



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

X Izpien Mikrofluoreszentzia tresna gisa mikroplastikoetan dauden sugar-atzeratzaileen migrazioa monitorizatzeko: akrilonitrilo butadieno estireno eta deka-209-aren kasua

*Egoitz Fraga Lopez,
Ainara Gredilla Altonaga,
Olivia Gomez-Laserna
eta Alberto de Diego Rodriguez*

105-112 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.13>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



X Izpien Mikrofluoreszentzia tresna gisa mikroplastikoetan dauden sugar-atzeratzaileen migrazioa monitorizatzeko: akrilonitrilo butadieno estireno eta deka-209-aren kasua

Egoitz Fraga-Lopez¹, Ainara Gredilla Altonaga¹, Olivia Gomez-Laserna¹,
Alberto de Diego^{1,2}

1. Kimika Analitikoa Saila (Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa, Euskal Herria)

2. Plentziako Itsas Estazioa (PIE) (Euskal Herriko Unibertsitatea, Plentzia, Euskal Herria)

efraga004@ikasle.ehu.eus

Laburpena

Mikroplastikoak (MP) ingurumenerako gai arriskutsutzat hartzen dira dauzkaten gehigarriak askatzeko eta bestelako kutsatzaileak garraiatzeko eta kontzentratzeko gai direlako. Sugar-atzeratzaile polibromatuak (BFR) plastikoetan asko erabiltzen diren gehigarriak dira eta ikerketek erakusten dute behin ekosistemetara isurtzen direnean efektu toxiko nabarmenak dituztela. Lan honetan akrilonitrilo butadieno estirenozko (ABS) MP-tan dagoen Deko-209-aren migrazioan gazitasunak eta erradiazio ultramoreak duten eragina aztertzen da ur-sistema natural bat simulatuz, X izpien mikrofluoreszentzia (μ -XRF) analisi-teknika gisa erabiliz. Horrela, gazitasun baxua eta UM erradiazioaren presentziak BFRaren migrazioa errazten dutela frogatu da.

Hitz gakoak: mikroplastikoak, sugar-atzeratzaile polibromatuak, XRF, migrazioa, ingurumena.

Abstract

Microplastics (MPs) are considered dangerous for the environment because they can release their additives and concentrate pollutants from the environment. Brominated flame retardants (BFRs) are widely used as additional compounds in all kinds of plastics and studies show that they have highly toxic effects. This work focuses on studying the influence of salinity and ultraviolet radiation on the migration of Deca-209, contained in MPs of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) simulating a natural water environment, using the X-ray microfluorescence (μ -XRF) technique as an analysis method to monitor the whole process. The results showed that the presence of low salinities and UV radiation makes the migration of the FR easier.

Keywords: microplastics, brominated flame retardants, XRF, migration, environment.

1. Sarrera eta motibazioa

Plastikoen munduko ekoizpena nabarmen hazi da azken urteotan. 1950. urtean hasi zenetik gaur egun arte, 8,3 mila milioi tona plastiko inguru fabrikatu dira. Zehazki, 2018an, 368 milioi tona ekoiztu ziren munduan¹, eta horietatik 61,8 milioi Europan ekoiztu ziren². Erabilienetarikoen artean polipropilenoa (PP), polibinil kloruroa (PVC), polietilenoa (PE) eta poliestirenoa (PS) daude. Honetaz gain, ingeniartzako plastikoak ekoiztea ere ohikoa da, hau da, oinarrizko plastikoen unitate monomerikoetatik eratorritako plastiko konposatuak egitea, banako homologoen prestazioak hobetzeko helburuarekin. Akrilonitrilo butadieno estirenoa (ABS) da hauen adibiderik erabiliena. Izan ere, azken honek dituen propietateei esker, autoen, etxetresna elektrikoaren, ordenagailuen, telefonoen eta etxeko objektuen piezetan, jostailuetan, etab. erabiltzen da³. Datuak ikusita, plastikoen erabilera desegokiak eta beraien izaera ez-biodegradagarriak eragiten dituen ingurumen- eta hondakinen kudeaketa-arazoak agerikoagoak dira (Zhang et al., 2019). Horrela, gaur egun saihestezina da plastikoak ingurumenean hondakin gisa amaitzea, ur-, aire- eta lur-sistemetan finkatuz, ibai eta atmosfera bidezko garraioaren ondorioz. Izan ere, gaur egun ozeanoetan 75 eta 199 bitarteko milioi tona plastiko daudela kalkulatzen da (UN Environment Programme, 2022). Arazo hau larriagotu egiten da, gainera, zatiketa-mekanismo natural ezberdinen ondorioz, hala nola itsasoko uhinak edo erradiazio ultramoreak (UM)⁴,

¹ <https://www.plasticsoupfoundation.org/en/plastic-facts-and-figures/>

² <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/datos-sobre-la-produccion-de-plasticos/>

³ <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/abs.html>

mikroplastiko (MPs) izeneko plastiko txikiagoak ekoizten direlarik. MPen tamaina txikiak ingurunean barreiatzea errazten du, baita kaltetutako ekosistemako izaki bizidunek irensteko arriskua areagotzen du, horrela, haien gorputzetan metatu egiten direlarik kate trofikoaren bidez birbanatuz (Bergmann et al., 2015).

