



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Presència, seguiment i impacte de microplàstics en aigües naturals i de consum

Joan Dalmau Soler



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**



Joan Dalmau Soler

Tesi Doctoral

2024



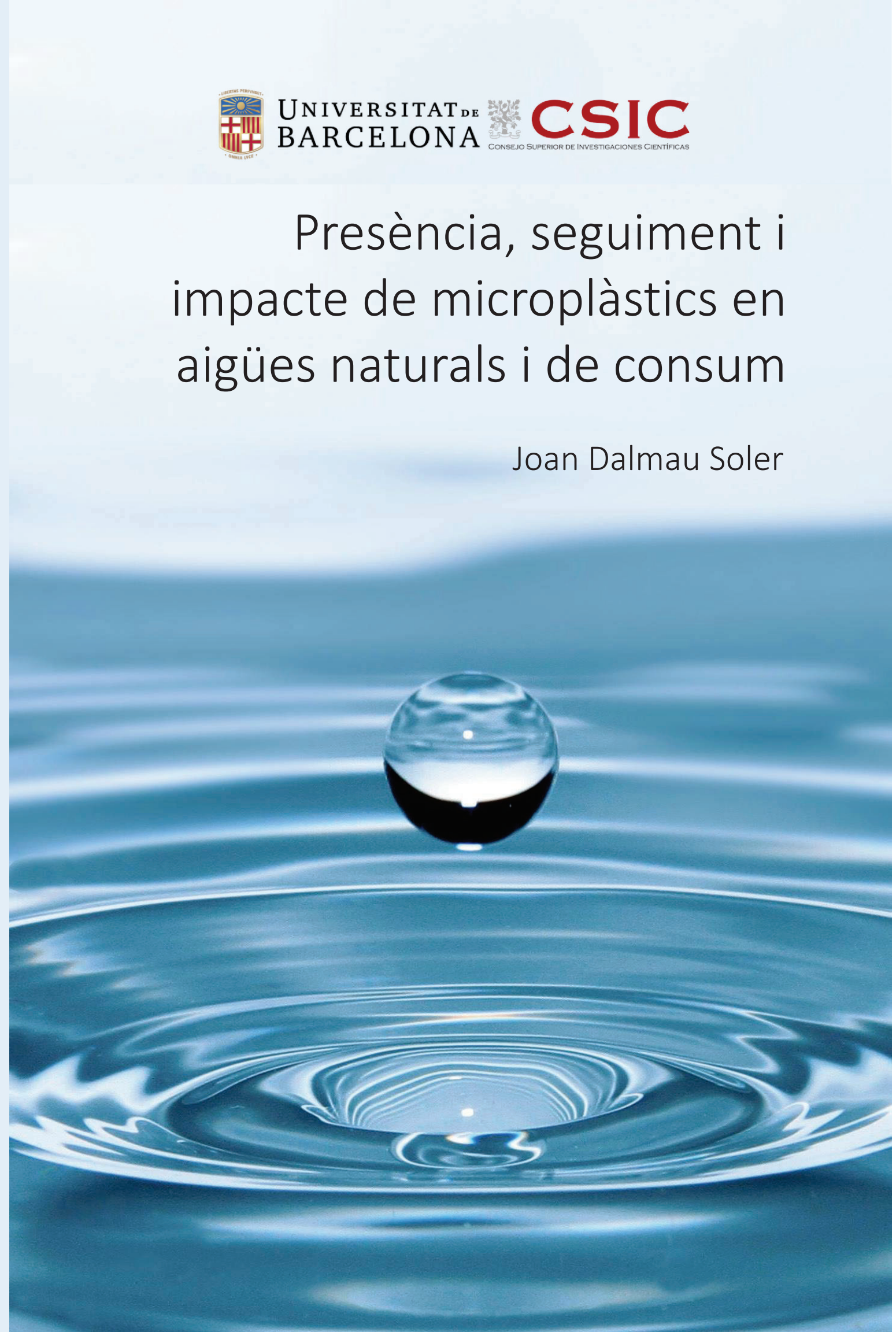
UNIVERSITAT DE
BARCELONA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Presència, seguiment i impacte de microplàstics en aigües naturals i de consum

Joan Dalmau Soler





UNIVERSITAT DE
BARCELONA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

PROGRAMA DE DOCTORAT:

“QUÍMICA ANALÍTICA I MEDI AMBIENT”

PRESÈNCIA, SEGUIMENT I IMPACTE DE MICROPLÀSTICS EN AIGÜES NATURALS I DE CONSUM

Memòria presentada per

Joan Dalmau Soler

per tal d'optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directores

Dra. Maria Rosa Boleda Vall-Llovera

Dra. Sílvia Lacorte Bruguera

Cap de l'Àrea de Química Orgànica Laboratori

Aigües de Barcelona

Professora d'investigació

IDAEA-CSIC

Tutora acadèmica

Dra. Encarnación Moyano Morcillo

Catedràtica del Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica

Universitat de Barcelona

Barcelona, setembre 2024

Agraïments

Després d'aquests gairebé 5 anys tan intensos, sembla increïble que ja estigui arribant al moment final d'escriure aquests agraïments, després de tota aquesta aventura que ha sigut el doctorat.

En primer lloc, vull agrair a les meves directores de tesi, la Dra. Maria Rosa Boleda i la Dra. Sílvia Lacorte, l'oportunitat que em vau donar de poder dur a terme aquesta tesi, així com tots els coneixements que m'heu proporcionat durant aquests anys i el suport que he rebut al llarg de la realització de la tesi. Vull agrair també a la Dra. Encarnación Moyano la tutorització d'aquesta tesi, així com les seves adequades correccions i els seus oportuns consells.

Vull fer un especial agraïment a la Rosa i al Miquel Paraira, així com a la resta de la direcció del laboratori d'Aigües de Barcelona i a tothom que ha contribuït a fer possible la continuïtat de la meva carrera laboral al laboratori d'Aigües de Barcelona un cop finalitzada aquesta tesi. Estic molt feliç de formar part de la "família" del laboratori i us agraeixo molt aquesta oportunitat que m'heu donat.

Vull agrair també el suport dels meus companys de l'Àrea de Química Orgànica, tants els actuals (Agustina, Alba, Aniol, Anna, Guillem, Júlia, Lúcia, Mònica i Rubén), com els que han passat per l'Àrea al llarg d'aquests anys (Adrià, Diego, Jordi i Neus). He après moltes coses de cadascun de vosaltres al llarg de tot aquest temps, no només en l'àmbit professional sinó també a nivell personal. Per altra banda, les sortides, les esquíades o les escalades al rocòdrom han sigut terapèutiques i sens dubte han ajudat que hagi pogut arribar fins aquest moment en tan bones condicions.

Vull fer extensius els agraïments a la resta de companys del laboratori de Collblanc, especialment al Xavi Pardo i a l'Aleix Vilaplana, per tots els dubtes que m'heu resolt i els coneixements sobre la conca del riu Llobregat i la xarxa d'abastament que m'heu transmès.

Per altra banda, vull agrair enormement el suport de la colla dels meus amics de tota la vida, amb qui amb molts de vosaltres ens uneixen ja pràcticament 30 anys d'amistat ininterrompuda. En part, si he arribat fins aquest punt ha sigut gràcies a vosaltres.

Finalment, vull donar les gràcies a la meva família, especialment als meus pares Joan i Cati i al meu germà Sergi, per haver confiat sempre en mi i donar-me suport incondicionalment, per molt malament que anessin les coses. Sense vosaltres res d'això no hauria estat possible.

Especialment, vull donar les gràcies als meus avis, per haver-me ensenyat tot el que m'heu ensenyat i haver-me fet com soc. Recordo amb molt de "carinyo" quan vaig començar a treballar a Aigües de Barcelona i em guardàveu els retalls dels diaris quan sortia alguna notícia de l'empresa per comentar-ho quan vingués a dinar. Per mala sort, ha anat de molt poc temps que no poguéssim viure i compartir aquest moment final de la tesi tots plegats, però sé que allà on sigueu, ho estareu celebrant amb la mateixa alegria que jo.

Finalment, vull reservar l'últim agraïment a l'Andrea, la meva parella. Vas ser tu qui fa 5 anys em vas animar que fes el doctorat des del primer moment que va sorgir l'oportunitat. Durant tots aquests anys has estat el meu major suport, tant en els bons moments com en els no tan bons. T'agraeixo immensament tot el que has fet i fas cada dia per mi, especialment al llarg d'aquests últims mesos caòtics d'escriptura de la tesi. T'estimo més que a res i vull dedicar-te especialment aquesta tesi a tu.

Índex

<i>Resum</i>	<i>I</i>
<i>Abstract</i>	<i>V</i>
<i>Llista de figures</i>	<i>IX</i>
<i>Llista de taules</i>	<i>XI</i>
<i>Abreviatures i acrònims</i>	<i>XIII</i>
<i>Objectius i estructura</i>	<i>XV</i>
<i>Capítol 1. Introducció</i>	<i>1</i>
1.1. Polímers i plàstics	3
1.2. Tipus i propietats dels polímers estudiats en aquesta tesi	6
1.2.1. PET	8
1.2.2. PE.....	10
1.2.3. PVC.....	12
1.2.4. PP	13
1.2.5. PS	15
1.2.6. PC	16
1.2.7. PMMA	18
1.3. Microplàstics	20
1.3.1. Microplàstics als rius	24
1.3.2. Microplàstics a l'aigua potable	27
1.3.3. Toxicitat – Riscos sobre la salut.....	29
1.3.4. Legislació.....	33
1.4. Zona d'estudi	34
1.4.1. Conca del riu Llobregat.....	36
1.4.2. ETAP Sant Joan Despí.....	39
1.4.3. Aigua Regenerada.....	43
1.4.4. Xarxa d'abastament d'aigua potable de Barcelona	44
1.5. Mètodes d'anàlisi de microplàstics en aigües	46
1.5.1. Mostreig i filtració	47
1.5.2. Identificació i quantificació	50
<i>Capítol 2. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant FTIR</i>	<i>55</i>

2.1. Introducció	57
2.2. Resultats experimentals.....	60
2.2.1. Article científic I.....	61
2.2.2 Article científic II	77
2.3. Discussió dels resultats	90
2.3.1. Mostreig i pretractament de les mostres.....	90
2.3.2. Recompte, classificació i identificació dels microplàstics mitjançant FTIR	96
2.3.3. Incidència i eliminació dels microplàstics al llarg del tractament d'aigües	100
<i>Capítol 3. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant Py-GC-MS</i>	<i>109</i>
3.1. Introducció	111
3.2. Resultats experimentals.....	113
3.2.1. Article científic III.....	115
3.2.2. Article científic IV	125
3.3. Discussió de resultats	142
3.3.1. Desenvolupament de la metodologia Py-GC-MS	142
3.3.2. Validació de la metodologia i control de qualitat	151
<i>Capítol 4. Conclusions.....</i>	<i>163</i>
<i>Bibliografia</i>	<i>169</i>

Resum

La presència de microplàstics a les aigües s'ha convertit en els darrers anys en un assumpte d'interès per a les autoritats i la ciutadania, i representa una preocupació creixent a escala mundial. Els microplàstics (definits com a partícules de plàstics menors de 5 mm) són ja actualment omnipresents al medi ambient, principalment a causa de la seva gran producció i consum, però també com a resultat de la poca consciència a l'hora de reciclar correctament els residus plàstics generats del seu ús. Els microplàstics poden provenir de molts orígens diferents, com les microperles de plàstic incorporades en exfoliants i cosmètics o els *pellets* utilitzats per la producció de plàstic, així com ser fruit de la degradació i la fragmentació d'objectes de plàstic que hagin acabat al medi ambient, com ampolles, bosses de plàstic o altres deixalles.

Degut a la seva àmplia presència al medi aquàtic, existeix la inquietud sobre la possibilitat que els microplàstics puguin arribar a l'aigua potable, esdevenint una possible via d'exposició humana. Tot i que la major part dels microplàstics s'eliminen durant els tractaments de potabilització aplicats a les estacions de tractament d'aigua potable (ETAPs), una petita part pot arribar a l'aigua potable, donat que les ETAPs no estan específicament dissenyades per a l'eliminació dels microplàstics.

A nivell legislatiu, la nova directiva d'aigua potable europea aprovada el 2020 (Directiva UE 2020/2184) representa un avenç força important a la regulació dels microplàstics, ja que insta a la seva anàlisi i control mitjançant la seva inclusió en una llista d'observació. En l'àmbit espanyol, aquesta directiva es va transposar mitjançant el Reial Decret 3/2003 del 10 de gener de 2023, que estableix els criteris tècnico-sanitaris referents a la qualitat de l'aigua de consum.

Tot i això, l'anàlisi de microplàstics comporta una gran dificultat analítica, ja que aquests poden exhibir una àmplia gamma de composicions, dimensions i morfologies. Aquesta complexitat ha impedit l'establiment d'una metodologia analítica estandarditzada, provocant una considerable variabilitat en els resultats obtinguts fins al moment. És per això que es fa necessari que els laboratoris disposin de metodologies analítiques que permetin la seva anàlisi de forma robusta.

