



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas -Programa de Postgrados en
Oceanografía

MICROPLÁSTICOS EN LA COSTA DE LA PATAGONIA DE CHILE Y SU POTENCIAL ROL COMO VECTORES DE CONTAMINANTES



Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas de la Universidad de Concepción para optar al grado de Magíster en Ciencias mención Oceanografía

POR CRISTÓBAL IGNACIO CASTILLO ILABACA

Profesor Guía: Silvio Pantoja Gutiérrez
Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
Universidad de Concepción

abril, 2020
Concepción, Chile

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado

La Tesis de “*Magister en Oceanografía*” titulada “*MICROPLÁSTICOS EN LA COSTA DE LA PATAGONIA DE CHILE Y SU POTENCIAL ROL COMO VECTORES DE CONTAMINANTES*” del Sr. “*CRISTÓBAL IGNACIO CASTILLO ILABACA*” y realizada bajo la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente Comisión de Evaluación:

Dr. Silvio Pantoja Gutiérrez
Profesor Guía
Universidad de Concepción

Dra. Camila Fernández Ibáñez
Miembro Comité de Tesis
Universidad de Concepción

Dr. Marcelo Gutiérrez Astete
Miembro Comité de Tesis
Universidad de Concepción

Dr. Mauricio Urbina Foneron
Miembro Comité de Tesis
Universidad de Concepción

Dr. Mario Aranda Bustos
Miembro Comité de Tesis
P. Universidad Católica de Chile

Dr. Iván Hinojosa Toledo
Evaluador Externo
Universidad Católica de la Santísima Concepción

Dr. Fabián Tapia Jorquera
Director
Programa de Magister en Oceanografía
Universidad de Concepción



AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todos quienes han sido un aporte, tanto en lo profesional como personal. A mis padres, Patricia y Claudio, mi hermana Marilú y mi pareja Susana. Ellos me han guiado, apoyado y escuchado incondicionalmente, aún desde la distancia. A todos aquellos profesores del colegio y universidad que de una forma u otra incentivaron mi pasión por las ciencias, investigación y la búsqueda de conocimiento.

Agradezco también las oportunidades, el apoyo y el tiempo que han dedicado los profesores del programa, especialmente a mis profesores guías Silvio Pantoja, Camila Fernández, Marcelo Gutiérrez, Mauricio Urbina y Mario Aranda, además de Carina Lange, Fabián Tapia, Jorge Yáñez y Ashwin Kumar por el apoyo, comentarios y aportes bibliográficos que permitieron expandir las ideas que me ayudaron en el desarrollo de esta investigación.

A mis colegas del Laboratorio de Geoquímica Orgánica, Lilian Núñez, Claudio Caroca, Víctor Acuña, Benjamín Srain, Amanda Paredes y Eric Orellana, quienes aportaron con técnicas de análisis en cromatografía líquida y discusiones. A los miembros del Laboratorio de Fisiología Animal Comparada, en especial a Alberto Jorquera y Javier Pinochet, quienes proporcionaron datos y apoyo en correlaciones espaciales y discusión del capítulo 2 de esta tesis.

Agradezco al Programa de Postgrado de la Universidad, al Centro de Investigación Oceanográfica COPAS Sur-Austral (PFB31 y CONICYT PIA APOYO CTE AFB170006), a la beca CONICYT (22180122), y LIA MORFUN (CNRS y Universidad de Concepción) por financiar mis estudios, asistencias a congresos, simposios, talleres y el desarrollo de esta tesis desde 2017 hasta 2020.



Curriculum vitae

Cristóbal Ignacio Castillo Ilabaca

Nacido el 10 de enero, 1990, en Viña del Mar, Chile

2008-2012: Biólogo Marino, Licenciado en Biología Marina, Universidad Austral de Chile, Chile

2017-2019: Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

PUBLICACIONES

Urbina, M.A., Luna-Jorquera, G., Thiel, M., Acuña-Ruz, T., Amenábar Cristi, M.A., Andrade, C., Arendt, C., **Castillo, C.**, Chevallier, A., Cornejo-D'Ottone, M., Correa-Araneda, F., Duarte, C., Fernández, C., Galván-Malagòn, C., Godoy, C., González-Aravena, M., Hinojosa, I.A., Jorquera, A., Lardies, M.A., Lenzi, J., Mattar, C., Munizaga, M., Olguín-Campillay, N., Perez-Venegas, D.J., Portflitt-Toro, M., Pozo, K., Pulgar, J., Vargas, E. **In rev., A country's response to tackling plastic pollution in aquatic ecosystems: The Chilean way**, *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*. Manuscript AQC-19-0309

ÁREAS DE INVESTIGACIÓN

Principal: Oceanografía química

Secundaria: Contaminación marina

Otras: Antropoceno

EXPERIENCIA DOCENTE

- Docente de ciencias naturales para enseñanza básica y media (reemplazos), Colegio Laico Valdivia, Chile, primer semestre 2013.
- Ayudante cursos de pregrado: nombre asignaturas, Universidad, país, periodo.
- Excursión al ambiente marino (BIMA, 101), UACH, Chile, Enero 2010.
- Oceanografía física (ICML, 281), UACH, Chile, 2011-2012.
- Geología marina (ICML, 211), UACH, Chile, 2013.
- Oceanografía física, UdeC, Chile, primer semestre 2017
- Introducción a las ciencias marinas, UdeC, Chile, primer semestre 2018

CRUCEROS OCEANOGRÁFICOS

- Kai-Kai II, Universidad de Concepción, Chile, 2017.
- Sur-Austral R/V, Universidad de Concepción, Chile, 2017.
- Cabo de Hornos R/V (AGS 61), Expedición Taitao, Armada de Chile, CONICYT, octubre-noviembre 2018.

ESTADÍAS DE INVESTIGACIÓN O ENTRENAMIENTO

- Austral Summer Institute (ASI XVIII), ECODIM X, Dichato 8-27 Enero, Chile.
- Observatoire Océanologique de Banyuls/Mer, Laboratorio Internacional Asociado MORFUN, Francia, 19-21 septiembre 2018.
- Austral Summer Institute (ASI XIX), Research on Ecological and Biogeochemical Aspects of HABs using Mass Spectrometric Techniques. Concepción 21-25 Enero, Chile.

Índice de Contenido

Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN	16
1.1 La edad del plástico	16
1.2 Microplásticos y su dinámica en océano costero	17
1.3 PAH y microplásticos	18
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	21
2.1 Hipótesis	21
2.2 Objetivo general	22
2.3 Objetivos específicos	22
MATERIALES Y MÉTODOS	23
3.1 Microplásticos en columna de agua y sedimentos	23
3.1.1 Zonas de estudio n°1	23
3.1.2 Zona de estudio n°2	26
3.2 Determinación del rol de microplásticos como vectores de contaminantes	31
3.2.1 Experimento de adsorción de contaminantes	31
3.2.2 Cinética de adsorción	34
3.3 Análisis de resultados	35
3.3.1 Microplásticos en columna de agua	35
3.3.2 Microplásticos en sedimento	36
3.3.3 Experimento de adsorción de hidrocarburos aromáticos	36
RESULTADOS	37
CAPÍTULO 1. CIRCULACIÓN EN COLUMNA DE AGUA MODULA LA DISTRIBUCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL EXTENSO ECOSISTEMA DE FIORDOS DE LOS CANALES MARTÍNEZ-BAKER EN LA PATAGONIA CHILENA	37
CAPÍTULO 2. MICROPLÁSTICOS EN SEDIMENTOS DEL MAR INTERIOR DE CHILOÉ (Manuscrito en preparación)	70
CAPÍTULO 3. ROL DE MICROPLÁSTICOS COMO VECTORES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (Manuscrito en preparación)	78
DISCUSIÓN	85
5.1 Dinámica de microplásticos en el ambiente	90
5.2 Contrastación de hipótesis	92
5.3 Microplásticos como vectores de contaminantes orgánicos	93
5.4 Comentarios finales	¡Error! Marcador no definido.
CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS	98

Índice de Tablas

TABLA 3.1. DESCRIPCIÓN DEL TIPO DE SEDIMENTO EN ESCALA WENTWORTH (MM) Y ESCALA PHI. OBTENIDO DE GRAY & ELLIOTT (2009).....	29
TABLA 3.2. GRADIENTE DE INYECCIÓN DE FASES MÓVILES MILLI-Q (%) Y ACETONITRILLO (%) PARA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	34
TABLA 4.1 DETALLES DE RECUPERACIÓN EN SEDIMENTOS (%), DENSIDAD (G CM ⁻³) DE ACUERDO A TIPO DE POLÍMERO Y MASA DE SEDIMENTO UTILIZADO (G PESO SECO).	72
TABLA 4.2. CONCENTRACIONES TEÓRICAS Y MEDIDAS (PPB Ó µG L ⁻¹) PARA CADA LOS 16 PAH Y SUS RESPECTIVOS PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN DEL MÉTODO (%) PARA CADA TRATAMIENTO DE SALINIDAD (0, 16,5 Y 33 PSU). RECUPERACIONES INFERIORES A 60% SE INDICAN EN AZUL.	79
TABLA 4.3 COEFICIENTES DE CORRELACIÓN (R ²) Y ECUACIONES PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE CADA PAH CON RECUPERACIONES SUPERIORES A 60%.....	80
TABLA 4.4 PARÁMETROS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PAH A MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO EN BASE A MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN, EN TRATAMIENTOS CON SALINIDADES DE 0, 16,5 Y 33 PSU.	83
TABLA 5.1. COMPARACIÓN DE LA ABUNDANCIA DE MICROPLÁSTICOS (# M ⁻³) DE ACUERDO AL TIPO DE MUESTREO DE LA COLUMNA DE AGUA EN DIFERENTES REGIONES DEL MUNDO. BASADO EN LUSHER (2015).	86
TABLA 5. 2. COMPARACIÓN DE LA ABUNDANCIA DE MICROPLÁSTICOS (PARTÍCULAS KG ⁻¹ SEDIMENTO SECO) EN SEDIMENTOS DE DIFERENTES REGIONES DEL MUNDO.....	87
TABLA 5. 3. PESO MOLECULAR, COEFICIENTE OCTANOL-AGUA (KOW) Y PARÁMETROS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN SEGÚN MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN PARA CADA ANALITO EN EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN A 0, 16,5 Y 33 PSU.....	94

Índice de Figuras

FIGURA 3.1. ZONAS DE ESTUDIO A) FIORDOS PATAGÓNICOS ENTRE CANALES STEFFEN, MARTÍNEZ Y ALREDEDORES DE CALETA TORTEL, B) MAR INTERIOR DE CHILOÉ ENTRE FIORDO DE RELONCAVÍ HASTA EL SUR DE LA BOCA DEL GUAFO.....	23
FIGURA 3.2. IMAGEN DE EXTRACTOR DE MICROPLÁSTICOS EN SEDIMENTO MODIFICADO DE COPPOCK ET AL., (2017) Y DIAGRAMA DE METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN SOBRENADANTE Y PRECIPITADO.....	28
FIGURA 3.3. (A) POBLACIÓN (NÚMERO DE HABITANTES) Y (B) PROMEDIO DE 10 AÑOS DE PRODUCCIÓN ACUÍCOLA (TONELADAS) ALREDEDOR DE LAS 35 ESTACIONES DE MUESTREO DEL MAR INTERIOR DE CHILOÉ.	31
FIGURA 3.4. CROMATOGRAMA DE ESTÁNDAR DE MEZCLA DE PAH INDICANDO LOS 10 PAH UTILIZADOS EN EL EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN.....	34
FIGURA 4.1. PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN PARA LA EXTRACCIÓN DE MICROPLÁSTICOS DE PP, HDPE, PS Y PVC DESDE SEDIMENTO. PRN: PRUEBA DE RECUPERACIÓN, N RÉPLICA.	71
FIGURA 4.2. CLASIFICACIÓN DEL TIPO DE MICROPLÁSTICO DE ACUERDO A COLOR (%).	73
FIGURA 4.3. DISTRIBUCIÓN DE ABUNDANCIA DE A) MICROPLÁSTICOS TOTALES (PARTÍCULAS KG ⁻¹ PESO SECO DE SEDIMENTO), B) FIBRAS (PARTÍCULAS KG ⁻¹ PESO SECO DE SEDIMENTO), C) FRAGMENTOS (PARTÍCULAS KG ⁻¹ PESO SECO DE SEDIMENTO) Y D) FILMS (PARTÍCULAS KG ⁻¹ PESO SECO DE SEDIMENTO) ENCONTRADOS EN SEDIMENTOS DE LAS 35 ESTACIONES COLECTADAS EN EL MAR INTERIOR DE CHILOÉ. ESCALA DE IMÁGENES 500 μM.	74
FIGURA 4.4 DISTRIBUCIÓN DE LA GRANULOMETRÍA (φ), MEDIDA EN LAS MUESTRAS DE SEDIMENTO COLECTADAS EN EL MAR INTERIOR DE CHILOÉ.	75
FIGURA 4.5. COMPARACIÓN ENTRE LA DISTRIBUCIÓN DE FRAGMENTOS (PARTÍCULAS KG ⁻¹ DE SEDIMENTO SECO) Y LA PRODUCCIÓN (TONELADAS) ACUÍCOLA EN EL ÁREA DE ESTUDIO.	77
FIGURA 4.6. PAH DISUELTOS EN CONTROL SIN MICROPLÁSTICOS BAJO LAS 3 SALINIDADES EXPERIMENTALES (0, 16,5 Y 33 PSU) EN EL INICIO Y TÉRMINO DEL EXPERIMENTO (0 Y 36 HORAS).....	81
FIGURA 4.7. DATOS EXPERIMENTALES (A) (N=2, PROMEDIO ± DESVIACIÓN ESTÁNDAR) Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PAH SOBRE MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO BASADOS EN EL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN (B).	82
FIGURA 4.8. PORCENTAJE DE PAH ADSORBIDO A MICROPLÁSTICOS ESTÁNDARES DE POLIETILENO (5 MG) EN DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN BAJO 3 DISTINTOS TRATAMIENTOS DE SALINIDAD (0, 16,5 Y 33 PSU). BARRAS DE ERROR: DESVIACIÓN ESTÁNDAR.	84
FIGURA 5.1. EJEMPLOS DE MICROPLÁSTICOS (A-F) EN EL TRACTO DIGESTIVO DE D. MUROADSI Y (G-I) SUS PRESAS EN AGUAS SUPERFICIALES ALREDEDOR DE LAS COSTAS DE RAPA NUI. ESCALA 0,5 MM. (ORY ET AL., 2017).	89
FIGURA 5.2. MODELO PROPUESTO DE APORTE DE MICROPLÁSTICOS HACIA LA ZONA DE FIORDOS PATAGÓNICOS DE LOS CANALES BAKER Y MARTÍNEZ.	90

RESUMEN

El problema por la presencia de basura plástica en el ambiente marino ha incrementado el interés global de la comunidad científica durante la última década. El manejo deficiente de residuos y el sobreconsumo causan que el plástico represente cerca del 80% de la basura marina. En el ambiente, la basura plástica se degrada en microplásticos (< 5 mm) los cuales pueden afectar a organismos y actuar como vectores de contaminantes orgánicos e inorgánicos, los que se acumulan y magnifican en tramas tróficas.

En Chile, las investigaciones relacionadas a microplásticos se enfocan principalmente en su interacción con organismos marinos (aves, crustáceos, peces y mamíferos) con poca investigación sobre la dinámica de transporte de microplásticos en el océano costero.

El objetivo de esta investigación es caracterizar la ocurrencia y distribución de microplásticos en la columna de agua del extenso sistema de canales Martínez y Baker de la Patagonia, y sedimentos del mar interior de Chiloé. Un segundo objetivo es la evaluación del potencial de microplásticos como vectores de contaminantes orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAH) en condiciones de ambientes con salinidad variable como aquellos con circulación estuarina en el océano costero, notablemente en los fiordos de la Patagonia en Chile.

Dos hipótesis tienen relación con la segregación de microplásticos que responden al gradiente termohalino en aguas superficiales y subsuperficiales a lo largo del sistema estuarino de los canales Martínez y Baker. La tercera hipótesis se centra en el mar interior de Chiloé, y plantea que microplásticos en sedimentos superficiales se acumulan en áreas de mayor actividad antrópica. La cuarta hipótesis propone que las tasas de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos a microplásticos aumentan con la salinidad.

Esta investigación demuestra la presencia de microplásticos en todas las muestras recolectadas, en abundancias de entre 0,1 a 7 partículas por m³ de agua de mar y 12 a 475 partículas por kg de sedimento superficial.

En los canales Martínez-Baker los microplásticos se distribuyen homogéneamente en el gradiente salino longitudinal propio de la circulación estuarina con mayor abundancia en profundidad en sitios cercanos al Golfo de Penas, sugiriendo un origen oceánico. En sedimentos del mar interior de Chiloé (trabajo en proceso), la distribución y acumulación de microplásticos parece responder a corrientes marinas y no sólo a la cercanía con sitios de acuicultura.

La cinética de adsorción calculada desde un modelo de cinética de pseudo-segundo orden, indica que las tasas de adsorción aumentan con la salinidad. Este efecto es conocido como *salting-out*, el cual induce la adsorción de compuestos lipofílicos como PAH al reducir su solubilidad.

En esta investigación se demostró que el ambiente costero no es un sistema cerrado en términos de contaminación por microplásticos por lo que para disminuir su ocurrencia en el ambiente se requieren medidas globales.



ABSTRACT

The problem of litter in the marine environment has gathered global interest from the scientific community since the last decade. Deficient garbage handling and overconsumption cause that plastics represent ca. 80% of marine debris. In the environment, plastic litter degrades into microplastics (< 5 mm) that have proven to harm organisms and to act as vector organic and inorganic pollutants that accumulate and magnify through trophic chains.

In Chile, microplastic research has been mainly focused on interaction with marine organisms (birds, crustaceans, fishes and, mammals), with less knowledge on microplastic transport dynamic in the coastal ocean.

The goal of this research is to characterize the occurrence and distribution of microplastics in the water column of the extensive system of Patagonian channels, Martínez and Baker and, in sediments from the inner sea of Chiloe. A second objective is to assess the potential capability of microplastics to adsorb and transport organic pollutants (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) under different salinity scenarios such as those with estuarine circulation in the coastal ocean, mainly Patagonian fjords in Chile.

Two hypotheses are related to the segregation of microplastics that responds to a thermohaline gradient in surface and subsurface waters along with the estuarine system of the Martínez and Baker channels. The third hypothesis is

tested for the inner sea of Chiloé and states that microplastics in surface sediments accumulate in areas with high anthropic activity. The fourth hypothesis proposes that sorption rates of polycyclic aromatic hydrocarbons to microplastics increase with salinity.

This research shows the presence of microplastics in all collected samples, in abundances ranging from 0,1 to 7 particles per m³ seawater and 12 to 475 particles per kg¹ of surface sediments. These abundances are similar to other regions of the world with low anthropic influence.

In the Martínez-Baker channels, microplastics in surface waters are distributed homogeneously along a longitudinal salinity gradient, part of the estuarine circulation, with higher abundances at depth in sites closer to De Penas Gulf, suggesting oceanic input. In sediments from the inner sea of Chiloé (work in progress), distribution and accumulation of microplastics appear to respond to marine circulation besides proximity to aquaculture sites.

Sorption kinetics calculated from the pseudo-second-order model shows that sorption rates increase salinity due to salting-out, which induces sorption of lipophilic compounds such as PAH by decreasing their solubility.

This research showed that the coastal environment is not a closed system in terms of contamination by microplastics; therefore, to reduce its impact on the environment, global measures are required.

INTRODUCCIÓN

1.1 La edad del plástico

Los plásticos son polímeros sintéticos orgánicos, derivados principalmente del petróleo (Lithner et al., 2011) cuya masificación comercial se remonta a 1950 (Geyer et al., 2017). Se caracterizan por su bajo costo de producción, maleabilidad y resistencia a la degradación, propiedades que permiten su uso en prácticamente todo aspecto de la vida diaria (Laist, 1987). Así, su demanda global incrementa cada año, superando las 335 x 10⁶ Ton en 2016 (PasticEurope, 2017) y gran parte de los cuales sólo se utilizan una vez, siendo desechados dentro del primer año de producción (Teuten et al., 2009).

La preocupación sobre la contaminación por basura plástica en los océanos surgió con Carpenter & Smith (1972), quienes evidenciaron un incremento en fragmentos de plásticos en zonas costeras al sur de Nueva Inglaterra, e incluso su consumo por algunos organismos. Sin embargo, la basura plástica era considerada inocua hasta finales del siglo XX (Worm et al., 2017). En la actualidad, la basura plástica no sólo es reconocida por generar efectos estéticos, sino también amenazar ecosistemas terrestres y marinos (Andrady 2011; de Souza Machado et al., 2018). Más aún, la fragmentación de plásticos genera partículas pequeñas (microplásticos) que, al interactuar con otros contaminantes

orgánicos podrían generar efectos indirectos sobre fauna marina e incluso el humano.