MP-ak ingurumenerako gai arriskutsutzat hartzen dira, alde batetik, haien jatorri petrokimikoagatik eta, beste aldetik, baldintza batzuetan haien fabrikazioan erabiltzen diren gehigarriak askatzeko eta beste batzuk bereganatzeko gai direlako. Ondorioz, kutsatzaileen biltegi bezala eta hedapen bektore gisa identifikatu dira. MPen toxikotasuna esposizio-ingurune jakin batean, plastiko-motaren, kutsatzailearen eta "plastiko-kutsatzaile" sistemaren migrazio-ahalmenaren arabera da. Hori dela eta, egungo ikerketek ingurumeneko konpartimentu bakoitzean zer plastiko mota aurkitzen diren identifikatzeaz eta kuantifikatzeaz gain, hauek kutsatzaileak harrapatzeke eta/edo askatzeko duten ahalmena aztertzen dute (Bergmann et al., 2015; Jovanovic, 2017; Luo et al., 2022).

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Gaur egun, eremu zehatz batean plastikoaren aplikazioak dituen beharren arabera, edo, besterik gabe, helburu estetikoengatik, gehigarriak sartzen zaizkie. Ohikoenen artean tindagaiak, egonkortzaileak (beroa, hidrolisia eta argi ultramorearen efektuak murrizteko gehituak normalean), lubrifikatzaileak etaugar-atzeratzaileak (FR, *Flame retardant* ingelesez) daude⁵. Azken hauek guztiz beharrezkoak dira plastiko gehientzat, bere sukoitasun edo errekortasun nabarmena dela eta (He et al., 2020). FR-ak plastikoetan erreaktibo edo gehigarri gisa gehi daitezke. Erreaktibo motakougar-atzeratzaileek egituran zenbait talde dituzte plastikoen monomeroekin erreakzionatzeko eta hortaz, hau kopolimerizatzeke. Era honetan haien egitura ainguratuta geratzen dira eta, beraz, jatorrizkoaren ezberdina den plastikoaren egitura molekularra sortzen dute.

Gehigarri motakougar-atzeratzaileak dira gehien erabiltzen direnak, baina haien egiturak ez du matrize plastikoa ainguratzeko aukerarik ematen. (Owen eta Harper, 1999). Hauen egitura kimikoaren arabera, ez-organiko eta organiko gisa sailka daitezke (Morgan eta Gilman, 2013). Izaera ez-organikoa dutenek, hala nola, metal hidroxidoek (adibidez, aluminio hidroxidoa eta magnesio hidroxidoa), mundukougar-atzeratzaile ekoizpen osoaren %50a osatzen dute (Xiaonan et al., 2017; Shen et al., 2021; Posner, 2009). Izaera organikoa dutenen artean, aldiz, konposatu halogenatuetan (bromatuak eta kloratuak) eta fosfato halogenatuetan oinarritutakoak nabarmentzen dira. Bromodunak oso erabiliak dira polimero termoplastikoen (tenperatura altuak aplikatuz nahi adina aldiz molda daitezkeenak) eta termoeگونkorren (tenperatura altuetan behin bakarrik molda daitezkeenak) ekoizpenean.

Gaur egun gehien erabiltzen diren FRak konposatu halogenatuak dira, zehazki, konposatu polibromatuak (BFRak, *Brominated Flame Retardants* ingelesez), eta lau mota nagusitan sailka daitezke:

- Difenil-eter polibromatuak (PBDE, *Polybrominated diphenyl ethers* ingelesez).
- Hexabromoziklododekanoak (HBCDDak, *Hexabromocyclododecanes* ingelesez).
- A tetrabromobisfenola (TBBPA, *Tetrabromobisphenol A* ingelesez) eta beste fenol batzuk.
- Bifenilo polibromatuak (PBB, *Polybrominated biphenyls* ingelesez).

