

MEMORIA FINAL

Evaluación del impacto medioambiental de los vertidos al mar de aguas depuradas

Responsable principal: Juan Mora Pastor

Consellería de Agricultura: Recursos hídricos en la Comunitat Valenciana



ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. Adecuación entre el proyecto propuesto y el resultado final	5
2. Planteamiento conceptual	6
2.1. Aguas depuradas	7
2.2. Indicadores de calidad para aguas costeras	8
2.3. Objetivos de la investigación	10
3. Métodos de análisis de contaminantes	10
3.1. Contaminantes regulados en normativa	10
3.1.1 Análisis de metales en aguas costeras	10
3.1.2 Análisis de contaminantes orgánicos en aguas costeras	14
3.2. Contaminantes no regulados en normativa	17
3.2.1 Nanopartículas	17
3.2.2 Retardantes de llama bromados	24
3.2.3 Microplásticos	25
3.2.4 Productos de higiene personal y fármacos	28
4. Evaluación final	30
5. Bibliografía	31

1. Adecuación entre el proyecto propuesto y el resultado final

Las aguas costeras son aguas superficiales situadas hacia tierra desde una línea cuya totalidad de puntos se encuentren a una distancia de una milla náutica mar adentro desde el punto más próximo de la línea de base que sirve para medir la anchura de las aguas territoriales y que se extienden, en su caso, hasta el límite exterior de las aguas de transición. El control ambiental de las mismas está regulado por la Directiva Marco del Agua (Directiva 2013/39/UE) y el Real Decreto 817/2015. En la Comunidad Valenciana es responsabilidad de la Generalitat llevar a cabo la evaluación y el control, de manera periódica, de las aguas costeras enmarcadas dentro de la confederación hidrográfica del Júcar.

Aunque son muchos los contaminantes que se encuentran regulados en la normativa vigente cada vez aparecen en el medio ambiente con mayor frecuencia nuevos contaminantes, como es el caso de las nanopartículas, fármacos, productos de higiene personal y retardantes de llama, entre otros, que no están sometidos a ninguna legislación y que presentan diversos efectos adversos para personas, animales, plantas y el conjunto de los diversos ecosistemas. Debido al importante impacto que pueden generar todos estos contaminantes en el medio ambiente es importante disponer de técnicas analíticas con las que poder realizar un seguimiento y una evaluación de cada uno de ellos.

En este proyecto se han revisado las distintas estrategias de análisis empleadas, hasta la fecha, para determinar los diferentes contaminantes que afectan a la evaluación del estado químico (Anexos IV y V del Real Decreto

817/2015) de las aguas costeras. Además, también se han planteado nuevas estrategias de análisis para la determinación de aquellos contaminantes que no están regulados actualmente por la normativa.

2. Planteamiento conceptual

Tal y como indica la Directiva Marco del Agua (Directiva 2013/39/UE) y el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, cada país miembro de la Unión Europea debe garantizar la protección y la conservación del medio acuático (aguas superficiales continentales, aguas de transición, aguas costeras y aguas subterráneas). En España los recursos hídricos se encuentran agrupados en confederaciones hidrográficas las cuales son gestionadas por las diferentes comunidades autónomas.[1,2] La Generalitat Valenciana, como administración competente, lleva a cabo la evaluación y el control, de manera periódica, de las masas de agua enmarcadas dentro de la confederación hidrográfica del Júcar. Para ello desarrolla planes hidrológicos que recogen los programas de control diseñados para la evaluación del estado de las aguas y las medidas de prevención y vigilancia que deben aplicarse. Para la realización de dichos planes hidrográficos las masas de agua se clasifican en masas de agua subterránea y masas de agua superficiales. Estas últimas a su vez se dividen en: (i) ríos; (ii) lagos; (iii) aguas de transición; (iv) aguas costeras y (v) masas de agua muy modificadas y artificiales.[3–5]

En el caso de las aguas costeras, éstas se definen como aguas superficiales situadas hacia tierra desde una línea cuya totalidad de puntos se encuentren a una distancia de una milla náutica mar adentro desde el punto más próximo de

la línea de base que sirve para medir la anchura de las aguas territoriales y que se extienden, en su caso, hasta el límite exterior de las aguas de transición.[1]

2.1 Aguas depuradas

Respecto a las aguas depuradas se definen como aguas residuales que han sido sometidas a un proceso de tratamiento que permite adecuar la calidad de las mismas a la normativa de vertidos aplicable. Dependiendo de su procedencia se pueden diferenciar dos tipos:[6]

- Aguas residuales industriales: donde se engloban las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía fluvial.
- Aguas residuales urbanas: constituidas por aguas residuales domésticas procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas, o la mezcla de éstas con aguas residuales industriales o con aguas de escorrentía pluvial.

Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Una vez que las aguas residuales han sido tratadas en la EDAR éstas pueden emplearse para el riego agrícola (cultivos y semilleros), riego de parques y jardines (campos de golf, cementerios, medianas, cinturones verdes), reutilización industrial (refrigeración, alimentación de calderas), recarga artificial (recarga de acuíferos, control de la intrusión marina, control de subsidencias), usos urbanos no potables (riego de zonas verdes, lucha contra incendios,

sanitarios, aire acondicionado, lavado de coches, riego de calles), uso medio ambiental (caudales ecológicos, zonas húmedas) u otros (acuicultura, fusión de nieve, construcción, eliminación de polvo, limpieza de ganado). No obstante, gran parte del volumen de aguas depuradas que se genera también es vertido al mar de forma directa o mediante emisarios submarinos que introducen las aguas depuradas en zonas alejadas de la costa con el objetivo de disminuir la concentración de contaminantes aprovechando la capacidad de autodepuración del mar.

Aunque las aguas depuradas vertidas al mar cumplen con los objetivos de calidad indicados en la normativa vigente para vertidos,[1,7,8] en ocasiones no todos los compuestos contaminantes en las mismas pueden eliminarse completamente, bien por su naturaleza química o bien por estar en concentraciones muy elevadas.[9] En este caso, las aguas residuales procedentes de instalaciones industriales contienen una gran cantidad de contaminantes orgánicos y/o inorgánicos que a veces los tratamientos aplicados de forma convencional no pueden eliminar. Debido a la toxicidad de dichos contaminantes y/o sus efectos biológicos muchos de ellos son objeto de regulación especial puesto que su entrada en el ecosistema marino puede causar un gran impacto ambiental.

2.2 Indicadores de calidad para aguas costeras

Los indicadores empleados para la evaluación del estado de las aguas están establecidos en el Real Decreto 817/2015 y dependen del tipo de masa de agua. Por lo que concierne a las aguas costeras, los parámetros más relevantes son[4]:

A. Estado ecológico

- a. Indicadores biológicos: (i) fitoplacton; (ii) macroalgas; (iii) angiospermas; (iv) macroinvertebrados bentónicos.
- b. Elementos de calidad fisicoquímicos: (i) amonio; (ii) nitritos; (iii) nitratos; (iv) nitrógeno total; (v) fosfatos; (vi) fósforo total; e (iv) índice FAN (Nitrógeno Fácilmente Asimilable)

B. Estado Químico

- a. Sustancias orgánicas y metales recogidos en el anexo IV y V del Real Decreto 817/2015.

Entre los contaminantes considerados para la evaluación del estado químico se encuentran compuestos organohalogenados y algunos de sus derivados, compuestos organofosforados, compuestos organoestannicos, hidrocarburos persistentes y otras sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables. En cuanto a contaminantes inorgánicos, están sujetos a la normativa algunos metales como cadmio, plomo, mercurio, níquel, arsénico, cobre, cromo, selenio y zinc y todos sus derivados. Todos ellos se encuentran regulados debido a que la mayoría presentan propiedades cancerígenas, mutagénicas o provocan disfunciones endocrinas. Sin embargo, además de estos contaminantes, cada vez aparecen en el medio ambiente con mayor frecuencia nuevos contaminantes que no están sometidos a ninguna legislación y que presentan diversos efectos adversos para personas, animales, plantas y el conjunto de los diversos ecosistemas. En los últimos 15 años se ha estado detectando la presencia de nanopartículas, fármacos, productos de higiene personal y retardantes de llama, entre otros contaminantes, en diferentes medios y sin embargo sigue sin haber ningún tipo de regulación sobre ellos.

2.4 Objetivos de la investigación

El objetivo de este trabajo es revisar las distintas estrategias de análisis empleadas para determinar los diferentes contaminantes que afectan a la evaluación del estado químico (Anexos IV y V del Real Decreto 817/2015) de las aguas costeras (3-5 % contenido salino) y plantear nuevas estrategias de análisis para la determinación de aquellos contaminantes que no están regulados por la normativa.