1.2 Microplásticos y su dinámica en océano costero

Los microplásticos son plásticos cuyas dimensiones varían entre 5 mm a 350 μm (Arthur et al., 2009; Lusher et al., 2017). De acuerdo a su origen, se clasifican como primarios (de uso directo), o secundarios (originados por el fraccionamiento de plásticos). Es posible que esta última categoría sea la principal fuente de microplásticos al ambiente (Thompson, 2015), los cuales provienen principalmente de la actividad humana aledaña a las costas (Cole et al., 2011). Una vez que microplásticos llegan al ambiente acuático, su destino y comportamiento dependerá de interacciones físicas, químicas y biológicas (Wang et al., 2016) que traen como resultado la ubiquidad de microplásticos en todo tipo de ambiente (e.g Moore et al., 2001; Van Cauwenberghe et al., 2013; Waller et al., 2017), actuando como vectores de contaminantes orgánicos y traspasándose en tramas tróficas (Teuten et al., 2009).

En el océano costero, el transporte de microplásticos podría estar influenciado por variaciones en surgencia, estratificación vertical, así como frentes y eddies en océano abierto (Zhang, 2017). Recientes estudios han incluido el componente vertical y la asociación de la circulación marina con el transporte de microplásticos, explicando su acumulación en zonas de retención

larval, cuya interacción podría resultar en la reducción de la sobrevivencia larval (Gove et al., 2019).

La contaminación por plásticos es un problema global con impacto ecológico, social y económico. Nuestro país se caracteriza por una extensa línea de costa, ubicada a lo largo del sistema de corriente de Humboldt, en la cual se desarrolla una alta productividad pesquera, que recibe además la descarga de material terrígeno y antropogénico desde los ríos. Por tanto, existe el riesgo de que la contaminación costera pueda afectar organismos incluso de importancia económica y ecológica. Microplásticos han sido identificados en Chile, principalmente en organismos marinos (e.g Andrade & Ovando, 2017; Ory et al., 2018, 2017; Perez-Venegas et al., 2018), sin embargo existe carencia de información respecto a su cuantificación y distribución en matrices ambientales como columna de agua y sedimentos, desconociendo la existencia de patrones de acumulación y dispersión. Hay evidencia que la distribución de objetos flotantes macroscópicos varía principalmente por procesos oceanográficos costeros y estuarinos (Hinojosa et al., 2011).

1.3 PAH y microplásticos

Los PAHs corresponden a una serie de anillos aromáticos, los cuales se han identificado en diversas matrices ambientales y microplásticos (Rochman et al., 2013; Stogiannidis & Laane, 2015). Su origen puede ser natural (e.g

vulcanismos, incendios) o antropogénico (e.g combustión de materia orgánica) (Stogiannidis & Laane, 2015).

Al igual que microplásticos, se ha descrito la ubiquidad de PAH, encontrándose en mayor concentración en estuarios y ambientes costeros urbanizados (e.g Hung et al., 2005; Klánová et al., 2008; Latimer & Zheng, 2003). Se han identificado más de 100 PAHs, 16 de los cuales son considerados tóxicos, cancerígenos y/o mutagénicos (Liu et al., 2012).

Dadas las propiedades lipofílicas de los PAH, tienden a adsorberse en compuestos con características hidrofóbicas similares, como materia orgánica e incluso microplásticos (Karapanagioti et al., 2010). La adsorción está determinada por factores físico-químicos como solubilidad y presión de vapor de cada hidrocarburo (Latimer & Zheng, 2003). La solubilidad, es influenciada por temperatura, salinidad y la concentración de materia orgánica presente (Tremblay et al., 2005). Por ejemplo, fenantreno y fluoranteno aumentan su adsorción a la materia orgánica disuelta en condiciones de bajas temperaturas y altas salinidades (Tremblay et al., 2005), por lo que es posible que ocurra de igual manera frente a microplásticos. Esta investigación abordará la cinética de adsorción de PAH a microplásticos, exponiéndolos a medios experimentales de distinta salinidad.

Esta investigación se enfocará en determinar ocurrencia, distribución y caracterización química de microplásticos en columna de agua y sedimentos de

la zona sur y austral de Chile. Además, se determinará la capacidad de adsorción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) por microplásticos estándares. El capítulo 1, enviado a la revista Marine Pollution Bulletin, aborda la distribución y caracterización de microplásticos en la columna de agua a lo largo del sistema de Fiordos de los canales Martínez y Baker de la Patagonia Chilena. El capítulo 2, que se encuentra en preparación para publicación, está enfocado en la distribución y caracterización de microplásticos en sedimentos del mar interior de Chiloé. El capítulo 3, que se encuentra en preparación para publicación, aborda la variación en la capacidad de adsorción de PAH a microplásticos estándares frente a distintas salinidades.



HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

H1: Existe una segregación longitudinal de microplásticos que responde a un gradiente termohalino en aguas superficiales del sistema estuarino de los canales Martínez y Baker.

H2: Existe una segregación vertical de microplásticos que responde a la estructura vertical de la columna de agua en el sistema estuarino de los canales Martínez y Baker.



H3: Los microplásticos en sedimentos superficiales del mar interior de Chiloé se acumulan en áreas de mayor actividad antrópica.

H4: La adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos a microplásticos aumenta con el incremento de salinidad en el agua.

2.2 Objetivo general

Caracterizar la ocurrencia de microplásticos en ambientes costeros que varían en condiciones ambientales, oceanográficas y en el grado de intervención humana, y determinar la capacidad de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos a microplásticos, comprobando su rol como vectores de contaminantes.

2.3 Objetivos específicos

- a. Aislar, cuantificar y caracterizar microplásticos en muestras de agua del sistema estuarino de los canales Martínez y Baker en la Patagonia Chilena.
- b. Caracterizar la distribución de microplásticos en el sistema estuarino de los canales Martínez y Baker.
- c. Aislar, cuantificar y caracterizar microplásticos en muestras de sedimentos del mar interior de Chiloé.
- d. Identificar la relación entre abundancia de microplásticos en sedimentos superficiales y actividad humana.
- e. Determinar tasas de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos en microplásticos bajo distintos escenarios de salinidad simulados en laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Microplásticos en columna de agua y sedimentos

Para esta investigación se consideraron 2 zonas de estudio (Figura 3.1), las cuales se escogieron en base al grado de influencia humana y sus características oceanográficas.

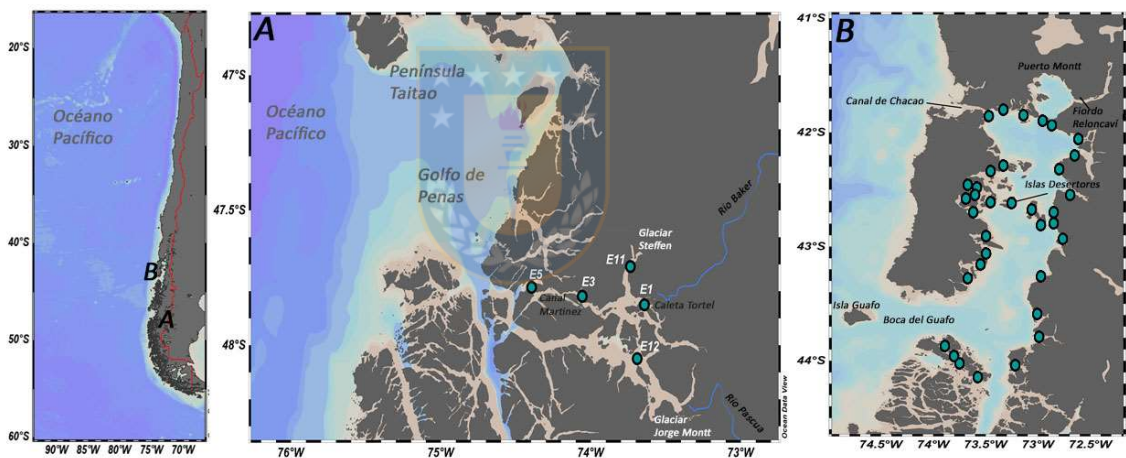


Figura 3.1. Zonas de estudio A) fiordos patagónicos entre canales Steffen, Martínez y alrededores de Caleta Tortel, B) Mar interior de Chiloé entre fiordo de Reloncaví hasta el sur de la Boca del Guafo.

3.1.1 Zonas de estudio n°1

3.1.1.1 Muestreo

La zona de estudio n°1 (Figura 3.1A) incluye 5 estaciones de muestreo de columna de agua entre los canales Steffen, Martínez y alrededores de Caleta Tortel. La interacción entre agua dulce y océano tiene su origen por ríos,

escorrentías, precipitación y deshielos, generando una fuerte estratificación (Iriarte et al., 2014). Esta zona es de baja influencia humana, ya que Caleta Tortel posee 523 habitantes (INE, 2017), pudiendo alcanzar las 2.000 personas en temporada estival (Riquelme et al., 2010). El muestreo en esta área fue desarrollado en diciembre de 2017 a bordo de la embarcación científica Sur-Austral (COPAS Sur-Austral) y se realizó mediante red Tucker con enmalle de 300 μm , permitiendo el filtrado en estratos superficial, profundo e integrado. El criterio de selección de estratos se realizó en base a la profundidad de la haloclina. Las muestras fueron almacenadas en frascos Duran Schoot, fraccionadas con un separador Folsom, fijadas en etanol y mantenidas en frío y oscuridad.

Se registraron parámetros físico-químicos de la columna de agua en cada sitio de muestreo mediante un CTD Seabird SBE 25. Los parámetros incluyen temperatura ($^{\circ}\text{C}$), salinidad (PSU), oxígeno disuelto (ml L^{-1}), fluorescencia, turbidez y radiación PAR (biospherical-Licor).

3.1.1.2 Aislación de microplásticos

La aislación de microplásticos realizó de acuerdo a lo recomendado por Kovač Viršek *et al.*, (2016). El conteo visual y aislación se realizó bajo campana extractora con un estéreo microscopio y pinzas metálicas. Durante cada análisis, una muestra blanco (agua Milli-Q en placa Petri de vidrio) se mantenía expuesta al aire. Los microplásticos fueron aislados en viales de vidrio de 2 mL, mantenidos

en etanol (70%) y en frío, clasificándolos según su morfología (fragmentos y films) y por color (azul, blanco, gris, negro, rojo y verde).

3.1.1.3 Caracterización química de los polímeros encontrados

Un total de 204 microplásticos (30 % del total encontrado) fueron analizados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las muestras fueron limpiadas para eliminar *fouling* y/o materia orgánica adsorbidas en la superficie de las partículas. El método de limpieza, modificado de Löder & Gerdts (2015) consistió en:

- i) 0,5 ml de peróxido de hidrógeno (30% v/v)
- ii) 1 minuto de sonicación suave
- iii) Remoción del peróxido y añadir 0.5 ml de etanol grado HPLC (70% v/v)
- iv) 1 minuto de sonicación suave
- v) Remoción de etanol
- vi) Secado a 60°C hasta el día siguiente

Los espectros fueron generados en un equipo FTIR (Thermo Fisher, Nicolet iS-50) con accesorio ATR, midiendo absorbancia desde 4.000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} y 25 barridos. Los espectros fueron corregidos por ATR, línea de base y se removieron las bandas de CO_2 . La identificación de polímeros se realizó comparando los espectros de las 204 muestras con librerías

internas del software Omnic. Aquellas partículas que presentaron coincidencias bajo el 50% fueron clasificadas como desconocidas.

3.1.2 Zona de estudio n°2

3.1.2.1 Muestreo

La zona de estudio n°2 (Figura 3.1B) corresponde al mar interior de Chiloé, con un total de 35 estaciones, las cuales fueron recolectadas y donadas por el Instituto de Fomento Pesquero (IFOP). Las estaciones de muestreo se encuentran aledañas a sectores que presentan una intensa actividad acuícola y humana. Las muestras de sedimento fueron colectadas con draga van Veen de 1 m² y fijadas con etanol, para su envío al Laboratorio de Fisiología Animal Comparada, Universidad de Concepción.

En el laboratorio, las muestras de sedimento fueron homogeneizadas manualmente y se submuestreó entre 200 a 300 g de sedimento húmedo en bandejas de aluminio previamente lavadas con agua Milli-Q. Posterior a ello, las submuestras fueron tratadas con 40 mL de peróxido de hidrógeno (30 % v/v) para eliminar materia orgánica, para posteriormente ser secadas en estufa (60°C) hasta peso constante.

3.1.2.2 Aislamiento de microplásticos

Los microplásticos fueron removidos desde sedimentos mediante separación por densidad (Coppock et al., 2017). Se construyó un equipo a partir

de vidrio y acero (Figura 3.2). La solución hipersalina utilizada correspondió a NaCl saturado en solución de agua Milli-Q ($\delta = 1,2 \text{ g cm}^{-3}$), la cual se preparó agregando 337 g de NaCl en 1 L de Milli-Q, homogeneizando la solución con agitador magnético hasta su dilución. Posterior a ello, la solución fue filtrada (0,7 μm GF/F) y mantenida en frascos de vidrio (Duran Schoot).

De cada muestra se recolectaron, en triplicado, 25 g y se añadieron a 700 mL de solución hipersalina al interior del equipo extractor de sedimentos, agitándose con agitador magnético durante 1 hora (Figura 3.2). Al término de la agitación se dejó reposar durante 10 minutos para que las partículas decanten o floten según su densidad. El sobrenadante se filtró con tamiz de 0,7 μm (GF/F), mientras que el precipitado fue tamizado por 200 μm y colectado en placa Petri de vidrio. Ambas fases fueron analizadas bajo lupa, manteniendo los mismos criterios propuestos por Kovač Viršek *et al.*, (2016). Durante cada análisis, una muestra blanco (agua Milli-Q en placa Petri de vidrio) se mantuvo expuesta al aire. Los microplásticos fueron almacenados en viales de vidrio de 2 mL, mantenidos en etanol (70%) y en frío, clasificándolos según su morfología y color.

Para medir la eficiencia de recuperación del equipo, se realizó una prueba de recuperación (en triplicado) añadiendo a un sedimento previamente analizado 20 fragmentos de cada tipo de microplásticos más comunes (poliestireno, polietileno, polipropileno y cloruro de polivinilo).

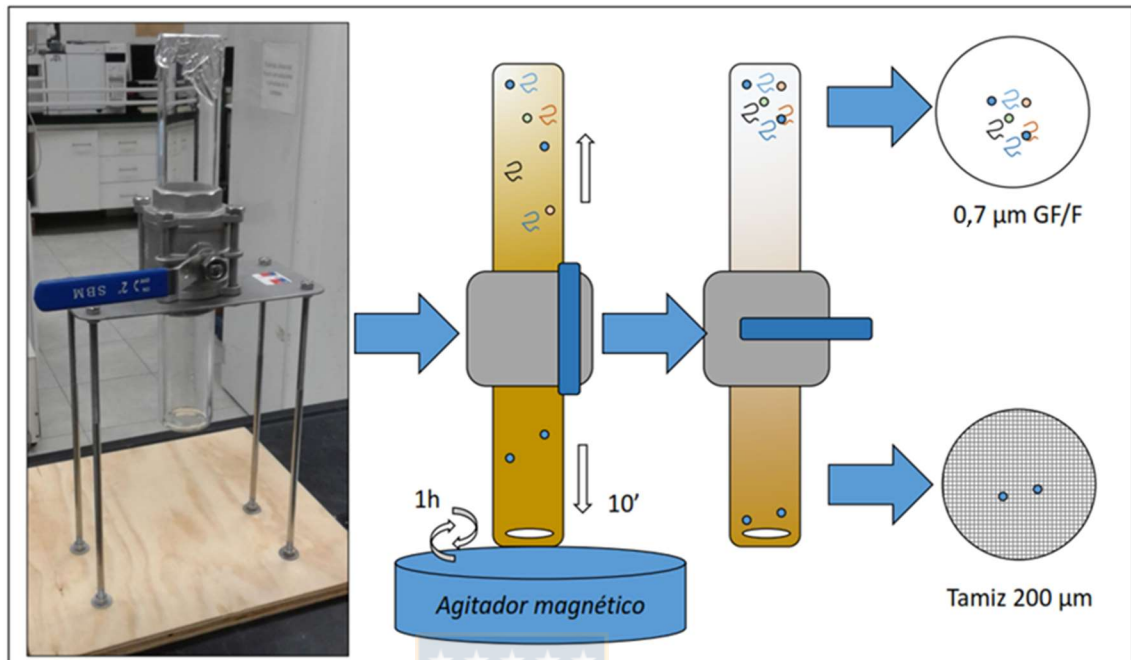


Figura 3.2. Imagen de extractor de microplásticos en sedimento modificado de Coppock et al., (2017) y diagrama de metodología de extracción de microplásticos en sobrenadante y precipitado.

3.1.2.3 Granulometría

El análisis granulométrico fue llevado a cabo en el laboratorio de sedimentología del centro EULA de la Universidad de Concepción, mediante el método de tamizado. Cerca de 100 g de sedimento seco se homogeneizaron en mortero de cerámica. Posteriormente se añadió a la batería tamizadora Retsch AS200, que contenía tamices de 4,75 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500 µm, 250 µm, 125 µm, 83 µm. Las condiciones de tamizado fueron de 15 minutos, con intervalos de agitación de 15 segundos y una amplitud de 1 mm g⁻¹. El peso en cada tamiz fue registrado en el paquete estadístico Gradistat, donde se obtuvo las características granulométricas en cada estación.

De acuerdo a la textura granulométrica los sedimentos se clasificaron según escala Wentworth, la cual por convención es convertida en phi (ϕ). La siguiente tabla describe el tipo de sedimento según la escala Wentworth y ϕ .

Tabla 3.1. Descripción del tipo de sedimento en escala Wentworth (mm) y escala phi. Obtenido de Gray & Elliott (2009).

Tipo de sedimento	Valor inferior Escala Wentworth (mm)	Valor inferior phi ϕ ($-\log_2$ mm)
Grava	>4,00	<-2
Gránulos	4,00	-2
Arena muy gruesa	2,00	-1
Arena gruesa	1,00	0
Arena media	0,50	1
Arena fina	0,25	2
Arena muy fina	0,125	3
Limo	0,0625	4
Arcilla	<0,0039	>8-14

3.1.2.4 Influencia antrópica

La influencia antrópica se determinó en base a la presencia humana (n° de habitantes) y actividades acuícolas industriales del área de estudio. Para ello se utilizaron datos demográficos e información de actividad acuícola (salmonicultura) adyacentes a las estaciones de muestreo. Esta información fue compilada y analizada en Jorquera (2020) y amablemente compartida para esta investigación.

Los datos demográficos del último censo fueron entregados por el Instituto Nacional de Estadísticas (INE), mientras que la información de productividad

salmonera fue entregada por el Instituto Tecnológico del Salmón (INTESAL), la cual utilizó el promedio de la productividad pesquera (Toneladas) de los últimos 10 años en la zona de estudio (n= 725 centros).

Esta información fue digitalizada e interpolada mediante el software ArcGIS 10,2 (ESRI, Redlands, CA, EE.UU). Posteriormente se colectaron los valores de población (n° habitantes) y producción salmonera (Toneladas) para las 35 estaciones de muestreo.

Alrededor de las estaciones de muestreo, la cantidad de habitantes se distribuyó entre 0 a 10.600 habitantes, concentrándose entre Calbuco y Quellón (Fig. 3.3A). Los rangos de producción salmonícola (Toneladas) alrededor de las estaciones de muestreo son entre 3.700 y 16.330 Toneladas, concentrándose mayoritariamente en áreas de Calbuco, Dalcahue y este de las Guaitecas (Fig. 3.3B).