Europar Batasunean BFR batzuen erabilera debekatuta edo mugatuta egon arren, beste batzuk oraingoz komertzializatzen dira. Gainera, ingurumenean biltegitratzeke ahalmena duten konposatueta daudela kontuak hartuta, hots MPetan, gaur egungo gizartean produktu kimiko hauek eragiten dituzten arriskuei buruzko kezka nabarmena da. BFRz aberastutako MPak gai dira BFRak ingurunera isurtzeke, airea, lurzorua edo/eta ura kutsatuz. Gainera, kate-trofikoan sar daitezke animalia-jatorrizko elikagaietan (arraina, haragia, esnea eta eratorritako produktueta) barneratuz. Izan ere, behin ingurumenean daudela, hainbat animalia horiek irensteko gai dira (Bergmann et al., 2015; EFSA, 2021). Hori dela eta, Europar Batasunak osasuna eta ingurumena babesteko legedia onartu du, BFR batzuen salmenta eta erabilera murriztuz edo geldiaraziz.

⁴ <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/como-llega-el-plastico-a-los-oceanos-y-que-sucede-entonces/>

⁵ <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs-plastic>

Horrela, 2003/11/EE Zuzentarauak, zenbait substantzia eta prestakin merkaturatzearekin eta erabiltzearekin erlazionaturiko arriskuei buruzkoa dena, PBDEen familiako bi nahaste komertzial, pentaBDE eta oktaBDE izenez ezagutzen direnak hain zuzen ere, % 0,1 baino kontzentrazio altuagotan (masan) saltzea debekatzen du ingurumenean duten biometatze-ahalmenagatik (EFSA, 2021). 2006ko uztailetik aurrera, 2002/95/EE Zuzentarauaren arabera, ekipo elektriko eta elektroniko berriek ezin dute PBBrik edo/eta PBDERik eduki kontzentrazioa edozein izanda ere. 2008ko uztailean, Europako Justizia Auzitegiak hirugarren PBDE nahasketa bat ere debekatu zuen, Deko-209, hasiera batean murrizketetatik salbuetsita zegoena bere ustezko toxikotasun baxua zela eta (EFSA, 2021). Izatez, Deko-209 legegintza-mailan azterketa jaso berri du, baina ez bere toxikotasunarekin lotutako arrazoiengatik. Izan ere, bromo-portzentaje altua eta bioaktibitate txikia daukala kontuan hartuta, antzekoak diren BFRak baino xurgapen txikiagoa du, azkar ezabatzen da eta ez da biometatzen, bere arriskuak oharkabean utziz (Hooper eta McDonald, 2000). Kaltea ingurunera migratzeko moduagatik datorkio, ingurunean degradatzean oso toxiko diren polibromatuak askatzen baititu. Deko-209-aren desbromazioaren ondorioz toxikotasun handiagoa daukaten nona- eta okta-BDE ingurunera aska daitezke. Nona- eta okta-BDE hauek ez dira erraz degradatzen ingurunean, lurzoruetan eta sedimentuetan pilatuz hainbat urtez⁶.

Orain arte aipatutakoa kontuan hartuta, lan honetan BFR baten azterketa sakona egin da. Zehazki, deka-209 sugar-atzeratzaileaz dopatuta dagoen akrilonitrilo butadieno estireno (ABS) matrize mikroplastikotik ur-ingurunera kutsatzaile organiko halogenatuen askapenaren monitorizazioa burutu da X Izpien Mikrofluoresentzia teknika (μ -XRF) erabiliz, gazitasunaren eta argi ultramorearen eragina aztertuz. Izan ere, deka-209 gaur egun asko erabiltzen den bromodun sugar-atzeratzailea da, etxeko altzarrietan, tapizerian, gortinetan, etab. aurkitu ahal izan delarik (Resinex, 2022).

3. Ikerketaren muina

3.1 Laginak eta laginen tratamendua

Migrazio-esperimentuetarako ABS pilula komertzialak (Teknologisk Institut, Danimarka) eta Deko-209 % 15-eko kontzentrazioan masan aberastutako ABS pilulak erabili dira. Kontzentrazio hori erabili da plastikoetan aurki daitekeen sugar-atzeratzaile kontzentrazioa delako. Pilulak zuriak dira, zilindro-formakoak, eta 2 eta 2,5 mm bitarteko neurriak dituzte (ikus 1. Irudia). Erabilitako pilulen dimentsioak berdintzeko, eta XRF analisietarako aproposa den gainazal laua lortzeko, pilulak leundu eta $0,0167 \pm 0,0001$ g-ko batez besteko pisura berdindu dira leuntzeko makina automatiko (Forcipol[®]1, Metkon, Turkia) baten laguntzaz.