3. Métodos de análisis de contaminantes

3.1 Contaminantes regulados por la Normativa

3.1.1 Análisis de metales en aguas costeras

Los metales regulados por el Real Decreto 817/2015 son cadmio (Cd), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), arsénico (As), cobre (Cu), cromo (Cr), selenio (Se), zinc (Zn) y sus derivados. Los valores límites establecidos por el Real Decreto se encuentran comprendidos entre 0.07 y 60 ng L⁻¹, para el mercurio y el zinc respectivamente.

Principalmente el análisis de metales en muestras de origen medioambiental se realiza mediante técnicas de Espectroscopía Atómica. Entre las diferentes técnicas espectroscópicas se encuentran las de absorción atómica: (i) Espectroscopía de Absorción Atómica en Llama (FAAS) y (ii) Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito (GFAAS), empleadas en la determinación de la mayoría de elementos; (iii) Espectroscopía de Absorción Atómica mediante Generación de Hidruros (HGAAS), utilizada

normalmente para el análisis de aquellos metales que son capaces de formar hidruros con facilidad (As, Sb, etc) y por último (iv) Espectroscopía de Absorción Atómica de Vapor Frío (CVAAS), empleada específicamente para el análisis de Hg. Sin, embargo, el principal inconveniente que presentan dichas técnicas es que son monoelementales, por lo que el tiempo empleado para el análisis aumenta con el número de metales que se quiere cuantificar. Por este motivo cada vez se emplean, con mayor frecuencia, las técnicas de plasma: (i) Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento inductivo (ICP-AES) y (ii) Espectrometría de Masas acoplada a Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) ya que permiten determinar diferentes metales de manera simultánea reduciendo el tiempo de análisis.[10–12]

Atendiendo a los valores límite establecidos por el Real Decreto 817/2015, la técnica más apropiada para el análisis de metales en aguas costeras sería ICP-MS. Sin embargo, el análisis de metales en este tipo de muestras es complicado ya que el contenido de sales en disolución (3-5 %) puede causar interferencias espectrales y no espectrales (efectos de matriz).[13,14] La presencia de cloruro de sodio en las muestras afecta negativamente a todos los procesos de excitación y ionización de los metales que tienen lugar en el plasma, además de que puede provocar la obturación y deposición de sal en el interior del equipo (conos de la interfase de extracción y óptica iónica). Para evitar estos inconvenientes, existen diferentes alternativas capaces de simplificar el análisis. Así, por ejemplo, las interferencias espectrales debidas a especies poliatómicas se pueden eliminar mediante el empleo de una célula de colisión/reacción, mientras que las interferencias no espectrales (variación de la señal, baja precisión, obturaciones) se pueden minimizar utilizando el modo HMI (High

Matrix Introduction system) que diluye el aerosol antes de su introducción en el plasma. Sin embargo, el principal inconveniente que conlleva emplear todas estas estrategias de análisis es que se produce un deterioro de los límites de detección (alrededor de un orden de magnitud). Por otro lado, también existe la posibilidad de emplear sistemas de introducción de muestras alternativos (e.g. nebulizadores, atomización electrotérmica) pero implican cierto coste económico y no siempre están disponibles en todos los laboratorios de análisis.[15,16]

Como alternativa a todos los inconvenientes que presentan las anteriores propuestas surge la iniciativa de emplear nuevas metodologías de pretratamiento de la muestra que sean capaces de extraer y preconcentrar los metales separándolos de la matriz y facilitando, por tanto, el análisis de aguas con contenido salino. Este tipo de estrategias suelen ser relativamente sencillas, económicas y además permiten mejorar los límites de detección y reducir interferencias. La principal desventaja es que implican un mayor tiempo de análisis, pero existen en el mercado metodologías muy sencillas como, por ejemplo, la Microextracción dispersiva Líquido-Líquido (DLLME) para la que apenas se necesitan unos minutos para llevarla a cabo. [15–17] Además, a diferencia de los métodos de extracción líquido-líquido tradicionales, el consumo de reactivos es mínimo y apenas genera residuos.[16,18–25] En un estudio reciente evaluaron la validez de DLLME, empleando cloroformo como extractante, para la determinación de metales en muestras de agua con un elevado contenido salino (agua de mar y salmueras, 3% y 22% NaCl respectivamente) mediante un sistema FIA acoplado a ICP-AES/ICP-MS. Los resultados mostraron que la presencia de un elevado contenido de sales en la matriz no afectaba negativamente al proceso de extracción, por lo que llevando

a cabo una optimización del proceso de extracción de los diferentes metales sería posible realizar el análisis de los mismos en aguas costeras y mejorar la sensibilidad y los límites de detección de la técnica. [26]

En el caso particular del mercurio, durante el análisis mediante ICP-MS surgen algunas dificultades. A diferencia de otros metales el mercurio es muy volátil por lo que durante los procesos de preparación de la muestra se producen pérdidas importantes de analito. Además, cuando se encuentra en disolución también puede adherirse a las paredes de los contenedores de plástico (LDPE) así como en los diferentes componentes del sistema de introducción de muestras generando efectos de memoria y, por lo tanto, alterando los valores del análisis.[27] Asimismo, la sensibilidad de la técnica está afectada por el mecanismo de ionización del mercurio ya que al tener un potencial de ionización elevado (10.44 eV) solo un 38 % de todo el analito que llega al plasma se ioniza, disminuyendo por lo tanto el número de especies iónicas que llegan al detector.[28,29]

Algunas de las alternativas adoptadas para mejorar la estabilidad del mercurio y evitar pérdidas por evaporación tratan de añadir algún complejante como, por ejemplo, tiourea, ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) o HCl que ayude a estabilizar el Hg en disolución.[30–32] En el caso particular del agua de mar no sería necesario adoptar ninguna de estas estrategias debido a que el contenido de iones cloruros de este tipo de muestras (3-5 % NaCl) ayudan a estabilizar el mercurio formando complejos clorados (e. g., HgCl_4^{2-}).[33–35] En cuanto a la técnica de análisis, como se ha comentado previamente, una de las técnicas más empleadas para la determinación de mercurio es CVAAS. Normalmente el análisis suele llevarse a cabo a través de

la generación de Hg atómico con SnCl_2 en medio ácido o mediante descomposición térmica y amalgamación.[36,37] La ventaja que presenta esta técnica es su sencillez y rapidez, ya que no es necesario realizar ningún tratamiento de la muestra previo al análisis, la posibilidad de medir cualquier tipo de muestra (sólida, líquida o gaseosa) además de su reproducibilidad (se evita la pérdida del Hg en el análisis). En un estudio reciente evaluaron la validez de dicha técnica para el análisis de aguas con elevado contenido salino (3-22 % NaCl) y un contenido en Hg de 500-600 ng Kg^{-1} . Los resultados mostraron valores de concentración coherentes con los valores esperados y una precisión alrededor del 5%. Sin embargo, los límites de detección y cuantificación eran superiores a los establecidos por la normativa. Por lo tanto, para poder implementar de forma adecuada la técnica es necesario realizar previamente al análisis de Hg un proceso de preconcentración que permita alcanzar los límites establecidos.[26]

3.1.2 Análisis de contaminantes orgánicos en aguas costeras

Entre las familias de los distintos contaminantes orgánicos que se encuentran regulados por el Real Decreto 817/2015 se encuentran difeniléteres bromados (PBDE), cloroalcanos, plaguicidas de tipo ciclodieno, nonilfenoles, octilfenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), compuestos de tributilestaño, tricloro bencenos, ácido perfluoro-octanosulfónicos y sus derivados (PFOS), dioxinas, entre otros. Los valores límites establecidos por el Real Decreto se encuentran comprendidos entre 0.004 y 130 ng L^{-1} , para el endosulfán y el naftaleno respectivamente.

Las técnicas de análisis más empleadas para la determinación de compuestos orgánicos son la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y la cromatografía de gases (GC) acopladas, en algunos casos, a espectrometría de masas para obtener menores límites de detección y resultados más precisos y robustos.

Sin embargo, los bajos niveles de concentración en los que se encuentran los contaminantes orgánicos en el agua hacen que sea preciso llevar a cabo un proceso de pretratamiento de la muestra que permita concentrarlos en volúmenes más pequeños antes de analizarlos. Este paso es crucial en el proceso analítico para poder conseguir resultados más precisos. Las técnicas empleadas tradicionalmente para el pretratamiento de diferentes contaminantes orgánicos en muestras de agua incluyen la extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (SPE). A pesar de ser técnicas relativamente sencillas de realizar presentan factores de enriquecimiento bajos y, además, requieren de un elevado tiempo de análisis y un gran volumen de disolventes orgánicos (e.g., replicados de extracción, acondicionamiento, lavado y elución de la muestra del sorbente sólido, evaporación, etc).[38,39] En la Tabla 1 se muestran algunos procedimientos de extracción líquido-líquido y extracción en fase sólida empleados en el análisis de agua en diferentes estudios.

