodson, C. A., Clark, A., Prendergast-Miller, M. T., & Thorpe, K. L. (2017). Plastic Bag Derived-Microplastics as a Vector for Metal Exposure in Terrestrial Invertebrates. *Environmental Science and Technology*, 51(8), 4714–4721. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00635>
- Holmes, L. A., Thompson, R. C., & Turner, A. (2020). In vitro avian bioaccessibility of metals adsorbed to microplastic pellets. *Environmental Pollution*, 261, Article 114107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114107>
- Karbalaei, S., Hanachi, P., Walker, T. R., & Cole, M. (2018). Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. In *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 36046–36063. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3508-7>

- Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., Hashem, M., Mostafa, Y. S., Alhaithloul, H. A. S., & Alghanem, S. M. (2021). Linking effects of microplastics to ecological impacts in marine environments. *Chemosphere*, 264, Article 128541. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128541>
- Klößner, P., Reemtsma, T., & Wagner, S. (2021). The diverse metal composition of plastic items and its implications. *Science of the Total Environment*, 764, Article 142870. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142870>
- Koland, M., Vijayanarayana, K., Charyulu, Rn., & Prabhu, P. (2011). In vitro and in vivo evaluation of chitosan buccal films of ondansetron hydrochloride. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 1(3), 164. <https://doi.org/10.4103/2230-973x.85967>
- Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G. A. J., & Ragas, A. M. J. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. In *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14 (10). Article 1265. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>.
- Kosior, E., & Crescenzi, I. (2020). Solutions to the plastic waste problem on land and in the oceans. In *Plastic Waste and Recycling* (pp. 415–446). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00016-5>
- Kutralam-Muniasamy, G., Pérez-Guevara, F., Martínez, I. E., & Shruti, V. C. (2021). Overview of microplastics pollution with heavy metals: Analytical methods, occurrence, transfer risks and call for standardization. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 415, p. 125755). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125755>
- Kwon, J. H., Kim, J. W., Pham, T. D., Tarafdar, A., Hong, S., Chun, S. H., Lee, S. H., Kang, D. Y., Kim, J. Y., Kim, S. Bin, & Jung, J. (2020). Microplastics in food: A review on analytical methods and challenges. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(18), 1–23. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186710>

- Lei, L., Wu, S., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Fu, Z., Shi, H., Raley-Susman, K. M., & He, D. (2018). Microplastic particles cause intestinal damage and other adverse effects in zebrafish *Danio rerio* and nematode *Caenorhabditis elegans*. *Science of the Total Environment*, 619–620, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.103>
- Li, J., Liu, H., & Paul Chen, J. (2018). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research*, 137, 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
- Liao, Y. L., & Yang, J. Y. (2020). Microplastic serves as a potential vector for Cr in an in-vitro human digestive model. *Science of the Total Environment*, 703, Article 134805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134805>
- Lusher, A. L., McHugh, M., & Thompson, R. C. (2013). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 67(1–2), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.028>
- Mallik, A., Xavier, K. A. M., Naidu, B. C., & Nayak, B. B. (2021). Ecotoxicological and physiological risks of microplastics on fish and their possible mitigation measures. *Science of the Total Environment*, 779, Article 146433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146433>
- Martin, K., & Turner, A. (2019). Mobilization and bioaccessibility of cadmium in coastal sediment contaminated by microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 940–944. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.046>
- Moreda-Piñeiro, J., Moreda-Piñeiro, A., Romarís-Hortas, V., Domínguez-González, R., Alonso-Rodríguez, E., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., & Bermejo-Barrera, P. (2012). Trace metals in marine foodstuff: Bioavailability estimation and effect of major food constituents. *Food Chemistry*, 134(1), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.165>
- Nizzetto, L., Bussi, G., Futter, M. N., Butterfield, D., & Whitehead, P. G. (2016). A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their