1. Irudia: % 15 FR duen ABS laginaren irudia, aurrez aurre (ezkerrean) eta etzanda (eskuinean).



Aurretik esan bezala, migrazio-esperimentuak ur ingurune batean egin dira, horretarako, eta gazitasun kontzentrazio ezberdinak lortzeko, itsasoko ur sintetikoak prestatu da Merck etxeko hurrengo erreaktiboak erabilia: sodio kloruroa (NaCl), sodio sulfatoa (Na_2SO_4), magnesio kloruroa (MgCl_2), kaltzio kloruroa (CaCl_2), potasio kloruroa (KCl), sodio bikarbonatoa (NaHCO_3), potasio bromuroa (KBr), boro trihidroxidoa (B(OH)_3), eta sodio fluoruroa (NaF). Gazitasunaren eragina aztertzeko, hiru gazitasun kontzentrazio desberdin prestatu dira, 35 g/L (gazitasun altua, GA, itsasoaren gazitasuna simulatuz), 17 g/L (gazitasun ertaina, GE, estuarioak

6 <https://hmong.es/wiki/DecaBDE>

simulatuz) eta 2 g/L (gazitasun baxua, GB, ibaiak simulatuz). Honetaz gain, UM erradiazioaren eragina aztertzeko UM kamera bat eraiki da, 23 W-ko *Tropic Pro Compact* UV-B bi bonbilla erabiliz. Itsasoko sistema natural bat simulatzeko asmoz, esperimentu guztietan 7,5 cm-ko adsorbatzaile bat erabili da (*silicon rod*), esperimentuetan zehar aztertutako plastikoek askatutako bromodun konposatua kontzentratzeko.

3.2 Metodo analitikoak

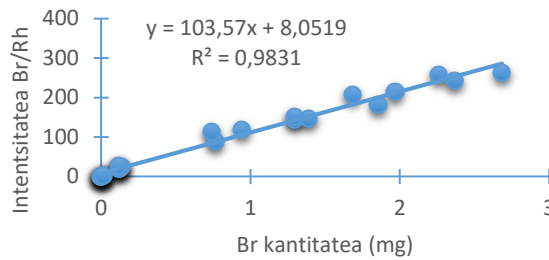
Migrazio esperimentuen aurretiko eta ondorengo laginen karakterizazioa egiteko *Dual M4 TORNADO ED-XRF* (Bruker Nano GmbH, Berlin, Alemania) espektrometroa erabili da. Ekipoak X izpien bi hodi ditu rodio-iturriarekin (Rh). Elementu arinen detekzioa hobetzeko ($Z > 11$) neurriak hutsean hartu dira (20 mbar), MV 10 N VARIO-B (Alemania) diafragma-ponpa bat erabiliz. Neurketen baldintzak ondokoak izan dira: azalaren analisisa 25 μm -ko erresoluzio espazial daukan polikapilarrekin egin dira, puntuen arteko distantzia 20 μm -koa izanik eta pixel bakoitzean 10-18 ms-ko neurketa eginez. Pilula bakoitzaren aurpegia birritan neurtu da errepikakortasuna bermatzeko, kasu guztietan lortutako desbiderapen estandar erlatiboa % 1 baino baxuagoa izan delarik. XRF-a teknika elementala da, beraz ezin da deka-209 konposatua ikusi, soilik bertan dauden bromoen seinalea aztertu daiteke teknika honen bidez. Laginak karbonoz eta hidrogenoz osatuta daudenez, lagin gardenak dira XRF-an, perfektuak direlarik bertan dagoen Br kantitatea ikusteko. Gainera, esperimentuetan bromo iturri bakarra ABS-an dagoen deka-209a izango da, mikroplastikoak komertzialak izanik beste konposatu batzuen arrastorik ez dago. Adsorbatzailea ere ez baitu elementu horren presentziarik. X Izpien Mikrofluoreszentzia emandako informazioa osatzeko Raman espektroskopia erabili da (Renishaw Raman InVia, Erresuma Batua). Neurketak x20-ko objektiboarekin eta 785 nm-ko laser gorri batekin egin dira. Neurketak 100-3000 cm^{-1} tartean egin dira, laserraren potentzia % 10an finkaturik, eta neurketako 10 segundoko esposizio-denbora eta 2 metaketa aplikatuz.