Amb aquesta idea, en aquesta tesi s'han desenvolupat, optimitzat i validat diferents mètodes per a l'anàlisi de microplàstics, amb l'objectiu de fer possible la seva implantació en la rutina d'anàlisis sistemàtiques del laboratori d'Aigües de Barcelona, per així poder dur a terme un control exhaustiu al llarg de tota la xarxa d'abastament d'aigua potable de l'àrea metropolitana de Barcelona, així com monitoritzar els recursos d'aigua crua disponibles (com la conca del riu Llobregat) i examinar el seu comportament i la seva eliminació al llarg del procés de potabilització dut a terme a l'estació de tractament de Sant Joan Despí (ETAP). S'han desenvolupat dues metodologies diferents: la primera està basada en la tècnica d'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR), i ha permès dur a terme una primera anàlisi dels diferents tipus de microplàstics presents al llarg de la conca del riu Llobregat, a l'ETAP de Sant Joan Despí i a la xarxa d'abastament d'aigua potable. Mitjançant aquesta metodologia, s'han detectat microplàstics en 5 de 7 punts del riu Llobregat a un nivell màxim de 3.6 microplàstics/L. Aquesta metodologia es va aplicar també a l'ETAP de Sant Joan Despí, on la diferència de concentracions obtingudes a l'aigua crua del riu mostrejada a la captació de l'ETAP (0.96 ± 0.46 microplàstics/L) respecte a l'aigua potable de la sortida (0.06 ± 0.04 microplàstics/L) va portar a un rendiment d'eliminació global del $93 \pm 5\%$. En aquest estudi també es va identificar l'etapa del filtre de sorra com el tractament que major rellevància tenia en l'eliminació ($78 \pm 9\%$). Per altra banda, els resultats obtinguts van corroborar que el tractament avançat aplicat a la planta (que consta d'ultrafiltració seguida d'osmosi inversa) va ser més efectiu que el tractament convencional (ozonització i filtració mitjançant carbó actiu granular), amb unes eficiències d'eliminació parcials de $54 \pm 27\%$ i $18 \pm 46\%$ respectivament. Al llarg d'aquests mostres, el polièster (PES), polipropilè (PP) i polietilè (PE) van ser els tipus de microplàstics més detectats, seguits per petites quantitats de poliestirè (PS), poliamida (PA) i acrilonitril butadiè estirè (ABS). Finalment, la metodologia també es va aplicar a mostres de la xarxa d'abastament d'aigua potable, mostrejant únicament el sector subministrat amb aigua procedent de l'ETAP de Sant Joan Despí. Es van detectar microplàstics al 38% de les mostres d'aigua potable, a una concentració mitjana de 0.01 microplàstics/L. Els tipus de microplàstics més comuns al llarg de la xarxa d'aigua potable van ser PP i PES, seguits de poliamida (PA).

Un cop duts a terme els estudis mitjançant FTIR, que van permetre conèixer la concentració i els tipus de microplàstics més detectats al llarg de les aigües d'interès, es va optar per desenvolupar una metodologia alternativa que fos més fàcilment

implementable al laboratori d'Aigües de Barcelona, ja que aquest no disposa de cap instrument de FTIR. Així doncs, es va optar per desenvolupar una metodologia basada en cromatografia de gasos i espectrometria de masses (GC-MS) (perquè el laboratori sí que disposa d'aquest tipus d'instrumentació). Tot i que els microplàstics no són directament analitzables mitjançant cromatografia de gasos, l'acoblament d'un equip de piròlisi al GC permet la degradació tèrmica dels microplàstics en fragments característics de cada tipus de polímer, els quals sí que són aptes per a l'anàlisi mitjançant Py-GC-MS. A més, aquesta tècnica permet la quantificació de la massa dels microplàstics (en $\mu\text{g/L}$) mitjançant rectes de calibratge de cada tipus de polímer.

Així es va desenvolupar una metodologia d'anàlisi mitjançant Py-GC-MS pels 7 tipus de polímers principals. Aquesta metodologia va ser validada mitjançant mostres fortificades amb microplàstics i es van obtenir bons paràmetres de qualitat per a tots els microplàstics, com coeficients de linearitat r^2 majors de 0.98 per a tots els compostos i límits de detecció i quantificació entre 0.011 i 0.589 $\mu\text{g/L}$ i entre 0.036 i 1.964 $\mu\text{g/L}$ respectivament, obtenint-se els millors límits pel polimetilmetacrilat (PMMA) i els pitjors pel policarbonat (PC). Mitjançant l'anàlisi de les mostres fortificades es van obtenir unes bones recuperacions, entre 89% (PMMA i PE) i 126% (PS) i unes desviacions estàndards entre el 6% i el 28%. També es va calcular la incertesa seguint l'ISO 11352 i es van obtenir incerteses entre el 16% (PC) i el 61% (PVC). Finalment, la metodologia es va validar mitjançant un exercici d'interlaboratori (*Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17*) on es van assolir valors satisfactoris per 4 dels 5 tipus de microplàstics, obtenint-se únicament un valor qüestionable pel PC.

Aquesta metodologia es va aplicar per a l'anàlisi exhaustiva de tota la conca del riu Llobregat (incloent-hi molts més punts que al primer estudi dut a terme amb FTIR) i al llarg de la majoria de les zones de la xarxa d'abastament, amb diferents orígens d'aigua potable (a diferència del primer estudi mitjançant FTIR, que només considerava una sola zona). S'han detectat microplàstics a la majoria dels punts del riu al llarg de la conca, amb una tendència creixent a mesura que el riu flueix cap al mar. Les majors concentracions s'han detectat a la riera de Rubí i al riu Anoia, que són punts que tenen una gran incidència d'indústries i depuradores.

Es va dur a terme l'anàlisi de la major part de la xarxa d'abastament d'aigua potable. Es van detectar microplàstics en un 43% de les mostres, a una concentració mitjana de 0.49 µg/L, i no es va trobar cap relació entre els tipus i concentracions de microplàstics i els diferents sectors de la xarxa, amb orígens d'aigua diferents, excepte a l'única zona subministrada majoritàriament per aigua procedent de pous, on no es van detectar microplàstics per sobre del límit de detecció i quantificació.

Finalment, aquesta metodologia s'ha implementat al laboratori d'Aigües de Barcelona pel control de microplàstics, amb vista a la pròxima entrada en vigor de la llista d'observació del Reial Decret 3/2023, la qual insta a examinar les concentracions de microplàstics a l'aigua potable.

Abstract

The presence of microplastics in water has become a matter of interest in recent years and represents a growing global concern. Microplastics (defined as plastic particles smaller than 5 mm) are ubiquitous in the environment, mainly due to their extensive production and consumption, but also as a result of inadequate recycling of plastic waste. Microplastics can originate from various sources, such as plastic microbeads incorporated in exfoliating products and cosmetics or pellets used for plastic production. They can also result from the degradation and fragmentation of plastic objects that have ended up in the environment, such as bottles, plastic bags, and other litter.

Due to their widespread presence in aquatic environments, there is concern that microplastics may contaminate drinking water, thereby becoming a potential route of human exposure. Although the majority of microplastics are removed during the potabilization treatments applied at drinking water treatment plants (DWTPs), a small portion may still end up in drinking water, as DWTPs are not specifically designed to eliminate microplastics.

At a legislative level, the new European Drinking Water Directive approved in 2020 (EU Directive 2020/2184) represents a significant advance in the regulation of microplastics, since it requires their analysis and control through their inclusion in a watch list. In Spain, this directive was transposed by *Real Decret 3/2003 del 10 de gener de 2023*, which establishes the technical-sanitary criteria for the quality of drinking water.

However, the analysis of microplastics represents an analytical challenge, since microplastics can present a wide range of compositions, dimensions and morphologies. This complexity has made it difficult to establish a standardized analytical methodology, causing considerable variability in the results obtained to date. Therefore, laboratories need to develop analytical methodologies that allow for robust analysis.

The main objective of this thesis was to develop, optimize and validate different methods for the analysis of microplastics, with the aim of making possible their implementation in the systematic analysis routine of the Aigües de Barcelona laboratory, in order to be able

to carry out a comprehensive control along the entire drinking water supply network of the metropolitan area of Barcelona, as well as monitor the available raw water resources (such as the Llobregat river basin) and examine its behavior and its elimination throughout the potabilization process carried out at the Sant Joan Despí drinking water treatment plant (DWTP). Two different methodologies have been developed: the first is based on the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and has made it possible to carry out a first analysis of the different types of microplastics present along the Llobregat river basin, in the Sant Joan Despí DWTP and in the potable water supply network. Using this methodology, microplastics have been detected in 5 of 7 points in the Llobregat River at a maximum level of 3.6 microplastics/L. This methodology was also applied to the DWTP of Sant Joan Despí, where the difference in concentrations obtained in the raw water of the river sampled in the inlet of the DWTP (0.96 ± 0.46 microplastics/L) with respect to drinking water of the outlet (0.06 ± 0.04 microplastics/L) led to an overall removal efficiency of $93 \pm 5\%$. In this study, the sand filter stage was also identified as the treatment that had the greatest relevance in removal ($78 \pm 9\%$). On the other hand, the results obtained corroborated that the advanced treatment applied to the plant (consisting of ultrafiltration followed by reverse osmosis) was more effective than the conventional treatment (ozonation and filtration using granular activated carbon), with eliminations of $54 \pm 27\%$ and $18 \pm 46\%$ respectively. Throughout these sampling campaigns, polyester (PES), polypropylene (PP) and polyethylene (PE) were the most detected types of microplastics, followed by small amounts of polystyrene (PS), polyamide (PA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Finally, the methodology was also applied to samples from the drinking water supply network, sampling only the sector supplied with water from the Sant Joan Despí DWTP. Microplastics were detected in 38% of the drinking water samples, at average concentration of 0.01 microplastics/L. The most common types of microplastics along the drinking water network were PP and PES, followed by polyamide (PA).

The studies carried out by FTIR made it possible to determine the concentration and the most common types of microplastics found in the waters of interest. But it was decided to develop an alternative methodology that would be more easily implemented in the laboratory of Aigües de Barcelona, since it does not have any FTIR instrument. Therefore, it was decided to develop a methodology based on gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) (because the laboratory does have this type of instrumentation).

Although microplastics cannot be directly analyzed by gas chromatography, coupling a pyrolysis device to the GC allows the thermal degradation of microplastics into fragments characteristic of each type of polymer, which can then be analyzed by Py-GC-MS. Furthermore, this technique enables the quantification of the mass of microplastics (in $\mu\text{g/L}$) through calibration curves for each type of polymer.

Thus, an analysis methodology was developed using Py-GC-MS for the 7 main types of polymers. This methodology was validated using samples fortified with microplastics and good quality parameters were obtained for all microplastics, such as linearity coefficients greater than 0.98 for all compounds and detection and quantification limits between 0.011 and 0.589 $\mu\text{g/L}$ and between 0.036 and 1.964 $\mu\text{g/L}$ respectively, with the best limits obtained for polymethyl methacrylate (PMMA) and the worst for polycarbonate (PC). Through the analysis of the fortified samples, good recoveries were obtained, between 89% (PMMA and PE) and 126% (PS) and standard deviations between 6% and 28%. Uncertainty was also calculated following ISO 11352 and uncertainties between 16% (PC) and 61% (PVC) were obtained. Finally, the methodology was validated through an interlaboratory exercise (Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17) where satisfactory values were reached for 4 of the 5 types of microplastics, with only a questionable value obtained for PC.

This methodology was applied for the comprehensive analysis of the entire Llobregat river basin (including more points than in the first study carried out with FTIR) and along most of the areas of the supply network, with different sources of drinking water (unlike the first study using FTIR, which only considered a single area). Microplastics have been detected at most points in the river along the basin, with an increasing trend as the river flows towards the sea. The highest concentrations have been detected in the Rubí creek and the Anoia river, which are points with a high incidence of industries and treatment plants.

The analysis of the drinking water supply network was carried out. Microplastics were detected in 43% of the samples, at an average concentration of 0.49 $\mu\text{g/L}$, and no relationship was found between the types and concentrations of microplastics and the different sectors of the network, with different water origins, except in the only area

supplied mostly by water from wells, where no microplastics were detected above the limit of detection and quantification.

Finally, this methodology has been implemented in the laboratory of Aigües de Barcelona for the control of microplastics, with a view to the upcoming entry into force of the watch list of *Reial Decret 3/2023*, which calls for examining the concentrations of microplastics in drinking water.

Llista de figures

Figura 1. Exemple de polimerització d'un monòmer a un polímer.....	3
Figura 2. Procés de vulcanització del cautxú	4
Figura 3. Procés de formació de la nitrocel·lulosa	4
Figura 4. Procés de síntesi de la baquelita.....	5
Figura 5. Codis d'identificació dels plàstics.....	7
Figura 6. Producció mundial de plàstics en milions de tones.....	8
Figura 7. Estructura química del PET.	9
Figura 8. Estructura química del PE.....	10
Figura 9. Estructura química del PVC.....	12
Figura 10. Estructura química del PP	13
Figura 11. Estructures químiques del PP isotàctic, sindiotàctic i atàctic	14
Figura 12. Estructura química del PS	15
Figura 13. Estructura química del PC.....	17
Figura 14. Estructura química del PMMA	18
Figura 15. Vida útil dels plàstics en diferents sectors	20
Figura 16. Resultats de la cerca del terme “microplastics” a la base de dades Scopus..	21
Figura 17. Microplàstics d'origen primari en un xampú per als cabells (A), en diversos productes cosmètics (B i C) i al llistat d'ingredients d'un sabó	22
Figura 18. Fragments i fibres d'origen secundari.....	23
Figura 19. Esquema de les fonts principals de microplàstics a les aigües dolces	24
Figura 20. Fonts d'abastament principals de l'àrea metropolitana de Barcelona.....	35
Figura 21. Esquema i punts de mostreig de la conca del riu Llobregat, implicats en la producció d'aigua potable de l'àrea metropolitana de Barcelona.....	37
Figura 22. Esquema del tractament de l'aigua a l'ETAP de Sant Joan Despí.....	40
Figura 23. Esquema de la regeneració d'aigua a l'Àrea Metropolitana de Barcelona	44
Figura 24. Esquema de la xarxa de subministrament d'aigua potable de Barcelona	45
Figura 25. Dades obtingudes a partir de l'estudi de revisió de Quinn et al. 2017 sobre l'efecte de diferents solucions als microplàstics entre 200 i 400 μm (A) i entre 800 i 1000 μm (B)	49
Figura 26. Espectres FTIR de diferents tipus de plàstics	57
Figura 27. Transferència de microplàstics mitjançant unes pinces	59