Tabla 1. Procesos de extracción empleados en la bibliografía.

Extracción	Soporte	Volumen muestra	Volumen disolvente	Disolventes	Técnica de análisis	Ref.
Fase sólida (SPE)	Strata X™ cartridge	2 L	10 mL	DCM: MeOH	GC-NPD	[40]
	C18 disks	2 – 2.5 L	35 mL	DCM: Hexano	GC-MS/MS	[41]
	Supelco SPE cartridges	1 L	10 mL	Acetato de etilo	GC-μECD	[42]
	XAD-2 resin column	200 L	250 mL	DCM	GC-MS	[43]
Fase sólida (SPE) + Soxhlet	Amberlite XAD-2 resin column	100 – 150 L	-	Acetona + Hexano	GC-MS	[44]
	XAD-2 resin column	50 L	-	DCM	GC-ECD	[45]

Extracción	Volumen muestra	Volumen disolvente	Disolventes	Técnica de análisis	Ref.
Líquido-Líquido	1 L	-	Hexano	HPLC-UV	[46]
	100 L	1 L	Pentano	GC-MS/MS	[47]
	1 L	150 mL	DCM	GC-ECD	[48]
	-	600 mL	Hexano	GC-MS/MS	[49]
		135 mL	Hexano + DCM + Eter de petróleo	GC-ECD	[50]

Como alternativa a las desventajas que presentan las técnicas anteriores, en los últimos años se han desarrollado nuevos métodos de extracción más rápidos y sencillos, respetuosos con el medioambiente y menos costosos. El principal objetivo de estas nuevas técnicas es la miniaturización del volumen necesario de muestra y de los distintos disolventes empleados para la extracción. En el caso de la microextracción en fase sólida se han cambiado los soportes (e.g., cartuchos y columnas) por agitadores magnéticos (Stir-Bar) o láminas (SPME) cubiertas por un polímero capaz de retener los analitos. De esta forma se eliminan casi por completo los disolventes necesarios para realizar la extracción. En el caso de la microextracción líquido-líquido se minimizan a unos pocos mililitros los volúmenes necesarios tanto de muestra como de extractante. En la Tabla 2 se encuentran resumidos algunos de los procedimientos empleados para el desarrollo de estas técnicas.

Tal y como se puede observar son técnicas simples y rápidas. Además, puesto que proporcionan coeficientes de enriquecimiento mayores que las técnicas de extracción convencionales, resulta más sencillo alcanzar los límites establecidos en el Real Decreto 817/2015 para contaminantes orgánicos.

Tabla 2. Procesos de microextracción empleados en la bibliografía.

Extracción	Muestra	Soporte			Técnica de análisis	Ref.
Stir-Bar	-	PDMS			TD-GC-MS	[51]
	100 mL	PDMS + MeOH			TD-GC-MS	[52]
SPME	5 mL	SPME Polyacrylate Fibre			GC-MS	[53]
	10 mL	Stainless steel wire			GC-MS	[54]
	7.5 mL	PDMS			GC-ECD	[55]

Extracción	Muestra	Dispersante	Extractante	Disolvente	Técnica de análisis	Ref.
DLLME	8 mL	1.5 mL	50 µL	100 µL	HPLC-MS	[56]
	25 mL	1 mL	80 µL	-	GC-MS	[57]
	5 mL	0.5 mL	100 µL	20 µL	GC-MS	[58]
UA-DLLME	10 mL	1 mL	10 µL	-	GC-MS	[38]
UA-DLLME-SFO	10 mL	0.5 mL	80 µL	1000 µL	HPLC-MS/MS	[59]
SD-DLLME	10 mL	0.750 mL	120 µL	250 µL	LC-MS/MS	[60]

3.2 Contaminantes no regulados en la normativa

3.2.1 Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) se definen como conjuntos de átomos unidos entre sí que tienen tamaño de nanómetros y dicha estructura les confiere propiedades fisicoquímicas diferentes a las del material masivo o bulk. Estos cambios están relacionados con los cambios en los niveles electrónicos de las nanopartículas y el incremento de átomos en superficie respecto al volumen. Diferentes organismos (e. g., Comité Científico en Identificación de riesgos para la salud nuevos y emergentes, Dpto. Nacional de Nanotecnología de los Estados Unidos, etc) indican que el tamaño de estas sustancias se encuentra en torno a los 100 nm. A nivel industrial, se define como nanopartícula cualquier partícula producida que tiene una dimensión característica de 1 a 100 nm y tiene propiedades que no son compartidos por partículas no nanométricas con la misma composición química.[61,62]

En las últimas décadas ha incrementado el interés por el desarrollo de diferentes nanomateriales artificiales. Su elevada área superficial y reactividad hacen de ellos un gran atractivo para su aplicación en diferentes áreas. Muchos de estos materiales (e. g., nanopartículas de cinc (ZnO), plata (Ag), oro (Au), cobre (CuO) o titanio (TiO₂)) se utilizan en pinturas, recubrimientos, plásticos, dispositivos electrónicos, papeles, tintas, prótesis médicas, productos farmacéuticos, productos alimenticios, cosméticos como cremas solares y pasta de dientes, entre otros.[63–74]

En la actualidad existe un gran desconcierto sobre los efectos en el medio ambiente e incluso para los seres vivos que tiene la presencia de estos materiales en el entorno natural. Diferentes estudios han informado sobre la toxicidad de las NPs debido muchas veces a sus propiedades fisicoquímicas. Entre las NPs más utilizadas están las nanopartículas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs) que presentan efectos citotóxicos en la piel, el pulmón y en células madre. Por otro lado, las nanopartículas de titanio (TiNPs), utilizadas en cremas solares, no suponen un riesgo para la salud humana puesto que no penetran en gran medida la piel, pero si suponen un riesgo para el medio ambiente.[64,65,67,69] Aunque este tipo de nanopartículas son menos tóxicas que las nanopartículas de Ag o ZnO, varios estudios han demostrado que cuando quedan expuestas a radiación ultravioleta o a la luz del sol los efectos adversos pueden ser mayores. De hecho, la presencia de nanopartículas de TiO₂ y ZnO en aguas costeras pueden afectar a la proliferación de plancton y provocar el blanqueamiento de los arrecifes de coral.[69] Pese a que las concentraciones estimadas para los diferentes tipos de NPs en el ecosistema marino (0.1-200 ng L) son bastantes inferiores a las concentraciones empleadas en los estudios de

toxicidad ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), se ha demostrado que las NPs presentes en el medio ambiente pueden acumularse en la cadena trófica y pueden ser perjudiciales para muchos organismos incluso a dosis subletales.[64,71] Por lo tanto, con el fin de poder realizar un seguimiento de los efectos que las nanopartículas tienen sobre el ecosistema marino se deben desarrollar técnicas analíticas con las que poder llevar a cabo su caracterización y determinación y que a su vez ofrezcan resultados robustos.

Hasta la fecha no existe una técnica universal y versátil que permita caracterizar y determinar de forma precisa la concentración de NPs, ya que, en función de su naturaleza, presentan propiedades diferentes. Normalmente, para su análisis se suelen emplear técnicas de caracterización (e. g., Dispersión Dinámica de Luz (DLS), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)) que permiten el análisis directo de nanopartículas y que ofrecen información sobre la morfología de las mismas.[75–79] No obstante, los principales inconvenientes que presentan dichas técnicas es que presentan elevados costes operacionales, se necesita personal de alta cualificación técnica, presentan tiempos de análisis elevados y el pretratamiento de la muestra es algo complejo. Por lo tanto, resulta evidente la necesidad de desarrollar técnicas alternativas que permitan un correcto análisis de las NPs.