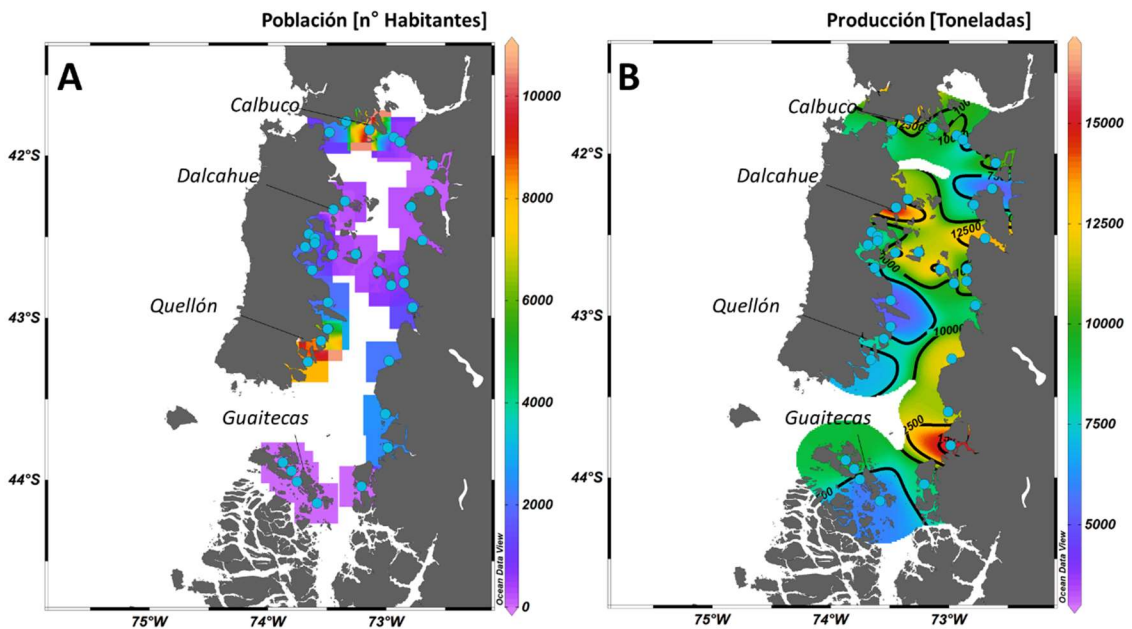


Figura 3.3. (A) Población (número de habitantes) y (B) Promedio de 10 años de producción salmonícola (Toneladas) alrededor de las 35 estaciones de muestreo del mar interior de Chiloé.

3.2 Determinación del rol de microplásticos como vectores de contaminantes

3.2.1 Experimento de adsorción de contaminantes

Se utilizó polietileno como sorbente dado que es uno de los polímeros plásticos de mayor producción (PlasticEurope, 2017) y además, porque es uno de los polímeros más abundantes en la basura plástica en ambientes acuáticos (Hidalgo-Ruz et al., 2012; León et al., 2018). Los microplásticos estándares fueron obtenidos desde Cospheric LLC, USA y presentan tamaños entre 212-250 μm .

Los contaminantes utilizados en esta investigación corresponden a una serie de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). La solución de PAH standard fue obtenida de Sigma-Aldrich, USA.

El experimento de adsorción fue desarrollado en el laboratorio de Geoquímica Orgánica Marina de la Universidad de Concepción y consistió en agregar 5 mg de microplásticos estándares a 19,5 mL de agua de mar sintética (BICCA® ASTM D 1141) con 3 distintas concentraciones de salinidad (0, 16,5 y 30 PSU), junto con 500 µL de la mezcla de PAH disueltos en metanol grado HPLC (concentración teórica de 1,2 µg L⁻¹). Se utilizaron viales de vidrio de 50 mL sellados con papel aluminio muflado y tapas con septas de teflón. Cada muestra fue agitada a 100 rpm en oscuridad durante 5 intervalos de tiempo (0, 9, 18, 27 y 36 horas) y una temperatura de 14°C.

Para cada tratamiento se determinó el porcentaje de recuperación. La capacidad de adsorción de microplásticos fue evaluada con analitos cuya recuperación sea mayor al 60%. Los PAH analizados (10 de 16) fueron: fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno (1,2,3-cd) pireno, expresados como PAH (detalles de la concentración de cada analito y sus porcentajes de recuperación se indican en la Tabla 4.2, Resultados). Se consideran además, muestras control que no contengan microplásticos ni PAH.

Al término de cada incubación, las muestras fueron filtradas (0,7 μm GF/F) y se procedió a realizar la extracción de hidrocarburos disueltos. La extracción líquido-líquido fue desarrollada con modificaciones a Manoli et al., (2000), considerando extracción con 15 ml de n-hexano (grado HPLC) en triplicado, 10 minutos de sonicación suave y 1 minuto en vortex. La fase orgánica fue removida con pipetas Pasteur y dispuesta en tubos de ensayo para posteriormente evaporar el solvente bajo flujo de nitrógeno en turbo-vap a temperatura ambiente.

Las curvas de calibración para cada analito y su cuantificación experimental fue determinada a través de cromatografía líquida uHPLC (Shimadzu Nexera x2 LC-30AD) acoplado a detector de fluorescencia (Prominence RF-20A xs), inyectando 10 μl por muestra, en duplicado. La separación cromatográfica se realizó utilizando una columna C-18 (Shim-pack XR-ODS III). Se utilizaron 3 canales de emisión y excitación de UV (Canal 1 = Ex: 270 nm, Em: 380 nm; Canal 2 = Ex: 270 nm, Em: 390 nm; Canal 3 = Ex: 370 nm, Em: 460 nm). Las fases móviles de acetonitrilo (grado HPLC) y agua Milli-Q fueron en gradiente (Tabla 3.2), con un flujo de 1,5 mL min^{-1} y temperatura constante de 35°C. En la figura 3.4 se muestra el cromatograma de PAH estándar.

Tabla 3.1. Gradiente de inyección de fases móviles Milli-Q (%) y acetonitrilo (%) para determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Tiempo (min)	Fase A (Milli-Q %)	Fase B (acetonitrilo %)
0	40	60
5	35	65
10	30	70
15	25	75
20	15	85
28,5	0	100
30	40	60
35	40	60
40	Término	

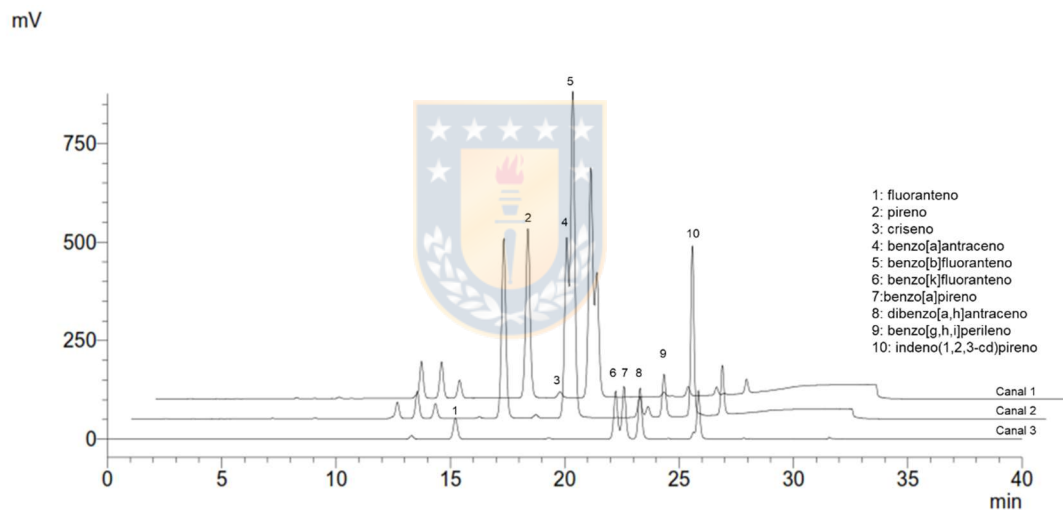


Figura 3.4. Cromatograma de estándar de mezcla de PAH indicando los 10 PAH utilizados en el experimento de adsorción.

3.2.2 Cinética de adsorción

Para obtener una detallada descripción de la tasa de adsorción de hidrocarburos a microplásticos de polietileno se utilizó el modelo de pseudo-segundo orden. Este modelo ha sido ampliamente utilizado en experimentos de

adsorción y describe la cinética de adsorción del sorbato desde una solución líquida sobre el sorbente (Azizian, 2004; Ho, 2006). La forma lineal de la ecuación para el modelo de pseudo-segundo orden es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

donde $k_2 q_e^2$ ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) representa la tasa de adsorción inicial y se puede expresar como:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

La tasa constante k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$) y la tasa de adsorción inicial h ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) se calculan desde el intercepto (1 h^{-1} ó $1 [\text{k}_2 \text{ q}_e^2]^{-1}$) al graficar t/q_t versus t . La capacidad de adsorción predicha ($\mu\text{g g}^{-1}$) se puede obtener desde la pendiente ($1/q_e$).

3.3 Análisis de resultados

3.3.1 Microplásticos en columna de agua

Las diferencias significativas en la abundancia de microplásticos en columna de agua fueron testeadas mediante pruebas no paramétricas de Kruskal-Wallis y pruebas a posteriori.

Para determinar la existencia de relación entre parámetros ambientales (temperatura, salinidad, fluorescencia, turbidez y oxígeno disuelto) con la abundancia y tipos de microplásticos (celofán, acrílicos, polietileno tereftalato,

polietileno + polipropileno y polietileno de baja densidad) se realizó un análisis de componentes principales (PCA).

Los análisis estadísticos fueron realizados mediante los *softwares* computacionales Sigmaplot 12 y Statistica 7.

3.3.2 Microplásticos en sedimento

Para evaluar la relación entre la abundancia y tipos de microplásticos y las variables antrópicas de cantidad de habitantes y producción acuícola (toneladas), junto con granulometría como medida indirecta de intensidad de corrientes, se realizaron regresiones espaciales a través del software SAM v3 (Rangel et al., 2006). Estas regresiones espaciales consisten en regresiones lineales mediante mínimos cuadrados en conjunto con modelos de autoregresión simultánea (SAR), que corrige la autocorrelación espacialmente utilizando matrices de cercanía (Dormann et al., 2007).

3.3.3 Experimento de adsorción de hidrocarburos aromáticos

Para determinar diferencias significativas en la tasa de adsorción frente a distintos tratamientos de salinidad se realizó un análisis de tipo ANOVA de dos vías, a través del software computacional Sigmaplot 12.

RESULTADOS

CAPÍTULO 1. CIRCULACIÓN EN COLUMNA DE AGUA MODULA LA DISTRIBUCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN EL EXTENSO ECOSISTEMA DE FIORDOS DE LOS CANALES MARTÍNEZ-BAKER EN LA PATAGONIA CHILENA

En este capítulo se presentan los resultados de abundancias, caracterización química y distribución de microplásticos en la columna de agua en el sistema de canales Patagónicos Baker y Martínez. Estos resultados, junto con parámetros ambientales de la columna de agua fueron analizados en el manuscrito *Water column circulation drives microplastic distribution in the large Fjord ecosystem of Martinez-Baker channels in Chilean Patagonia* (Castillo et al., 2020) enviado a *Marine Pollution Bulletin*.

Water column circulation drives microplastic distribution in the large Fjord ecosystem of Martinez-Baker channels in Chilean Patagonia

Cristóbal Castillo^{a,b}, Camila Fernández^{b,c}, Marcelo H. Gutiérrez^b, Mario Aranda^d, Mauricio A. Urbina^e, Jorge Yáñez^f, Ángela Álvarez^f, Silvio Pantoja-Gutiérrez^{b,*}

^a Programa de Postgrado en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Departamento de Oceanografía and Centro de Investigación Oceanográfica COPAS Sur-Austral (PIA CONICYT), Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^c LOMIC UMR7621, *Observatoire Océanologique, Banyuls sur mer Sorbonne Université and CNRS France*



^d Departamento de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^e Departamento de Zoología and Instituto Milenio de Oceanografía (IMO), Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^f Departamento de Química Analítica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

*Corresponding author spantoja@udec.cl

Abstract

We investigated the distribution of microplastics in the water column along a large remote estuarine system in Chilean Patagonia, located in between Northern and Southern Patagonian Ice Fields, that is connected with the Pacific Ocean through the Gulf of Penas. Microplastic particles were found in all samples, with abundances ranging from 0.1 to 7 particles m^{-3} . Polymers identified were principally acrylics, PET, and cellophane.

The abundance of microplastics in surface waters was similar along the whole estuary (0.4 ± 0.3 particles m^{-3}) with acrylics and epoxy resins being more abundant near a small village (Caleta Tortel). The observed higher abundance of microplastics in the deeper waters towards the ocean side (Penas Gulf) could be the result of subsurface intrusions that transport particles from the ocean into the channel system. This underlines the potential of remote ocean currents in transporting plastic pollution into pristine fjords and channels in Chilean Patagonia.

Keywords

Microplastic, ATR-FTIR, Patagonian fjords, Martinez-Baker estuary

Highlights

- Microplastics were present in all water samples along the extended Martinez-Baker Channel system in Chilean Patagonia

- The highest abundances (up to 7 particles m⁻³) were found in deeper waters toward the ocean end of the fjord system
- Over 50% of identified microplastics were acrylics, polyethylene terephthalate (PET) and cellophane
- An oceanic input of microplastics into this channel system is proposed

1. Introduction

Plastics account for ca. 80% of the litter polluting the marine environment. Estimates of floating debris suggest that microplastics (< 5 mm) comprise about 92% of plastic in global oceans (Eriksen et al., 2013), and are increasingly reported in isolated regions (e.g., Van Cauwenberghe et al., 2013; Lusher et al., 2015; Masura et al., 2015; Isobe et al., 2017; Waller et al., 2017). Although most studies have concentrated on floating debris, degradation of plastics and variations in density of different components means that particles can sink and therefore be distributed throughout the water column. Recent studies have started to consider this vertical distribution of microplastics and how circulation might provide an explanation for their widespread distribution in the ocean (e.g., Wichmann et al., 2019) and their concurrent accumulation in fish larvae (Gove et al., 2019).

The present study is the first to examine the relationship between distribution of microplastics, their chemical characterization, and water column structure and circulation in the large Martinez-Baker estuarine ecosystem in Chilean Patagonia.

The Martinez-Baker Channel system (ca. 48°S) is a transitional environment lying between the terrestrial ecosystems of Chilean Patagonia and the SE Pacific Ocean. The system is located between the Northern and Southern Patagonian Ice Fields, in a region of extremely low population density. The village of Caleta Tortel has a low population of 500 inhabitants that increases to more than 2000 during summertime (Riquelme et al., 2010). This channel system is surrounded by the Jorge Montt and Steffen glaciers and fjords, and the Baker, Pascua, and Huemules rivers. The mouth of the channel system connects with marine waters through the Gulf of Penas (Fig. 1). Estuarine circulation in the channel system basin is driven by river drainage from the glacial lakes and glaciers, and an oceanic through the relatively shallow Gulf of Penas into the channels (Meerhoff et al., 2015; Moffat, 2014). The low population density (ca. 1 inhabitants every 10 km² in the Prat Province, Pantoja et al., 2011) and low anthropogenic impact within this remote and relatively pristine channel system makes this an ideal natural laboratory in which to assess the presence of microplastics, and the influence of oceanographic variability on their distribution. These demographic and oceanographic features attract stakeholders to promote economic development of the area (Pantoja et al., 2011), therefore this information could serve as a baseline for planning of future human activities.

In this research, we used nets to study abundance and distribution of microplastics in the water column by sampling surface waters of glacial and riverine origin and subsurface waters of oceanic origin. We tested the hypothesis

that the distribution of microplastics show a vertical and longitudinal segregation according to the vertical structure of the water column, and across a salinity gradient from the head of the channel system to the mouth.

2. Materials and methods

2.1 Study area and sampling

The study was conducted in the vast system of fjords and channels surrounding the Martinez-Baker Channel in Chilean Patagonia. Here, an estuarine circulation (Valle-Levinson, 2010) is driven by fresher waters from rivers and glaciers flowing towards the ocean, and overlying intrusion of saline and denser oceanic water into the Penas Gulf and through the channels into Jorge Montt and Steffen fjords (Moffat, 2014; Meerhoff et al., 2015).

Five sampling sites were chosen to represent a variety of influences from the ocean and continental freshwater. These sites were sampled in December 2017 onboard the scientific vessel Sur-Austral (Universidad de Concepción). The sampling sites were as follows and shown in Figure 1: 1) a location near the village of Caleta Tortel and the mouth of the Baker River; 2) site in the proglacial fjord fed by the Jorge Montt Glacier; 3) site in the Steffen Fjord fed by the Steffen Glacier through the Huemules River; 4) site within the middle of Martinez Channel; 5) site at the seaward end of the Martinez Channel close to the Gulf of Penas (Fig. 1). Sampling was conducted using a three-net, 300 μm -mesh Tucker Trawl, allowing the water column to be sampled in three layers: surface, deeper, and

whole water column. The halocline depth at each site was considered to be the boundary between surface (0 to up to 30-m depth) and deeper layers (20 to 60 m depth). The third net was set to trawl through the entire water column (Table 1, Supplementary material). Before each deployment, nets were thoroughly washed with seawater. Samples were collected in glass bottles partitioned using a Folsom splitter, stored at 4°C in ethanol in darkness with both subsamples subsequently analyzed for microplastics. At each sampling site, vertical profiles of salinity, temperature, dissolved oxygen, chlorophyll-a fluorescence, and turbidity were taken using a Seabird SBE 25 CTD profiler

2.2 *Isolation and sorting of microplastics*

Identification and sorting of microplastics was carried out using a stereomicroscope under a fume hood. Blank samples were created containing Milli-Q water in open Petri dishes during every analysis (Kovač Viršek et al., 2016). Particles were placed in 2 mL glass vials, classified both by color and shape (either fragment or film), and preserved in 70% (v/v) ethanol at 4°C. Particles were then cleaned with hydrogen peroxide (30 v/v) and gently sonicated prior to spectroscopy for polymer identification (Löder and Gerdts, 2015). Fibers were ignored for these analyses because of the potential cross-contamination during sampling (nets and clothes).

2.3. *Chemical characterization of microplastic particles*

Particles were analyzed for chemical composition through Attenuated Total Reflectance-Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) using a FTIR spectrometer Nicolet iS10 (Thermo Scientific) with an ATR accessory made of germanium crystal. This system was used to analyze 204 particles (30% of isolated particles of size > 150 μm , suitable for analysis). The spectrum of each microplastic particle was measured in the range 4000 to 600 cm^{-1} at 8 cm^{-1} resolution. An average spectrum from 25 scans was used for analytical purposes. The background readings were collected after every sample, absorption bands were base-line corrected, and CO_2 bands were removed automatically by software Omnic Spectra software suite version 7.3 (Thermo Scientific).

Identification of polymers was done with internal libraries of OMNIC software (Aldrich Sample Libraries, HR Nicolet Sampler Library, Hummel Polymer Sample Library, Sigma Biological Sample Library, and Georgia State Crime Lab Sample Library). Matches below 50% coincidence were classified as unknown particles. The spectrum of each sample is compared with that of all compounds in databases by considering the most characteristic bands. It was considered that below 50% band coincidence, the sample was classified as unknown particles.

2.4 Statistical analyses

Differences in the abundance of microplastics between various depth ranges and sites were statistically tested using the Kruskal Wallis test with ranked data and posteriori test (Tukey test, Dunn's test). Statistical tests were performed using SIGMAPLOT 12 and Statistica 7 software. FTIR spectra were plotted with OriginPro 9 software. The map of sampling sites and the section of salinity contours were created using Ocean Data View 5.1.7 (Schlitzer 2019, <https://odv.awi.de>).

3. Results

3.1 Composition, abundance, and distribution in the water column

A total of 685 microplastic particles were detected. Particles were present in all 30 samples, with sizes varying between 255 and 1290 μm in length (Table 1 Supplementary material). Spectroscopic ATR-FTIR analyses of 204 of these particles (30% of total) showed that most of these were composed of plastic polymers (64%), 1% were CaCO_3 particles, and 35% were unidentified particles where coincidence with standard libraries was lower than 50% (Fig. 2A, B).

The majority of particles consisted of microplastic fragments (99%), with 1% composed of film material. Most of the plastic polymers identified in particles were acrylics (polymethyl methacrylate-based compounds), polyethylene terephthalate (PET), and cellophane. In contrast, polyvinyl-based compounds, epoxy resins, a

mixture of polyethylene and polypropylene and, low-density polyethylene (LDPE) represented less than 10% each of the total, and polypropylene, polyester, and polystyrene less than 5% (Fig. 2A). Regarding colour, blue particles were the most abundant (77%), along with white, gray, red, and green, with each colour composed of a suite of polymers (Fig. 2C).

Up to 7 particles m^{-3} were found in the study area (Fig. 3A). The precision of our sampling procedure was assessed by comparing abundance from the trawl of the whole water column (0-60 m depth) with the sum of surface (0-30 m depth) and bottom trawls (30-60 m depth). The difference was less than 35% across the various stations. At each sampling site, surface samples were collected within the low salinity layer, with deeper samples collected within the high salinity and density layer below 30m-depth (Fig. 3B). Although no significant differences in microplastic abundance were detected between depth layers (K-W $P > 0.05$), higher abundances were clear in deeper samples at sites 4 and 5 in the Martinez Channel (Fig. 3A). In contrast, in sites located at the head of the estuarine system (sites 1, 2, 3), the highest abundances were recorded in surface waters (Fig. 3A). Along the channel system, significantly higher concentrations of microplastics were detected towards Gulf of Penas (K-W; $P = 0.003$; Tukey test $P < 0.045$).

Microplastic abundance in surface waters near the village of *Caleta Tortel* close to the mouth of the Baker River (Site 1) was three times higher than that observed at sites 2 and 3 (Montt and Steffen fjords).