Figura 28. Esquema de la metodologia analítica emprada per l'anàlisi de microplàstics al Riu Llobregat.....	90
Figura 29. Imatges del mostreig al llarg de l'ETAP de Sant Joan Despí	92
Figura 30. Filtres corresponents a la filtració de: a) 2.5 L d'aigua crua, b) 50 L del filtre de sorra, c) 50 L del filtre de carbó actiu, d) 100 L de l'osmosi inversa, e) 100 L d'aigua tractada.....	92
Figura 31. Mostra abans i durant el tractament de separació per densitat amb $ZnCl_2$...	93
Figura 32. Dispositiu portafiltres de PTFE.....	95
Figura 33. Fragments de microplàstics en una mostra de la conca del riu Llobregat	96
Figura 34. Procés d'identificació dels espectres obtinguts durant l'anàlisi FTIR	99
Figura 35. Esquema d'un equip de Py-GC-MS.....	112
Figura 36. Introducció d'una mostra a l'equip de Py-GC-MS	112
Figura 37. Formació del 5-hexene-1,3,5-triyltribenzene a partir de la piròlisi de PS ..	113
Figura 38. Filtres corresponents al mostreig de la conca del riu Llobregat.....	143
Figura 39. Dispositiu de presa de mostra mitjançant filtres de 13 mm	145
Figura 40. Comparació de rectes de calibratge en mode single shot (primera columna) i double shot (segona columna) entre 5 i 50 μg	149
Figura 41. Pirograma corresponent a la piròlisi del PS	155
Figura 42. Pirograma corresponent a la piròlisi del PC.....	156
Figura 43. Pirograma corresponent a la piròlisi del PVC.....	159
Figura 44. Fotografia dels patrons de l'exercici d'interlaboratori.....	159

Llista de taules

Taula 1. Característiques dels polímers estudiats i exemples d'aplicacions.	19
Taula 2. Nivells de microplàstics en diferents rius a nivell mundial.....	25
Taula 3. Nivells de microplàstics als principals rius europeus.....	26
Taula 4. Presència de microplàstics en mostres d'aigua potable.....	28
Taula 5. Densitats aproximades de diferents solucions utilitzades en l'extracció de microplàstics.....	48
Taula 6. Resum de les tècniques més habituals per la identificació de microplàstics....	52
Taula 7. Eficiències d'eliminació de microplàstics a diferents ETAPs a nivell mundial.	101
Taula 8. Recuperacions obtingudes durant la validació de la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.	153
Taula 9. Límits de detecció i de quantificació obtinguts mitjançant la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.	154
Taula 10. Incerteses obtingudes mitjançant la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.....	158
Taula 11. Resultats obtinguts a l'exercici d'interlaboratori	160

Abreviatures i acrònims

APPI	Fotoionització a pressió atmosfèrica (<i>atmospheric pressure photo ionization</i>)
ATR	Reflectància total atenuada (<i>attenuated total reflection</i>)
EDAR	Estació depuradora d'aigües residuals
ETAP	Estació de tractament d'aigües potables
FTIR	Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared</i>)
GAC	Carbó actiu granular (<i>granular activated carbon</i>)
GC	Cromatografia de gasos (<i>gas chromatography</i>)
GC-MS	Cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (<i>gas chromatography/mass spectrometry</i>)
HDPE	Polietilè d'alta densitat (<i>high density polyethylene</i>)
HRMS	Espectrometria de masses d'alta resolució (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
IDL	Límit de detecció instrumental (<i>instrumental detection limit</i>)
IQL	Límit de quantificació instrumental (<i>instrumental quantification limit</i>)
LC	Cromatografia de líquids (<i>liquid chromatography</i>)
LC-MS	Cromatografia de líquids acoblada a l'espectrometria de masses
LDPE	Polietilè de baixa densitat (<i>low density polyethylene</i>)
MDL	Límit de detecció del mètode (<i>method detection limit</i>)
MPs	Microplàstics
MQL	Límit de quantificació del mètode (<i>method quantification limit</i>)
MS	Espectrometria de masses (<i>mass spectrometry</i>)
PA	Poliamida
PC	Policarbonat
PE	Polietilè
PES	Polièster
PET	Polietilè tereftalat
PLE	Extracció amb líquids pressuritzats (<i>pressurized liquid extraction</i>)
PMMA	Polimetilmetacrilat
PP	Polipropilè

PS	Poliestirè
PTFE	Politetrafluoroetilè
PU	Poliuretà
PVC	Policlorur de vinil
Py-GC-MS	Piròlisi acoblada a cromatografia de gasos-espectrometria de masses (<i>pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry</i>)
RSD	Desviació estàndard relativa (<i>relative standard deviation</i>)
SEC	Cromatografia d'exclusió per mida (<i>size exclusion chromatography</i>)
Tg	Temperatura de transició vítria (<i>glass transition temperature</i>)
UE	Unió Europea
UHMWPE	Polietilè d'ultra alt pes molecular (<i>ultra high molecular weight polyethylene</i>)

La presència de microplàstics a l'aigua representa una preocupació creixent a escala mundial, tant pels seus possibles efectes sobre la salut humana com també sobre el seu impacte als ecosistemes i al medi ambient. A causa de les seves característiques de contaminants emergents, l'anàlisi de microplàstics en aigua representa un notable desafiament analític. Actualment, encara no existeix cap metodologia estandarditzada i normalitzada per a l'anàlisi de microplàstics en aigua, i això provoca una gran variabilitat en els resultats obtinguts, i fa que sigui un repte avaluar correctament la seva presència en aigües de riu i de consum.

En aquest context, l'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral és desenvolupar metodologies que permetin l'anàlisi de microplàstics en mostres d'aigua, tant en aigües potables com en aigües naturals. Aquesta és una tesi que forma part del programa de Doctorats Industrials de la Generalitat de Catalunya, en una col·laboració del IDAEA-CSIC amb l'empresa Aigües de Barcelona (2019 DI 51) i per això les tasques realitzades en aquesta tesi s'han centrat al desenvolupament de tècniques analítiques per llur posterior implementació pel control i seguiment de microplàstics que permetin garantir la qualitat de l'aigua i la salut pública de l'àrea metropolitana de Barcelona.

Així, els objectius específics de la tesi són:

- Desenvolupar metodologies analítiques per al control i seguiment de microplàstics en aigües naturals i potables i implementar aquestes metodologies al laboratori d'anàlisi d'Aigües de Barcelona, per fer possible el control tant de l'aigua potable subministrada per Aigües de Barcelona com dels recursos d'aigua crua utilitzats per la potabilització d'aigua. Concretament es desenvoluparan 2 metodologies:
 - Una metodologia basada en tècniques espectromètriques d'infraroig (FTIR: espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier), que permeti dur a terme estudis de “*screening*” i possibiliti la detecció de les concentracions i dels tipus de microplàstics més comuns en mostres d'aigua.

- Una metodologia mitjançant tècniques cromatogràfiques, específicament Py-GC-MS (piròlisi acoblada a la cromatografia de gasos-espectrometria de masses). Aquesta metodologia es validarà i s'aplicarà a l'anàlisi quantitativa ($\mu\text{g/L}$) dels microplàstics en diferents tipus d'aigües.
- Dur a terme els mostrejos d'aigües i aplicar les tècniques desenvolupades prèviament per:
 - Avaluar les concentracions de microplàstics al llarg de la conca del riu Llobregat per tal de detectar en quins punts s'hi troba una major incidència i impacte sobre la qualitat de les aigües.
 - Determinar l'eficiència d'eliminació dels diferents processos de tractament d'aigua en l'eliminació de microplàstics al llarg de l'estació de tractament d'aigües potables (ETAP) de Sant Joan Despí.
 - Examinar els nivells de microplàstics obtinguts a les diferents mostres d'aigua potable recollides al llarg de la xarxa d'abastament d'aigua potable de Barcelona, amb vista al compliment de futures regulacions, com la llista de vigilància associada al Reial decret 3/2023 pel qual s'estableixen els criteris tecnicosanitaris de la qualitat de l'aigua de consum, el control i el subministrament. També s'explora relacionar les concentracions obtingudes amb diverses variables com el material de les canonades d'aquells sectors de la xarxa o l'origen d'aquesta aigua.

Així, aquesta tesi doctoral s'ha estructurat en 4 capítols:

- **Capítol 1: Introducció.** Aquest capítol descriu la problemàtica relacionada amb la presència de microplàstics al medi ambient, així com el tipus de polímers estudiats en aquesta tesi, el seu risc i la legislació corresponent. En aquest capítol també es descriuen les zones estudiades (la conca del riu Llobregat, l'ETAP de Sant Joan Despí i la xarxa d'abastament d'aigua potable de l'àrea metropolitana de Barcelona).

- **Capítol 2. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant FTIR.** Aquest capítol està dedicat al desenvolupament i l'aplicació de metodologia analítica basada en espectroscòpia FTIR per dur a terme els primers estudis de la presència de microplàstics a l'aigua, tant en mostres d'aigua potable al llarg de la xarxa de distribució d'aigua potable de Barcelona com en mostres d'aigua de riu al llarg de la conca del riu Llobregat, font principal de l'aigua crua utilitzada per la potabilització a l'àrea de Barcelona. Els mostrejos també es van planificar i dur a terme amb l'objectiu d'analitzar els microplàstics al llarg dels diferents tractaments de l'ETAP de Sant Joan Despí, per així poder disposar d'informació sobre el rendiment d'eliminació dels microplàstics a la planta, i identificar les etapes clau. Així, en aquest capítol es mostren els resultats de la caracterització i monitoratge de les concentracions de microplàstics des del naixement del riu Llobregat fins a l'aigua potable que arriba als consumidors a l'àrea de Barcelona. El capítol inclou les 2 publicacions científiques derivades dels resultats experimentals obtinguts mitjançant les metodologies desenvolupades. A la discussió del capítol es tracten temes com la importància que té el mostreig en aquests tipus d'anàlisis o l'efecte que té el pretractament de la mostra (com les separacions per densitat) per poder determinar els microplàstics amb fiabilitat. Finalment, es comparen els nivells de microplàstics obtinguts amb els de la bibliografia i es revisen els rendiments d'eliminació de microplàstics obtinguts a l'ETAP de Sant Joan Despí amb els d'altres plantes potabilitzadores.
- **Capítol 3. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant Py-GC-MS.** Aquest capítol inclou el desenvolupament, la validació i l'aplicació d'una metodologia analítica basada en piròlisi acoblada a la cromatografia de gasos-espectrometria de masses (Py-GC-MS). A causa de les limitacions que presentava la metodologia basada FTIR (com l'elevat temps d'anàlisi o la necessitat d'adquirir equipament car i específic), el mètode analític alternatiu basat en Py-GC-MS permet llur implementació de forma més fàcil seguint la rutina d'anàlisis sistemàtiques que es duen a terme habitualment al laboratori de qualitat de l'aigua de l'empresa Aigües de Barcelona. Aquest capítol inclou les 2 publicacions científiques dutes a terme mitjançant aquesta metodologia, així com una discussió on es tracten temes com els modes de piròlisi i com afecten en la robustesa del mètode, així com altres temes relacionats com la gestió de la qualitat de l'anàlisi o la

implementació de forma rutinària en un laboratori d'anàlisi de qualitat de l'aigua. Finalment, es compara la metodologia desenvolupada basada en Py-GC-MS amb la metodologia FTIR presentada al Capítol 2 i s'exposen els seus avantatges i inconvenients.

- **Capítol 4. Conclusions.** En aquest capítol s'exposen les conclusions generals extretes dels estudis i resultats inclosos en aquesta tesi.

1.1. Polímers i plàstics

La paraula “polímer” deriva de les paraules gregues πολυς [Polys] “molt” i μέρος [Mers] “parts”. Segons el Diccionari de l’Institut d’Estudis Catalans, la seva definició és “una molècula d’elevat pes molecular constituïda per unitats estructurals idèntiques repetides i unides entre si mitjançant enllaços covalents”. Així doncs, els polímers són macromolècules formades per la repetició de moltes unitats simples anomenades monòmers (Figura 1). El món natural està ple d’exemples d’estructures polimèriques com la cel·lulosa, la seda, el cautxú o l’ADN (Geyer, 2020).

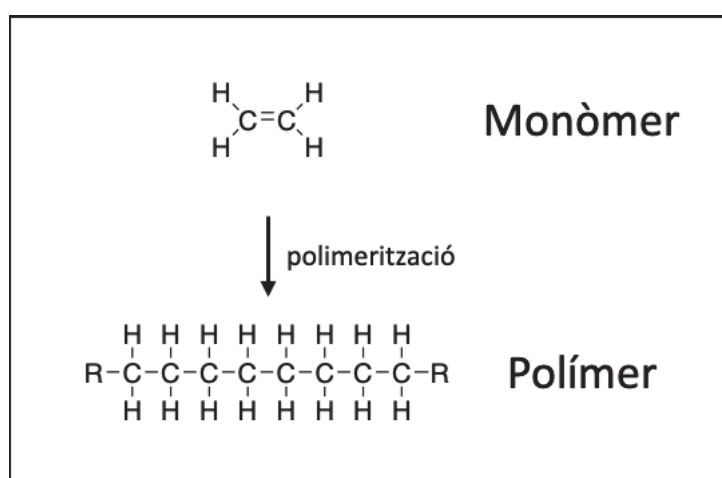


Figura 1. Exemple de polimerització d’un monòmer a un polímer.

La relació entre els polímers i l’ésser humà ve des de l’antiguitat. Ja a la prehistòria, els humans utilitzaven polímers naturals com la cel·lulosa, la llana o la seda per diferents aplicacions, però no va ser fins a mitjan segle XIX que es van començar a obtenir els primers polímers artificials.