3.3 Migrazioaren monitorizazioa

Deca-209-aren migrazioa monitorizatzeko lehenik eta behin Br kantitatea kuantifikatzea ahalbidetuko duen kalibratua eraiki da. Horretarako, sugar-atzeratzaile kontzentrazio desberdinak dituzten laginak daudela (% 0.1, % 1 eta % 15) aprobetxatuz, kalibratua eraiki da lagin bakoitzaren bromo kantitatea miligramotan adieraziz. Erabilitako laginak leundu egin dira aurpegi lau bat izateko, eta, gainera, tamaina egokitu ondoren, pisatu egin dira laginaren barruan dagoen bromo kantitatea zehazteko. Kontzentrazio ertaineko puntuak eraikitzeko, erdibitutako pilulak erabili dira. Horrela, kalibratuak 0 eta 2,5 mg Br tartea hartzen du, bost bromo kantitate maila ezberdin hartuz, maila bakoitzean 3 pilula erabili direlarik. Kanpo kalibrazioaren bidez lortutako zuzena $y = (103,6 \pm 2,9) x + (8,1 \pm 3,5)$ izan da, eta kuantifikazio- eta detekzio-mugak % 2 eta % 0,2, hurrenez hurren. 2. irudian, lortutako kalibratua adierazten da, eredu matematikoarekin eta horri dagokion determinazio koefizientearekin batera (R^2). Egunen arteko erreproduzibilitatea mantentzeko, seinale guztiak rodioaren intentsitatearen seinalearekin normalizatu dira.

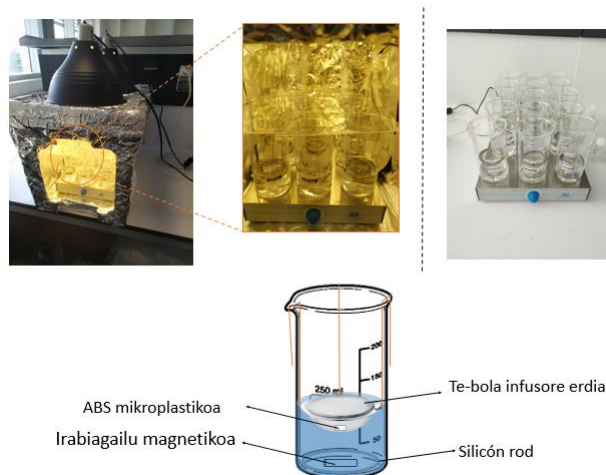
Bromoaren migrazioan gazitasunak eta argi ultramoreak duten eragina aztertzeko zenbait esperimentu prestatu dira. Hauek aurrera eramateko 15na postuko bi multi-irabiagailu erabili dira, horietako bat aurretik aipatutako UM kameraren barruan instalatuta eta bestea kanpoaldean. Hiru gazitasun-maila aztertu dira (GA, GE eta GB) eta argi ultramorearen kasuan 2 maila (23 h/eguneko argiarekin eta bestea argirik gabe).

2. Irudia: Kalibratuaren irudikapen grafikoa, Y ardatzean Br-en intentsitate normalizatua Rh-aren aurrean, eta X ardatzean pilula estandar bakoitzaren Br kantitatea mg-tan adierazita.



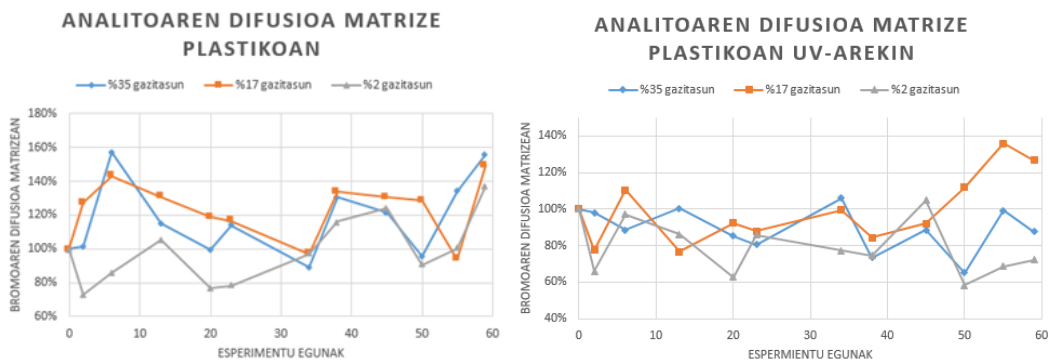
Analizatutako laginak denbora tarte desberdinetan (0 eta 59 egun bitartean) mantendu dira aipatutako baldintzetan. Analisisetarako laginak atera eta analizatu ondoren (Br-aren edukia μ -XRF-aren bidez neurtuz), dagokien esperimentera itzuli dira monitorizazio jarraitua burutzeko. Esperimentu guztietan Plexiglass® xafiak erabili dira (ia gardenak UM erradiazioarekiko) estalki gisa prezipitatu ontzien goialdean jarrita, lurruntze-fenomenoek eragindako bolumen-aldaketa minimizatzeko. Aipatu beharra dago esperimenteran ABS pilulak te-bola infusore baten barruan sartu direla Silicon Rod barrak ez kaltetzeko (ikus 3. irudia).