Los principales obstáculos que se plantean para poder desarrollar una técnica de análisis robusta son las bajas concentraciones de NPs que se encuentran en muestras de origen ambiental (e. g., aguas de río, lago y costeras) y el gran número de NPs diferentes que existen. Además de la fabricación de nanopartículas de diferentes elementos (e. g., Au, Ag, ZnO, TiO₂, etc.) para cada uno de ellos existen nanopartículas de diferentes tamaños, así como diferentes

tipos de recubrimientos en función de su aplicabilidad. Asimismo, cuando se trata de una muestra medioambiental nos encontramos con una mezcla de diferentes nanopartículas (diferencias en metal, tamaño y recubrimiento) junto con otros metales en disolución y, en muchas ocasiones, acompañados de matrices complejas. Las NPs pueden interactuar con los distintos componentes de la matriz de la muestra donde se encuentran. De hecho, uno de los problemas detectados es que la materia orgánica disuelta puede interactuar con las NPs y llegar a modificar su recubrimiento. Es por esto por lo que muchos estudios se han centrado en la posible aplicación de técnicas de extracción y su optimización para disminuir los inconvenientes que presenta el análisis de estos analitos.

Una de las técnicas de análisis más empleadas para la determinación de nanopartículas es la Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito (GFAAS). Esta técnica ofrece la posibilidad de analizar de forma directa, robusta y con buenos límites de detección la fase orgánica enriquecida en NPs obtenida tras el método de extracción CPE, lo que implica un menor coste y un menor tiempo de análisis.[64,71] Por otro lado, en los últimos años el uso de técnicas de plasma ha experimentado un gran auge para caracterizar nanomateriales. La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), al igual que GFAAS, se ha empleado para la determinación de NPs tras la digestión asistida por microondas de la fase orgánica en la que se concentran mediante CPE.[63,65,66,70]

No obstante, también se han realizado estudios en los que el análisis de NPs se ha llevado a cabo de forma directa sobre la muestra sin necesidad de aplicar un tratamiento previo. M. Resano et al.[73] evaluaron la posibilidad de desarrollar una metodología con la que poder caracterizar AuNPs en disolución,

sin necesidad de aplicar procesos de extracción previos o técnicas complementarias, mediante Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito de fuente continua de alta resolución (HR-CS-GFAAS). Los resultados muestran que es posible realizar una estimación eficaz y rápida de la forma y el tamaño medio de partícula ya que, las señales obtenidas para iones (Au) y nanopartículas (AuNPs) presentan un perfil diferente y el tiempo de aparición de la altura máxima del pico varía proporcionalmente con el tamaño de partícula. Sin embargo, la principal limitación que presenta esta técnica es que no puede aplicarse a muestras con una mezcla de especies iónicas (Au) y nanopartículas (AuNps) ya que, se produce un solapamiento de las señales obtenidas para cada especie que hace imposible identificarlas.

Otras de las metodologías aplicadas para el análisis de NPs cuentan con una etapa previa de extracción y preconcentración con la que se pretende disminuir los inconvenientes que presenta el análisis de estos analitos. Una de las técnicas de extracción más aplicada en la determinación de NPs en muestras de agua es la extracción por punto de nube (Cloud-Point extraction, CPE). La principal complicación que presenta este procedimiento es la optimización de los diferentes parámetros (pH, fuerza iónica, cantidad y tipo de surfactante, tiempo y temperatura de incubación) del proceso de extracción para alcanzar mayores factores de enriquecimiento. G. Hartmann et al.[64,71] desarrollaron un proceso de extracción por CPE para AgNPs y AuNPs. Los resultados mostraron factores de enriquecimiento de 80 y límites de detección en el rango de ng L^{-1} . Sin embargo, con esta metodología no es posible obtener información sobre la morfología de las NPs. Para obtener dicha información deben aplicarse técnicas adicionales de análisis (TEM o SEM) a la fase orgánica enriquecida con las NPs.

Esto es posible ya que el tamaño de las mismas no se ve afectado, al contrario de lo que ocurre con otras técnicas en las que la fase en la que se han extraído las NPs es sometida a digestión por microondas para su posterior análisis.[63,65,66,70] Sin embargo, los tiempos de análisis en este caso son mayores debido a que para obtener toda la información útil de las NPs que se están analizando deben combinarse distintas técnicas.

No obstante, también se han desarrollado metodologías para poder realizar el análisis de nanopartículas aplicando un pretratamiento con el que poder minimizar las posibles interferencias generadas por la matriz como, por ejemplo, las partículas e iones presentes en las muestras, así como la materia orgánica. S. Choi et al.[72] aplicaron esta metodología para el estudio de la distribución del contenido de nanopartículas a través de las distintas fases de purificación de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR). La metodología consiste en la eliminación de las sales presentes en las muestras mediante diálisis para luego eliminar el contenido de materia orgánica por oxidación con peróxido de hidrógeno a baja temperatura. A continuación, las muestras deben someterse a un proceso de centrifugado para eliminar las partículas de mayor tamaño (>200 nm). Finalmente, en dicho estudio sometieron las muestras a un proceso de digestión ácida previamente al análisis por ICP-AES.

En la actualidad, la técnica que más se está desarrollando para el análisis de NPs es la Espectrometría de Masas acoplada a Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) ya que dispone de un modo de medida (single Particle Analysis) que ofrece la posibilidad de realizar el análisis directo de nanopartículas en disolución de forma sencilla y con un bajo coste. La principal

limitación que presenta es que en muestras reales no todas las nanopartículas tienen el mismo tamaño ni se encuentran distribuidas de forma homogénea. Por lo tanto, para poder determinarlas y diferenciar su tamaño, es necesario diluir la muestra y reducir el tiempo de adquisición a unos pocos milisegundos para registrar la señal que produce cada nanopartícula de forma individual. De esta forma se obtiene una señal base del analito disuelto (señal de fondo) y una señal de las nanopartículas que sobre salen sobre la señal del fondo y cuya intensidad está relacionada con el tamaño de la nanopartícula. Hasta la fecha, los análisis de nanopartículas mediante sp-ICP-MS solo se habían centrado en las AuNPs y AgNPs puesto que son las más empleadas y por lo tanto las que mayor producción tienen y las que se encuentran con mayor frecuencia en muestras de origen medioambiental.[68] Sin embargo, en los últimos años también se han desarrollado metodologías de análisis mediante ICP-MS de nanopartículas de titanio (TiO_2) ya que cada vez se detectan con mayor frecuencia y concentración en muestras de origen medioambiental debido a su empleo, mayoritariamente, como filtro inorgánico en cosméticos (e.g., cremas de protección solar).[80–83] En un estudio realizado recientemente evaluaron la posibilidad de emplear sp-ICP-MS para determinar TiNPs en muestras de agua. Los resultados demostraron que es posible llevar a cabo el análisis directo de TiNPs mediante ICP-MS de forma rápida y sencilla. Sin embargo, el estudio también demuestra que previamente al análisis es necesario un pretratamiento para eliminar el contenido de Ca de las muestras para disminuir la magnitud de las interferencias espectrales que éste genera.[74]

A pesar de la eficiencia y la robustez de las metodologías disponibles para la determinación de NPs, siguen existiendo una serie de limitaciones que van

ligadas, como se ha comentado anteriormente, a la gran variedad de NPs disponibles en el mercado. Esto supone un gran hándicap para el análisis de las mismas ya que, resulta complicado separar los distintos tipos de partículas de un mismo elemento presente en una misma muestra, sin necesidad de tener que recurrir a diferentes técnicas para poder identificarlas y caracterizarlas, y sin tener que recurrir al uso de metodologías muy complejas que supongan elevados costes y tiempos de análisis.

3.2.2 Retardantes de llama

Otro tipo de contaminantes que también merecen especial atención por su impacto en el medio ambiente son los retardantes de llama bromados (BFRs). Se trata de compuestos químicos de origen antropogénicos empleados como aditivos en productos plásticos para mejorar su resistencia al fuego además de en una gran variedad de productos de consumo o comerciales (e. g., ordenadores, muebles, textiles, etc.). Actualmente existe una gran variedad de compuestos, unas 20-25 clases de BFRs, entre las que destacan los tetrabromobisfenoles A y (TBBPA) sus derivados, los difenil-éteres polibrominados (PBDEs) y los hexabromociclododecano (HBCD).[84] El principal motivo por el que este tipo de compuestos pueden suponer un grave riesgo para el medio ambiente y la salud humana es que debido a su propiedad lipofílica son fácilmente bioacumulables. Además, también han demostrado tener efectos carcinogénicos, teratogénicos, y mutagénicos.[85,86]

En cuanto al análisis de los retardantes de llama bromados, en muestras ambientales se emplean las mismas metodologías de análisis aplicadas para el resto de compuestos orgánicos. Éstas consisten en un pretratamiento previo de la muestra para preconcentrar los análisis y una etapa posterior de análisis con

técnicas altamente sensibles que presenten bajos límites de detección que permitan obtener resultados precisos a los niveles de concentración en los que se encuentran dichos contaminantes en muestras de origen medioambiental (ng L^{-1}). [85–91]