Plastics are complex assemblages of organic monomers with specific functional groups, mostly repeated in 2 or 3 dimensions through the structure. Infrared-absorption bands can be attributed to specific functional groups typical for each plastic material (Table 2 Supplementary material). Differences in composition of microplastic particles were observed between depths, with acrylics principally associated with deeper water at the oceanic end of the channel system, and polypropylene + polyethylene more associated with sites towards the head of the estuary. In surface waters, epoxy resins were most commonly associated with the site near *Caleta Tortel* village (Fig. 4).

4. Discussion

The study clearly demonstrates the occurrence of microplastics in these Patagonian coastal waters. Observed abundances of microplastics were comparable to remote oceanic areas such as the Southern Ocean (0.004-0.1 particles m^{-3} ; Isobe et al., 2017), but were 500 to 1000 times lower than abundances observed in highly populated areas such as the Yangtze estuary (Table 2, Supplementary material).

The microplastic particles were almost entirely (99%) composed of small fragments, likely due to weathering, and physical and biological degradation of larger pieces of plastic (Browne, 2015). The identification of polymers using ATR-FTIR (Jung et al., 2018) demonstrated that over 10% of these microplastics were composed of acrylics, PET, and cellophane. PET is principally associated with

the production of beverage bottles (Andrady 2015), and acrylics, along with epoxy resins (25%), are commonly used for the painting and coating of boats (CCB Technical Report 2017, Gibson 2017). Cellophane is a semi-synthetic material derived from cellulose, and is used widely in packing and has been previously found in table sea salt (Yang et al., 2015; Su et al., 2016) and in dolphins (Denuncio et al., 2011).

Both composition and abundance of microplastics varied with depth and along the estuarine system. Relatively constant abundances were observed in surface water along the channel, but abundance increased towards the ocean in deeper waters (Fig. 3). A Principal Component Analysis (PCA) of oceanographic features, microplastic abundance and composition of common polymers showed that two-components (Fig. 5) explained 74% of the variance. LDPE and epoxy resins were associated with oceanographic features of the head-of-the-estuary (high water column oxygen, low temperature, high turbidity). In contrast, the abundance of microplastics that were composed of PET, cellophane, acrylics, polypropylene, and polyethylene was more associated with marine features (high salinity and chlorophyll fluorescence). In summary, our data suggest that water column structure influenced the distribution and composition of microplastics; elevated abundance and presence of specific polymers were likely related to deeper waters of oceanic origin that flow into the mouth of the channel system. Lower abundances composed of other polymers appeared to be restricted to local input from the village (Fig. 5).

Could some microplastics be introduced into the estuary along with marine subsurface waters through the De Penas Gulf? Polymer composition in our study was mainly related to paintings and coatings, suggesting maritime activity sources. Regional models for the study area (47° - 56° S) show that strong winds produce particle drift in near surface waters towards the coast (Pérez-Santos et al., 2018), raising the possibility of particle transport from the open ocean into the coastal waters, and then into the channel system. Indeed, there is oceanographic and atmospheric evidence for transport of ocean water through Gulf of Penas and reaching tidewater glaciers (Moffat, 2014; Moffat et al., 2018). Thus, we hypothesize that this process could carry buoyant or neutrally buoyant microplastics, and this is supported by evidence that waters near the Gulf of Penas (Taitao Península area, Fig. 1) are retention traps for fish larvae (Flores et al., 2019). Global dispersal models suggest that microplastics in subsurface waters can follow different routes than those at the surface, thus explaining their presence in polar regions through subsurface transport of particles that have been submerged by degradation, biofouling action or turbulent mixing (Wichmann et al., 2019). Modified Subantarctic Waters are created from subantarctic surface waters and Patagonian coastal waters (Palma and Silva, 2004), and these modified waters might carry microplastics into the Martínez-Baker channel system within subsurface waters beneath the low salinity surface waters. Microplastics were 1 to 2 orders of magnitude more abundant in deeper waters than previously reported from remote areas such as the Southern Ocean (Isobe et al., 2017).

In contrast to highly populated areas where rivers transport high amounts of microplastics to the ocean (e.g., Zhang 2017), distribution of microplastics in the water column of the Martinez-Baker Channel system appears to be driven by a circulation-related process...

Thus, low input of microplastics from the village and homogenization along the fjord by surface transport towards the ocean, accompanied by deeper intrusion of microplastics from the Gulf of Penas, could explain distribution along the fjord, and with depth in the water column. Such a model could explain the presence of epoxy resins that are principally found in surface waters near *Caleta Tortel* village; epoxy resins are residues of boat painting. The accumulation of acrylics in deeper waters towards the ocean, and of polyethylene and polypropylene towards the head of the estuary remains to be explained, but transport from oceanic areas is likely the case.

5. Conclusions

This study reports for the first time the occurrence of microplastics in the water column of the extensive Martinez-Baker channel system in Chilean Patagonia. The microplastics found in surface and deeper waters were characterized by ATR-FTIR, and a link proposed between their distribution and the role of water column structure and coastal circulation. The estuarine circulation pattern suggests that the increase in microplastic abundance in deeper seaward waters could be the consequence of transport by oceanic waters.

Localized human influence appears to be restricted to paintings and coatings (e.g., acrylics and epoxy resins) being deposited into surface waters at the head of the channel system; these particles then become homogenized along the fjord by the surface freshwater flow towards the ocean. As a consequence, the distribution of microplastics follows the hydrographic structure of the water column, in a similar manner to other sestonic components, and this increases the possibility of interaction between these particles and organic and inorganic components of the pelagic environment in the coastal ocean.

Acknowledgments

We would like to thank Carina Lange, Leonardo Castro, Lilian Núñez, Víctor Acuña, Benjamín Srain, Pamela Barrientos, Rodrigo Mansilla, Luis Rogel, Alberto Jorquera, Javier Pinochet and Marcelo Lagos for valuable help during sampling, analyses, and discussions, and Dr. David Crawford for valuable comments.

We also thank early interpretation of FTIR spectra by the Advanced Microscopy Center, CMA BIO BIO ECM-12 PIA-CONICYT, and partial funding from Fondecyt grant 1180954. CC received support from a CONICYT scholarship grant 2018 (N° 22180122) and COPAS Sur-Austral during his M.Sc. studies at the University of Concepción. Sampling was conducted onboard the 10-m long research vessel Sur-Austral (COPAS Sur-Austral, University of Concepción), and sampling preparation was conducted at the Coastal Marine Facility in *Caleta*

Tortel (COPAS Sur-Austral and CIEP). This research was funded by COPAS Sur-Austral CONICYT PIA APOYO CCTE AFB170006.

References

Andrady, A.L., 2015. Persistence of Plastic Litter in the Oceans. In: Bergmann M., Gutow L., Klages M. (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3

Browne, M. A., 2015. Sources and Pathways of Microplastics to Habitats. In: Bergmann M., Gutow L., Klages M. (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_9

CCB Technical Report, 2017. Microplastic pollution originating from Textiles and Paints: Environmental impacts and solutions. Uppsala, Sweden.

Denuncio, P., Bastida, R., Dassis, M., Giardino, G., Gerpe, M., Rodríguez, D., 2011. Plastic ingestion in Franciscana dolphins, *Pontoporia blainvillei* (Gervais and d'Orbigny, 1844), from Argentina. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.003>

Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>

Flores, E. A., Castro, L. R, Narváez, D., Lillo, S., Balbontín F., Osorio-Zúñiga, F., 2019. Inter-annual and seasonal variations in the Outer and Inner Sea spawning zones of southern hake, *Merluccius australis*, inferred from early life stages distributions in Chilean Patagonia. *Prog. Oceanogr.* 171, 93-107. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.12.013>

Gibson, G., 2017. Epoxy Resins. In: Gilbert M. (ed) *Brydson's Plastic Materials*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>.

Gove, J. M., Whitney, J. L., McManus, M. A., Lecky, J., Carvalho, F. C., Lynch, J. M., Li, J., Neubauer, P., Smith, K. A., Phipps, J. E., Kobayashi, D. R., Balagso, K. B., Contreras, E. A., Manuel, M. E., Merrifield, M. A., Polovina, J. J., Asner, G. P., Maynard, J. A., Williams, G. J., 2019. Prey-size plastics are invading larval fish nurseries. *PNAS*. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907496116>

Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K., Tokai, T., 2017. Microplastics in the Southern Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.037>

Jung, M. R., Balazs, G. H., Work, T. M., Todd Jones, T., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Brignac, K. C., David Hyrenbach, K., Jensen, B. A., Lynch, J. M., 2018. Polymer Identification of Plastic Debris Ingested by Pelagic-Phase Sea Turtles in the Central Pacific. *Environ. Sci. Technol.* 52, 11535-11544. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03118>

Kovač Viršek, M., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., Kržan, A., 2016. Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *J. Vis. Exp.* <https://doi.org/10.3791/55161>

Löder, M.G.J., Gerdts G., 2015. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics-A Critical Appraisal. In: Bermann M., Gutow L., Klages M., (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8

Lusher, A.L., Tirelli, V., O'Connor, I., Officer, R., 2015. Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Sci. Rep.* <https://doi.org/10.1038/srep14947>

Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. NOAA Tech. Memo.

Meerhoff, E., Tapia, F.J., Castro, L.R., 2015. Spatial structure of the meroplankton community along a Patagonian fjord - The role of changing freshwater inputs. *Prog. Oceanogr.* <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.05.015>

Moffat, C., 2014. Wind-driven modulation of warm water supply to a proglacial fjord, Jorge Montt Glacier, Patagonia. *Geophys. Res. Lett.* <https://doi.org/10.1002/2014GL060071>

Moffat, C., Tapia, F.J., Nittrouer, C.A., Hallet, B., Bown, F., Boldt Love, K., Iturra, C., 2018. Seasonal Evolution of Ocean Heat Supply and Freshwater Discharge From a Rapidly Retreating Tidewater Glacier: Jorge Montt, Patagonia. *J. Geophys. Res. Ocean.* <https://doi.org/10.1002/2017JC013069>

Palma, S., Silva, N., 2004. Distribution of siphonophores, chaetognaths, euphausiids and oceanographic conditions in the fjords and channels of southern Chile, in: *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.001>

Pantoja, S., Luis Iriarte, J., Daneri, G., 2011. Oceanography of the Chilean Patagonia. *Cont. Shelf Res.* 31, 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.10.013>

Pérez-Santos, I., Seguel, R., Schneider, W., 2018. Synoptic scale variability of surface winds and expected changes in the ocean-atmosphere dynamics of the eastern Austral Pacific Ocean. *Ocean Sci. Discuss.* <https://doi.org/10.5194/os-2018-119>

Riquelme, C., Oyarzún, C. E., Peña, K., 2010. Caracterización de la demanda turística en un destino de intereses especiales: Caso Caleta Tortel (Chile). *Revista Lider* 16, 173-193. ISSN: 0717-0165.

Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016. Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ. Pollut.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>

Valle-Levinson, A., 2010. Definition and classification of estuaries, in: *Contemporary Issues in Estuarine Physics.* <https://doi.org/10.1017/CBO9780511676567.002>

Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>

Waller, C.L., Griffiths, H.J., Waluda, C.M., Thorpe, S.E., Loaiza, I., Moreno, B., Pacherres, C.O., Hughes, K.A., 2017. Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.283>

Wichmann, D., Delandmeter, P., van Sebille, E., 2019. Influence of Near-Surface Currents on the Global Dispersal of Marine Microplastic. *J. Geophys. Res. Ocean.* <https://doi.org/10.1029/2019jc015328>

Yang, D., Shi, H., Li, L., Jabeen, K., Kolandhasamy, P., 2015. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>

Zhang, H., 2017. Transport of microplastics in coastal seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.09.032>

Figure captions

Figure 1. Sampling sites within the Martinez-Baker Channel system in southern Patagonia at ca. 47.8°S in southern South America (inset). 1) Site off the village of Caleta Tortel, close to the mouth of the Baker River; 2) site in the fjord fed by the Jorge Montt Glacier 3) site in the fjord fed by the Steffen Glacier; 4) site within the middle of Martinez Channel; 5) site at the seaward end of the Martinez Channel close to the Gulf of Penas.

Figure 2. (A) Relative proportions of different types of 204 microplastic particles. Composition of particles analyzed by ATR-FTIR. (B) representative ATR-FTIR spectra of the various microplastics. (C) Relative proportions of different types of plastic for each color in collected particles. Scale bar is 500 μm .

Figure 3. (A) Microplastic abundance (particles $\text{m}^{-3} \pm$ standard deviation) for trawling depth intervals of 0 up to 60m (black), 0-15 or 0-30 m (green), and bottom waters > 30 m depth (white) for the five sampling sites across ca. 1-degree longitude. (B) Along fjord section of salinity for the study period. Ovals show surface and deeper sampling trawling depths. Site numbers are as shown in Figure 1. Note that the sampling sites are not in a simple linear distribution in the channel complex (see Figure 1).

Figure 4. Along-fjord distribution of microplastics according to chemical structure in the water column in surface (A) and bottom waters (B).

Figure 5. Principal Component Analysis (PCA) on oceanographic parameters (dissolved O₂, temperature, salinity, chlorophyll fluorescence, and turbidity) and types of microplastics (microplastic abundance, polyethylene terephthalate, low-density polyethylene, acrylic, cellophane, epoxy resin, polyethylene plus polypropylene) in the water column.