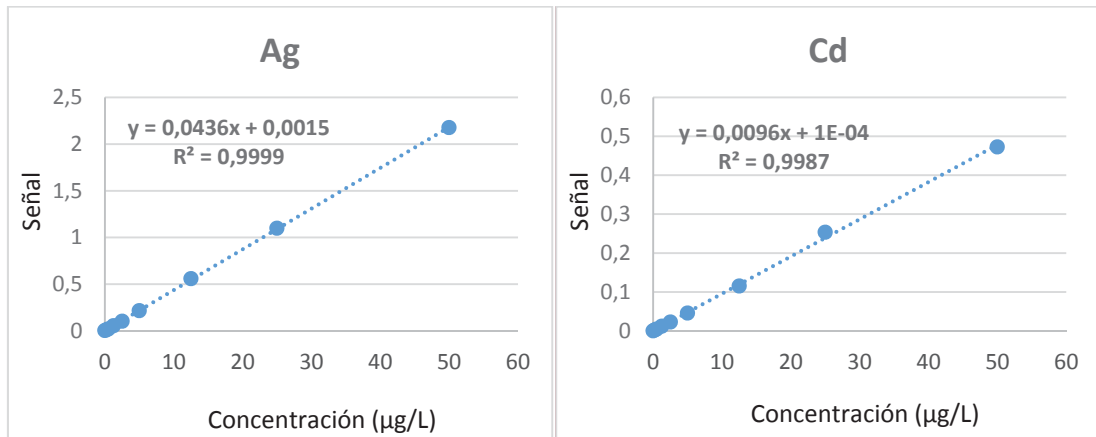
- retention by soils and river sediments. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 18(8), 1050–1059. <https://doi.org/10.1039/c6em00206d>
- Observadores del mar. (s.f.). *Microplastics watchers*. Consulta: 15 junio, 2021, en <https://www.observadoresdelmar.es/Projects/View/8>
- Oceans of plastic. (s.f.). *Explorando los efectos de los plásticos y microplásticos en los océanos*. Consulta: 15 junio, 2021, en <http://oceansofplastics.campusdomar.gal/>
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment*, 702, Article 134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>
- Proyecto LIBERA. (s.f.). *Luchamos contra la basuraliza*. Consulta: 14 junio, 2021, en <https://proyectolibera.org/>
- PlasticEurope-Association of Plastics Manufactures. (2020). *Plastics – the Facts 2020*. PlasticEurope, 1–64. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>
- Ranta-Korpi, M., Vainikka, P., Konttinen, J., Saarimaa, A., & Rodriguez, M. (s.f.). Ash forming elements in plastics and rubbers. Consulta: 22 junio, 2021, en <http://www.vtt.fi>
- Rogers, K. (2019). *Microplastics*. In Britannica. Consulta: 17 mayo, 2021, en <https://www.britannica.com/technology/microplastic#ref341995>
- Sambuy, Y., De Angelis, I., Ranaldi, G., Scarino, M. L., Stamatii, A., & Zucco, F. (2005). The Caco-2 cell line as a model of the intestinal barrier: Influence of cell and culture-related factors on Caco-2 cell functional characteristics. *Cell Biology and Toxicology*, 21(1),1–26. <https://doi.org/10.1007/s10565-005-0085-6>
- Senathirajah, K., Attwood, S., Bhagwat, G., Carbery, M., Wilson, S., & Palanisami, T. (2021). Estimation of the mass of microplastics ingested – A pivotal first step

- towards human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 404, Article 124004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Fundamentos de química analítica* (6a. ed) México D.F.: Cengage Learning.
- Soares, J., Miguel, I., Venâncio, C., Lopes, I., & Oliveira, M. (2021). Public views on plastic pollution: Knowledge, perceived impacts, and pro-environmental behaviours. *Journal of Hazardous Materials*, 412, Article 125227. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125227>
- Tang, L., Hamid, Y., Liu, D., Shohag, M. J. I., Zehra, A., He, Z., Feng, Y., & Yang, X. (2020). Foliar application of zinc and selenium alleviates cadmium and lead toxicity of water spinach – Bioavailability/cytotoxicity study with human cell lines. *Environment International*, 145, Article 106122. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106122>
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Saal, F. S. V., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. In *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* (Vol. 364, Issue 1526, pp. 2153–2166). Royal Society. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
- Thushari, G. G. N., & Senevirathna, J. D. M. (2020). Plastic pollution in the marine environment. *Heliyon*, 6(8), Article e04709. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04709>
- Turner, A., Holmes, L., Thompson, R. C., & Fisher, A. S. (2020). Metals and marine microplastics: Adsorption from the environment versus addition during manufacture, exemplified with lead. *Water Research*, 173, Article 115577. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115577>
- US EPA, O. (s.f.). *Plastics: Material-Specific Data*. Consulta: 24 abril, 2021, en <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data>