3.2.3 Microplásticos

Los residuos plásticos presentes en el medio ambiente son, por lo general, fragmentos de plásticos degradados procedentes de otras estructuras o residuos de mayor tamaño. Dichos fragmentos se clasifican en diferentes categorías en función de su tamaño: (i) macro- (por encima de los 20 mm de diámetro); (ii) meso- (entre los 20 y 5 mm de diámetro); y (iii) micro- y nano- (por debajo de los 5 mm de diámetro). [92,93]

En las últimas décadas se producido un aumentado de la producción mundial de plástico de 1,5 millones de toneladas en 1950 a 230 millones de toneladas en estos últimos años, con un crecimiento anual medio de alrededor del 9%. Debido a la mala gestión de los residuos, una parte importante de productos plásticos acaban llegando al mar a través de varias rutas, incluidos los ríos y las aguas de escorrentía urbana. Por lo general, los fragmentos de los plásticos más ligeros (e. g., polietileno [PE], polipropileno [PP]) se quedan acumulados en las playas o distribuidos en la superficie del mar donde, debido a las condiciones meteorológicas, acaban degradándose en fragmentos microscópicos.[94] La principal problemática de los fragmentos plásticos es que representan otra entrada importante de compuestos químicos en los océanos. Durante la degradación de los microplásticos se produce la emisión de algunos de los compuestos con los que han sido fabricados. Es el caso de los aditivos

plásticos. Dichos compuestos se emplean como plastificantes que proporcionan las propiedades requeridas a un polímero plástico o facilitan el proceso de fabricación. Algunos de los más empleados son retardantes de llama, estabilizadores, antioxidantes y pigmentos. Los aditivos más comunes son: ftalatos, bisfenol A (BPA), nonilfenoles y retardantes de llama bromados (BFR). [84,93]

Otro de los aspectos negativos que presentan los micropásticos es que debido a su tamaño poseen una elevada relación superficie/volumen, lo que los convierte en potenciales focos de absorción de contaminantes presentes en el agua, particularmente metales, contaminantes hidrofóbicos, tales como bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarburos poliaromáticos (PAHs), así como pesticidas organoclorados (OCPs) que son altamente tóxicos y capaces de inducir efectos crónicos (e. g., alteraciones endocrinas, mutación y cáncer).[93–95]

Estudios recientes han revelado que estos fragmentos plásticos pueden suponer importantes focos de contaminación ya que muchos organismos marinos los pueden ingerir fácilmente al confundirlo con comida, produciendo un impacto significativo en la biota acuática y en los seres humanos a través del consumo de mariscos.[93,94]

Algunas de las técnicas de análisis empleadas para la determinación de la composición y la clasificación de plásticos son Espectrometría UV-VIS, Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), NIR, Espectroscopía Raman y Transformada de Fourier infrarroja (FTIR). o Colorimetría de Barrido Diferencial (DSC).[93] Sin embargo, para cuantificar los distintos contaminantes y evaluar el potencial absorbente de los microplásticos, las técnicas más empleadas son Cromatografía Líquida de Alto

Rendimiento (HPLC) y Cromatografía de gases (GC) en el caso de contaminantes orgánicos[92,94,96,97] y técnicas espectroscópicas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES e ICP-MS) para el análisis de metales.[96,98–100]

Previamente al análisis de los diferentes contaminantes deben emplearse metodologías de pretratamiento de la muestra que sean capaces de extraer y preconcentrar, si es necesario, los diferentes compuestos absorbidos sobre los microplásticos. En el caso de los contaminantes orgánicos la metodología más aplicada es la extracción Soxhlet empleando diclorometano (DCM) o hexano como disolvente. En ocasiones, dependiendo de los compuestos que se vayan a analizar, tras la extracción también es necesario realizar una separación de las distintas familias de compuestos (e.g., PCBs, PAHs, OCPs, PBDEs, BPA, etc.) con la ayuda de una columna de gel de sílice. De esta forma es más sencillo poder determinar después cada uno de los compuestos obteniendo resultados más precisos y robustos.[92,94,96]

Por lo que respecta al análisis de metales, las muestras deben estar en disolución. Para ello, los fragmentos de plástico se deben someter a un proceso de digestión. Este proceso puede realizarse mediante una digestión por reflujo, empleando agua regia (HNO_3 y HCl) para llevar a cabo la mineralización de la muestra, o mediante digestión asistida por microondas. Esta última es una técnica presenta algunas ventajas frente a la digestión por reflujo. Se trata de una técnica mucho más sencilla y reproducible ya que la digestión siempre se lleva a cabo en las mismas condiciones para un mismo tipo de muestra. Además, se trata de una técnica más rápida, ya que permite realizar la digestión de varias muestras a la misma vez.[98,100]

3.2.4 Fármacos y Productos de higiene personal

Otros de los contaminantes que también han generado un gran interés en estos últimos años son los fármacos y los productos de higiene personal (PCPs). El uso de estos últimos durante el lavado de textiles, tareas de limpieza o el cuidado personal dan lugar a la liberación de estos productos químicos, en ocasiones peligrosos, a las corrientes de agua residual. Entre estos contaminantes se encuentran los almizcles policíclicos (PCM) y los ésteres de ácido ftálico (PE). Los almizcles policíclicos se usan ampliamente en cosméticos, detergentes, perfumes, champús, suavizantes de telas, productos de limpieza para el hogar, etc., mientras que los (PE) son un grupo de compuestos químicos que se utilizan principalmente como plastificantes y algunos de ellos también como vehículos o solventes para fragancias de almizcles sintéticos en varios productos de higiene personal como desodorantes, lociones y perfumes.[101,102]

En el caso de los productos farmacéuticos se trata de productos químicos formulados en medicamentos para el tratamiento de enfermedades. Entre ellos también se incluyen agentes de diagnóstico, drogas ilícitas y productos veterinarios. La principal vía de entrada de los productos farmacéuticos en el medio ambiente es mediante la excreción humana, pero también pueden entrar al medio ambiente a través de residuos de fabricación y a través de la eliminación en vertederos de productos hospitalarios no utilizados. El principal motivo por el que la presencia de este tipo de compuestos en el medioambiente puede tener consecuencias adversas es porque la liberación de antibióticos al medio ambiente podría causar el desarrollo de una resistencia bacteriana.[103] Además, la

posible difusión de antibióticos en aguas superficiales y subterráneas podrían bloquear o inhibir muchos mecanismos cruciales de los ecosistemas acuáticos regulados por bacterias (e. g., desnitrificación, fijación de nitrógeno, degradación de materia orgánica, etc.).[102,104,105]

A diferencia de los productos farmacéuticos, la mayoría de los PCPs no están sujetos a alteraciones metabólicas porque son productos destinados a uso externo. Como consecuencia, grandes cantidades de PCP llegan al medio ambiente inalteradas a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Mientras que en los últimos años los productos farmacéuticos han estado en el objetivo de un gran número de investigaciones que pretendían realizar estudios sobre su posible toxicidad, los PCPs han pasado desapercibidos y apenas hay información sobre su toxicidad y su efecto en el medio ambiente. Sin embargo, hay estudios recientes que han indicado que muchos PCPs son ambientalmente persistentes, bioactivos y tienen un riesgo potencial de bioacumulación. En términos más generales, los PPCP pueden causar un importante impacto ambiental ya que pueden ser activos a concentraciones extremadamente bajas, tienen interacciones bioquímicas impredecibles cuando se mezclan y afectan especialmente a los organismos acuáticos.[102]

Debido a los niveles de concentración tan bajos en los que se encuentran este tipo de contaminantes en muestras de origen medioambiental (e. g., Aguas costeras) para el análisis de los mismo se necesitan estrategias analíticas capaces de ofrecer resultados robustos.[106] Las estrategias más empleadas consisten en la preconcentración de los análisis en combinación con técnicas analíticas altamente sensibles que posean bajos límites de detección.[107] En este caso, las técnicas de análisis más empleadas son las técnicas de

cromatografía líquida (HPLC) y cromatografía de gases (GC) acopladas, por lo general, a técnicas de espectrometría de masas de triple cuadrupolo. Por lo que respecta a las técnicas de extracción y concentración de los analitos, al igual que para el resto de contaminantes orgánicos, las metodologías más empleadas son microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) [101,108–110] y extracción en fase sólida (SPE)[103,105,107,111,112] y sus distintas variantes, entre otras.[113,114] En ocasiones se emplean dos metodologías de extracción de manera sucesiva para mejorar la eficiencia de la extracción o para realizar una separación más concreta de las distintas familias de compuestos.[102,104,115]

4. Evaluación final

En la presente memoria se ha realizado una amplia revisión bibliográfica de las diferentes metodologías analíticas que se han aplicado hasta la fecha para la determinación de los diferentes contaminantes regulados por la legislación vigente. Además, también se ha realizado una revisión de las distintas metodologías disponibles en la actualidad para el análisis de otros muchos contaminantes no regulados. Por lo general, la mayoría de las metodologías propuestas para el análisis de algunos de estos contaminantes (e. g., PPCPs, BFRs y microplásticos) resultan bastante precisas y capaces de ofrecer resultados con una gran precisión. No obstante, en el caso del análisis de nanopartículas siguen sin superarse algunos obstáculos. En este caso nos encontramos ante un reto tanto metodológico como tecnológico al no disponer de herramientas analíticas suficientes que permitan analizar este tipo de contaminantes con precisión.