Figure 1

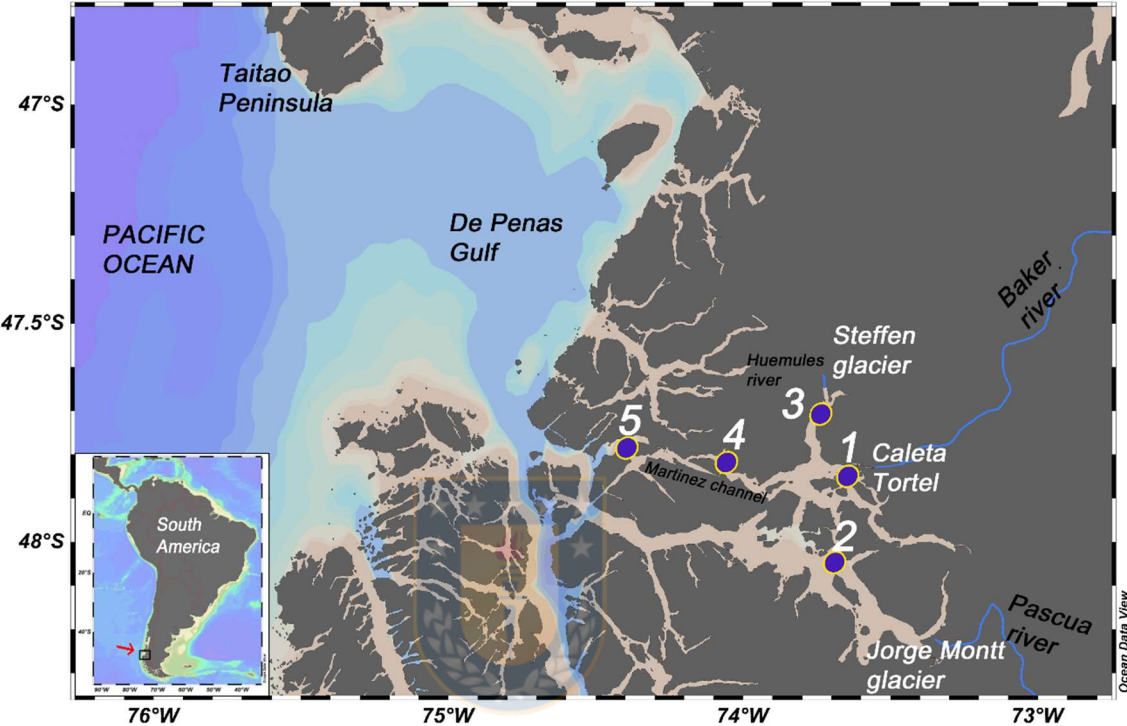


Figure 2

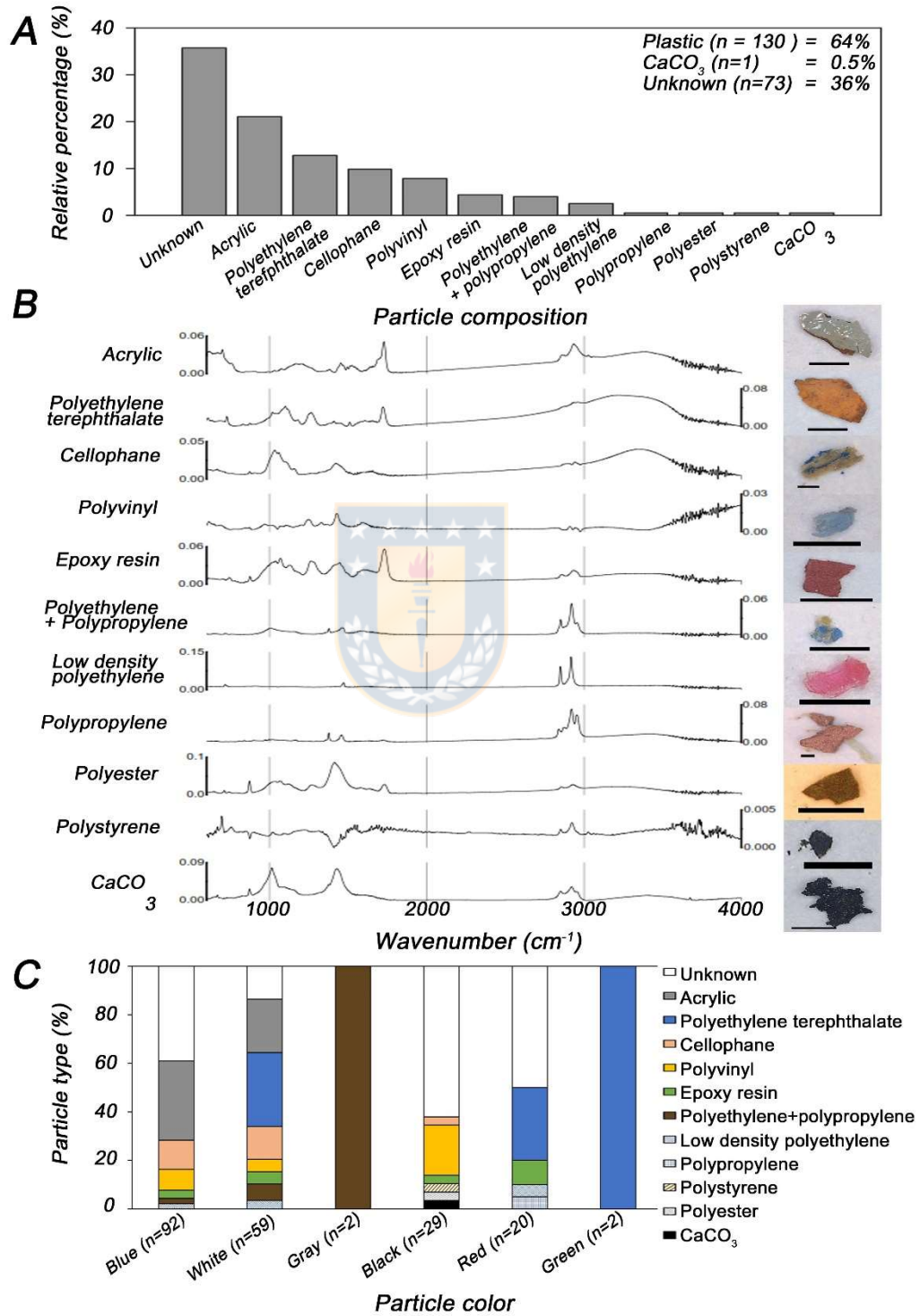


Figure 3

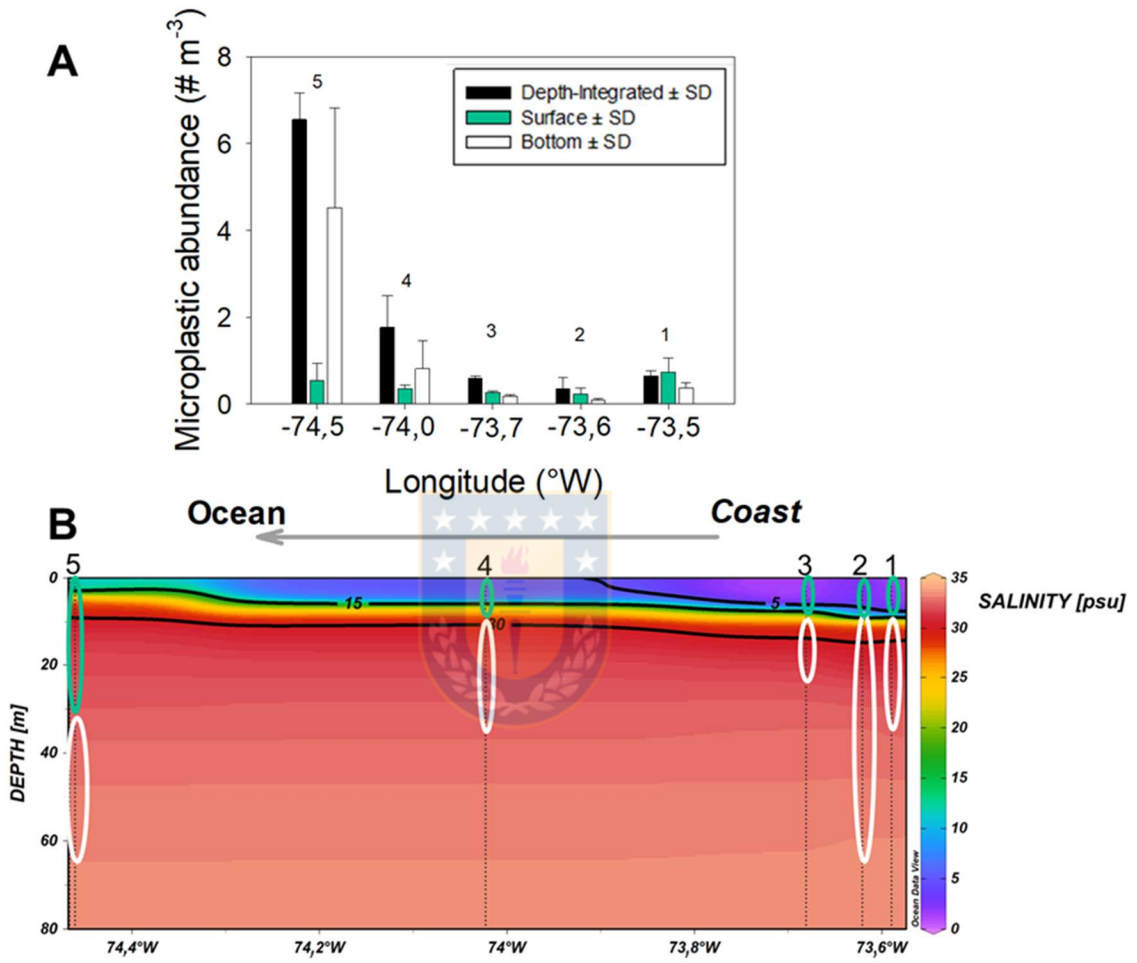


Figure 4

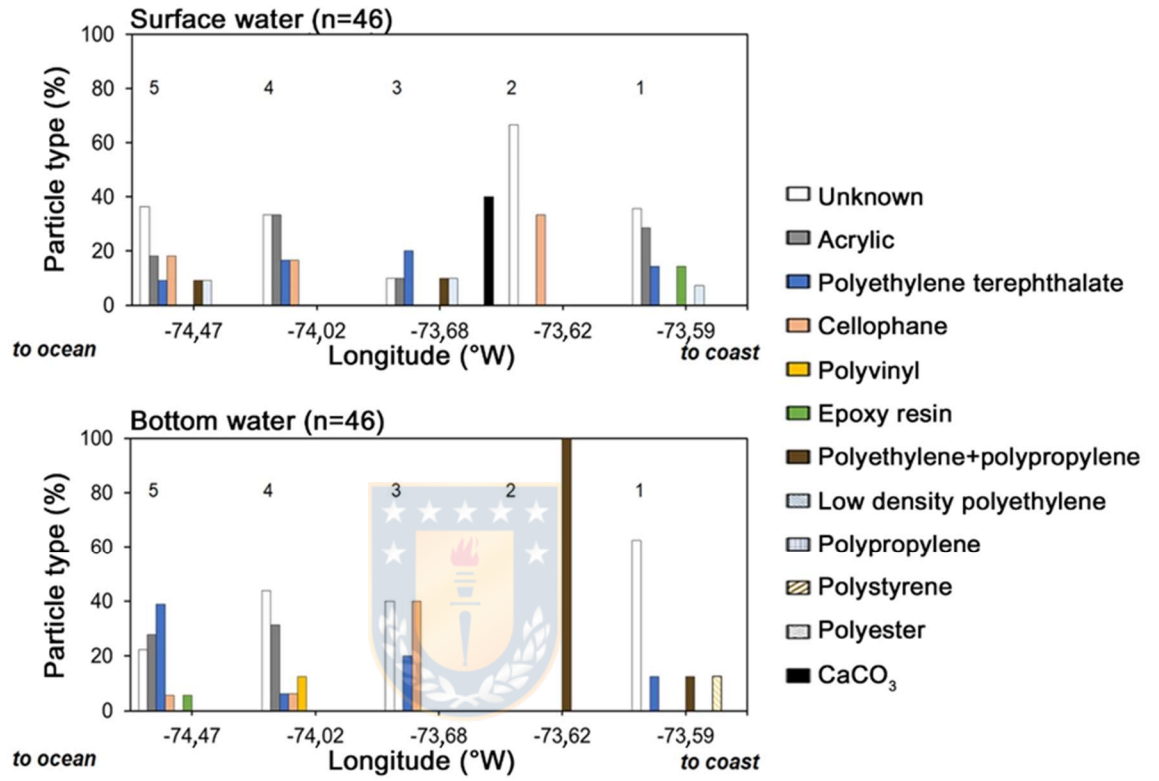
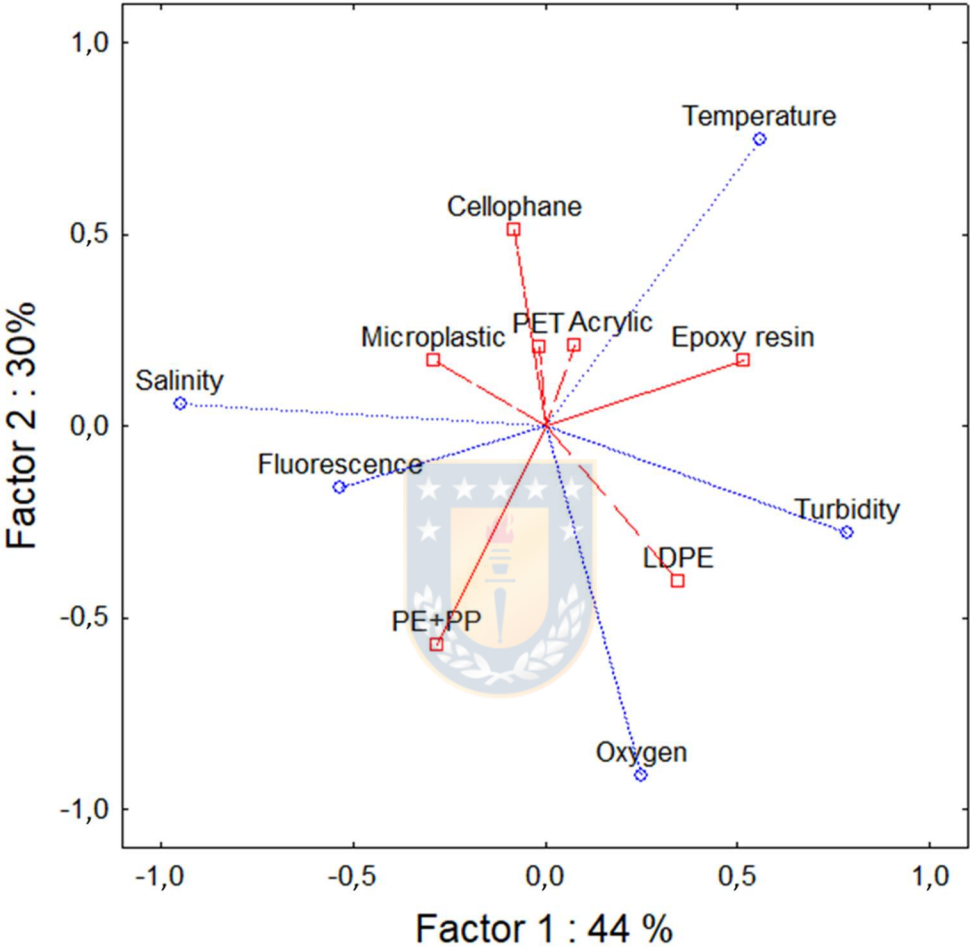


Figure 5



Author contributions

The study was initiated and planned by CC and SPG, with contribution of CF. Field campaigns were conducted by CC. SPG, MHG, MAU, MA, JY, AA supported laboratory analyses. All authors contributed to data analysis and writing of the paper based on an initial version written by CC and SPG.



Supplementary material

Water column circulation drives microplastic distribution in a large Fjord ecosystem in Chilean Patagonia

Cristóbal Castillo^{a,b}, Camila Fernández^{b,c}, Marcelo H. Gutiérrez^b, Mario Aranda^d,
Mauricio A. Urbina^e, Jorge Yáñez^f, Ángela Álvarez^f, Silvio Pantoja-Gutiérrez^{b,*}

^a Programa de Postgrado en Oceanografía, Departamento de Oceanografía,
Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Departamento de Oceanografía and Centro de Investigación Oceanográfica
COPAS Sur-Austral (PIA CONICYT), Universidad de Concepción, Concepción,
Chile

^c LOMIC UMR7621, Observatoire Océanologique, Banyuls sur mer Sorbonne
Université and CNRS France

^d Departamento de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago,
Chile

^e Departamento de Zoología and Instituto Milenio de Oceanografía (IMO),
Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^f Departamento de Química Analítica, Universidad de Concepción, Concepción,
Chile

*Corresponding author spantoja@udec.cl

Table 1. Average microplastic abundance (\pm standard deviation) and size (\pm standard deviation) at each sampling site and water column depth

Site	Location	Latitude (S)/ Longitude (W)	Depth interval (m)	Filtered volume (m ³)	Abundance (#/m ³)	Size (μ m)
1	Near Caleta Tortel and Baker River	47°47'59,52" 73°35'12,18"	0-30	43	0,64 \pm 0,13	844,3 \pm 831,4
			0-5	39	0,74 \pm 0,32	716,6 \pm 599,4
			5-30	40	0,37 \pm 0,11	1.169,3 \pm 1.300,1
2	Steffen Fjord	47°38'59,10" 73°40'53,34"	0-60	44	0,59 \pm 0,06	692,2 \pm 503,8
			0-10	48	0,27 \pm 0,03	1.291,4 \pm 1.165,4
			10-60	49	0,18 \pm 0,03	613,8 \pm 418,0
3	Jorge Montt pro-glacier Fjord	48° 0'7,74" 73°37'17,22"	0-20	51	0,35 \pm 0,27	841,8 \pm 582,7
			0-10	48	0,23 \pm 0,15	1.022,3 \pm 1.263,4
			10-20	51	0,10 \pm 0,03	881,2 \pm 431,2
4	Martínez Channel	47°46'28,80" 74° 1'24,42"	0-30	45	1,77 \pm 0,73	564,4 \pm 437,7
			0-5	39	0,36 \pm 0,07	612,0 \pm 443,4
			5-30	39	0,82 \pm 0,65	884,2 \pm 1.047,2
5	Martínez Channel (towards De Penas Gulf)	47°46'25,50" 74°21'34,80"	0-60	40	6,55 \pm 0,61	255,0 \pm 316,2
			0-30	50	0,55 \pm 0,39	640,2 \pm 522,1
			30-60	50	4,52 \pm 2,31	370,8 \pm 339,2

Table 2. Microplastic range of abundance in the water column in the global ocean (based on Lusher, 2015).

Region	Sampling device	Abundance (particles m⁻³)	Reference
Bering Sea	Manta net	0,004 - 0,2	Doyle et al., 2011
North East Pacific Ocean	Underway sampling	8 – 9.000	Desforges et al., 2014
Santa Monica Bay, California	Manta net	10 - 60	Moore et al., 2002
South Equatorial current	Neuston net	0,000005 – 0,00003	Spear et al., 1995
Yangtze estuary system, ECS	Neuston net	100 – 4.100	Zhao et al., 2015
South Pacific subtropical gyre	Manta net	0,005 (average)	Eriksen et al., 2013
Australian coast	Neuston net	0 – 0,01	Reisser et al., 2013
West coast, Sweden	Manta net	150 – 2.400	Norén, 2007
Arctic Ocean	Underway sampling	0 - 375	Kanhai et al., 2018
Southern Ocean	Neuston net	0,005 - 0,1	Isobe et al., 2017
Patagonian fjords, Chile	Tucker trawl	0,07 - 7	This study

Values reported per km⁻² were converted to m⁻³ by dividing by 1.000.000 followed by multiplication by 0,2 m (Lusher, 2015). This assumes that surface samples are collected within the upper 0.2 m.

Table 3. Density, characteristic ATR-FTIR bands of polymers detected in this study, together with a brief description of their common use.

Polymer	Density (g/cm ³)	ATR-FTIR bands (cm ⁻¹)	Common use	Reference
Polypropylene	0.855-0.946	2950 2915 2838 1455 1377 1166 997 972 840 808	Piping, packaging, ropes,	Quinn et al., 2017; Jung et al., 2018
Polyethylene *Absent in Low-Density Polyethylene (LDPE)	0.90-0.94	2915 2845 1472* 1467 1462 1377 730 717	Packaging, industrial bearing, piping	Quinn et al., 2017; Jung et al., 2018
Polystyrene	0.96-1.04	3024 2847 1601 1492 1451 1027 694 537	Packaging, building.	Quinn et al., 2017; Jung et al., 2018
Polyester	0.96-1.37	3431 2966 1958 1709 1577 1014 871 721	Textile, biodegradable plastics	Ashter, 2016; Parvinzadeh and Ebrahimi, 2011; Wessel et al., 2016
Polyvinyl chloride	1.1-1.45	1427 1331 1255 1099	Packaging, piping	Quinn et al., 2017; Jung et al., 2018

Polymer	Density (g/cm ³)	ATR-FTIR bands (cm ⁻¹)	Common use	Reference
		966 616		
Epoxy resin	1.11-1.5	1610 1506 1242 1182 837	Industry, coatings, paintings	Engineering ToolBox, 2004, Gibson, 2017
Polymethyl methacrylate (Acrylic)	1.17-1.20	1737 1730 1200 1150 1265 1240 1270 1240	Coatings, paintings, construction	The Free Library 2014
Polyethylene terephthalate (PET)	1.38	1713 1241 1094 720	Packing, bottles	Quinn et al., 2017; Jung et al., 2018
Cellophane	1.42	3336 2893 1641 1367 1314 1155 1022 894	Coatings, packaging, adhesive, mixed with fiberglass and rubber products	Yang et al., 2015; Gorassini et al., 2016

References

Ashter, S.A., 2016. Mechanisms of Polymer Degradation, in: Introduction to Bioplastics Engineering. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39396-6.00003-8>

Desforges, J.P.W., Galbraith, M., Dangerfield, N., Ross, P.S., 2014. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>

Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B., 2011. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.10.001>

Engineering ToolBox, 2004. Epoxy - Chemical Resistance. [online]. Retrieved Dec 16 2019. Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/chemical-resistance-epoxy-d_786.html

Eriksen, M., Maximenko, N., Thiel, M., Cummins, A., Lattin, G., Wilson, S., Hafner, J., Zellers, A., Rifman, S., 2013. Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.021>

Gibson, G., 2017. Epoxy Resins, in: *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>

Gorassini, A., Adami, G., Calvini, P., Giacomello, A., 2016. ATR-FTIR characterization of old pressure sensitive adhesive tapes in historic papers. *J. Cult. Herit.* <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.03.005>

Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K., Tokai, T., 2017. Microplastics in the Southern Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.037>

Jung, M.R., Horgen, F.D., Orski, S. V., Rodriguez C., V., Beers, K.L., Balazs, G.H., Jones, T.T., Work, T.M., Brignac, K.C., Royer, S.J., Hyrenbach, K.D., Jensen, B.A., Lynch, J.M., 2018. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>

Kanhai, L.D.K., Gårdfeldt, K., Lyashevskaya, O., Hassellöv, M., Thompson, R.C., O'Connor, I., 2018. Microplastics in sub-surface waters of the Arctic Central Basin. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.011>

Lusher, A., 2015. Microplastics in the marine environment: Distribution, interactions and effects, in: *Marine Anthropogenic Litter.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_10

Moore, C.J., Moore, S.L., Weisberg, S.B., Lattin, G.L., Zellers, A.F., 2002. A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00150-9)

Norén, F., 2007. Small plastic particles in Coastal Swedish waters. *N-Research.*

Parvinzadeh, M., Ebrahimi, I., 2011. Influence of atmospheric-air plasma on the

coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber. *Radiat. Eff. Defects Solids*. <https://doi.org/10.1080/10420150.2011.553230>

Quinn, B., Murphy, F., Ewins, C., 2017. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Anal. Methods*. <https://doi.org/10.1039/c6ay02542k>

Reisser, J., Shaw, J., Wilcox, C., Hardesty, B.D., Proietti, M., Thums, M., Pattiaratchi, C., 2013. Marine plastic pollution in waters around Australia: Characteristics, concentrations, and pathways. *PLoS One*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080466>

Spear, L.B., Ainley, D.G., Ribic, C.A., 1995. Incidence of plastic in seabirds from the tropical pacific, 1984-1991: Relation with distribution of species, sex, age, season, year and body weight. *Mar. Environ. Res.* [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(94\)00140-K](https://doi.org/10.1016/0141-1136(94)00140-K)

The Free Library, 2014. Identification of polymers by IR spectroscopy. Retrieved Dec 16 2019. Available at: <https://www.thefreelibrary.com/Identification+of+polymers+by+IR+spectroscopy.-a0119376722>

Wessel, C.C., Lockridge, G.R., Battiste, D., Cebrian, J., 2016. Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.002>

Yang, D., Shi, H., Li, L., Li, J., Jabeen, K., Kolandhasamy, P., 2015. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>

Zhao, S., Zhu, L., Li, D., 2015. Microplastic in three urban estuaries, China. *Environ. Pollut.* 206, 597–604. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2015.08.027>

CAPÍTULO 2. MICROPLÁSTICOS EN SEDIMENTOS DEL MAR INTERIOR DE CHILOÉ (Manuscrito en preparación)

En este capítulo se presentan los resultados de abundancias y distribución de microplásticos en sedimentos del mar interior de Chiloé a fin de explorar las relaciones entre abundancia de microplásticos, granulometría del sedimento y forzantes antrópicas.



4.2.1 Evaluación de la metodología de cuantificación de microplásticos en sedimentos

Los resultados de la prueba de recuperación se presentan en la Figura 4.1. La recuperación de los 4 tipos de microplásticos desde sedimentos fue de 99,5% (Tabla 4.1), lo que sugiere que el método es eficiente para separar microplásticos de distintas densidades. Cloruro de polivinilo (PVC) fue el polímero con menor recuperación (98,3%), lo que podría estar influenciado por tener mayor densidad (Tabla 4.1).

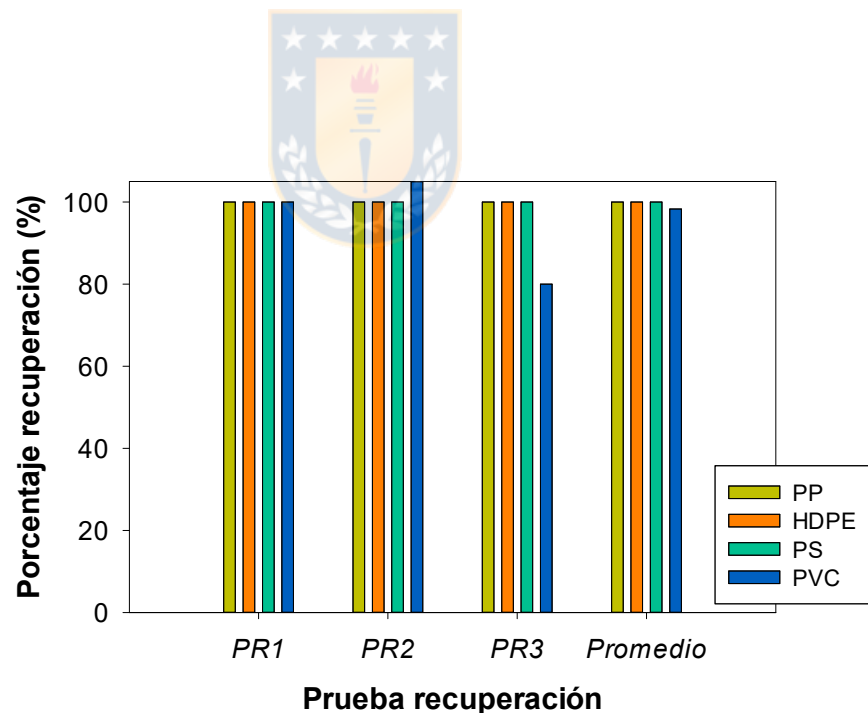


Figura 4.1. Porcentajes de recuperación para la extracción de microplásticos de PP, HDPE, PS y PVC desde sedimento. PRn: Prueba de recuperación, n réplica.