L’any 1839, Charles Goodyear va descobrir el procés de vulcanització, procés irreversible mitjançant el qual el cautxú (un polímer obtingut a partir del làtex d’algunes plantes tropicals) es transforma en presència de sofre en un nou polímer amb major estabilitat, resistència i elasticitat, com es pot observar a la Figura 2 (Coran, 2013). Tot i això, ja existien referències anteriors (concretament de l’època precolombina) que reporten l’evidència que els pobles meso americans precolombins ja treballaven el cautxú (mitjançant l’addició d’algunes substàncies orgàniques) per produir soles de sabata o pilotes (Hosler et al., 1999).

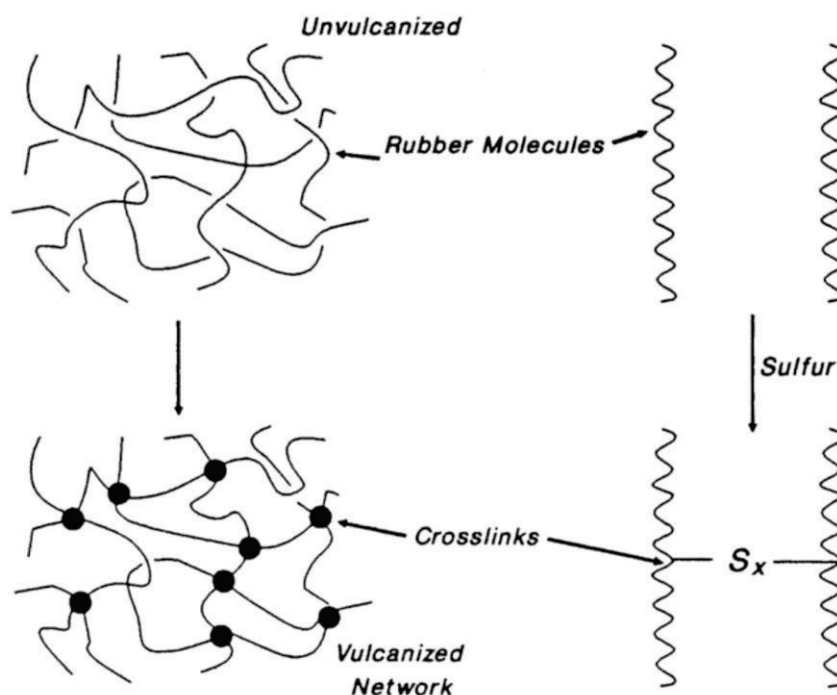


Figura 2. Procés de vulcanització del cautxú (Coran, 2013).

L'any 1846, Christian Schönbein va sintetitzar per primer cop la nitrocel·lulosa, a partir de combinar àcid nítric i àcid sulfúric amb fibres de fusta. La reacció que té lloc s'indica a la Figura 3.

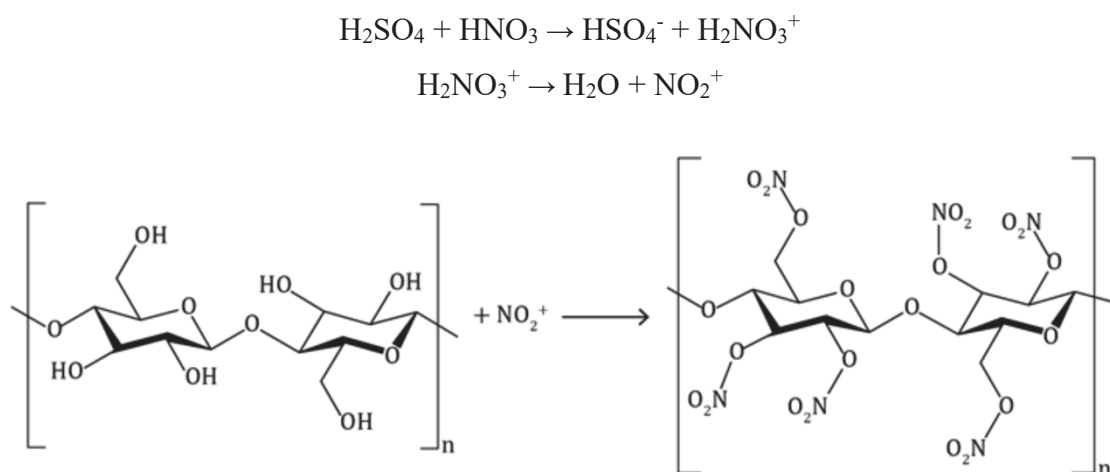


Figura 3. Procés de formació de la nitrocel·lulosa.

Arran d'aquest descobriment, a mitjans dels 1850, Alexander Parkes va crear el primer plàstic sintètic fet per l'home, la Parkesina, una substància termoplàstica, transparent, dura i flexible, barrejant nitrocel·lulosa amb càmfora. Durant aquells primers anys, aquest

nou producte no va tenir cap mena de mercat i no es va poder comercialitzar, però aquesta situació va canviar de forma sobtada uns anys després, a causa de l'escassetat de marfil durant aquella època (antigament el marfil era àmpliament utilitzat en nombroses aplicacions com a botons, tecles de piano o joies). En aquest context, John Wesley Hyatt, un inventor nord-americà, va començar a investigar un nou material que pogués substituir el marfil a les boles de billar a partir de la Parkesine, el qual va patentar l'any 1869 com a cel·luloide. Aquest era un material termoplàstic, el qual podia ser fàcilment modelable en aplicar-hi calor. Aquest nou material no només va representar un gran avenç en substituir el marfil en joguines i objectes per a la llar, sinó que va ser clau pel desenvolupament de la indústria fotogràfica i cinematogràfica, donat que es va utilitzar com a component principal de les pel·lícules fins ben entrada la dècada dels 1950.

El 1908, el químic d'origen belga Leo Baekeland va inventar la baquelita, el primer plàstic totalment sintètic, combinant fenol i formaldehid en una proporció de 2 a 3 (Baekeland, 1909) (Figura 4). La baquelita és un plàstic termoestable, dur, resistent a la calor i a l'electricitat. Des del primer moment, va començar a utilitzar-se en molts sectors com l'automobilístic o l'elèctric, i en moltes aplicacions tan diferents com en ràdios, telèfons o mànecs de paraigües. Va ser un dels primers plàstics que van ser àmpliament utilitzats, i va obrir la porta a la investigació i desenvolupament de molts altres tipus de plàstics que es van descobrir posteriorment, iniciant així l'era dels plàstics.

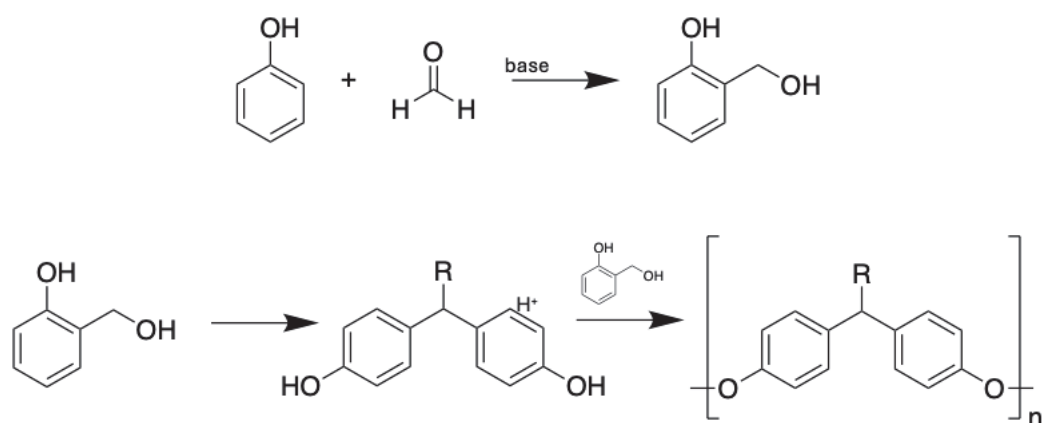


Figura 4. Procés de síntesi de la baquelita.

Tanmateix, avui en dia l'ús d'aquests tipus de plàstics (cel·luloide i baquelita) ha disminuït molt, fins al punt de ser pràcticament residual. El cel·luloide es va acabar substituint a les pel·lícules cinematogràfiques per altres polímers per culpa de la seva alta

inflamabilitat, mentre que la baquelita va ser substituïda per polímers moderns termoplàstics que tenien millors propietats (i que podien reciclar-se més fàcilment).

Al llarg de la 2a guerra mundial (1939-1945) la fabricació de plàstics va créixer exponencialment degut a l'augment de la demanda de materials lleugers i resistent en material bèl·lic. En aquest context, van aparèixer nous tipus de plàstics que ràpidament van tenir una gran rellevància, com el niló (*Nylon*®) (el qual va servir per fabricar paracaigudes i cordes) o el polietilè (PE) (que va servir com a material aïllant per cables elèctrics). Aquests nous tipus de plàstic permetien substituir els materials tradicionals a un cost força inferior (Kedzierski et al., 2020).

Després de la guerra, van sorgir nombrosos mercats nous on es va poder aprofitar la capacitat de fabricació de plàstics que s'havia consolidat en els anys anteriors. Això va portar la producció de plàstics a un augment exponencial sense precedents que encara dura avui en dia. Aquesta explosió en la demanda, propiciada per la societat de consum, va provocar l'aparició de nous tipus de plàstics sintètics i l'optimització dels processos de fabricació.

1.2. Tipus i propietats dels polímers estudiats en aquesta tesi

Actualment, al mercat existeixen desenes de polímers d'origen sintètic, però al voltant del 70% de la producció global es concentra en 6 tipus majoritaris de plàstics, que són el polietilè tereftalat (PET), el polietilè d'alta densitat (HDPE) i de baixa densitat (LDPE), el policlorur de vinil (PVC), el polipropilè (PP) i el poliestirè (PS). Segons les seves propietats i el seu comportament enfront de la temperatura, els polímers es poden classificar com a termoplàstics i termoestables. Els polímers termoplàstics són aquells polímers els quals es tornen tous i mal·leables quan es supera la seva temperatura de transició vítria (T_g) i recuperen les seves propietats un cop es refreden per sota de la T_g i es tornen a endurir. Habitualment són polímers d'alt pes molecular, i el seu comportament és degut a les interaccions intermoleculars febles entre les diferents cadenes de polímers (forces de Van der Waals en el cas del PE, ponts d'hidrogen en el cas de la poliamida (PA) o interaccions d'apilament d'anells aromàtics en el cas del PS). Aquests tipus d'interaccions decreixen molt ràpidament amb la temperatura, causant el canvi de

comportament vítric a plàstic. Gràcies a aquestes característiques, molts polímers termoplàstics es poden tornar a modelar unes quantes vegades sense que s'alterin les seves propietats, fent possible la seva transformació i reutilització. Les seves aplicacions són molt àmplies i variades, com envasos, recobriments, fibres tèxtils i inclús joguines. Exemples de polímers termoplàstics són el policarbonat (PC), PET, PA, el politetrafluoroetilè (PTFE), el PVC, el PP i el polimetilmetacrilat (PMMA).

Contràriament als polímers termoplàstics, els polímers termoestables no es fonen en augmentar la temperatura, sinó que directament es degraden. Aquesta propietat és deguda al fet que aquest tipus de polímers formen una estructura tridimensional, tota ella unida per enllaços covalents. Aquesta configuració els hi confereix una major resistència mecànica, tèrmica i química que no pas els termoplàstics. No obstant això, també tenen una major fragilitat. Per això són especialment útils en molts sectors com l'automoció o la construcció (habitualment com aïllants elèctrics i tèrmics) però també en aplicacions més quotidianes com en mànecs de paells o vernissos aïllants. Alguns exemples de polímers termoestables són la baquelita, la resina epoxi o el poliuretà (PU).

A causa de l'existència de nombrosos tipus de plàstic, cadascun amb propietats molt diferenciades, l'any 1988 es va establir una classificació per separar els plàstics en 7 categories diferents. Aquesta classificació és vigent a escala internacional i està simbolitzada per un triangle format per tres fletxes que envolten un número segons el tipus de polímer, tal com s'indica a la Figura 5. Aquesta classificació té una gran rellevància en el procés de reciclatge de plàstic, perquè aquest és específic de cada tipus de polímer.



Figura 5. Codis d'identificació dels plàstics.

En els següents apartats es descriuen els tipus i les propietats dels polímers estudiats en aquesta tesi, seguint l'ordre dels codis d'identificació anteriors. Com s'observa a la Figura 6, els tipus de polímers estudiats en aquesta tesi són els més produïts a escala mundial.

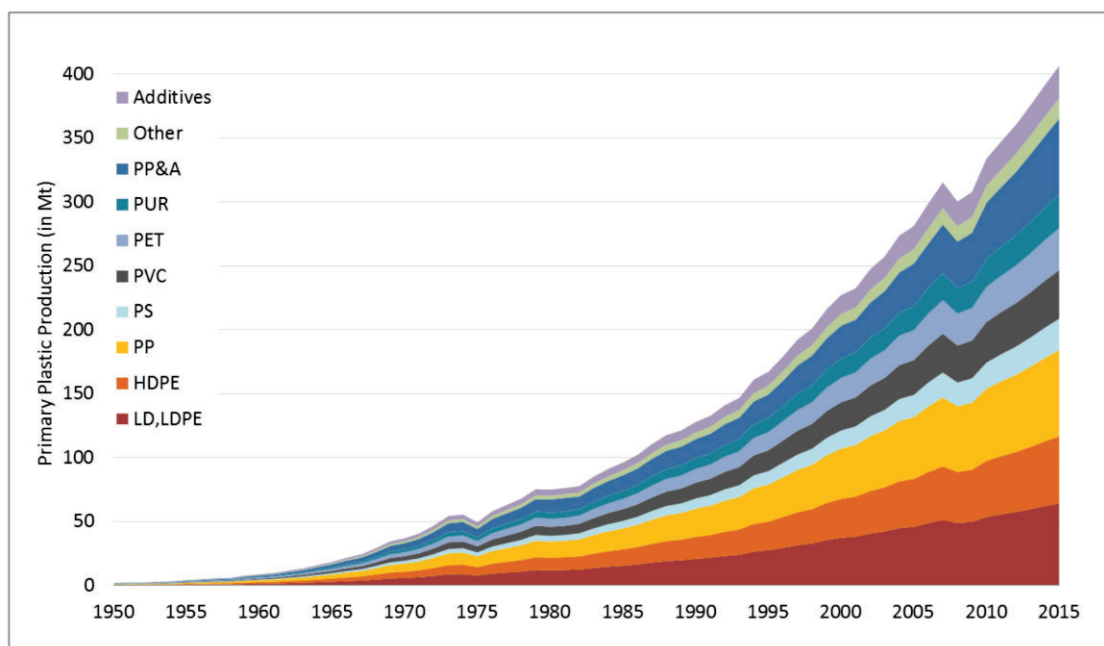


Figura 6. Producció mundial de plàstics en milions de tones (Geyer et al., 2017).