5. Bibliografía

- [1] Jefe del Estado Felipe VI, Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, 2015.
- [2] Parlamento Europeo, Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, 2013.
- [3] Confederación Hidrográfica del Júcar, Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del Júcar (Ciclo de planificación hidrológica 2009-2015) Memoria, 2009.
- [4] Confederación Hidrográfica del Júcar, Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del Júcar: Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea (Ciclo de planificación hidrológica 2015-2021) Memoria - Anejo 12, 2015.
- [5] Confederación Hidrográfica del Júcar, Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del Júcar (Ciclo de planificación hidrológica 2015-2021) Memoria, 2015.
- [6] Jefe del Estado Juan Carlos I, Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, 1995.
- [7] Ministerio de Obras Públicas, Orden de 13 de julio de 1993 por la que se aprueba la instrucción para el proyecto de conducciones de vertidos desde

- tierra al mar., 1995.
- [8] Jefe del Estado Felipe VI, Real Decreto 1/2016, de 16 de diciembre, por el que se aprueba el texto refunido de la Ley de prevención y control integrados de la contaminación, 2016.
- [9] A. Rodríguez Fernández-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, J.M. Sanz García, Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales, n.d.
- [10] P.W.J.M. Boumans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2: Applications and Fundamentals, Wiley, New York, 1987.
- [11] P.W.J.M. Boumans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance, Wiley, New York, 1987.
- [12] A. Montaser, Inductively coupled plasma mass spectrometry, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [13] J.L. Todolí, L. Gras, V. Hernandis, J. Mora, Elemental matrix effects in ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 142–169. doi:10.1039/b009570m.
- [14] C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Anal. Chim. Acta.* 706 (2011) 66–83. doi:10.1016/j.aca.2011.08.027.
- [15] J. Ma, D. Yuan, K. Lin, T. Feng, Q. Zhou, Q. Li, Applications of flow techniques in seawater analysis. A review, *Trends Anal. Chem.* 10 (2016) 1–10.
- [16] L. Rocha, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, G.L. Donati, J.A. Nóbrega, Greening

- simple preparation in inorganic analysis, *Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 79–92.
- [17] L. Ranjbar, Y. Yamini, A. Saleh, S. Seidi, M. Fajari, Ion liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental waste water samples, *Microchim. Acta.* 177 (2012) 119–127.
- [18] G. Grindlay, J. Mora, V. Hernandis, L. Gras, Design and evaluation of an improved microwave-based thermal nebulizer for liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 129–139.
- [19] G. Grindlay, L. Gras, J. Montiel, V. Hernandis, J. Mora, Design and evaluation of a new fully microwave-assisted sample introduction device for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 519–525.
- [20] G. Grindlay, S. Maestre, J. Mora, V. Hernandis, L. Gras, A microwave assisted desolvation system based on the use of a TM010 cavity for inductively coupled plasma based analytical techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 455. doi:10.1039/b418282k.
- [21] A. Cuesta, J.L. Todolí, J. Mora, A. Canals, Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium (VI) organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 372 (1998) 399–409.
- [22] H.M. Al-Saidi, A.A.A. Emara, The recent developments in dispersive liquid-

- liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes, *J. Saudi Chem. Soc.* 18 (2014) 745–761.
- [23] P. Hemmatkhah, A. Bidari, S. Jafarvand, M.R.M. Hosseini, Y. Assasi, Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta.* 166 (2009) 66–75.
- [24] M. Soylak, E. Yilmaz, Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, *Desalation.* 275 (2011) 297–301.
- [25] R.S. Yousefi, F. Shemirani, Development of a robust ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction against high concentration of salt for the preconcentration of trace metals in saline aqueous samples: Application to the determination of Pb and Cd, *Anal. Chim. Acta.* 669 (2010) 25–31.
- [26] J. Mora Pastor (Investigador principal), *Evaluación de parámetros de control medioambiental en aguas de transición*, 2016.
- [27] P.R. Gaines, *ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS*, *Inorg. Ventur.* (2011) 44.
- [28] G. Grindlay, J. Mora, M. de Loos-vollebregt, F. Vanhaecke, A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma – mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 86 (2013) 42–49. doi:10.1016/j.sab.2013.05.002.

- [29] M.C. García-Poyo, G. Grindlay, L. Gras, M.T.C. de Loos-vollebregt, J. Mora, Non-spectral interferences due to the presence of sulfuric acid in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 105 (2015) 71–76. doi:10.1016/j.sab.2014.11.003.
- [30] S.N. Hamlin, Preservation of samples for dissolved mercury, *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 25 (1989) 255–262.
- [31] X. Zhu, S.D. Alexandratos, Determination of trace levels of mercury in aqueous solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Elimination of the “memory effect,” *Microchem. J.* 86 (2007) 37–41.
- [32] J.M. Lo, C.M. Wai, Mercury loss from water during storage. Mechanism and prevention, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1869–1870.
- [33] M. Ambe, K. Suwabe, The preparation of standard solutions of mercury at the ppb level, *Anal. Chim. Acta.* 92 (1997) 55–60.
- [34] S. Caroli, G. Forte, A.L. Lamiceli, A. Lusi, Stability of mercury aqueous solutions: An open issue, *Microchem. J.* 54 (1996) 418–428.
- [35] J.L. Parker, N.S. Bloom, Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation, *Sci. Total Environ.* 337 (2005) 253–263.
- [36] USEPA, Method 245.1 Determination of mercury in water by cold vapor atomic absorption spectrometry. Revision 3.0, 1994.
- [37] USEPA, Method 7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Revision 0, 2007.

- [38] Q. Zhang, T. Llang, L. Guan, Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry in negative chemical ionization mode for the determination of polybrominated diphenyl ethers in water, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 1263–1269.
- [39] B. Hashemi, P. Zohrabi, K.-H. Kim, M. Shamsipur, A. Deep, J. Hong, Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants, *TrAC Trends Anal. Chem.* 97 (2017) 83–95. doi:10.1016/j.trac.2017.08.014.
- [40] P. Montuori, S. Aurino, F. Garzonio, P. Sarnacchiaro, S. Polichetti, A. Nardone, M. Triassi, Estimates of Tiber River organophosphate pesticide loads to the Tyrrhenian Sea and ecological risk, *Sci. Total Environ.* 559 (2016) 218–231. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.156.
- [41] H. Zhang, S. Bayen, B.C. Kelly, Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, *Sci. Total Environ.* 523 (2015) 219–232. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.04.012.
- [42] Z.L. Zhang, H.S. Hong, J.L. Zhou, J. Huang, G. Yu, Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China, *Chemosphere.* 52 (2003) 1423–1430. doi:10.1016/S0045-6535(03)00478-8.
- [43] J. Ren, X. Wang, C. Wang, P. Gong, X. Wang, T. Yao, Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms, *Environ. Pollut.* 220 (2017) 636–643. doi:10.1016/j.envpol.2016.10.019.

- [44] J.L. Luek, R.M. Dickhut, M.A. Cochran, R.L. Falconer, H. Kylin, Persistent organic pollutants in the Atlantic and southern oceans and oceanic atmosphere, *Sci. Total Environ.* 583 (2017) 64–71. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.189.
- [45] T. Lin, Z. Guo, Y. Li, L. Nizzetto, C. Ma, Y. Chen, Air-seawater exchange of organochlorine pesticides along the sediment plume of a large contaminated river, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 5354–5362. doi:10.1021/es505084j.
- [46] H. Agah, A. Mehdinia, K.D. Bastami, S. Rahmanpour, Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in the surface water and sediments of Chabahar Bay, Oman Sea, *Mar. Pollut. Bull.* 115 (2017) 515–524. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.12.032.
- [47] C. Mai, N. Theobald, H. Hühnerfuss, G. Lammel, Persistent organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air of the North Sea region and air-sea exchange, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 23648–23661. doi:10.1007/s11356-016-7530-3.
- [48] R. Menzies, N. Soares Quinete, P. Gardinali, D. Seba, Baseline occurrence of organochlorine pesticides and other xenobiotics in the marine environment: Caribbean and Pacific collections, *Mar. Pollut. Bull.* 70 (2013) 289–295. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.03.003.
- [49] O. Wurl, J.P. Obbard, P.K.S. Lam, Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China, *Mar. Pollut. Bull.* 52 (2006) 768–777. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.11.024.