Tabla 4.1 Detalles de recuperación en sedimentos (%), densidad (g cm^{-3}) de acuerdo a tipo de polímero y masa de sedimento utilizado (g peso seco).

Polímero	Densidad (g cm^{-3})	PR1	PR2	PR3	Promedio
Polipropileno (PP)	0,86-0,95	100	100	100	100
Polietileno Alta densidad (HDPE)	0,94-0,97	100	100	100	100
Poliestireno (PS)	0,96-1,04	100	100	100	100
Cloruro de polivinilo (PVC)	1,1-1,45	100	115	80	98,3
Peso seco (g peso seco)					
Sedimento		25,44	24,97	25,16	25,19

4.2.2 Microplásticos en sedimentos del mar interior de Chiloé

Se detectaron microplásticos en todas las muestras analizadas, siendo el principal constituyente el tipo fibras (81%), seguido por fragmentos (15%) y films (3%). Los colores más abundantes fueron azul, blanco y fibras bi-color. Por otro lado, films sólo presentaron color transparente (Fig. 4.2). Otros colores menos abundantes fueron verde, rojo, negro, amarillo y gris.

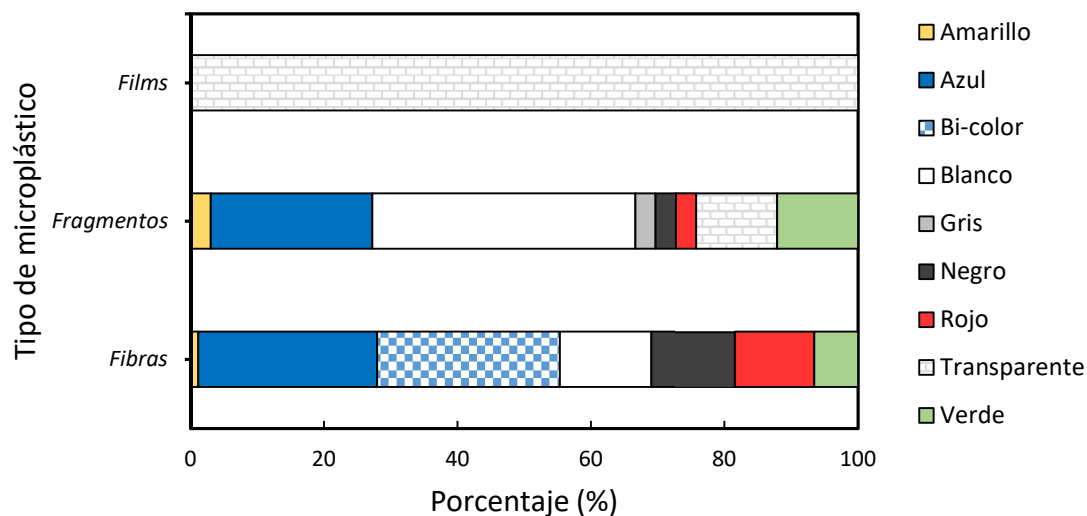


Figura 4.2. Clasificación del tipo de microplástico de acuerdo a color (%).

La abundancia promedio de microplásticos encontrados fue de 79,1 partículas kg^{-1} , con rangos entre 12 a 472 partículas kg^{-1} . La mayor abundancia de microplásticos se registró en la costa sureste del mar interior de Chiloé (Fig. 4.3A). Al graficar fibras, fragmentos y films de manera individual (Fig. 4.3B-D), se observa una distribución heterogénea de cada componente.

No se registraron diferencias significativas (K-W $P > 0,05$) entre la abundancia de microplásticos totales ni en sus distintos tipos, al compararlos con las distintas estaciones muestreadas. Sin embargo, es posible identificar tendencias de incremento en abundancia de fibras hacia el sector sureste, fragmentos hacia el noreste y films hacia el norte (Fig.4.3).

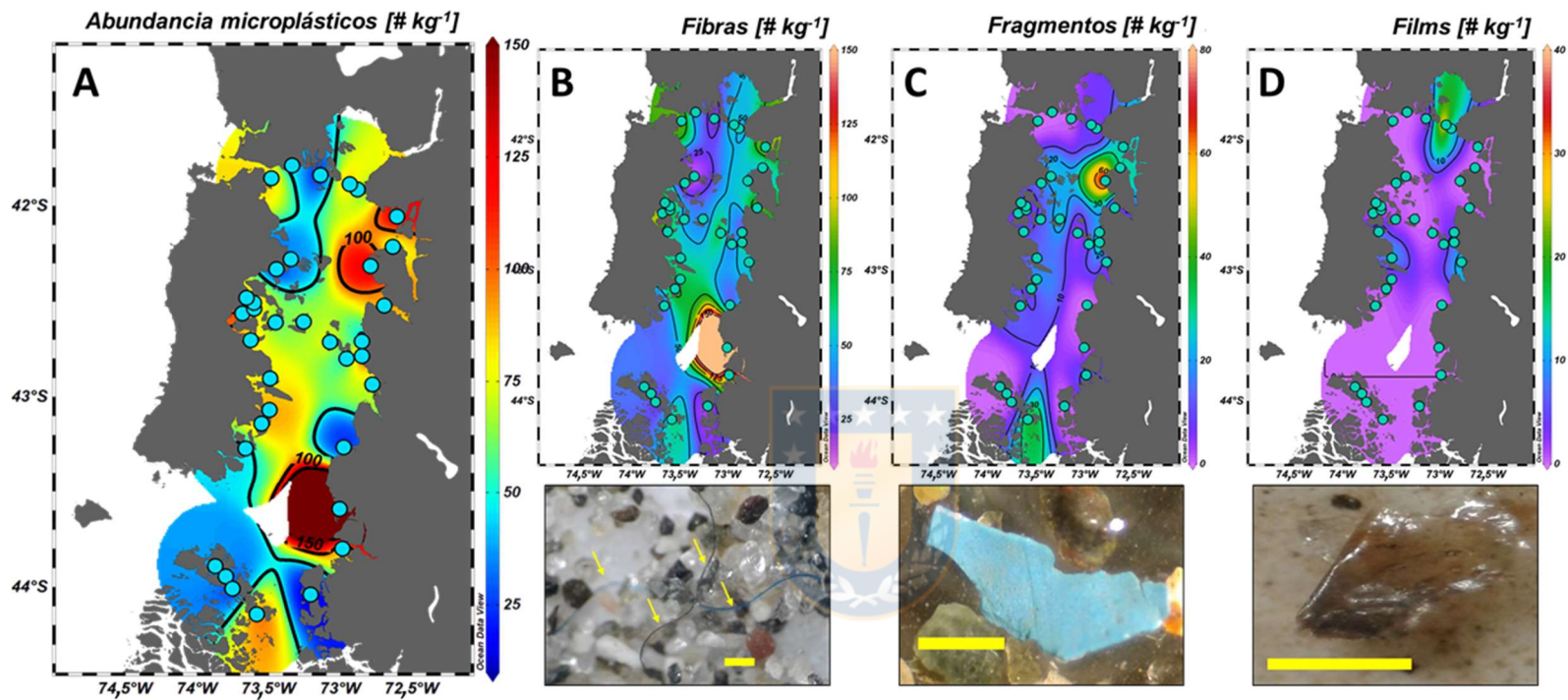


Figura 4.3. Distribución de abundancia de A) Microplásticos totales (partículas kg⁻¹ peso seco de sedimento), B) fibras (partículas kg⁻¹ peso seco de sedimento), C) fragmentos (partículas kg⁻¹ peso seco de sedimento) y D) films (partículas kg⁻¹ peso seco de sedimento) encontrados en sedimentos de las 35 estaciones colectadas en el mar interior de Chiloé. Escala de imágenes 500 µm.

4.2.3 Granulometría del sedimento

La granulometría (ϕ) se distribuye entre -1 (arena muy gruesa) y 4 (arena muy fina), con un valor promedio de 1,8 (arena media). En la figura 4.4 se observa que los sectores de intercambio de masas de agua presentan granulometría más gruesa, mientras que en el sector medio (Quellón-Desertores) la granulometría se asocia con arenas finas. Sin embargo, el análisis de granulometría entre las 35 estaciones muestreadas no registró diferencias significativas (K-W $P > 0,05$).

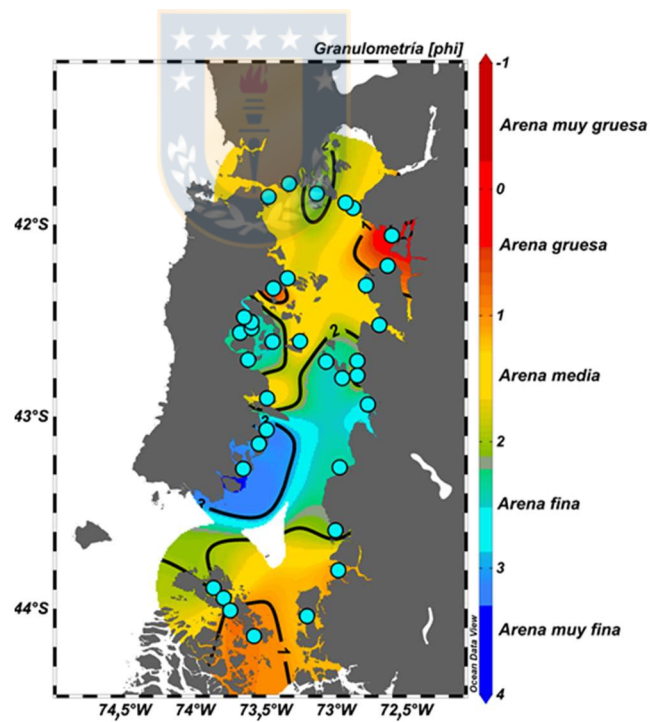


Figura 4.4 Distribución de la granulometría (ϕ), medida en las muestras de sedimento colectadas en el mar interior de Chiloé.

4.2.4 Regresión espacial entre productividad acuícola, granulometría y microplásticos

Las regresiones espaciales entre la abundancia y tipos de microplásticos en relación a la demografía (n° habitantes), producción acuícola (toneladas) y granulometría (ϕ), sólo presentó una relación espacial significativa ($P=0,045$) entre la abundancia de fragmentos (partículas kg^{-1}) y la producción acuícola (toneladas), con coeficiente de determinación R^2 de 0,13, lo que significa que el 13% de la relación espacial es explicada por la actividad acuícola y la presencia de fragmentos (Fig. 4.5). De esta forma, el residual 87% de la varianza estaría explicada por otros factores que influyen la dispersión y acumulación de microplásticos en los sedimentos del mar interior de Chiloé.

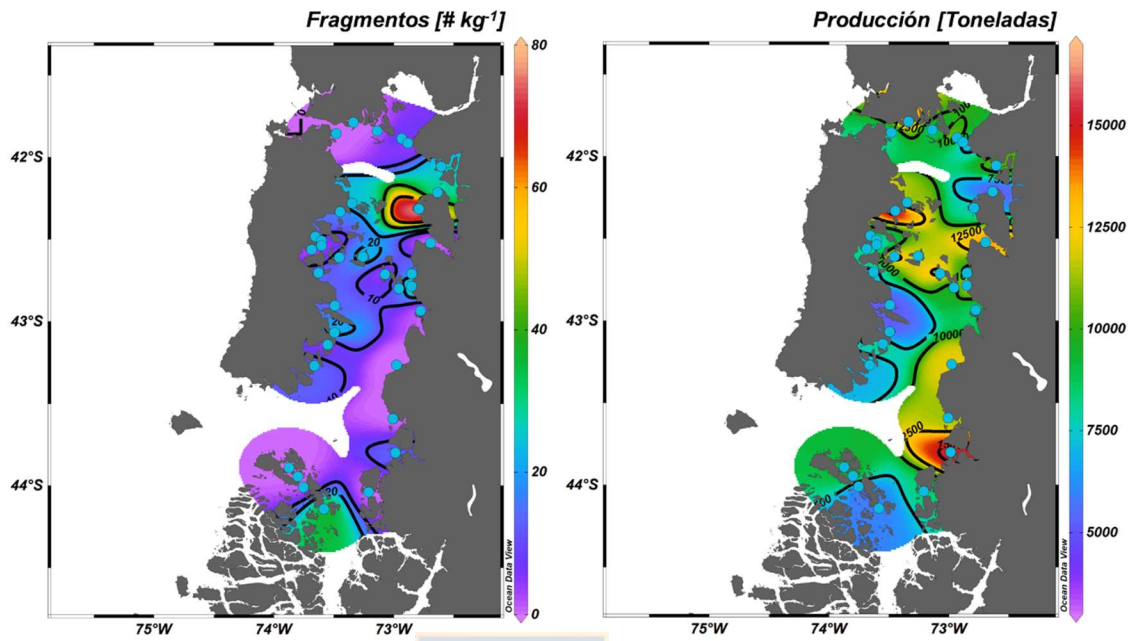
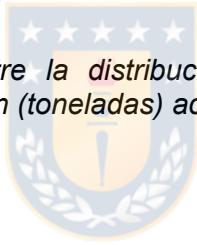


Figura 4.5. Comparación entre la distribución de fragmentos (partículas kg⁻¹ de sedimento seco) y la producción (toneladas) acuícola en el área de estudio.



CAPÍTULO 3. ROL DE MICROPLÁSTICOS COMO VECTORES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (Manuscrito en preparación)

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) a microplásticos estándares de polietileno, bajo 3 distintas condiciones de salinidad y 5 tiempos de exposición.



4.3.1 Prueba de recuperación

Se evaluó la recuperación del método de extracción de PAH en las 3 salinidades. De la mezcla de 16 PAH, 6 analitos presentaron recuperaciones bajo 60%, mientras que los restantes 10 PAH presentaron recuperaciones promedio entre 76% a 110% (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Concentraciones teóricas y medidas (ppb ó $\mu\text{g L}^{-1}$) para cada los 16 PAH y sus respectivos porcentajes de recuperación del método (%) para cada tratamiento de salinidad (0, 16,5 y 33 PSU). Recuperaciones inferiores a 60% se indican en azul.

PAH	Concentración teórica en estándar (ppb)	Concentración medida en estándar (ppb)	Recuperación (%)			Promedio
			0 PSU	16,5 PSU	33 PSU	
<i>Naftaleno</i>	752,1	nd	nd	nd	Nd	-
<i>Acenaftileno</i>	1497,6	nd	nd	nd	Nd	-
<i>Acenafteno</i>	748,8	nd	nd	nd	Nd	-
<i>Fluoreno</i>	149,9	nd	nd	nd	Nd	-
<i>Fenantreno</i>	74,1	< 43	45,7	19,9	35,0	33,5
<i>Antraceno</i>	74,4	< 42	47,5	29,0	40,0	38,8
<i>Fluoranteno</i>	149,0	164,1	84,5	67,0	78,3	76,6
<i>Pirene</i>	74,6	81,1	86,2	69,7	80,0	78,6
<i>Criseno</i>	74,8	76,6	100,4	85,4	97,0	94,3
<i>Benz[a]antraceno</i>	75,2	79,4	93,6	93,9	98,5	95,3
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	150,8	159,4	112,1	107,9	111,4	110,5
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	75,4	83,4	100,2	99,3	102,7	100,7
<i>Benzo[a]pireno</i>	73,8	83,8	102,9	101,3	104,5	102,9
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	150,0	158,3	101,0	97,2	100,9	99,7
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	150,0	169,0	85,5	97,1	99,7	94,1
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	75,5	81,2	97,9	100,7	103,6	100,7
Total PAH	4.346,4	1.280,8				
Total PAH (recuperación > 60%)	1.197,9	1.136,6				

nd: No determinado

4.3.2 Curvas de calibración

Se realizaron curvas de calibración para los 10 analitos cuyas recuperaciones fueron superiores a 60%. Las concentraciones utilizadas fueron entre 10 a 4.350 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) y sus coeficientes de determinación (R^2) fueron superiores a 0,997 (Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Coeficientes de correlación (R^2) y ecuaciones para las curvas de calibración de cada PAH con recuperaciones superiores a 60%.

PAH	R^2	Ecuación
<i>Fluoranteno</i>	0,9985	$y=4.592,8x-1.552,9$
<i>Pireno</i>	0,9981	$y=79.602x-18.900$
<i>Criseno</i>	0,9977	$y=2.775,8x-1.353,9$
<i>Benz[a]antraceno</i>	0,9987	$y=82.498x-19.040$
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	0,9981	$y=67.177x-19.440$
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	0,9986	$y=19.322x-5.935,8$
<i>Benzo[a]pireno</i>	0,9986	$y=20.078x-5.507$
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	0,9985	$y=10.206x-3.741,3$
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	0,9985	$y=26.636x-12.058$
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	0,9982	$y=16.221x-11.335$

4.3.3 Controles

El control de PAH en los 3 medios sin microplásticos no presentó diferencias significativas en el tiempo (Anova 1 vía, $P > 0,05$; Fig. 4.6). Así mismo, el control de microplásticos sin PAH en las 3 salinidades registró hidrocarburos bajo el límite de detección. De esta forma, las variaciones de PAH disueltos que existan en el experimento de adsorción no tendrán relación por con la matriz ni con el aporte de PAH por microplásticos.

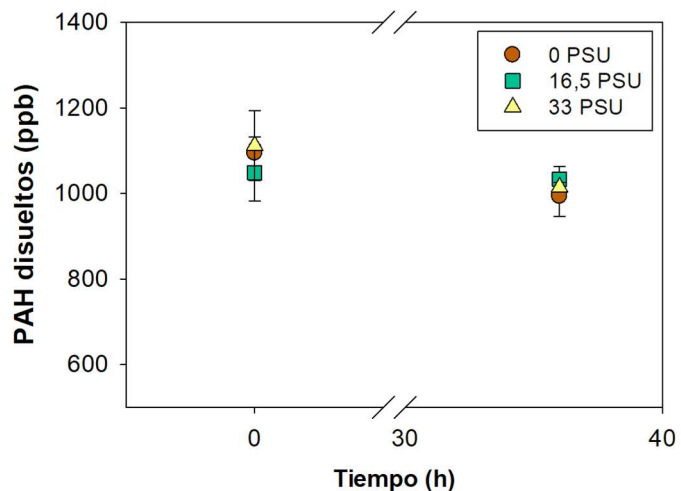


Figura 4.6. PAH disueltos en control sin microplásticos bajo las 3 salinidades experimentales (0, 16,5 y 33 PSU) en el inicio y término del experimento (0 y 36 horas).

3.4 Experimento de adsorción

En la figura 4.7A se muestra la cantidad (μg) de PAH adsorbidos por gramo de microplásticos (Q_t) en los distintos tiempos de exposición. Por su parte, en la figura 4.7B se muestran gráficamente los resultados de ajuste al modelo de pseudo-segundo orden.

La adsorción de PAH a microplásticos fue mayor en agua con salinidades 16,5 PSU (triángulo verde, Fig. 4.7A) y 33 PSU (triángulo amarillo, Fig. 4.7A), alcanzando el equilibrio después de 18 horas de exposición. En contraste, las 36 horas de exposición no fueron suficientes para lograr el equilibrio en el experimento a 0 PSU (círculo naranja, Fig. 4.7A).

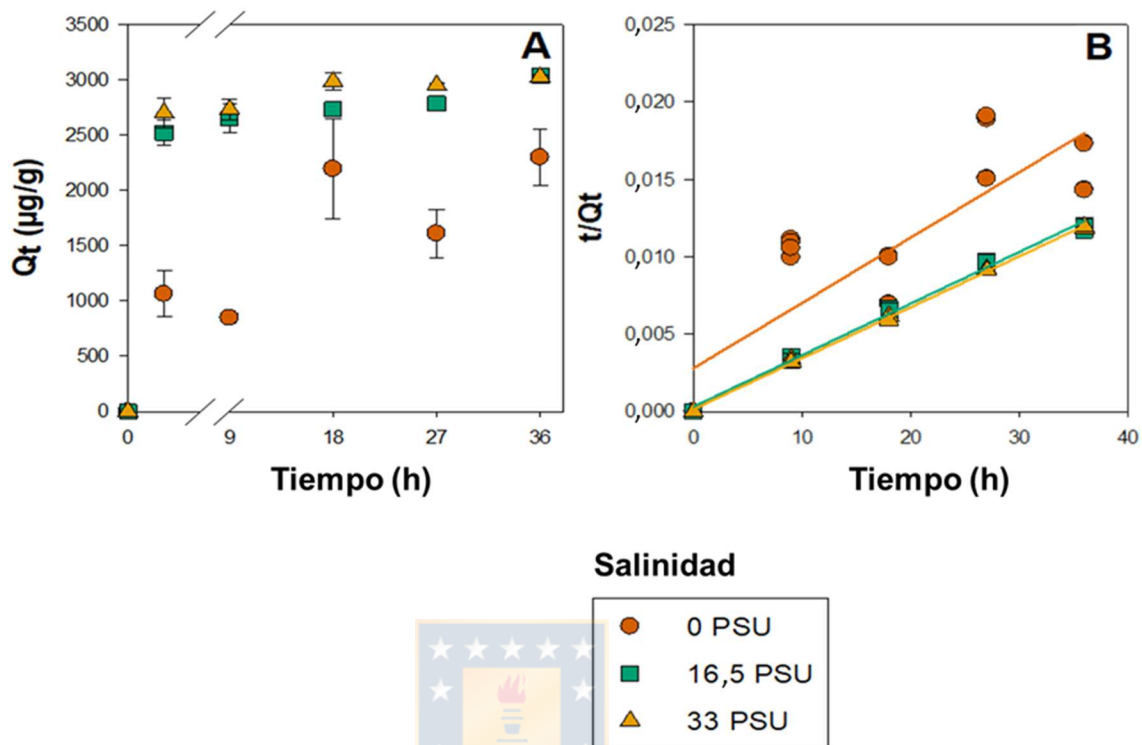


Figura 4.7. Datos experimentales (A) ($n=2$, promedio \pm desviación estándar) y cinética de adsorción de PAH sobre microplásticos de polietileno basados en el modelo de pseudo-segundo orden (B).