1.2.1. PET

John Rex Whinfield y James Tennant Dickson, dos científics britànics, van crear i patentar les primeres fibres de PET l'any 1941, l'estructura química del qual s'indica a la Figura 7. Per dur-ho a terme, es van basar en els estudis i la recerca prèvia feta per Wallace Carothers, un químic de l'empresa DuPont, que durant la dècada del 1920 va treballar sobre la polimerització per condensació, mentre buscava produir alternatives sintètiques de la seda. Ell es va centrar a estudiar la condensació d'etilenglicol amb àcids alifàtics (camí que finalment el va portar a sintetitzar les primeres poliamides), però mai no va arribar a provar la condensació d'etilenglicol amb àcids aromàtics (com l'àcid tereftàlic). Així, va deixar la porta oberta a que Whinfield i Dickson creessin per primer cop les primeres fibres de polièsters de PET, les quals van anomenar "*Terylene*". Posteriorment, DuPont va adquirir els drets de fabricació, i va llançar la marca "*Dacron*". Tot i que inicialment el PET s'utilitzava majoritàriament com a fibres per a material tèxtil, a partir del 1976 es va començar a utilitzar per envasos per begudes (que acabaria sent la seva major aplicació).

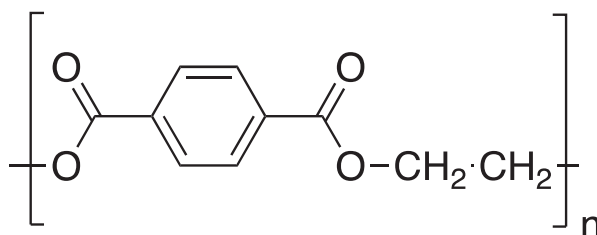


Figura 7. Estructura química del PET.

Existeixen 2 processos majoritaris per fabricar PET: a partir de la reacció entre etilenglicol amb àcid tereftàlic o amb el dimetil tereftalat. Actualment, el procés més utilitzat per la seva fabricació és la reacció de condensació entre l'àcid tereftàlic i l'etilenglicol, procés mitjançant el qual s'obté PET i aigua. El primer procés que es va utilitzar comercialment va ser la reacció de transesterificació entre etilenglicol i tereftalat de metil. El tereftalat de metil reacciona més ràpidament que l'àcid tereftàlic, però es genera metanol com a subproducte, amb el consegüent impacte ambiental.

El PET és el tipus de plàstic més conegut i utilitzat del grup dels polièsters. És un polímer termoplàstic, amb unes propietats mecàniques excel·lents (és fort i resistent a impactes). És el 5è tipus de plàstic més produït a escala mundial amb una producció estimada de 24.8 Mt l'any 2022 (Plastics Europe, 2023). El PET presenta una bona resistència a la majoria d'àcids, àlcalis, alcohols, greixos i olis. La seva estructura cristal·lina li confereix també una bona resistència als gasos. Té una densitat al voltant d'1.37 g/cm³. Com la majoria dels polímers, té una resistència relativament alta a l'electricitat i és un bon aïllant. El seu punt de fusió és de 280 °C. Tanmateix, el PET comercial acostuma a fondre a temperatures inferiors (entre 255 °C i 265 °C), a causa del fet que té una menor cristal·linitat. Aquesta és causada pels defectes a l'esquelet generats per impureses químiques, com el dietilenglicol (produït a partir de l'etilenglicol durant el procés de polimerització) o l'àcid isoftàlic (afegit deliberadament durant la fabricació), que faciliten el processament del PET per determinades aplicacions com la fabricació d'envasos. El PET és altament inflamable, i es requereix l'addició de retardants de flama per algunes aplicacions que així ho necessitin. Aquests habitualment són compostos halogenats (com el polièster bromat), triòxid d'antimoni o fosfats.

El PET s'utilitza majoritàriament en tèxtil (en forma de fibres) i en envasos de begudes (especialment de refrescos carbonatats i aigua potable) i d'alimentació, donat que és un

plàstic força lleuger (un envàs de PET pesa un 85% menys que el seu equivalent tradicional de vidre).

1.2.2. PE

El PE (l'estructura química del qual es pot observar a la Figura 8) va ser descobert l'any 1933 per Eric Fawcett i Reginald Gibson, dos treballadors de l'empresa anglesa Imperial Chemical Industries, en combinar una barreja d'etilè i benzaldehyd a pressions molt altes (de l'ordre de 1400 bars). Aquesta reacció va tenir lloc perquè es va produir en presència d'oxigen (a causa d'una fuga no controlada), per culpa d'això no van ser capaços de reproduir-la fins al cap d'uns anys, quan Michael Perrin va desenvolupar i patentar el primer mètode reproduïble de fabricació de LDPE a alta pressió. Posteriorment, durant la 2a guerra mundial, el PE es va utilitzar majoritàriament com a aïllament per als cables axials dels equips de radar, donat que es va descobrir que en aïllar els cables amb PE, les freqüències dels radars eren molt superiors, creant així un notable avantatge militar sobre els soldats alemanys. Tanmateix, el procés de fabricació de PE encara requeria altes pressions i temperatures. Arran d'això, va sorgir la necessitat d'investigar sobre la catàlisi per poder dur a terme la polimerització a pressions i temperatures més baixes.

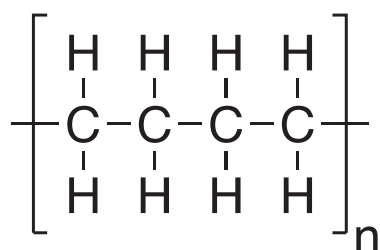


Figura 8. Estructura química del PE.

L'any 1951 es va desenvolupar el primer catalitzador (catalitzador Phillips, patentat el 1953), basat en òxids de crom sobre gel de sílice (Nifant'ev et al., 2024). Avui en dia, la meitat del PE produït a escala mundial continua fabricant-se mitjançant aquesta via. Per altra banda, Karl Ziegler va desenvolupar el 1953 el primer catalitzador d'halogenurs de titani combinat amb compostos d'organoalumini. Posteriorment, Giulio Natta va fer modificacions d'aquest catalitzador i va aconseguir reduir encara més la temperatura i la pressió necessàries per obtenir LDPE. Aquest catalitzador requeria condicions encara

més suaus que les del catalitzador Phillips, però era un procés més costós. Pel descobriment d'aquests catalitzadors, els dos investigadors van rebre el premi Nobel de l'any 1963. Aquest descobriment va tenir una gran rellevància històrica, pel fet que va permetre la fabricació de PE a gran escala i va obrir el camí a la introducció generalitzada dels plàstics a la societat i marcant l'inici de l'anomenada "era dels plàstics" (Claverie and Schaper, 2013). L'eficiència de la producció de PE va augmentar encara més amb l'aparició dels catalitzadors de Ziegler-Natta de 2a generació, basats en clorur de magnesi, els quals eren més de 100 vegades més actius que els originals. Posteriorment, mitjançant la catàlisi mitjançant metal·locens (descrita per primer cop l'any 1976) es va poder obtenir una gamma molt àmplia de polietilens, donat que aquest tipus de catàlisi permet obtenir polímers amb una distribució de pes molecular molt estreta.

El PE és el plàstic més produït a escala mundial, amb un 26.3% de la producció total. És un polímer termoplàstic més senzill, ja que es basa en la molècula de l'etilè. El PE es caracteritza per tenir una gran resistència química als àcids forts, les bases fortes i als oxidants suaus. En canvi, la seva permeabilitat als gasos no és excessivament bona. El PE és un bon aïllant elèctric, però té una certa tendència a carregar-se electroestàticament. Les propietats del PE depenen notablement del pes molecular del polímer i de la seva estructura. Es pot distingir entre el polietilè de baixa densitat ramificat (branched-LDPE), el de baixa densitat lineal (linear-LDPE), el d'alta densitat (HDPE) i el d'ultra alt pes molecular (UHMWPE).

El LDPE ramificat té una densitat entre 0.910 i 0.930 g/cm³ i una temperatura de fusió entre 98 i 115 °C. És un polímer lleuger, molt flexible i força resistent. A causa d'aquestes propietats, els seus usos principals són recipients i contenidors, com bosses de plàstic, envasos o embalatges. Per altra banda, el LDPE lineal és un tipus de PE que bàsicament conté ramificacions de cadena curta (en lloc de les ramificacions de cadena llarga del LDPE ramificat). Aquest fet fa que el LDPE lineal tingui una distribució de pes molecular molt més estreta que el LDPE ramificat. La falta de ramificacions de cadena llarga a la seva estructura fa que les diferents cadenes puguin lliscar entre elles, fent possible que es pugui reduir la seva grossor mantenint les seves propietats mecàniques. Això fa el LDPE lineal especialment útil en aplicacions que requereixin recobriments o pel·lícules. El HDPE té una densitat major, entre 0.960 i 0.980 g/cm³. La seva temperatura de fusió (entre 130 i 137 °C) és lleugerament més alta que el LDPE. A diferència del LDPE, el

HDPE té una estructura poc ramificada, per tant, experimenta majors forces intermoleculars (dipol induït-dipol instantani), les quals li confereixen major resistència a la tracció que el LDPE. Aquesta falta de ramificació també fa que el HDPE sigui molt més rígid que el LDPE, i per això s'utilitza àmpliament en moltes aplicacions, com canonades, recipients o envasos. Menció a part mereix el UHMWPE. Aquest és un tipus de PE el qual té cadenes extremadament llargues (de més de 3 milions de daltons) i una densitat de 0.94 g/cm^3 . Estructuralment, és semblant al HDPE, amb les cadenes plegades en forma de zig-zag, amb espais entre 10 i 50 nm. Aquesta estructura li confereix una resistència extrema (amb la resistència a l'impacte més gran de tots els termoplàstics), un rendiment excepcional a baixa temperatura i una resistència a l'abrasió major que la de l'acer. A causa d'això, s'utilitza en aplicacions força exigents com engranatges i juntes per maquinària industrial, fins a armilles antibales o pròtesis de genoll o maluc.

1.2.3. PVC

El PVC (Figura 9) va ser un dels primers plàstics modern sintetitzat. El va descobrir accidentalment el químic Eugen Baumann l'any 1872, quan per efecte de la llum solar, el clorur de vinil que tenia en una ampolla va polimeritzar. Baumann va observar com es formava una pols blanca, la qual era resistent a l'atac amb àcids i dissolvents. Aquest fet ja havia estat observat prèviament al 1838 per Henri Victor Regnault, però no ho va arribar a reportar perquè mai va arribar a comprendre la reacció que va tenir lloc.

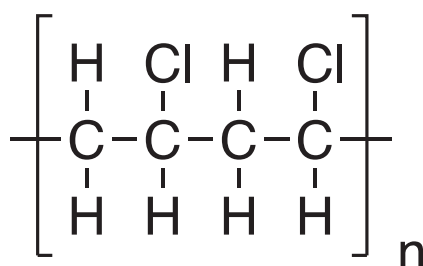


Figura 9. Estructura química del PVC.

El PVC recentment descobert era massa rígid i fràgil per poder ser útil, i no va ser fins al 1926 quan Waldo Semon, un investigador de BF Goodrich, va incorporar alguns additius plastificants (majoritàriament ftalats) que van permetre augmentar la seva flexibilitat i

resistència (Semon and Stahl, 1981), fet que va permetre que comencés així la seva producció a gran escala. El PVC s'obté mitjançant la polimerització del clorur de vinil.

El PVC és el 3r polímer més produït al món (després del PE i del PP), i representa un 12.7% de la producció global el 2023 (Plastics Europe, 2023). És un polímer termoplàstic. La seva temperatura de fusió és entre 175 i 212 °C, però té una temperatura de transició vítria de 87 °C. És a dir, que a partir d'aquesta temperatura es torna deformable. La seva densitat és força elevada, al voltant d'1.4 g/cm³.

En la seva forma pura és molt rígid, per això s'utilitza àmpliament com a material de construcció, típicament com a canonades, vàlvules i unions. Tanmateix, mitjançant l'addició de determinats tipus d'additius plastificants, el PVC es torna flexible, i això permet utilitzar-lo com a aïllant i revestiment de cablejat.

1.2.4. PP

El PP (Figura 10) va ser produït per primer cop l'any 1951 per Paul Hogan i Robert L. Banks, dos treballadors de la Phillips Petroleum Company. El van descobrir mentre buscaven produir gasolina a partir de propilè (un gas el qual és un subproducte de procés de refinament de gas natural). Mentre investigaven amb catalitzadors d'òxid de crom, van obtenir un sòlid blanc desconegut, que va resultar ser el PP.

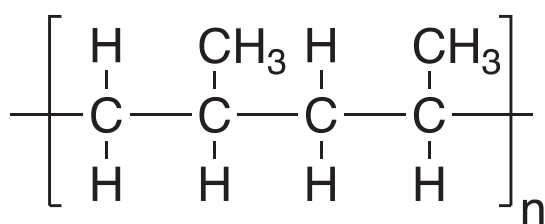


Figura 10. Estructura química del PP.