3. Irudia: Esperimenteruaren diseinua, ezkerrean UM kameran eta eskuinean kanpoaldean (UM gabe)



Monitorizazio esperimenteruaren lortu diren μ -XRF emaitzak grafikoki ikus daitezke 4. irudian.

4. Irudia: Bromoaren migrazio profilak plastikozko matrizean zehar, UM-arekin eta UM gabe. Profil urdina gazitasun altuko (GA) saiakuntzakoa da, laranja gazitasun ertaineko (GE) eta grisa gazitasun baxukoa (GB).



Datuek adierazten dutenez, aztertutako egunetan bromo kopuruak gora eta behera egin du, eta emaitza horrek ez du zentzurik. Are gehiago, askotan, pilulan neurtutako Br kantitatea zero denborako pilula berean neurtutakoa baino handiagoa da (>% 100). Emaitza hauek ikusita XRFak ABSan polibromatuak neurtzeko arazoak modu kritikoan adierazten dituzten ikerketa-lan berriak kontsultatu dira (Alghamdi et al., 2022), eta berretsi da lanean diseinatutako neurketa-metodoa zuzena dela. Izan ere, ikerketa-lan horretan, neurketak modu egokian aurrera eramateko hurrengo baldintzak proposatzen zituzten: azaleraren analisia esposizio-denbora baxuarekin egitea, laginaren azalera leuntzea irregulartasuna konpontzeko, neurtu laginaren aurpegi berdina analisi bakoitzean, pilulak ondo garbitu edozein interferentzia ezabatzeko... eta lan honetan proposamen guzti horiek aurrera eraman dira. Hortaz, esperimentuan lortutako emaitzak okerrak ez direla konfirmatu da eta Fick-en difusio legeak azal zezaketela ondorioztatu da. Ficken difusio legearen arabera konposatu bat eremu batetik beste baterantz mugituko da bi puntuen artean kontzentrazio (definizioz potentzial kimiko) diferentzia badago. Garraio hori, kontzentrazio gradientearen arabera gertatuko da, hau da, kontzentrazio altuko gunetik, kontzentrazio baxukora. Beraz, egunek aurrera egin ahala, hasiera batean plastikozko matrizean homogeneoki sakabanatutako FRa kanpoko geruzetara desplazatzen da. Horrela, Br seinalearen handipena XRFan azal daiteke FR partikulak gainazaletik oso gertu zeudenean egin direlako neurketak. ABS matrizea XRFrako gardena izan arren, bromoaren kokapena MPetan barrena egunekin gainazalera hurbiltzean X izpia energia gutxiago galtzen du analisian, analittoa detektatzeko zeharkatu behar duen lagin kantitatea txikiagoa baita.

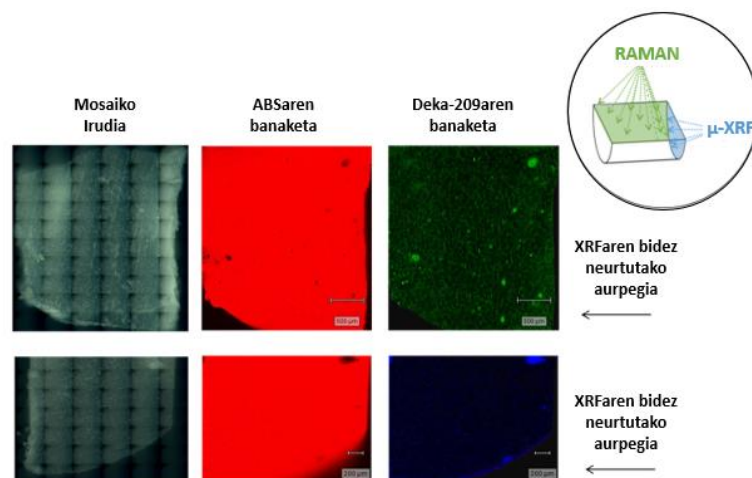
Izan ere, oro har, materialaren dentsitateak X izpiak bertan sartzeko ahalmenari ere eragiten diola badakigu. Horrela, teknikak hasieran baino bromo kantitate handiagoa jaso lezake. Hipotesi hori berresteko saiakuntzetako bi laginen ebaketa bertikalaren Raman irudi-analisiak egin dira, zehazki GB mailan eta UM argirik gabeko 0 eta 2. eguneko laginak analizatu ziren, ustez % 70eko hazkundera erakusten zutenak (ikus 5. Irudia). Emaitzak ikusita, badakigu matrize plastikoa hasierako FRren banaketa homogeneoa dela, berdez kolorestatuta dagoen deka-209 matrize plastiko osoan zehar banatuta dagoelako. Era berean, ziurtatu da matrizean dagoen konposatua deka-209 dela, bertan agertzen diren bandak eta intentsitateak bat datozelako konposatu estandarrekin. Esperimentuko bi egun pasa ondoren, Raman irudiak FRren aleen mugimendua erakusten du XRFak neurtzen duen azalerarantz, esperimentuan monitorizazioan lortutako kontzentrazioaren handipenaren arrazoa agerian utziz.