El coeficiente de determinación (R^2) del modelo de pseudo-segundo orden (Fig. 4.7B) fue mayor a 0,99 para experimentos con salinidades 16,5 y 33 PSU, lo que sugiere un adecuado ajuste entre el modelo y los datos experimentales (Tabla 4.4). Sin embargo, un bajo coeficiente de determinación se obtuvo en experimentos con Milli-Q (0 PSU; R^2 : 0,7454), debido a que el equilibrio en este tratamiento no fue alcanzado. La capacidad de adsorción q_e para los tratamientos con 16,5 y 33 PSU fueron similares ($> 3.000 \mu\text{g g}^{-1}$). Sin embargo, la tasa de adsorción inicial h fue mayor a 33 PSU ($h_{33\text{PSU}} > h_{16\text{PSU}} \gg h_{0\text{PSU}}$). Respecto a la tasa

constante de adsorción (k_2), esta fue cerca de 1 orden de magnitud mayor en el experimento a 33 PSU que en el experimento de 0 PSU.

Tabla 4.4 Parámetros de cinética de adsorción de PAH a microplásticos de polietileno en base a modelo de pseudo-segundo orden, en tratamientos con salinidades de 0, 16,5 y 33 PSU.

Salinidad (PSU)	Pseudo-Segundo orden			
	K_2 ($g \mu g^{-1} h^{-1}$)	h ($\mu g g^{-1} h^{-1}$)	Q_e ($\mu g g^{-1}$)	R^2
0	0,0001	357,14	2.500,00	0,7454
16,5	0,0003	3.333,33	3.333,33	0,9935
33	0,001	10.000,00	3.333,33	0,9987

La figura 4.8 muestra el porcentaje de PAH adsorbidos durante los 5 tiempos de exposición, para salinidades de 0 PSU (barra naranja), 16,5 PSU (barra verde) y 33 PSU (barra amarilla). Se observa que en los medios con salinidad (16,5 y 33 PSU) la adsorción es casi instantánea y, durante las primeras 9 horas de exposición, se adsorbió entre 52% a 60% de PAH iniciales. Mientras que, en ausencia de salinidad (0 PSU), la adsorción durante las primeras 9 horas fue cercana a un 20%. Al término de las 36 horas de exposición, la adsorción de PAH en medios salinos fue cerca de un 65%, en comparación con el medio sin salinidad que sólo adsorbió un 48%.

El análisis estadístico de ANOVA de 2 vías, señala diferencias significativas ($P < 0,001$) entre los 3 tratamientos de salinidad. Sin embargo, no se evidenciaron diferencias significativas entre 0 y 9 horas en ninguno de los 3 tratamientos ($P = 0,999$).

El tratamiento a 0 PSU, presentó diferencias significativas ($P < 0,05$) entre todos los tiempos de exposición a excepción de 0-9 horas y 18-36 horas ($P > 0,486$). El tratamiento a 16,5 PSU presentó diferencias significativas sólo entre 0-36 horas y 9-36 horas ($P < 0,005$). Por otro lado, el tratamiento a 33 PSU no presentó diferencias significativas ($P \geq 0,082$) durante los 5 tiempos de exposición.

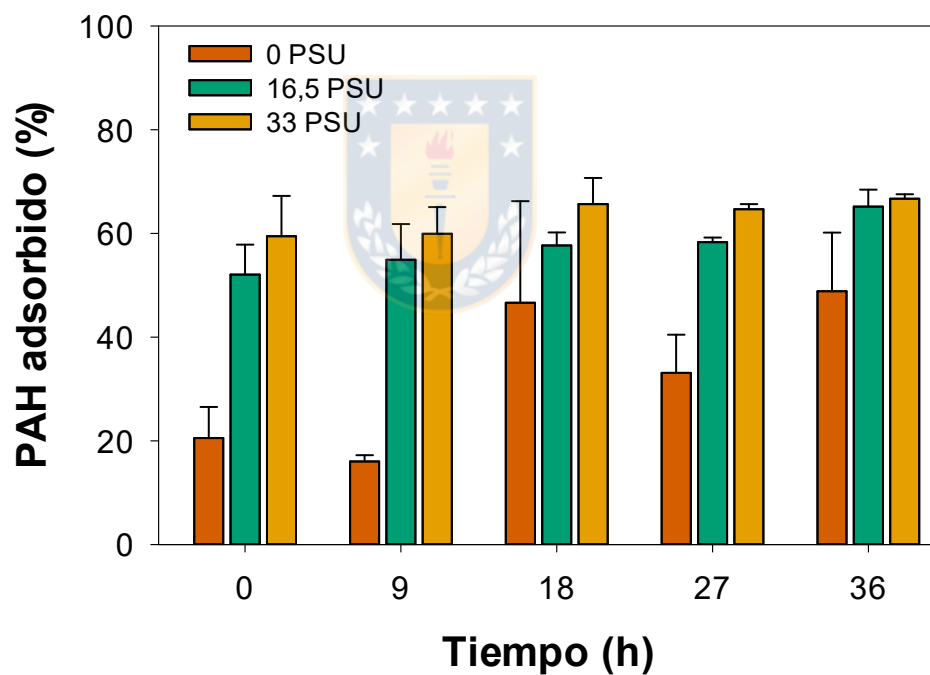


Figura 4.8. Porcentaje de PAH adsorbido a microplásticos estándares de polietileno (5 mg) en diferentes tiempos de exposición bajo 3 distintos tratamientos de salinidad (0, 16,5 y 33 PSU). Barras de error: desviación estándar.

DISCUSIÓN

La contaminación por plásticos en el océano es un problema de creciente interés nacional e internacional. Microplásticos han sido detectados en playas a lo largo de nuestro país (e.g., Bravo et al., 2009; Hidalgo-Ruz et al., 2018), cuencas de ríos de las zonas norte y centro de Chile (Rech et al., 2015) y en organismos marinos (e.g., Andrade & Ovando, 2017; Ory et al., 2018, 2017; Perez-Venegas et al., 2018).

Los resultados de esta investigación ponen en evidencia la ocurrencia, distribución y caracterización de microplásticos en columna de agua de fiordos patagónicos y en sedimentos del mar interior de Chiloé. En todas las estaciones analizadas se registró la presencia de microplásticos, corroborando la ubicuidad de estos contaminantes emergentes en ambientes prístinos.

Las abundancias de microplásticos encontradas en el área de canales Patagónicos (0,1 - 7 partículas m^{-3}) son similares (Tabla 5.1) a las encontradas para ambientes remotos como el Océano Austral (máximo de 0,099 partículas m^{-3} , Isobe et al., 2017) y entre 500 a 1.000 veces menores en áreas altamente pobladas como el estuario del río Yangtzé en China (máximo de 4.100 partículas m^{-3} , Zhao et al., 2015).

Tabla 5.1. Comparación de la abundancia de microplásticos (# m⁻³) de acuerdo al tipo de muestreo de la columna de agua en diferentes regiones del mundo. Basado en Lusher (2015).

Región	Tipo muestreo	Abundancia microplásticos (# m ⁻³)	Referencia
Mar de Bering	Red manta	0,01 - 0,19	Doyle et al., 2011
Océano Pacífico Noreste	Muestreo en marcha	8 – 9.180	Desforges et al., 2014
Bahía de Santa Mónica, California	Red manta	10 – 60	Moore et al., 2002
Corriente Ecuatorial Sur	Red neuston	4,8x10 ⁻⁶ – 2,7x10 ⁻⁵	Spear et al., 1995
Estuario del río Yangtze	Red neuston	100 – 4.100	Zhao et al., 2015
Giro subtropical del Pacífico Sur	Red Manta	5,4x10 ^{-3*}	Eriksen et al., 2013
Costa Australiana	Red neuston	0 – 9,7x10 ⁻³	Reisser et al., 2013
Costa oeste, Suecia	Red manta	150 – 2.400	Norén, 2007
Océano Artico	Muestreo en marcha	0 – 375	Kanhai et al., 2018
Océano Austral	Red neuston	0,01 - 0,1	Isobe et al., 2017
Fiordos patagónicos	Red Tucker	0,07 - 6,9	Este estudio

Valores reportados por km² fueron convertidos a m⁻³ dividiendo por 1.000.000, seguido de multiplicación por 0,2, de acuerdo a Lusher (2015).

* Valor promedio

La abundancia de microplásticos encontradas en sedimentos presentan un promedio de 79 partículas por kilogramo de sedimento seco (rango: 12 - 472 partículas kg⁻¹ sedimento seco). Estos valores son similares en magnitud a otros estudios en diversos ambientes (e.g., Mar de Bering, Mu et al., 2019; Bahía de Plymouth, Coppock et al., 2017), aunque los valores detectados aquí son ca. 30 veces menores a los reportados por Vianello et al., (2013) para sedimentos lacustres (Tabla 5.2).

Tabla 5. 2. Comparación de la abundancia de microplásticos (partículas kg^{-1} sedimento seco) en sedimentos de diferentes regiones del mundo.

Región	Abundancia microplásticos (partículas kg^{-1} peso seco)	Referencia
Estrecho Plymouth, Reino Unido	29 - 144	Coppock et al., 2017
Mar de Bering y Mar de Chukchi	0 - 69	Mu et al., 2019
Mar Amarillo y este del Mar de China	60 - 240	Zhang et al., 2019
Mar de Boheai y Mar Amarillo	72 - 171	Zhao et al., 2018
Playas de Nova Scotia, Canadá	200 - 800	Mathalon & Hill, 2014
Laguna en Venecia, Italia	672 - 2.175	Vianello et al., 2013
Mar interior de Chiloé, Chile	12 - 472	Este estudio

La totalidad de microplásticos encontrados en ambas áreas de estudio corresponden a microplásticos de tipo secundario, definidos como aquellos que resultan del fraccionamiento de plásticos de mayor tamaño debido a degradación mecánica, foto-oxidativa y/o biológica (Masura et al. 2015). Así mismo, los microplásticos encontrados en sedimentos fueron principalmente fibras (81%), coincidente con resultados de Jorquera (tesis de pregrado 2020), quien analizó las mismas muestras con metodologías de extracción distintas con propósitos comparativos.

Otros estudios reflejan que fibras y fragmentos son los principales componentes de microplásticos en sedimentos (Yao et al., 2019). Browne et al., (2011) propone que las fibras podrían ser un aporte de la actividad humana involuntaria a través del lavado de ropa sintética y el deficiente tratamiento de

aguas residuales en las plantas de tratamiento de aguas servidas, las cuales no cuentan con sistemas de retención de microplásticos.

El análisis del tipo de polímeros (realizado para fragmentos de microplásticos de la zona de los canales Baker y Martínez) señala que las principales composiciones son acrílico, celofán y resinas epóxicas, polímeros que suelen utilizarse como pinturas y revestimientos (CCB Technical Report 2017; Su et al., 2016; Boucher & Friot, 2017), siendo de creciente interés de la Comisión Europea debido a las dificultades de controlar su emisión involuntaria (CCB Technical Report, 2017; Boucher & Friot, 2017).

Los colores más comunes en microplásticos para ambas zonas de estudio fueron azules, blancos y rojos. Estos colores también han sido reportados en el contenido estomacal de peces en las costas Chile insular y continental (Ory et al., 2017; Pozo et al., 2019). El color de microplásticos es relevante cuando se asemeja al color de las presas de ciertos organismos. Por ejemplo, Ory et al., (2017) identificó que el pez planctívoro *Decapterus muroadsi* podría confundir sus presas con microplásticos de color azul (Figura 5.1). Sin embargo, la ingesta de microplásticos por organismos marinos podría estar relacionada con la prevalencia de microplásticos en el ambiente más que por la depredación activa sobre éstos (Ory et al., 2018).

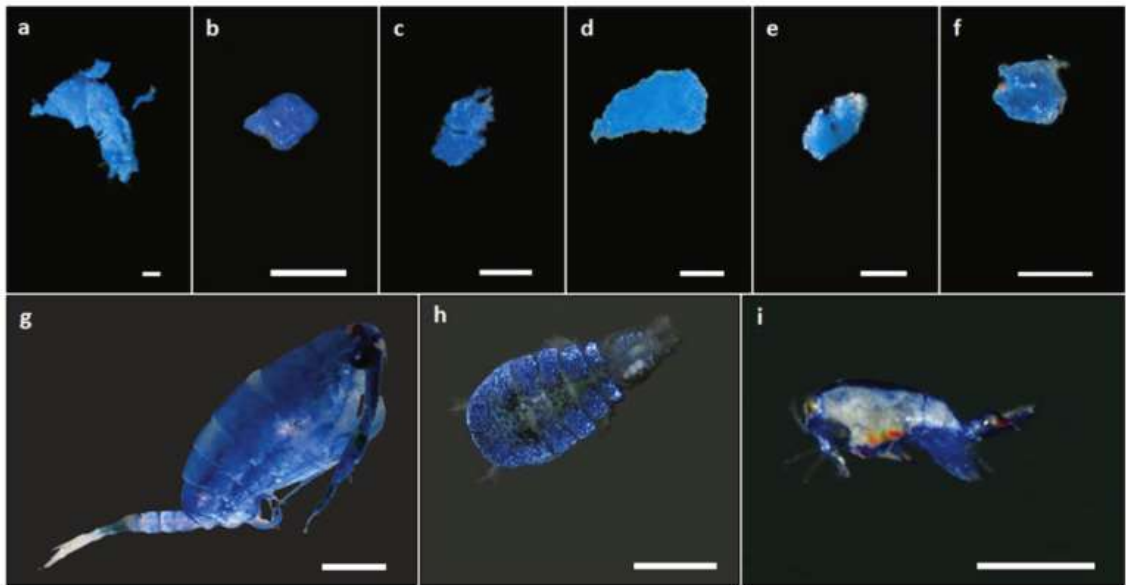


Figura 5.1. Ejemplos de microplásticos (a-f) en el tracto digestivo de *D. muroadsi* y (g-i) sus presas en aguas superficiales alrededor de las costas de Rapa Nui. Escala 0,5 mm. (Ory et al., 2017).

En este estudio se demostró además que la salinidad incrementa las tasas de adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en microplásticos de polietileno. Tomando en cuenta las tendencias de microplásticos observadas en fiordos patagónicos, existiría el riesgo de un transporte de contaminantes hidrofóbicos desde el océano hacia áreas como la Patagonia. Más aún, estudios previos reportan mayores concentraciones de contaminantes adsorbidos a microplásticos que en el ambiente (Teuten et al., 2009).

Futuros estudios deberían considerar la capacidad de desorción de estos contaminantes en microplásticos, analizando el potencial riesgo de bioacumulación por la ingesta de éstos (Herzke et al., 2016).

5.1 Dinámica de microplásticos en el ambiente

Los resultados de esta investigación indican que existe una distribución horizontal superficial homogénea a lo largo de los canales Baker y Martínez, mientras que se observó un gradiente en la abundancia en aguas profundas, con mayores abundancias en zonas cercanas al océano (Figura 5.2).



Figura 5.2. Modelo propuesto de aporte de microplásticos hacia la zona de fiordos Patagónicos de los canales Baker y Martínez.

El análisis de componentes principales (PCA) reveló que polietileno de baja densidad (LDPE) y resinas epóxicas se relacionan con características estuarinas cercanas a la cabeza del fiordo (aporte local), en tanto la abundancia de PET, celofán, acrílicos, polipropileno y polietileno se asocian a características marinas (alta salinidad y fluorescencia). La segregación vertical puede ser explicada por modelos regionales (entre 47° y 56°S) que señalan que intensos vientos generan

la deriva de partículas boyantes hacia las costas (Pérez-Santos et al., 2018), incrementando la posibilidad de acumular partículas del océano hacia la costa y el fiordo. Existe evidencia que la Península de Taitao actúa como una zona de retención larval (Flores et al. 2019), por lo que se propone que esta área también actúe como zona de acumulación de microplásticos, aunque futuras investigaciones deben realizarse para corroborar esta hipótesis.

Recientes modelos de dispersión globales sugieren que microplásticos en aguas subsuperficiales siguen diferentes rutas que los microplásticos en aguas superficiales, explicando que la presencia de estos contaminantes en regiones polares se debe al transporte subsuperficial de partículas que se hunden por *biofouling* y mezcla turbulenta (Wichmann et al., 2019). En esta zona de estudio, se ha reportado la intrusión de masas de agua Aguas SubAntárticas Modificadas (Palma & Silva, 2004) que ingresan por el fondo por los canales Baker y Martínez (Meerhoff et al., 2014; Moffat, 2014). La intrusión de estas aguas podría transportar microplásticos al ecosistema de fiordos.

5.2 Contrastación de hipótesis

Hipótesis 1: *Existe una segregación longitudinal de microplásticos que responde a un gradiente termohalino en aguas superficiales del sistema estuarino de los canales Martínez y Baker*, es rechazada ya que la distribución de microplásticos en superficie es homogénea a lo largo de la transecta longitudinal.

Hipótesis 2: *Existe una segregación vertical de microplásticos que responde a la estructura vertical de la columna de agua en el sistema estuarino de los canales Martínez y Baker*, no se rechaza dado que existe un gradiente longitudinal en profundidad (bajo los 30 m) de mayores abundancias hacia la entrada a los canales y se asocia a un aporte oceánico.

Hipótesis 3: *Los microplásticos en sedimentos superficiales del mar interior de Chiloé se acumulan en áreas de mayor actividad antrópica*, se rechaza debido a bajas correlaciones entre la abundancia de microplásticos en relación a los parámetros antrópicos de productividad y demografía, existiendo otras variables que podrían explicar de mejor manera la distribución heterogénea de microplásticos en los sedimentos del mar interior de Chiloé. Uno de los factores a analizar es el transporte de microplásticos por corrientes marinas que podrían dispersar los microplásticos y acumularlos en áreas cercanas a la boca del Guafo y Golfo de Corcovado, o incluso un transporte subsuperficial desde el océano hacia el mar interior de Chiloé.

5.3 Microplásticos como vectores de contaminantes orgánicos

Los resultados presentados en el capítulo 3 concuerdan con estudios previos con naftaleno, fenantreno y pireno realizados en sedimentos como adsorbente de contaminantes (Oh et al., 2013), con coeficientes de adsorción mayores en agua de mar sintética (33 PSU) que en agua dulce (0 PSU).

La hipótesis 4 propuesta: *La adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos a microplásticos aumentan con el incremento de salinidad en el agua* no se rechaza. Esto se puede explicar debido a que el incremento de salinidad modifica la solubilidad de los PAH, efecto conocido como *salting-out* (Kalra et al., 2001). El efecto *salting-out* es relevante para la dinámica de contaminantes y su coeficiente de partición entre el agua de mar y el sorbente orgánico, microplásticos o materia orgánica (Oh et al., 2013).

Los coeficientes de correlación y tasas de adsorción fueron similares para cada analito individualmente (Tabla 5.3), sin embargo, criseno fue el único PAH que no se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden. Esto se debe a que criseno no alcanzó el equilibrio durante el tiempo de exposición en ninguno de los 3 tratamientos de salinidad (0, 16,5 y 33 PSU), aunque el coeficiente de partición (Kow) del criseno fuese similar al de otros PAH (Tabla 5.3). El comportamiento del criseno podría explicarse por lo argumentado por Bakir et al. (2012), quienes indican que la presencia de co-solutos podría afectar el comportamiento de adsorción de otros PAH.

Tabla 5. 3. Peso molecular, coeficiente octanol-agua (*Kow*) y parámetros de cinética de adsorción según modelo de pseudo-segundo orden para cada analito en experimentos de adsorción a 0, 16,5 y 33 PSU.