El descobriment d'aquest catalitzador d'òxid de crom va ser molt important, atès que posteriorment, Hogan i Banks van aplicar aquests tipus de catalitzadors (coneguts com a catalitzador Phillips) a altres tipus de plàstics com el PE, donat que permetia fabricar polímers a unes pressions molt menors que les requerides inicialment. Posteriorment, l'aparició dels catalitzadors de Ziegler-Natta van fer possible la polimerització

estereoselectiva del PP. L'any 1954, Giulio Natta va reportar com la polimerització era dependent del tipus de catalitzador utilitzat, obrint el camí a la fabricació específica de PP isotàctic. Tanmateix, gràcies als catalitzadors de metal·locens solubles, es va poder començar la producció comercial de PP sindiotàctic (Miller and Bercaw, 2004).

El PP és el segon plàstic més produït a escala mundial (únicament darrere del PE). És un polímer termoplàstic, amb unes propietats força semblant a les del PE, però amb major duresa i resistència a la temperatura. La seva estructura és força similar a la del PE, incloent-hi un grup metil que li confereix un millor comportament mecànic i major resistència a la temperatura (fon entre 160 i 180 °C).

Segons l'orientació del grup metil al llarg de la cadena (tacticitat), es pot classificar el PP en 3 tipus principals: isotàctic, sindiotàctic i atàctic (Figura 11). La tacticitat determina les propietats de cada tipus de PP.

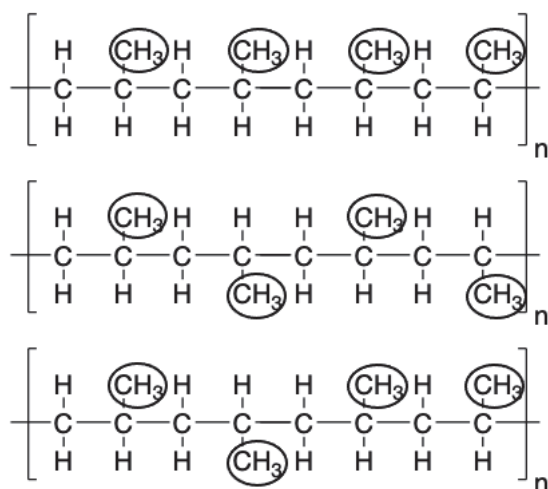


Figura 11. Estructures químiques del PP isotàctic, sindiotàctic i atàctic.

El PP isotàctic té tots els grups metil situats a la mateixa direcció de la cadena. Aquesta configuració provoca un alt grau de cristal·litzat (entre el 60 i el 80%), una densitat al voltant de 0.90 g/cm³ i una temperatura de fusió entre 160 i 180 °C. La seva estructura el fa molt adequat en aplicacions que requereixin resistència mecànica, com contenidors, embalatges, joguines, etc. El PP sindiotàctic té els grups metil alternats a banda i banda al llarg de la cadena. Aquesta estructura comporta un menor grau de cristal·litzat que el PP isotàctic, fet que li confereix més flexibilitat i pitjors propietats mecàniques, així com

un punt de fusió lleugerament menor (al voltant de 130°C). Habitualment s'utilitza per aplicacions que no requereixin tanta resistència a la fatiga com el PP isotàctic, com fibres tèxtils o pel·lícules. Finalment, en el cas del PP atàctic, els grups metil presenten una distribució totalment aleatòriament al llarg de la cadena. La seva estructura és amorfa i no té estructura cristal·lina. És un material tou i enganxós, i les seves propietats mecàniques i tèrmiques són pitjors que els polipropilens amb estructura cristal·lina (és menys resistent i fon abans). Per això s'utilitza com a adhesiu i com a revestiment.

1.2.5. PS

La polimerització d'estirè cap a PS (la seva estructura química s'observa a la Figura 12) era coneguda des d'abans del 1900, ja que la reacció de polimerització pot tenir lloc espontàniament. No obstant això, l'alta reactivitat i la considerable energia tèrmica produïda durant el procés de polimerització era un dels factors limitants per la seva producció a gran escala i existia la preocupació que tingués lloc una reacció descontrolada (Scheirs and Priddy, 2003). Aquest problema va ser resolt el 1931 per científics de l'empresa BASF, instal·lant intercanviadors de calor als reactors. Com la producció de PS requeria grans quantitats d'estirè com a monòmer, l'empresa DOW va ser la primera a produir-lo mitjançant un procés de *cracking* a partir de l'etilbenzè, un hidrocarbur present en les fraccions de destil·lació del petroli. La mateixa empresa va desenvolupar l'escuma de PS l'any 1937. En un principi, aquestes escumes van ser utilitzades per la Guàrdia Costera dels Estats Units com a mitjans de flotació i boies. Posteriorment, es va estendre a moltíssimes aplicacions molt variades, com envasos, aïllaments o fins i tot als cascs de bicicleta.

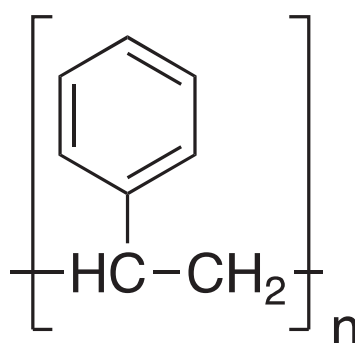


Figura 12. Estructura química del PS.

El PS és un termoplàstic obtingut a partir del monòmer de l'estirè. És un polímer d'addició, sintetitzat quan es trenca l'enllaç doble del grup vinil i forma un nou enllaç carboni-carboni amb un altre monòmer d'estirè. Aquesta polimerització és provocada per la temperatura, però es pot accelerar afegint peròxids que generin radicals lliures addicionals.

És un dels plàstics més utilitzats i ocupa la 4a posició de la producció a escala mundial (després del PE, PP i PVC). Existeixen diferents tipus de PS, amb estructures i aplicacions diferents: el PS pur és conegut com a PS d'ús general. És un plàstic amb una estructura amorfa, amb els grups benzens distribuïts de forma aleatòria a banda i banda de la cadena. És un sòlid transparent i dur però molt fràgil. La seva temperatura de fusió és de 240 °C, però la seva temperatura de transició vítria és només de 100 °C. Aquesta característica és aprofitada per modelar-lo i extrudir-lo fàcilment. El PS pur s'utilitza en diferents aplicacions com plats, gots, coberts, estotjos de CD.

Si durant l'etapa de polimerització s'afegeix polibutadiè, s'obté PS d'alt impacte, el qual és un plàstic opac, que és més resistent i menys fràgil, conferint-li la capacitat de suportar impactes sense trencar-se. Aquest tipus de PS s'utilitza per aplicacions que requereixin més resistència, com envasos de productes làctics com iogurts, teclats i perifèrics d'ordinadors, telèfons o joguines.

Un dels tipus de PS més utilitzats és el PS expandit (EPS). Aquest s'obté partint de petites perles de PS (obtingudes mitjançant polimerització per addició de radicals lliures), sobre les quals s'afegeix un agent expansor, que acostuma a ser pentà. En aplicar energia tèrmica, el pentà s'escalfa i s'expandeix, augmentant el volum de les perles i plastificant el polímer. Mitjançant aquest procés s'obté una escuma molt lleugera que s'utilitza àmpliament com a safates per aliments com carn, peix, fruites o verdures. També s'utilitza a la construcció, per les seves bones propietats com aïllant tèrmic.

1.2.6. PC

La primera síntesi de PC va tenir lloc el 1898 quan Alfred Einhorn va fer reaccionar hidroquinona i resorcinol amb fosgen i piridina, però aquests polímers no van despertar cap tipus d'interès i aquella línia de recerca va ser abandonada. No va ser fins al

descobriments del PET el 1941 que va sorgir l'interès per obtenir polímers que continguessin anells aromàtics a la seva estructura. Arran d'aquest èxit, científics de l'empresa química Bayer van produir el primer PC fent reaccionar derivats de l'àcid carbònic amb compostos dihidroxí, com el bisfenol A. De fet, el terme genèric PC habitualment s'utilitza per definir al PC amb base de bisfenol A (el qual es pot observar en la Figura 13).

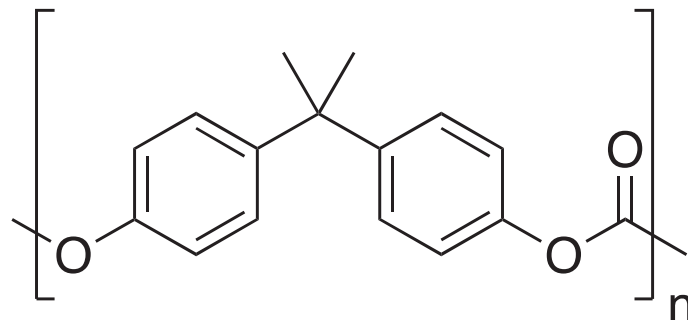


Figura 13. Estructura química del PC.

Els policarbonats són un grup de polímers termoplàstics molt utilitzats actualment. La seva característica principal és que tenen els monòmers units amb enllaços carbonats. Tot i que existeixen diferents tipus de carbonats alifàtics, la gran majoria de PC són aromàtics. La seva síntesi té lloc per mitjà de la reacció entre bisfenol A i fosgen.

El PC és considerat un plàstic d'enginyeria i posseeix millors propietats mecàniques i tèrmiques que els plàstics considerats com a bàsics (com el PE, el PP, el PVC o el PS). No obstant això, aquests tipus de plàstics habitualment són més cars de produir que els bàsics, fet que comporta que es fabriquin en menor quantitat. El PC són plàstics transparents amb una gran estabilitat tèrmica, molta rigidesa i són força resistents a la calor. Tenen altes temperatures de fusió (230 °C) i de transició vítria (149 °C) i una elevada densitat (1.22 g/cm³). Les seves bones propietats fan que tinguin moltes aplicacions en àmbits diferents, com electrònica, automoció, o emmagatzematge de dades (discos compactes i DVD), i també en aplicacions més exigents com aeronàutica.

1.2.7. PMMA

El PMMA (Figura 14) va ser descobert al voltant de l'any 1930 per diferents científics (els químics Rowland Hill i John Crawford d'Imperial Chemical Industries al Regne Unit i Otto Röhm a Alemanya). La seva producció té lloc mitjançant la polimerització del metilmetacrilat. Habitualment aquesta té lloc mitjançant emulsió (emulsionant el metilmetacrilat en aigua) o en solució (diluïnt el monòmer en un dissolvent orgànic), afegint un iniciador en els dos casos. Van crear un plàstic transparent i dur (amb el nom de Plexiglas®) que inicialment es va utilitzar per vidres de rellotge i cobertes d'instrument. No va ser fins a la Segona Guerra Mundial quan va agafar una importància cabdal, a causa de la seva utilització als avions militars i als periscopis dels submarins. Després de la guerra, la seva utilització civil també va créixer en diferents sectors com l'automoció, l'aeronàutica, la construcció o la il·luminació.

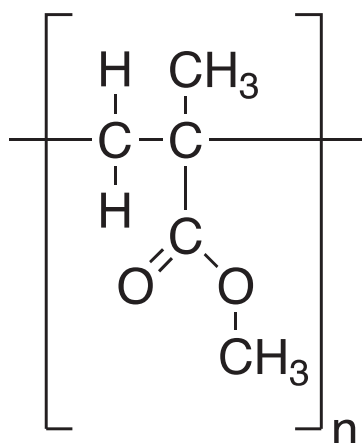


Figura 14. Estructura química del PMMA.

El PMMA és un termoplàstic derivat del metacrilat de metil. És un plàstic d'enginyeria transparent (a causa de la seva estructura amorfa). Té una densitat d'1.18 g/cm³. Transmet el 92% de la llum, sent dels tipus de plàstics més transparents. A causa d'això, s'acostuma a utilitzar com a alternativa al vidre a les finestretes dels avions, a les llums d'automòbils, o en alguns aquaris (perquè és més lleuger i més resistent que el vidre).

Tot i que té una menor resistència que el PC, s'acostuma a utilitzar per substituir-lo en determinades aplicacions que no requereixin tanta resistència, perquè el PC està format

per monòmers de bisfenol A, un compost que està reportat com un potencial disruptor endocrí, mentre que el PMMA està lliure d'aquest compost.

A manera de resum, a la Taula 1, es pot veure les principals característiques de cada polímer, i com aquestes defineixen les aplicacions i usos principals.

Taula 1. Característiques dels polímers estudiats i exemples d'aplicacions.

Polímer	Densitat (g/cm³)	Punt de fusió (°C)	Tg (°C)	Exemples d'aplicacions
PET	1.37	212-265	66 – 80	Envasos per alimentació i begudes, fibres per tèxtil
LDPE	0.92	98-115	-90 – -25	Envasos de detergents i canonades d'aigua
HDPE	0.95	130-137	-110	Bosses d'aliments
PVC	1.38	175-212	87	Canonades/mànegues d'aigua i teles impermeables
PP	0.90	160-180	-25 – -20	Envasos per alimentació
PS	1.05	240	85 – 125	Plats i coberts, estotjos, i safates per alimentació
PC	1.22	230	149	CDs, DVDs i automoció
PMMA	1.18	160	90 – 105	Mampares protectores i fars d'automòbils.

Aproximadament el 60% dels plàstics produïts per la humanitat en tota la història han acabat al medi ambient o en abocadors (Kallenbach et al., 2022). Això és degut a la curta vida útil que tenen molts productes de plàstic, especialment els que s'utilitzen com a embalatge i objectes de consum habitual. Entre altres causes, aquesta xifra s'ha vist accentuada deguda als anomenats plàstics d'un sol ús. Aquests plàstics s'utilitzen bàsicament com embalatge, però també en altres aplicacions de consum, com les bosses de compra de plàstic o les vaixelles d'un sol ús (Chen et al., 2021). A la Figura 15 s'indica la vida útil dels plàstics en funció del sector on s'utilitzen.