Hau ondorioztatuta gazitasunak eta UM argiak migrazioan duten eragina aztertu da.

Esperimentua GBn egiten denean (lerro grisa 4. irudian), lehenengo egunetan bromoaren seinalea jaitsi egiten dela ikusten da, eta, horrela, ingurunearen gazitasun baxuakugar-atzeratzailea azalerarazten duela eta azkarrago askatzeko aukera ematen duela adierazten du. GERen datuek erakusten dute (lerro laranja 4. irudian) FRa azalerantz astiroago hedatzen dela denbora luzeagoa behar duelako.

Hala ere, GAREN datuek erakusten dutenez (lerro urdina 4. irudian), analittoa MPen matrizean hedatzeko lehen faseak gutxienez bi egun behar ditu hasteko. Emaitza horiek bat datoz sistema plastiko-kutsatzaile organiko desberdinetan oinarrituta egindako lanetan (Pan et al., 2022), eta adierazten dute, halaber, gazitasun baxuak erraztu duela ABS motako MPetan dagoen deka-209 ur-ingurunera askatzen. UM argia duten profilei erreparatuz gero (4. irudia), hiru gazitasun-mailetarako, profilararen hasiera bromo kopuruaren jaitsiera dakar, eta argi uzten du eguzki-esposizioaren ondorioz FRaren migrazioa azkarragoa dela. Hau, eguzki esposizioean, tenperaturak gora egiten duela eta plastikoa osatzen duten polimeroaren kateek dardara egiten dutela adieraz dezake, FRaren askapena sinpleagoa eginez (Cheng et al., 2020). Horretaz gain, UM argiak MPn duen eragina bereiz daiteke saiakuntzetako pilulek kolore horixka hartzen dutelako UM esposiziorik gabekoekin alderatuta, ABSaren egituran duten eragina agerian utziz.

5. Irudia: ABSaren (gorria) eta Dek-209aren (berdea eta urdina) banaketaren Raman irudiak, ebaketa bertikala duten pilula-laginetan. Goiko aldean 0 egunean, eta beheko aldean 2.egunean baldintza berdinak erabiliz.



4. Ondorioak

Mikroplastiek duten kutsatzaileen determinazioa egitea mundu mailan erronka analitikoa dela argi dago, are gehiago mikroplastikoetan adsorbatuta dauden kutsatzaileen ikerketa, hauen kontzentrazio-maila baxuak direla eta. Azken honetan oinarrituta lan honetan, gehigarri bezala ABS matrize mikroplastikoan dagoen deka-209 sugar-atzeratzailearen askapen prozesua aztertu da ingurune urtsu naturalak simulatuz. X Izpien Mikrofluoreszentiak akrilonitrilo butadieno estireno (ABS) matrize mikroplastikotik ur-ingurunera deka-209 sugar-atzeratzailearen askapena monitorizatzeko tresna gisa erabili da. XRF eta Raman tekniken konbinaketa migrazio prozesuak aztertzeko metodologia erabilgarria dela azpimarra daiteke. Bestetik, ur-sistema naturala modu egokian simulatzea lortu da, izan ere, GBn saiakerako bi kasuetan (argiarekin eta argirik gabe), bigarren eguneko bromo seinalea, hasierako baino seinale txikiagoa dela ikusita, esan daiteke benetako ibai edo lakuetan ikusi izan diren ondorio berdinetara iristea posiblea izan dela, hots, gazitasun baxuko inguruek ABS matrize gehigarri mota hori askatzen laguntzen dutela. Modu berean, eguzkiko UM argia halogenatuen askapenean duten garrantzia frogatu da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan hau amaitutzat jotzeko, ur-ingurunera askatutako FRaren kuantifikazioa egitea falta da. Horretarako saiakuntzetan erabilitako Silicon Rod-en edukiaren desortzioa burutzeko asmoa dugu, Dek-209aren konposatu desbromatuak identifikatzeko eta kuantifikatzeko, gas kromatografia-masa espektrometriaz (GC-MS) baliatuta.