Analito	Kow	Modelo de Pseudo-segundo orden											
		K ₂ (g/μg h)			h (μg/g h)			Q _e (μg/g)			R ²		
		Salinidad (PSU)			Salinidad (PSU)			Salinidad (PSU)			Salinidad (PSU)		
		0	16,5	33	0	16,5	33	0	16,5	33	0	16,5	33
<i>Fluoranteno</i>	5,16	7.4.E-04	6.5.E-04	7.9.E-04	20,7	23,9	37,2	166,7	192,3	217,4	0,6735	0,6798	0,8515
<i>Pireno</i>	5	1.9.E-03	1.8.E-03	2.1.E-03	10,9	13,4	21,8	75,2	87,0	101,0	0,72	0,716	0,888
<i>Criseno</i>	5,73	8.2.E-04	1.8.E-02	1.6.E-04	0,4	33,9	0,3	22,1	43,5	43,3	0,0086	0,3326	0,2522
<i>Benzo[a]antraceno</i>	5,79	8.2.E-04	5.9.E-03	2.7.E-02	22,8	370,4	1666,7	166,7	250,0	250,0	0,6716	0,9966	0,9975
<i>Benzo[b]fluoranteno</i>	5,78	1.3.E-04	1.5.E-03	9.9.E-03	12,0	135,1	909,1	303,0	303,0	303,0	0,2412	0,9708	0,9897
<i>Benzo[k]fluoranteno</i>	6	7.1.E-04	6.8.E-04	6.8.E-04	46,5	50.000	50.000	256,4	270,3	270,3	0,8657	0,9993	0,9993
<i>Benzo[a]pireno</i>	5,97	4.3.E-05	5.4.E-05	1.3.E-04	2,7	5.000	12.500	250,0	303,0	312,5	0,5967	1	0,9999
<i>Dibenz[a,h]antraceno</i>	6,5	3.9.E-04	5.2.E-03	1.6.E-05	80,0	1.428,6	5.000	454,6	526,3	555,6	0,7774	0,9985	0,9996
<i>Benzo[ghi]perileno</i>	6,63	5.4.E-04	3.7.E-02	2.2.E-05	122,0	16.666,7	10.000	476,2	666,7	666,7	0,7523	0,9999	1
<i>Indeno[1,2,3-cd]pireno</i>	6,72	1.1.E-03	1.0.E-04	1.3.E-04	40,0	10.000	12.500	188,7	312,5	312,5	0,6264	0,9999	1

5.4 Comentarios finales

La contaminación por microplásticos no es un problema ajeno a nuestro país. Chile es el sexto mayor exportador de productos marinos globalmente (FAO, 2016), por lo que microplásticos no sólo afectan el ecosistema marino, sino que pueden ser un riesgo para la salud pública. Los resultados de esta investigación entregan información de línea de base sobre la ocurrencia y distribución de microplásticos en la columna de agua y sedimentos de la zona sur de Chile, por lo que futuros monitoreos permitirán determinar la efectividad de la aplicación de políticas públicas asociadas a la reducción de consumo de bolsas plásticas (e.g., Ley 21.100, Ministerio del Medio Ambiente) o el castigo económico a quienes incurran en arrojar desechos al ambiente (Ley 21.123, Ministerio de Bienes Nacionales).

En esta investigación mostramos que el ambiente costero no es un sistema cerrado con respecto a la presencia, aporte y origen de microplásticos, por lo que no basta con aplicar restricciones locales al uso de plásticos para disminuir su ocurrencia. Las modificaciones hacia el uso de biopolímeros o plásticos amigables con el medio ambiente deben aplicarse a nivel global.

Discriminar orígenes y tiempos de residencia de microplásticos en el ambiente aún es una limitante. El capítulo 1 de esta tesis entrega un modelo de aporte de microplásticos basado en sólo un muestreo durante diciembre de 2017.

Futuras investigaciones de microplásticos en el océano costero deberían incluir una mayor cobertura latitudinal y temporal, así como la evaluación del efecto de la desorción y biodisponibilidad de contaminantes adsorbidos a microplásticos.



CONCLUSIONES

- ❖ Todas las muestras analizadas registraron la presencia de microplásticos, en concentraciones de entre 0,1 a 7 partículas m^{-3} en columna de agua y entre 12 a 472 partículas kg^{-1} en sedimentos.
- ❖ En el área de fiordos Patagónicos entre los canales Martínez y Baker fue posible identificar un aporte local superficial de bajas concentraciones de microplásticos y un aporte oceánico de mayor concentración.
- ❖ Se propone que el aporte oceánico de microplásticos se debe a la advección de partículas en aguas que ingresan hacia el Golfo de Penas y la formación de una zona de acumulación en la Península de Taitao que entrarían al los canales Martínez y Baker. Futuras investigaciones deberán realizarse para corroborar esta hipótesis.
- ❖ La heterogénea distribución de microplásticos en sedimentos del mar interior de Chiloé no responde a la presencia de actividad acuícola ni humana. Otros factores como corrientes marinas deberían influenciar su dispersión y acumulación.
- ❖ La salinidad incrementa las tasas de adsorción de PAH a microplásticos de polietileno, siendo casi instantánea a 33 PSU.

REFERENCIAS

Andrade, C., Ovando, F., 2017. First record of microplastics in stomach content of the southern king crab *Lithodes santolla* (Anomura: Lithodidae), Nassau bay, Cape Horn, Chile. *An. del Inst. la Patagon.* <https://doi.org/10.4067/S0718-686X2017000300059>

Andrady, A.L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>

Arthur, C., Baker, J., Bamford, H., (eds), 2009. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastic marine debris, Sep 9-11, 2008. NOAA. Technical Memorandum NOS-OR&R-30. NOAA, Silver Spring 530pp. Sept. 9-11, 2008. NOAA Tech. Memo. NOS-OR&R-30.

Ashter, S. A. 2016. Mechanisms of Polymer Degradation, In *Introduction to Bioplastics Engineering.*

Azizian, S., 2004. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>

Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2012. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.010>

Bravo, M., de los Ángeles Gallardo, M., Luna-Jorquera, G., Núñez, P., Vásquez, N., Thiel, M., 2009. Anthropogenic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): Results from a national survey supported by volunteers. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.06.017>

Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/es201811s>

Carpenter, E.J., Smith, K.L., 1972. Plastics on the Sargasso sea surface. *Science* (80-). <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>

Van Cauwenberghe, L., A. Vanreusel, J. Mees, and C. R. Janssen. 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* [doi:10.1016/j.envpol.2013.08.013](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013)

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as

contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>

Coppock, R.L., Cole, M., Lindeque, P.K., Queirós, A.M., Galloway, T.S., 2017. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>

Denuncio, P., Bastida, R., Dassis, M., Giardino, G., Gerpe, M., Rodríguez, D., 2011. Plastic ingestion in Franciscana dolphins, *Pontoporia blainvillei* (Gervais and d'Orbigny, 1844), from Argentina. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.003>

Desforges, J.P.W., Galbraith, M., Dangerfield, N., Ross, P.S., 2014. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>

Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B., 2011. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Mar. Environ. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.10.001>

Eriksen, M., Maximenko, N., Thiel, M., Cummins, A., Lattin, G., Wilson, S., Hafner, J., Zellers, A., Rifman, S., 2013. Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.021>

F. Dormann, C., M. McPherson, J., B. Araújo, M., Bivand, R., Bolliger, J., Carl, G., G. Davies, R., Hirzel, A., Jetz, W., Daniel Kissling, W., Kühn, I., Ohlemüller, R., R. Peres-Neto, P., Reineking, B., Schröder, B., M. Schurr, F., Wilson, R., 2007. Methods to account for spatial autocorrelation in the analysis of species distributional data: A review. *Ecography (Cop.)*. <https://doi.org/10.1111/j.2007.0906-7590.05171.x>

FAO. 2016. The state of the world fisheries and aquaculture 2016: contributing to food security and nutrition for all. En: Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome.

Flores, E.A., Castro, L.R., Narváez, D.A., Lillo, S., Balbontín, F., Osorio-Zúñiga, F., 2019. Inter-annual and seasonal variations in the Outer and Inner Sea spawning zones of southern hake, *Merluccius australis*, inferred from early life stages distributions in Chilean Patagonia. *Prog. Oceanogr.* <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.12.013>

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

Gibson, G., 2017. Epoxy Resins. In: Gilbert M. (ed) *Brydson's Plastic Materials*.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>.

Gorassini, A., G. Adami, P. Calvini, and A. Giacomello. 2016. ATR-FTIR characterization of old pressure sensitive adhesive tapes in historic papers. *J. Cult. Herit.* doi:10.1016/j.culher.2016.03.005

Gove, J.M., Whitney, J.L., McManus, M.A., Lecky, J., Carvalho, F.C., Lynch, J.M., Li, J., Neubauer, P., Smith, K.A., Phipps, J.E., Kobayashi, D.R., Balagso, K.B., Contreras, E.A., Manuel, M.E., Merrifield, M.A., Polovina, J.J., Asner, G.P., Maynard, J.A., Williams, G.J., 2019. Prey-size plastics are invading larval fish nurseries. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* <https://doi.org/10.1073/pnas.1907496116>

Gray, J.S., Elliott, M., 2009. *Ecology of Marine Sediments: From Science to Management*, Oxford biology readers. OUP Oxford.

Herzke, D., Anker-Nilssen, T., Nøst, T.H., Götsch, A., Christensen-Dalsgaard, S., Langset, M., Fangel, K., Koelmans, A.A., 2016. Negligible Impact of Ingested Microplastics on Tissue Concentrations of Persistent Organic Pollutants in Northern Fulmars off Coastal Norway. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04663>

Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

Hidalgo-Ruz, V., Honorato-Zimmer, D., Gatta-Rosemary, M., Nuñez, P., Hinojosa, I.A., Thiel, M., 2018. Spatio-temporal variation of anthropogenic marine debris on Chilean beaches. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.014>

Hinojosa, I.A., Rivadeneira, M.M., Thiel, M., 2011. Temporal and spatial distribution of floating objects in coastal waters of central-southern Chile and Patagonian fjords. *Cont. Shelf Res.* <https://doi.org/10.1016/j.csr.2010.04.013>

Ho, Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

Hung, H., Blanchard, P., Halsall, C.J., Bidleman, T.F., Stern, G.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Barrie, L.A., Jantunen, L.M., Helm, P.A., Ma, J., Konoplev, A., 2005. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.058>

INE. 2017. "Resultados CENSO 2017". Recuperado de www.censo2017.cl

Iriarte, J.L., Pantoja, S., Daneri, G., 2014. Oceanographic Processes in Chilean Fjords of Patagonia: From small to large-scale studies. *Prog. Oceanogr.* <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.10.004>

Isobe, A., Uchiyama-Matsumoto, K., Uchida, K., Tokai, T., 2017. Microplastics in the Southern Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.037>

Jorquera, A. (2020). "Cuantificación, identificación y dinámica de microplásticos presentes en sedimentos marinos de la zona sur de Chile (Región de los Lagos y Región de Aysén)" (Tesis de pregrado). Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Jung, M. R., Balazs, G. H., Work, T. M., Todd Jones, T., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Brignac, K. C., David Hyrenbach, K., Jensen, B. A., Lynch, J. M., 2018. Polymer Identification of Plastic Debris Ingested by Pelagic-Phase Sea Turtles in the Central Pacific. *Environ. Sci. Technol.* 52, 11535-11544. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03118>

Kalra, A., Tugcu, N., Cramer, S.M., Garde, S., 2001. Salting-in and salting-out of hydrophobic solutes in aqueous salt solutions. *J. Phys. Chem. B.* <https://doi.org/10.1021/jp010568+>

Kanhai, L.D.K., Gårdfeldt, K., Lyashevskaya, O., Hassellöv, M., Thompson, R.C., O'Connor, I., 2018. Microplastics in sub-surface waters of the Arctic Central Basin. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.011>

Karapanagioti, H.K., Ogata, Y., Takada, H., 2010. Eroded plastic pellets as monitoring tools for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): Laboratory and field studies. *Glob. Nest J.*

Klánová, J., Matykiewiczová, N., Máčka, Z., Prošek, P., Láska, K., Klán, P., 2008. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.026>

Kovač Viršek, M., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., Kržan, A., 2016. Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *J. Vis. Exp.* <https://doi.org/10.3791/55161>

Laist, D.W., 1987. Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(87\)80019-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(87)80019-X)

Latimer, J.S., Zheng, J., 2003. The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment, in: PAHs: An Ecotoxicological Perspective. <https://doi.org/10.1002/0470867132.ch2>

León, V.M., García, I., González, E., Samper, R., Fernández-González, V., Muniategui-Lorenzo, S., 2018. Potential transfer of organic pollutants from littoral plastics debris to the marine environment. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.114>

Lithner, D., Larsson, A., Dave, G., 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>

Liu, L.Y., Wang, J.Z., Guan, Y.F., Zeng, E.Y., 2012. Use of aliphatic hydrocarbons to infer terrestrial organic matter in coastal marine sediments off China. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.023>

Löder, M.G.J., Gerdts, G., 2015. Methodology used for the detection and identification of microplastics—a critical appraisal, in: *Marine Anthropogenic Litter.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8

Lusher, A., 2015. Microplastics in the marine environment: Distribution, interactions and effects, in: *Marine Anthropogenic Litter.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_10

Lusher, A.L., Hollman, P.C.H., Mendoza-Hill, J.J., 2017. Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety, *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper.* <https://doi.org/978-92-5-109882-0>

Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere.* [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00134-X)

Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. *NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.* NOAA Tech. Memo.

Mathalon, A., Hill, P., 2014. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.018>

Meerhoff, E., Tapia, F.J., Castro, L.R., 2014. Spatial structure of the meroplankton community along a Patagonian fjord - The role of changing freshwater inputs.

Prog. Oceanogr. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.05.015>

Moffat, C., 2014. Wind-driven modulation of warm water supply to a proglacial fjord, Jorge Montt Glacier, Patagonia. *Geophys. Res. Lett.* <https://doi.org/10.1002/2014GL060071>

Moffat, C., Tapia, F.J., Nittrouer, C.A., Hallet, B., Bown, F., Boldt Love, K., Iturra, C., 2018. Seasonal Evolution of Ocean Heat Supply and Freshwater Discharge From a Rapidly Retreating Tidewater Glacier: Jorge Montt, Patagonia. *J. Geophys. Res. Ocean.* <https://doi.org/10.1002/2017JC013069>

Moore, C.J., Moore, S.L., Leecaster, M.K., Weisberg, S.B., 2001. A comparison of plastic and plankton in the North Pacific Central Gyre. *Mar. Pollut. Bull.* [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00114-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00114-X)

Moore, C.J., Moore, S.L., Weisberg, S.B., Lattin, G.L., Zellers, A.F., 2002. A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00150-9)

Mu, J., Qu, L., Jin, F., Zhang, S., Fang, C., Ma, X., Zhang, W., Huo, C., Cong, Y., Wang, J., 2019. Abundance and distribution of microplastics in the surface sediments from the northern Bering and Chukchi Seas. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.097>

Norén, F., 2007. Small plastic particles in Coastal Swedish waters. N-Research.

Oh, S., Wang, Q., Shin, W.S., Song, D.I., 2013. Effect of salting out on the desorption-resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.069>

Ory, N., Chagnon, C., Felix, F., Fernández, C., Ferreira, J.L., Gallardo, C., Garcés Ordóñez, O., Henostroza, A., Laaz, E., Mizraji, R., Mojica, H., Murillo Haro, V., Ossa Medina, L., Preciado, M., Sobral, P., Urbina, M.A., Thiel, M., 2018. Low prevalence of microplastic contamination in planktivorous fish species from the southeast Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.016>

Ory, N.C., Sobral, P., Ferreira, J.L., Thiel, M., 2017. Amberstripe scad *Decapterus muroadsi* (Carangidae) fish ingest blue microplastics resembling their copepod prey along the coast of Rapa Nui (Easter Island) in the South Pacific subtropical gyre. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.175>

Palma, S., Silva, N., 2004. Distribution of siphonophores, chaetognaths, euphausiids and oceanographic conditions in the fjords and channels of southern

Chile, in: Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.001>

Pérez-Santos, I., Seguel, R., Schneider, W., 2018. Synoptic scale variability of surface winds and expected changes in the ocean–atmosphere dynamics of the eastern Austral Pacific Ocean. *Ocean Sci. Discuss.* <https://doi.org/10.5194/os-2018-119>

Perez-Venegas, D.J., Seguel, M., Pavés, H., Pulgar, J., Urbina, M., Ahrendt, C., Galbán-Malagón, C., 2018. First detection of plastic microfibers in a wild population of South American fur seals (*Arctocephalus australis*) in the Chilean Northern Patagonia. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.065>

PlasticEurope, 2017. *Plastics- the Facts 2017. An analysis of European plastic production, demand and waste data. 2017, Brussels, Belgium.*

Pozo, K., Gomez, V., Torres, M., Vera, L., Nuñez, D., Oyarzún, P., Mendoza, G., Clarke, B., Fossi, M.C., Baini, M., Přebilová, P., Klánová, J., 2019. Presence and characterization of microplastics in fish of commercial importance from the Biobío region in central Chile. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.025>

Rangel, T.F.L.V.B., Diniz-Filho, J.A.F., Bini, L.M., 2006. Towards an integrated computational tool for spatial analysis in macroecology and biogeography. *Glob. Ecol. Biogeogr.* <https://doi.org/10.1111/j.1466-822X.2006.00237.x>

Rech, S., Macaya-Caquilpán, V., Pantoja, J.F., Rivadeneira, M.M., Campodónico, C.K., Thiel, M., 2015. Sampling of riverine litter with citizen scientists — findings and recommendations. *Environ. Monit. Assess.* <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4473-y>

Reisser, J., Shaw, J., Wilcox, C., Hardesty, B.D., Proietti, M., Thums, M., Pattiaratchi, C., 2013. Marine plastic pollution in waters around Australia: Characteristics, concentrations, and pathways. *PLoS One.* <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080466>

Riquelme, C., Oyarzún, C. E., Peña, K., 2010. Caracterización de la demanda turística en un destino de intereses especiales: Caso Caleta Tortel (Chile). *Revista Lider* 16, 173-193. ISSN: 0717-0165.

Rochman, C.M., Hoh, E., Hentschel, B.T., Kaye, S., 2013. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/es303700s>

Spear, L.B., Ainley, D.G., Ribic, C.A., 1995. Incidence of plastic in seabirds from the tropical pacific, 1984-1991: Relation with distribution of species, sex, age, season, year and body weight. *Mar. Environ. Res.* [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(94\)00140-K](https://doi.org/10.1016/0141-1136(94)00140-K)

Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., Shi, H., 2016. Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ. Pollut.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>

Stogiannidis, E., Laane, R., 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2

Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Bjorn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkhavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>

Thompson, R.C., 2015. Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions, in: *Marine Anthropogenic Litter.* https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7

Tremblay, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagné, J.P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.10.004>

Valle-Levinson, A., 2010. Definition and classification of estuaries, in: *Contemporary Issues in Estuarine Physics.* <https://doi.org/10.1017/CBO9780511676567.002>

Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L., 2013. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>

Waller, C.L., Griffiths, H.J., Waluda, C.M., Thorpe, S.E., Loaiza, I., Moreno, B., Pacherres, C.O., Hughes, K.A., 2017. Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.283>

Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., Li, M., 2016. The behaviors of microplastics

in the marine environment. *Mar. Environ. Res.*
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>

Wichmann, D., Delandmeter, P., van Sebille, E., 2019. Influence of Near-Surface Currents on the Global Dispersal of Marine Microplastic. *J. Geophys. Res. Ocean.*
<https://doi.org/10.1029/2019jc015328>

Worm, B., Lotze, H.K., Jubinville, I., Wilcox, C., Jambeck, J., 2017. Plastic as a Persistent Marine Pollutant. *Annu. Rev. Environ. Resour.*
<https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102016-060700>

Yang, D., Shi, H., Li, L., Jabeen, K., Kolandhasamy, P., 2015. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.*
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03163>

Yao, P., Zhou, B., Lu, Y.H., Yin, Y., Zong, Y.Q., Chen, M. Te, O'Donnell, Z., 2019. A review of microplastics in sediments: Spatial and temporal occurrences, biological effects, and analytic methods. *Quat. Int.*
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.028>

Zhang, C., Zhou, H., Cui, Y., Wang, C., Li, Y., Zhang, D., 2019. Microplastics in offshore sediment in the Yellow Sea and East China Sea, China. *Environ. Pollut.*
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.102>

Zhang, H., 2017. Transport of microplastics in coastal seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.09.032>

Zhao, J., Ran, W., Teng, J., Liu, Y., Liu, H., Yin, X., Cao, R., Wang, Q., 2018. Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.346>

Zhao, S., Zhu, L., Li, D., 2015. Microplastic in three urban estuaries, China. *Environ. Pollut.* 206, 597–604. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2015.08.027>