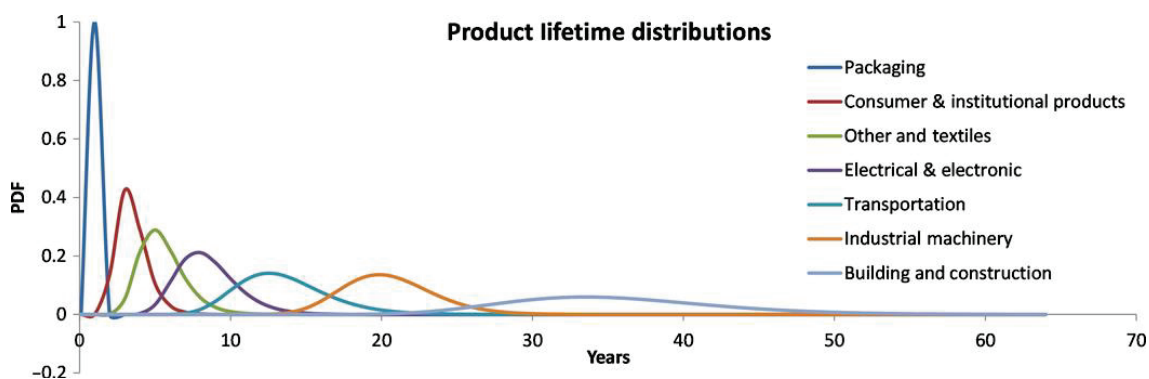


Figura 15. Vida útil dels plàstics en diferents sectors (Geyer et al., 2017).

Es pot observar com les aplicacions referents a l'envasat (*packaging*) tenen una vida útil de menys d'un any. Altres aplicacions com els tèxtils tenen una vida útil d'anys, mentre que els plàstics utilitzats en construcció poden arribar a tenir dècades de vida útil. Per tant, els plàstics de vida curta són els que més fàcilment arriben al medi ambient, especialment els coneguts com a plàstics d'un sol ús. Una gran part d'aquests plàstics inevitablement van a parar al medi ambient, on poden acabar convertint-se en microplàstics.

1.3. Microplàstics

Les primeres referències sobre la presència de partícules de plàstic al medi ambient daten de la dècada del 1970. Els investigadors E. J. Carpenter i K. L. Smith van reportar per primera vegada la presència de petites partícules de plàstics a la superfície del Mar de los Sargazos, al nord de l'oceà Atlàntic (Carpenter and Smith, 1972). Posteriorment, estudis successius van confirmar la presència de diferents tipus de plàstic a diferents mars i oceans a escala global, com *pellets* de PE i PP a Nova Zelanda (Gregory, 1977), o partícules de PMMA, HDPE i PS al llarg del mar Mediterrani (Shiber, 1979, 1982).

Tanmateix, no va ser fins a l'any 2004 que l'investigador Richard Thompson va definir el terme “microplàstics”, per parlar de tots els fragments i fibres microscòpiques de plàstic de mida menor a 5 mm (Thompson et al., 2004). Aquesta notícia va suscitar l'interès de la comunitat científica, i en els successius anys el nombre d'investigacions sobre microplàstics va començar a créixer de manera exponencial, tal com es pot veure a la

Figura 16, on es representa el nombre de publicacions científiques sobre microplàstics per any.

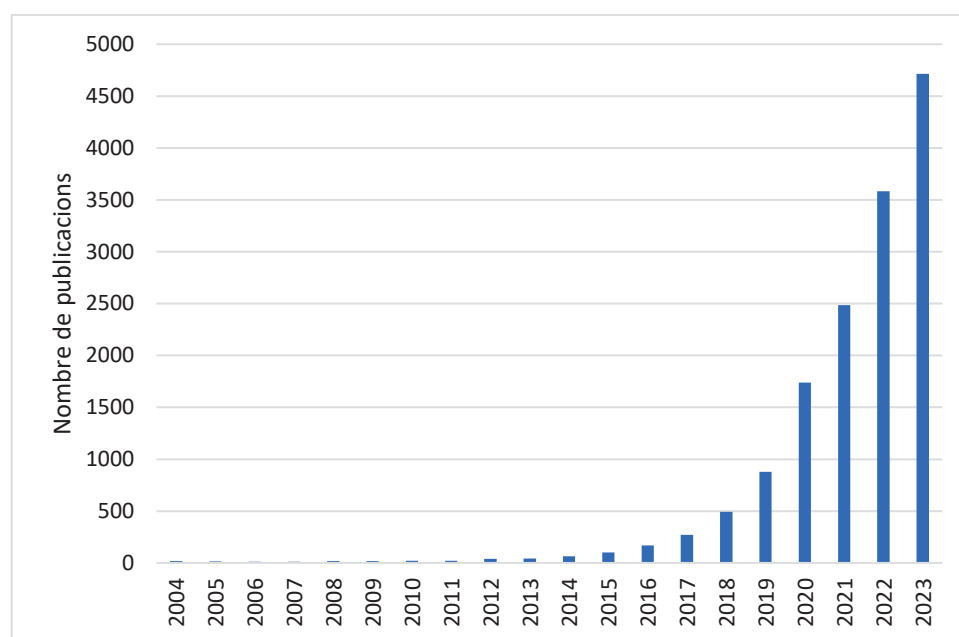


Figura 16. Resultats de la cerca del terme “microplastics” a la base de dades “Scopus”.

Segons el seu origen, es poden classificar els microplàstics en 2 tipus diferents: primaris o secundaris. Els microplàstics d’origen primari són aquells que es produeixen intencionadament amb una mida més petita de 5 mm, com per exemple els *pellets* utilitzats per la producció de plàstics, petites partícules de plàstic que s’utilitzen com a abrasius en processos de *sandblasting* i les microperles de plàstic (habitualment de PE) utilitzades històricament com a exfoliants en netejadors facials i productes cosmètics (Fendall and Sewell, 2009). A la Figura 17 es poden observar diferents tipus de microplàstics primaris (Guerranti et al., 2019). Les contribucions de microplàstics degudes a aquests orígens no són negligibles, ja que en un estudi dut a terme al Regne Unit, es va estimar que un sol ús d’una crema exfoliant alliberava al medi ambient entre 4594 i 94500 microesferes de PE de diàmetre d’entre 164 i 327 μm (Napper et al., 2015). Tot i això, s’ha reportat que la contribució dels microplàstics d’origen primari seria minoritària enfront dels d’origen secundari i únicament representarien entre el 15% i el 31% (Boucher and Friot, 2017).

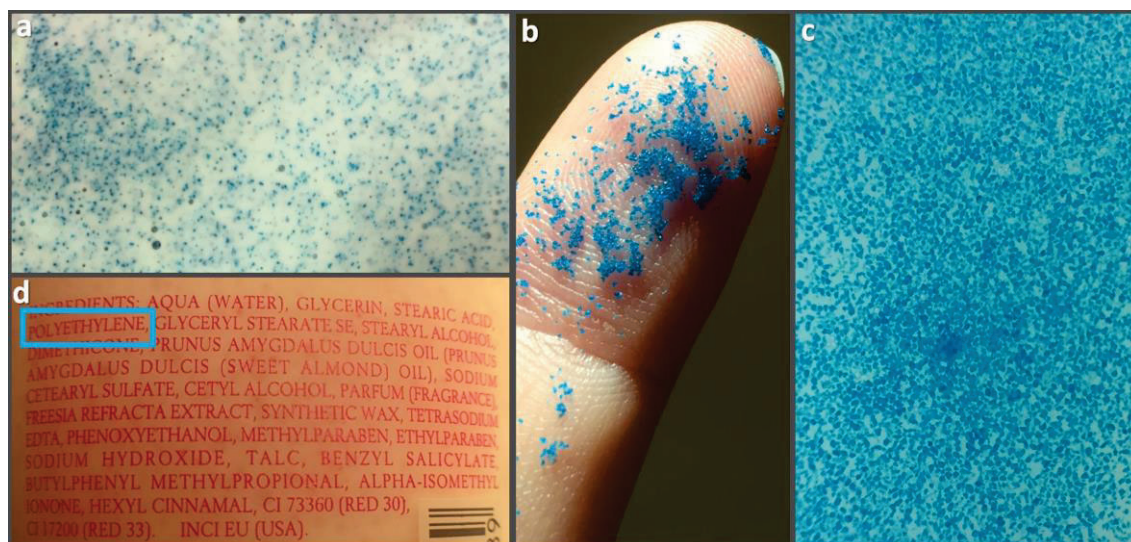


Figura 17. Microplàstics d'origen primari en un xampú per als cabells (A), en diversos productes cosmètics (B i C) i al llistat d'ingredients d'un sabó (Guerranti et al., 2019).

Els microplàstics d'origen secundari (el tipus de microplàstics més abundants) són producte de la fragmentació i desintegració de plàstics de mida més gran, com ampolles, bosses, envasos o escombraries. Un cop els plàstics arriben al medi ambient, acaben exposats a diverses condicions i processos ambientals, com l'oxidació causada per l'aigua i l'aire, la degradació causada per la llum solar, les forces físiques i mecàniques i l'estrès tèrmic i químic (Eerkes-medrano and Thompson, 2018). La fotodegradació causada per la llum solar acaba afectant especialment sobre els enllaços dels plàstics, provocant la seva oxidació i degradació (Wagner et al., 2014). També l'erosió i l'abrasió a causa del vent i l'aigua hi contribueix notablement (Barnes et al., 2009). Tots aquests factors alteren les seves propietats i acceleren la seva degradació i la formació de microplàstics (Wang et al., 2021). A la Figura 18 s'observen diferents tipus de microplàstics secundaris (Kwon et al., 2022).

També s'ha reportat que una de les altres fonts de microplàstics és el procés de rentada de roba a les rentadores. Avui en dia, una part molt important del material tèxtil és d'origen sintètic (majoritàriament polièsters, acrílics i poliamides), en una sola rentada de roba es poden alliberar més de 1900 microfibrilles de microplàstics (Browne et al., 2011). Un altre estudi indica que s'alliberen més de 700000 fibres de microplàstics en una rentadora de 6 kg de roba acrílica (Napper and Thompson, 2016).

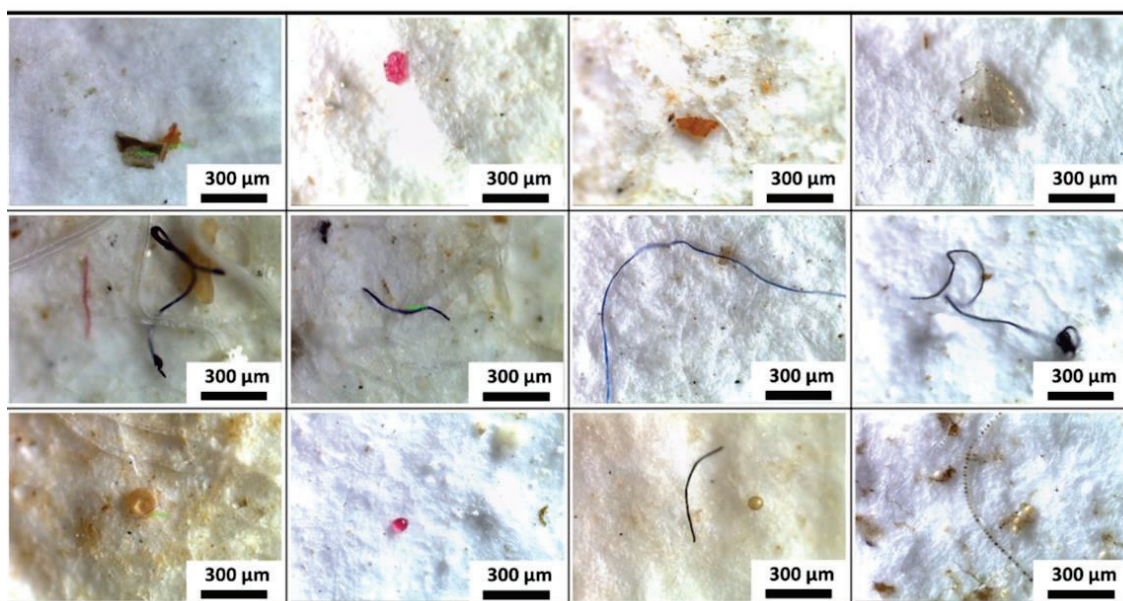


Figura 18. Fragments i fibres d'origen secundari (Kwon et al., 2022).

Tot i que inicialment la major part de la recerca feta es va centrar a la presència i els efectes dels microplàstics a l'ecosistema marí, més recentment s'han estudiat els ecosistemes d'aigua dolça com rius i llacs, donat que aquests representen la font principal per produir aigua potable i pels recursos alimentaris (Kallenbach et al., 2022). Els primers estudis que es van dur a terme ja van demostrar la presència de microplàstics a les aigües dolces eren tan importants com les del medi marí (Eerkes-Medrano et al., 2015). A causa d'això, tots aquests residus plàstics poden arribar a l'aigua dolça per mitjà de moltes vies diferents. Entre aquestes fonts, es troben les aigües residuals, que poden contenir microplàstics procedents de productes de neteja personal, roba sintètica i altres productes de consum (Carr et al., 2016). També es poden introduir microplàstics a l'aigua dolça a través de les esorrenties d'aigua, les quals poden arrossegar microplàstics des de superfícies urbanes i agrícoles fins als rius i llacs (Blettler et al., 2018). A més, els residus plàstics poden ser transportats per l'aire i dipositats directament a les aigües dolces (Dris et al., 2015b). Finalment, la fragmentació de residus plàstics de mida més gran, com ara ampolles i bosses, també pot contribuir a la presència de microplàstics en aquests sistemes (Eriksen et al., 2014). A la Figura 19 es representen les fonts més habituals de microplàstics (Kallenbach et al., 2022).