6. Erreferentziak

- Alghamdi, M., Abdallah, M. A. E., & Harrad, S. (2022). The utility of X-Ray fluorescence spectrometry as a tool for monitoring compliance with limits on concentrations of halogenated flame retardants in waste polymers: A critical review. *Emerging Contaminants*, 8, 9-20. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.12.002>
- Bergmann, M., Gutow, L., & Klages, M. (2015). *Marine anthropogenic litter*. Springer Nature.
- Cheng, H., Luo, H., Hu, Y., & Tao, S. (2020). Release kinetics as a key linkage between the occurrence of flame retardants in microplastics and their risk to the environment and ecosystem: A critical review. *Water Research*, 185, 116253. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116253>
- European Food Safety Authority. *Brominated flame retardants*. Berreskuratuta 2022-ko apirilak 20 <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/brominated-flame-retardants>

- He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., & Wang, H. (2020). Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, *114*, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
- Hooper, K., & McDonald, T. A. (2000). The PBDEs: an emerging environmental challenge and another reason for breast-milk monitoring programs. *Environmental health perspectives*, *108*(5), 387-392. <https://doi.org/10.1289/ehp.00108387>
- Jovanović, B. (2017). Ingestion of microplastics by fish and its potential consequences from a physical perspective. *Integrated environmental assessment and management*, *13*(3), 510-515. <https://doi.org/10.1002/ieam.1913>
- Luo, H., Liu, C., He, D., Xu, J., Sun, J., Li, J., & Pan, X. (2022). Environmental behaviors of microplastics in aquatic systems: A systematic review on degradation, adsorption, toxicity and biofilm under aging conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *423*, 126915. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126915>
- Morgan, A. B., & Gilman, J. W. (2013). An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, *37*(4), 259-279. <https://doi.org/10.1002/fam.2128>
- Owen, S. R., & Harper, J. F. (1999). Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers. *Polymer Degradation and Stability*, *64*(3), 449-455. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00150-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00150-5)
- Pan, Y. F., Liu, S., Lin, L., Cheng, Y. Y., Hou, R., Li, H. X., Yuan, Z., & Xu, X. R. (2022). Release behaviors of hexabromo cyclododecanes from expanded polystyrene microplastics in seawater and digestive fluids. *Gondwana Research*, *108*, 133-143. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.10.030>
- Posner, S. (2009). Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE). *Norwegian Pollution control Authority (SFT) on behalf of UNEP, United Nations*, Oslo.
- Resinex, *ABS | Tipos de polímeros - Resinex*. Berreskuratuta 2022-ko otsailaren 14an <https://www.resinex.es/tipos-de-polimeros/abs.html>
- Shen, J., Liang, J., Lin, X., Lin, H., Yu, J., & Wang, S. (2021). The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers*, *14*(1), 82. <https://doi.org/10.3390/polym14010082>
- Visual Feature | Beat Plastic Pollution. (2022, martxoak 1). UN Environment Programme. Berreskuratuta 2022-ko apirilaren 14an, <https://www.unep.org/interactives/beat-plastic-pollution/>
- Xiaonan, L., Wenmin, F., Liangzhu, X., (2017). Study on flame retardant ABS. *Materials Science: Materials Review*, *1*(1), 1-10 <http://doi.org/10.18063/msmr.v1i1.506>
- Zhang, S., Wang, J., Liu, X., Qu, F., Wang, X., Wang, X., Li, Y., & Sun, Y. (2019). Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *111*, 62-72. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.002>

7. Eskerrak eta oharrak

Espainiako Gobernuako Zientzia eta Berrikuntza Ministerioak finantzaturako “*Multi-scale approach for identifying (micro) plastics and understanding their transport, distribution, impact and interaction with trace elements in real environmental compartments*” (PLASTeMER) (Erref. PID2020-118685RB-I00) proiektuari. Eusko Jaurlaritzak finantzaturiko “*IBeA, Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoak ikertalde kontsolidatua (2022-2024, Erref. IT-1446-22)*” izeneko proiektuaren babesean egin da lan hau. Eskerrak Jose Manuel Amigori esperimenterazioan erabilitako plastikoak emateagatik. E. Fraga ikerlariak eskerrak eman nahi die IBeA Ikerketa Taldeko kide guztiei, lan honetan zehar emandako laguntzagatik.