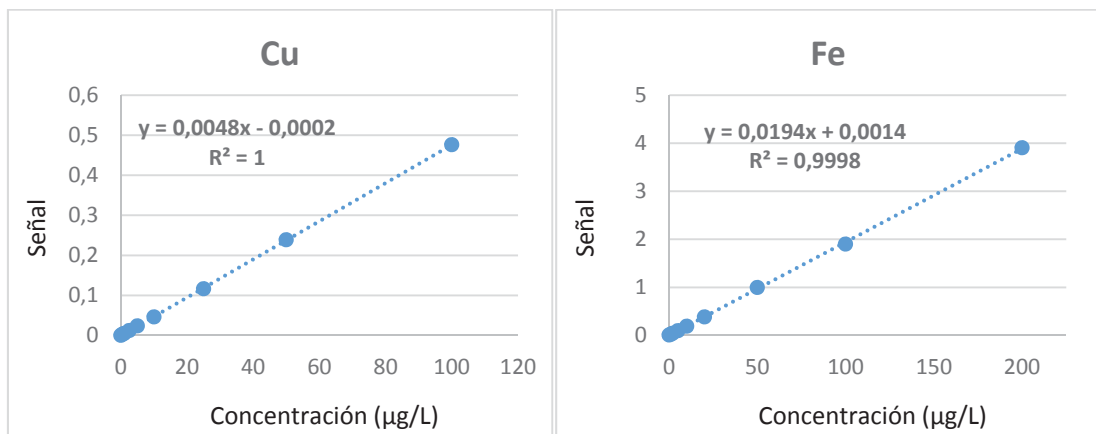
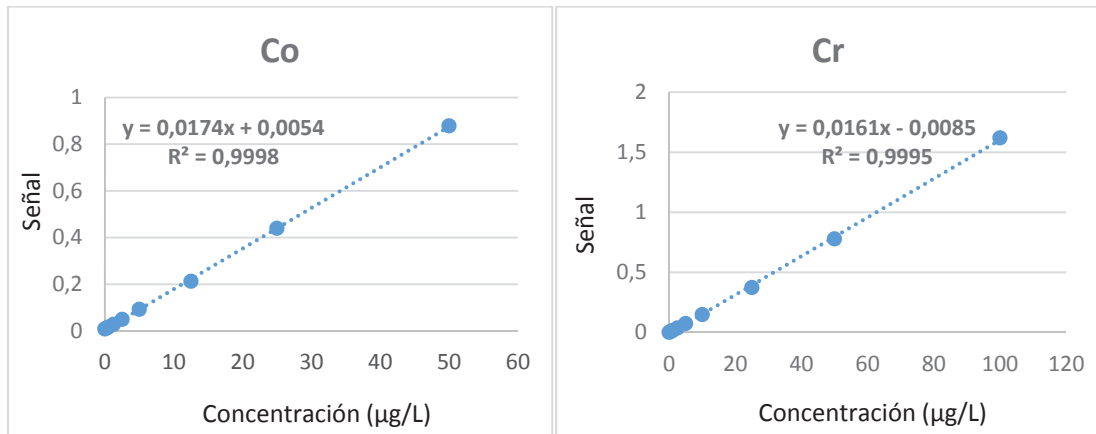
- Vethaak, A. D., & Leslie, H. A. (2016). Plastic Debris is a Human Health Issue. In *Environmental Science and Technology*, 50(13), 6825–6826. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02569>
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A. D., Winther-Nielsen, M., & Reifferscheid, G. (2014). Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 26(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7>
- Wang, Q., Zhang, Y., Wangjin, X., Wang, Y., Meng, G., & Chen, Y. (2020). The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 87, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.07.006>
- Xu, C., Zhang, B., Gu, C., Shen, C., Yin, S., Aamir, M., & Li, F. (2020). Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials*, 400, Article 123228. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123228>
- Yu, Y. Q., & Yang, J. Y. (2019). Oral bioaccessibility and health risk assessment of vanadium (IV) and vanadium (V) in a vanadium titanomagnetite mining region by a whole digestive system in-vitro method (WDSM). *Chemosphere*, 215, 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.042>
- Zarus, G. M., Muianga, C., Hunter, C. M., & Pappas, R. S. (2021). A review of data for quantifying human exposures to micro and nanoplastics and potential health risks. *Science of the Total Environment*, 756, Article 144010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144010>
- Zhang, W., Zhang, L., Hua, T., Li, Y., Zhou, X., Wang, W., You, Z., Wang, H., & Li, M. (2020). The mechanism for adsorption of Cr(VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment. *Environmental Pollution*, 257, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113440>