- [50] O.S. Fatoki, R.O. Awofolu, Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, *J. Chromatogr. A.* 983 (2003) 225–236. doi:10.1016/S0021-9673(02)01730-2.
- [51] O. Posada-Ureta, M. Olivares, A. Delgado, A. Prieto, A. Vallejo, M. Irazola, A. Paschke, N. Etxebarria, Applicability of polydimethylsiloxane (PDMS) and polyethersulfone (PES) as passive samplers of more hydrophobic organic compounds in intertidal estuarine environments, *Sci. Total Environ.* 578 (2017) 392–398. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.194.
- [52] J. Sánchez-Avila, J. Quintana, F. Ventura, R. Tauler, C.M. Duarte, S. Lacorte, Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: An effective tool for determining persistent organic pollutants and nonylphenol in coastal waters in compliance with existing Directives, *Mar. Pollut. Bull.* 60 (2010) 103–112. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.08.028.
- [53] S.-L. McManus, C.E. Coxon, K.G. Richards, M. Danaher, Quantitative solid phase microextraction – Gas chromatography mass spectrometry analysis of the pesticides lindane, heptachlor and two heptachlor transformation products in groundwater, *J. Chromatogr. A.* 1284 (2013) 1–7. doi:10.1016/j.chroma.2013.01.099.
- [54] X.-F. Chen, C.-G. Cheng, X. Wang, R.-S. Zhao, Sensitive determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples with etched stainless steel wire based on solid-phase microextraction prior to

- gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Methods*. 4 (2012) 2908. doi:10.1039/c2ay25483b.
- [55] N. Ratola, L. Santos, P. Herbert, A. Alves, Uncertainty associated to the analysis of organochlorine pesticides in water by solid-phase microextraction/gas chromatography-electron capture detection-Evaluation using two different approaches, *Anal. Chim. Acta*. 573–574 (2006) 202–208. doi:10.1016/j.aca.2006.03.065.
- [56] J. Martín, D. Camacho-Muñoz, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Determination of priority pollutants in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction, *Anal. Chim. Acta*. 773 (2013) 60–67. doi:10.1016/j.aca.2013.02.032.
- [57] M.S.F. Santos, J.L. Moreira, L.M. Madeira, A. Alves, Determination of polybrominated diphenyl ethers in water at ng/L level by a simple DLLME-GC-(EI) MS method, *J. Anal. Chem.* 70 (2015) 1390–1400. doi:10.1134/s106193481511012x.
- [58] B. Bina, F. Mohammadi, M.M. Amin, H.R. Pourzamani, Z. Yavari, Determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol compounds in various types of wastewater and their removal rates in different treatment processes in nine wastewater treatment plants of Iran, *Chinese J. Chem. Eng.* (2017). doi:10.1016/j.cjche.2017.04.009.
- [59] J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Determination of hormones, a plasticizer, preservatives, perfluoroalkylated compounds, and a flame retardant in water samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of a floating organic drop,

- Talanta. 143 (2015) 335–343. doi:10.1016/j.talanta.2015.04.089.
- [60] S.S. Caldas, C. Rombaldi, J.L. De Oliveira Arias, L.C. Marube, E.G. Primel, Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*. 146 (2016) 676–688. doi:10.1016/j.talanta.2015.06.047.
- [61] M. Auffan, J. Rose, J. Bottero, G. Lowry, J. Jolivet, M. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 634–641.
- [62] W.G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry, A complementary definition of nanomaterial, *Nano Today*. 5 (2015) 165–168.
- [63] S.M. Majedi, H.K. Lee, B.C. Kelly, Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of zinc oxide nanoparticles in water samples., *Anal. Chem.* 84 (2012) 6546–52. doi:10.1021/ac300833t.
- [64] G. Hartmann, M. Schuster, Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 761 (2013) 27–33. doi:10.1016/j.aca.2012.11.050.
- [65] J. Chao, J. Liu, S. Yu, Y. Feng, Z. Tan, R. Liu, Y. Yin, Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation, *Anal. Chem.* 83 (2011) 6875–6882. doi:10.1021/ac201086a.

- [66] S.M. Majedi, B.C. Kelly, H.K. Lee, Efficient hydrophobization and solvent microextraction for determination of trace nano-sized silver and titanium dioxide in natural waters, *Anal. Chim. Acta.* 789 (2013) 47–57. doi:10.1016/j.aca.2013.06.011.
- [67] A.C. Johnson, M.J. Bowes, A. Crossley, H.P. Jarvie, K. Jurkschat, M.D. Jürgens, A.J. Lawlor, B. Park, P. Rowland, D. Spurgeon, C. Svendsen, I.P. Thompson, R.J. Barnes, R.J. Williams, N. Xu, An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO₂ nanoparticles in UK field scenarios, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2503–2510. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.03.040.
- [68] C. Toncelli, K. Mylona, I. Kalantzi, A. Tsiola, P. Pitta, M. Tsapakis, S.A. Pergantis, Silver nanoparticles in seawater: A dynamic mass balance at part per trillion silver concentrations, *Sci. Total Environ.* 601–602 (2017) 15–21. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.148.
- [69] S. Jeon, E. Kim, J. Lee, S. Lee, Potential risks of TiO₂ and ZnO nanoparticles released from sunscreens into outdoor swimming pools, *J. Hazard. Mater.* 317 (2016) 312–318. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.099.
- [70] S.M. Majedi, B.C. Kelly, H.K. Lee, Evaluation of a cloud point extraction approach for the preconcentration and quantification of trace CuO nanoparticles in environmental waters, *Anal. Chim. Acta.* 814 (2014) 39–48. doi:10.1016/j.aca.2014.01.022.
- [71] G. Hartmann, C. Hutterer, M. Schuster, Ultra-trace determination of silver nanoparticles in water samples using cloud point extraction and ETAAS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 567. doi:10.1039/c3ja30365a.

- [72] S. Choi, M. V. Johnston, G.-S. Wang, C.P. Huang, Looking for engineered nanoparticles (ENPs) in wastewater treatment systems: Qualification and quantification aspects, *Sci. Total Environ.* 590–591 (2017) 809–817. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.061.
- [73] M. Resano, E. Garcia-Ruiz, R. Garde, High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the monitoring of Au nanoparticles, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 2233–2241. doi:10.1039/C6JA00280C.
- [74] G. Grindlay (investigador principal), Análisis de contaminantes emergentes en aguas: Análisis de nanopartículas mediante ICP-AES e ICP-MS, (2016).
- [75] R.J.B. Peters, G. van Bommel, Z. Herrera-Rivera, H.P.F.G. Helsper, H.J.P. Marvin, S. Weigel, P.C. Tromp, A.G. Oomen, A.G. Rietveld, H. Bouwmeester, Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles in Food Products: Analytical Methods To Define Nanoparticles, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 6285–6293. doi:10.1021/jf5011885.
- [76] P. Krystek, A. Ulrich, C.C. Garcia, S. Manohar, R. Ritsema, Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1701. doi:10.1039/c1ja10071h.
- [77] H.E. Pace, N.J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, E.P. Gray, C.P. Higgins, J.F. Ranville, Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: A Performance Evaluation and Method Comparison in the Determination of Nanoparticle Size, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 12272–12280. doi:10.1021/es301787d.

- [78] Z. Abbas, J.P. Holmberg, A.K. Hellström, M. Hagström, J. Bergenholtz, M. Hassellöv, E. Ahlberg, Synthesis, characterization and particle size distribution of TiO₂ colloidal nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 384 (2011) 254–261. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.03.064.
- [79] G.E. Schaumann, A. Philippe, M. Bundschuh, G. Metreveli, S. Klitzke, D. Rakcheev, A. Grün, S.K. Kumahor, M. Kühn, T. Baumann, F. Lang, W. Manz, R. Schulz, H.-J. Vogel, Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO₂-nanoparticles in the environment: The quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts, *Sci. Total Environ.* 535 (2015) 3–19. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.035.
- [80] X. Wu, R.H. Guy, Applications of nanoparticles in topical drug delivery and in cosmetics, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 19 (2009) 371–384. doi:10.1016/S1773-2247(09)50080-9.
- [81] P.-J. Lu, S.-C. Huang, Y.-P. Chen, L.-C. Chiueh, D.Y.-C. Shih, Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics, *J. Food Drug Anal.* 23 (2015) 587–594. doi:10.1016/j.jfda.2015.02.009.
- [82] G.J. Nohynek, E. Antignac, T. Re, H. Toutain, Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 243 (2010) 239–259. doi:10.1016/j.taap.2009.12.001.
- [83] Y. Dan, H. Shi, C. Stephan, X. Liang, Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Microchem. J.* 122 (2015) 119–126. doi:10.1016/j.microc.2015.04.018.

- [84] L. Hermabessiere, A. Dehaut, I. Paul-Pont, C. Lacroix, R. Jezequel, P. Soudant, G. Duflos, Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review, *Chemosphere*. 182 (2017) 781–793. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.096.
- [85] J. Yang, J.Y. Li, J.Q. Qiao, S.H. Cui, H.Z. Lian, H.Y. Chen, Magnetic solid phase extraction of brominated flame retardants and pentachlorophenol from environmental waters with carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 321 (2014) 126–135. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.175.
- [86] A.C. Dirtu, A. Covaci, A.C. Dirtu, M. Abdallah, Advances in the sample preparation of brominated flame retardants and other brominated compounds, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 43 (2013) 189–203. doi:10.1016/j.trac.2012.10.004.
- [87] A. Covaci, S. Voorspoels, L. Ramos, H. Neels, R. Blust, Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds, *J. Chromatogr. A.* 1153 (2007) 145–171. doi:10.1016/j.chroma.2006.11.060.
- [88] A. Covaci, S. Harrad, M.A.E. Abdallah, N. Ali, R.J. Law, D. Herzke, C.A. de Wit, Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour, *Environ. Int.* 37 (2011) 532–556. doi:10.1016/j.envint.2010.11.007.
- [89] A. Gałuszka, Z.M. Migaszewski, P. Konieczka, J. Namieśnik, Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 61–72. doi:10.1016/j.trac.2012.03.013.
- [90] A. Papachlimitzou, J.L. Barber, S. Losada, P. Bersuder, R.J. Law, A review

- of the analysis of novel brominated flame retardants, *J. Chromatogr. A.* 1219 (2012) 15–28. doi:10.1016/j.chroma.2011.11.029.
- [91] P. Guerra, E. Eljarrat, D. Barceló, Analysis and occurrence of emerging brominated flame retardants in the Llobregat River basin, *J. Hydrol.* 383 (2010) 39–43. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.06.052.
- [92] F. Faure, C. Demars, O. Wieser, M. Kunz, L.F. De Alencastro, Plastic pollution in Swiss surface waters: Nature and concentrations, interaction with pollutants, *Environ. Chem.* 12 (2015) 582–591. doi:10.1071/EN14218.
- [93] D. Berto, F. Rampazzo, C. Gion, S. Noventa, F. Ronchi, U. Traldi, G. Giorgi, A.M. Cicero, O. Giovanardi, Preliminary study to characterize plastic polymers using elemental analyser/isotope ratio mass spectrometry (EA/IRMS), *Chemosphere.* 176 (2017) 47–56. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.090.
- [94] H. Hirai, H. Takada, Y. Ogata, R. Yamashita, K. Mizukawa, M. Saha, C. Kwan, C. Moore, H. Gray, D. Laursen, E.R. Zettler, J.W. Farrington, C.M. Reddy, E.E. Peacock, M.W. Ward, Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 1683–1692. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.06.004.
- [95] J.H. Kwon, S. Chang, S.H. Hong, W.J. Shim, Microplastics as a vector of hydrophobic contaminants: Importance of hydrophobic additives, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 13 (2017) 494–499. doi:10.1002/ieam.1906.
- [96] A. Turner, L.A. Holmes, Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water, *Environ. Chem.* 12 (2015) 600–610. doi:10.1071/EN14143.

- [97] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, T. Kaminuma, Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 318–324. doi:10.1021/es0010498.
- [98] K. Sankoda, I. Toda, K. Sekiguchi, K. Nomiya, R. Shinohara, Aqueous secondary formation of brominated, chlorinated, and mixed halogenated pyrene in presence of halide ions, *Chemosphere*. 171 (2017) 399–404. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.044.
- [99] A. Massos, A. Turner, Cadmium, lead and bromine in beached microplastics, *Environ. Pollut.* 227 (2017) 139–145. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.034.
- [100] D. Brennecke, B. Duarte, F. Paiva, I. Caçador, J. Canning-Clode, Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 178 (2016) 189–195. doi:10.1016/j.ecss.2015.12.003.
- [101] A.N. Panagiotou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, Application of chemometric assisted dispersive liquid-liquid microextraction to the determination of personal care products in natural waters, *Anal. Chim. Acta.* 649 (2009) 135–140. doi:10.1016/j.aca.2009.07.028.
- [102] R. Celano, A.L. Piccinelli, L. Campone, L. Rastrelli, Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1355 (2014) 26–35.

doi:10.1016/j.chroma.2014.06.009.

- [103] G. Na, J. Gu, L. Ge, P. Zhang, Z. Wang, C. Liu, L. Zhang, Detection of 36 antibiotics in coastal waters using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Chinese J. Oceanol. Limnol.* 29 (2011) 1093–1102. doi:10.1007/s00343-011-0225-1.
- [104] N. Liang, P. Huang, X. Hou, Z. Li, L. Tao, L. Zhao, Solid-phase extraction in combination with dispersive liquid-liquid microextraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis: The ultra-trace determination of 10 antibiotics in water samples, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 1701–1713. doi:10.1007/s00216-015-9284-z.
- [105] M.L. Hedgespeth, Y. Sapozhnikova, P. Pennington, A. Clum, A. Fairey, E. Wirth, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina, *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 1–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.076.
- [106] M. Padrón, C. Afonso-Olivares, Z. Sosa-Ferrera, J. Santana-Rodríguez, Microextraction Techniques Coupled to Liquid Chromatography with Mass Spectrometry for the Determination of Organic Micropollutants in Environmental Water Samples, *Molecules.* 19 (2014) 10320–10349. doi:10.3390/molecules190710320.
- [107] A.M. Ali, H.T. Rønning, W.M. Al Arif, R. Kallenborn, R. Kallenborn, Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in effluent-dominated Saudi Arabian coastal waters of the Red Sea, *Chemosphere.* 175 (2017) 505–513. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.02.095.
- [108] G. Peng, Q. He, S.M.Z.F. Al-Hamadani, G. Zhou, M. Liu, H. Zhu, J. Chen,

- Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the determination of thiamphenicol and florfenicol in environmental water samples, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115 (2015) 229–233. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.02.025.
- [109] M.M. Parrilla Vázquez, P. Parrilla Vázquez, M. Martínez Galera, M.D. Gil García, A. Uclés, Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for simultaneous analysis of pharmaceuticals in wastewaters, *J. Chromatogr. A.* 1291 (2013) 19–26. doi:10.1016/j.chroma.2013.03.066.
- [110] D. Ge, H.K. Lee, Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with micro-solid phase extraction of antidepressant drugs from environmental water samples, *J. Chromatogr. A.* 1317 (2013) 217–222. doi:10.1016/j.chroma.2013.04.014.
- [111] G.F. Birch, D.S. Drage, K. Thompson, G. Eaglesham, J.F. Mueller, Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia, *Mar. Pollut. Bull.* 97 (2015) 56–66. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.06.038.
- [112] M. Vecchiato, E. Gregoris, E. Barbaro, C. Barbante, R. Piazza, A. Gambaro, Fragrances in the seawater of Terra Nova Bay, Antarctica, *Sci. Total Environ.* 593–594 (2017) 375–379. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.197.
- [113] M. Vila, M. Celeiro, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, M. Llompарт, Simultaneous in-vial acetylation solid-phase microextraction followed by

- gas chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of multiclass organic UV filters in water, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 45–55. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.056.
- [114] N.R. Neng, J.M.F. Nogueira, Development of a bar adsorptive micro-extraction-large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometric method for pharmaceuticals and personal care products in environmental water matrices, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1355–1364. doi:10.1007/s00216-011-5515-0.
- [115] A.F. Martins, J.B. dos Santos, B.H. Todeschini, L.F. Saldanha, D.S. da Silva, J.F. Reichert, D.M. Souza, Occurrence of cocaine and metabolites in hospital effluent - A risk evaluation and development of a HPLC method using DLLME, *Chemosphere.* 170 (2017) 176–182. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.019.