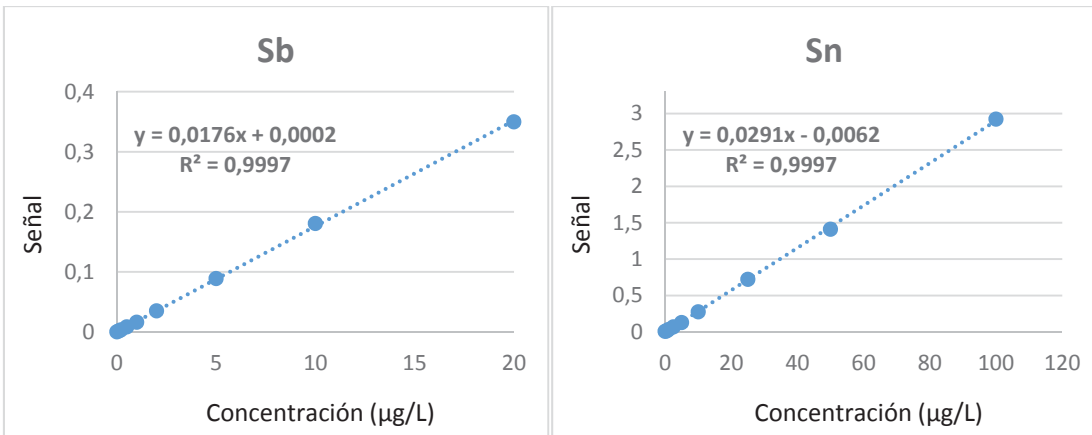
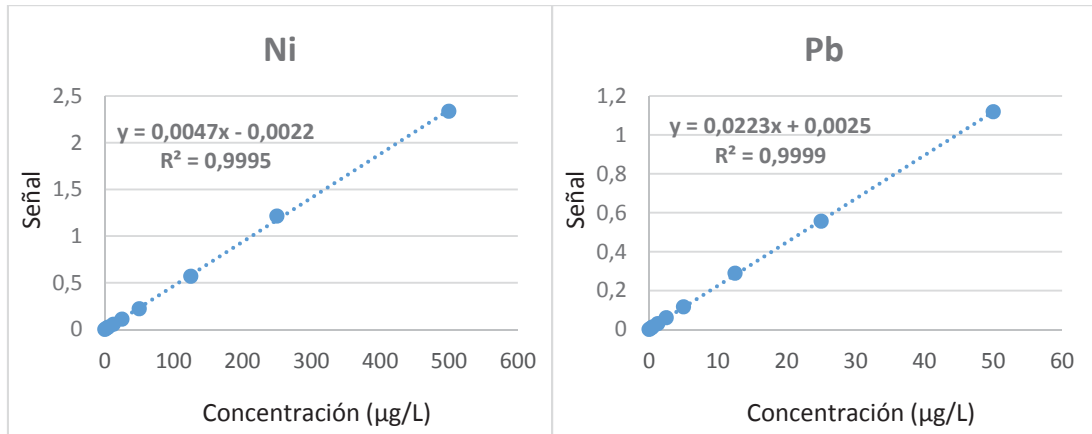
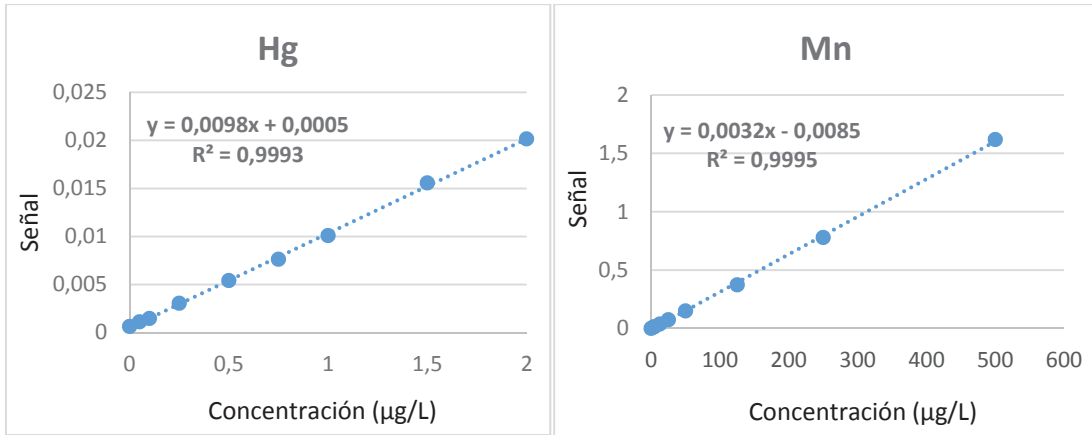
Zhou, Y., Liu, X., & Wang, J. (2019, December 1). Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China. *Science of the Total Environment*, 694, 133798. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133798>

Anexo I. Rectas de calibrado para los metales estudiados.



[13][14][15]









Anexo II. Cronograma

A continuación se anexa un cronograma de las principales actividades que se han realizado para el desarrollo del presente trabajo.

MARZO		ABRIL		MAYO		JUNIO	

-  Búsqueda bibliográfica.
-  Redacción de la memoria.
-  Trabajo de laboratorio.
-  Diseño y realización de la encuesta.