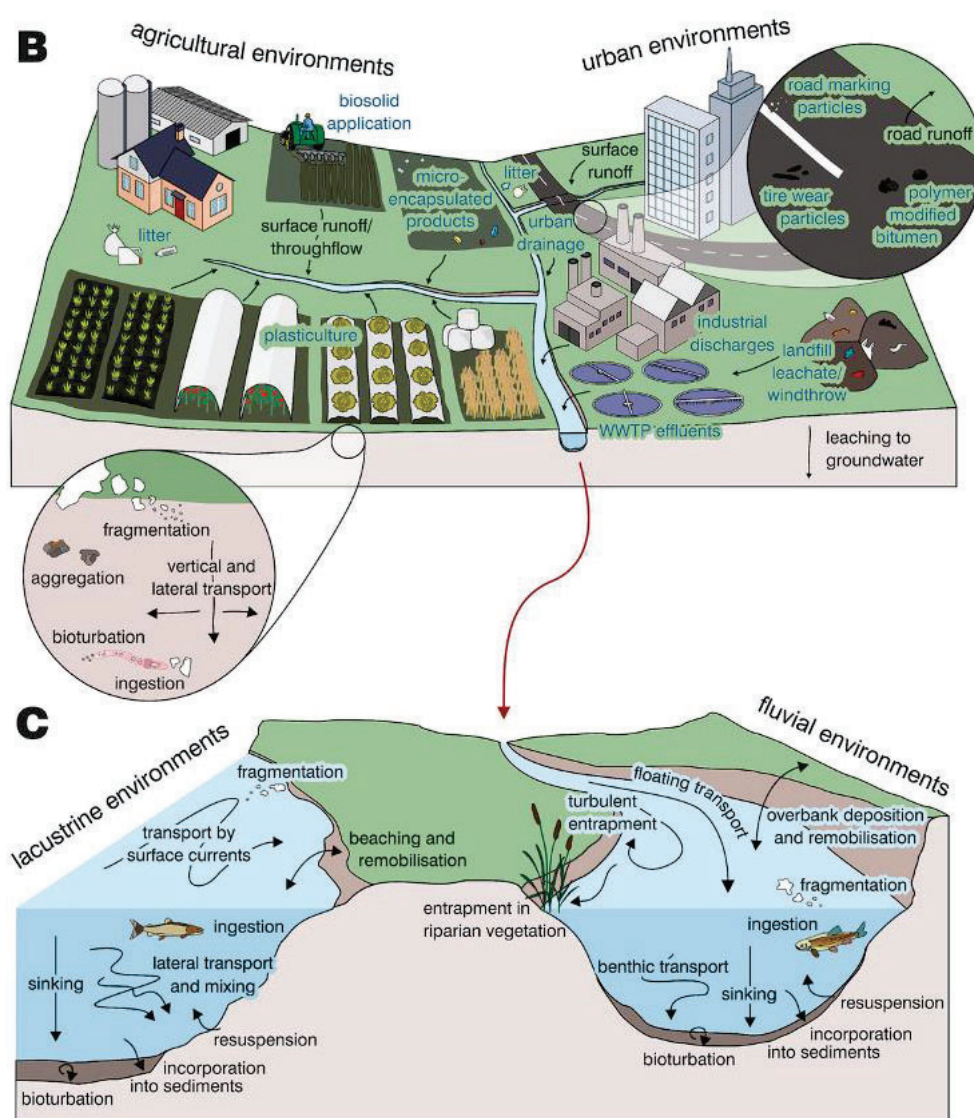


Figura 19. Esquema de les fonts principals de microplàstics a les aigües dolces (Kallenbach et al., 2022).

1.3.1. Microplàstics als rius

A partir de la dècada del 2010, el nombre d'estudis sobre la incidència de microplàstics en rius va augmentar exponencialment. El 2011, el primer estudi que analitzava els residus plàstics al llarg de dos rius a la zona de Los Angeles, Califòrnia, va detectar fins a 12.9 partícules/L, majoritàriament PS expandit i *pellets* de preproducció de plàstics, amb mides compreses entre 1 mm i 4.75 mm (Moore et al., 2011). Des d'aquell moment, van començar a publicar-se diferents estudis a escala mundial reportant la presència de microplàstics en rius de diferents continents, com es pot observar a la Taula 2. Es pot

constatar com en els darrers anys ha sorgit la consciència d'analitzar els nivells de microplàstics en molts països a nivell mundial, excepte a l'Àfrica, on no s'ha trobat cap estudi que analitzi microplàstics en rius.

Per altra banda, a la Taula 2 es pot apreciar que hi ha una gran diversitat de mètodes de mostreig entre els diversos estudis, fet que inevitablement provoca una variabilitat significativa en les concentracions presentades. A més a més, nombrosos estudis no informen sobre el tipus principal de polímers que identifiquen. En aquells estudis que sí que proporcionen aquesta informació, s'indica que el PE i el PP són els principals tipus de microplàstics detectats en aigua dolça (Matjašič et al., 2023) donat que són els tipus de plàstics més produïts i que representen més del 45% de la producció total de plàstic a escala mundial (Geyer et al., 2017).

Taula 2. Nivells de microplàstics en diferents rius a nivell mundial.

Regió	Localització	MPs/L	Mètode de mostreig	Referències
Àsia	Riu Manas, Xina	$21 \pm 3 - 49 \pm 3$	Ampolles de 5 L	(G. Wang et al., 2020)
	Riu Pearl, Xina	19.86	Tamís d'acer inoxidable de malla de 50 µm	(Yan et al., 2019)
	Riu Wei, Xina	3.67 – 10.7	Tamís d'acer inoxidable de malla de 75 µm	(Ding et al., 2019)
	Riu Pearl, Xina	0.379 to 7.924	Tamís d'acer inoxidable de malla de 20 µm	(Lin et al., 2018)
	Riu Nakdong, Corea del Sud	$0.293 \pm 0.083 - 4.760 \pm 5.242$	Xarxa de malla de 20 µm	(Eo et al., 2019)
	Riu Pearl, Xina	0.57 ± 0.71	Xarxa de malla de 160 µm	(Fan et al., 2019)
Amèrica	Riu Los Angeles, Estats Units	3.47	Xarxa de malla d'1 mm	(Moore et al., 2011)
	Riu Ottawa, Canada	1.35	Xarxa de malla de 100 µm	(Vermaire et al., 2017)
	Riu San Gabriel, Estats Units	0.16954	Xarxa de malla d'1 mm	(Moore et al., 2011)
	Coyote Creek, Estats Units	0.04086	Xarxa de malla d'1 mm	(Moore et al., 2011)
	Wascana creek, Canada	$0.0009 \pm 0.0003 - 0.0077 \pm 0.002$	Xarxa de malla de 75 µm	(Campbell et al., 2017)
	Riu Milwaukee, Estats Units	0.0018	Xarxa de Neuston de malla de 333 µm	(Lenaker et al., 2019)

Respecte als rius europeus (Taula 3), es van reportar majoritàriament valors de microplàstics força baixos, menors de 1 MPs/L. No obstant això, al riu Antuã (Portugal) es van arribar a detectar fins a 1.265 MPs/L (M. O. Rodrigues et al., 2018). Al riu Elba es van quantificar fins a 2.072 MPs/L (Hildebrandt et al., 2021), mentre que al riu Rin es van arribar a detectar un valor mitjà de 5.326 MPs/L (Fath, 2019). També al riu Rin es van trobar valors extrems, amb un màxim de 334.667 MPs/L (Mughini-Gras et al., 2021). Els valors tan dispars podrien estar relacionats amb el fet que els autors mesuren la fracció de microplàstics entre 20 µm i 500 µm mitjançant un sistema d'imatge anomenat Laser Direct Infrared (LDIR) i estimen el nombre de partícules superior a 500 i inferior a 20 mitjançant línies de tendència ajustades (Kooi and Koelmans, 2019). Aquesta gran variabilitat de presència reportada entre diferents articles és conseqüència directa de la falta de metodologies estandarditzades, tant durant l'etapa de mostreig com durant la identificació i quantificació.

Taula 3. Nivells de microplàstics als principals rius europeus.

Riu	MPs/L	Mida dels microplàstics analitzats (mm)	Tipus de polímers principals	Referències
Rin	102.708 – 334.667	0.5 – 0.02	PVC i PA	(Mughini-Gras et al., 2021)
Rin	5.326	5 – 0.02	PP	(Fath, 2019)
Elba	0.193 – 2.072	5 – 0.05	PP, PMMA i PVC	(Hildebrandt et al., 2021)
Antuã	0.058 – 1.265	5 – 0.05	PE i PP	(M.O. Rodrigues et al., 2018)
Po	0.001 – 0.078	> 0.3	-	(Piehl et al., 2020)
Danubi	0.0377	5 – 0.02	PE, PP i PVC	(Schränk et al., 2022)
Elba	0 – 0.011	> 0.3	-	(Piehl et al., 2020)
Rin	0.01	5 – 0.02	PE i PP	(Schränk et al., 2022)
Rin	0.00004 – 0.00997	0.3 - 5	PE	(Mani and Burkhardt-Holm, 2020)
Conca dels Carpats	0.01379 ± 0.00926	2 – 0.1	PP i PE	(Bordós et al., 2019)
Rin	0.00003 – 0.0092	5 – 0.02	PS	(Mani et al., 2019)
Po	0.00189 – 0.00822	> 0.3	PS, PE i PP	(Fiore et al., 2022)
Rin	0.0056	> 0.3	PE, PS i PP	(Mani et al., 2015)
Elba	0.0057 ± 0.00433	5 – 0.125	PE i PP	(Scherer et al., 2020)
Po	0.00029 – 0.00347	> 0.3	PE, PP i PS	(Munari et al., 2021)

Pel que fa als tipus de polímers, tot i que les distribucions del tipus de plàstic són molt heterogènies entre els diferents rius i estudis, la majoria dels microplàstics detectats són

PS, PE i PP. Aquests 3 polímers (que tenen una densitat inferior a la de l'aigua) contribueixen entre el 70 i el 80% del total. Com es pot observar, també es van trobar quantitats menors d'altres polímers com el PVC, el PET i la PA.

Encara que l'origen dels microplàstics a l'aigua és força variat, diversos estudis han demostrat que els efluent de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) constitueixen una de les principals fonts de microplàstics als rius i llacs (D'Avignon et al., 2022). Tot i que els tractaments de les EDARs no van ser dissenyats específicament per tractar els microplàstics, sembla que les eliminacions són força altes, fins al 99% en alguns casos (Carnevale Miino et al., 2024). En un estudi realitzat en una EDAR de Glasgow (Escòcia), malgrat obtenir-se més d'un 98% d'eliminació de microplàstics respecte a l'entrada de la planta, es va calcular que s'abocaven 65 milions de microplàstics a l'aigua del riu cada dia (Murphy et al., 2016). A Espanya, es va trobar que una EDAR propera a Madrid alliberava cada dia més de 300 milions de microplàstics al riu Henares, malgrat tenir una eficiència d'eliminació $> 90\%$ (Edo et al., 2020).

1.3.2. Microplàstics a l'aigua potable

Els microplàstics estan àmpliament distribuïts al llarg de tots els compartiments ambientals, incloses les fonts d'aigua crua. És per això que existeix una preocupació generalitzada sobre com els microplàstics poden arribar fins a l'aigua potable, i si això pot representar una font d'exposició humana. Com els rius acostumen a ser la font principal d'aigua crua utilitzada en la producció d'aigua potable, els microplàstics poden acabar arribant a l'aigua d'aixeta per mitjà d'aquesta via. No obstant això, la major part dels microplàstics s'eliminarà abans d'arribar a l'aigua potable per mitjà dels tractaments de potabilització duts a terme a les estacions de tractament d'aigua potable (ETAPs). Més endavant, a l'Apartat 2.3.3. del Capítol 2, es discutirà més a fons sobre les eliminacions de microplàstics al llarg dels processos de tractament d'aigua potable. En els últims anys, la presència de microplàstics a l'aigua potable s'ha reportat àmpliament (Gomiero et al., 2021; Kirstein et al., 2021a, 2021b; Koelmans et al., 2019). Tanmateix, de la mateixa manera que els casos anteriors, existeixen moltes discrepàncies de concentracions entre els diferents estudis publicats (Taula 4).

Taula 4. Presència de microplàstics en mostres d'aigua potable.

Tècniques espectroscòpiques			
Referència	Localització	Tècnica d'anàlisi	MPs/L
(Z. Wang et al., 2020)	Xina	Raman	930
(Pivokonsky et al., 2018)	República Txeca	Raman	$338 \pm 76 - 628 \pm 28$
(Tong et al., 2020)	Xina	Raman	440 ± 275
(Pivokonský et al., 2020)	República Txeca	Raman	151 ± 4
(Kankanige and Babel, 2020)	Tailàndia	Raman	56 ± 14
(Shruti et al., 2020)	Mèxic	Raman	18 ± 7
(Pivokonský et al., 2020)	República Txeca	Raman	14 ± 1
(Kosuth et al., 2018)	14 països a nivell mundial	Identificació visual	5.45
(Sarkar et al., 2021)	Índia	FTIR	2.75 ± 0.92
(Yongli Zhang et al., 2020)	Estats Units	FTIR	0.7 ± 0.6
(Kirstein et al., 2021b)	Suècia	FTIR	0.174 ± 0.405
(Pittroff et al., 2021)	Alemanya	Raman	0.066 ± 0.076
(Mintenig et al., 2019)	Alemanya	FTIR	0.0007
(Johnson et al., 2020)	Regne Unit	FTIR	0.00011
(Almaiman et al., 2021)	Arabia Saudí	FTIR	<LOQ
(Weber et al., 2021)	Alemanya	Raman	0
Tècniques termoanalítiques			
Estudi		Tècnica d'anàlisi	µg/L
(Gomiero et al., 2021)	Noruega	Py-GC-MS	0.0061 - 0.0931
(Kirstein et al., 2021b)	Suècia	Py-GC-MS	0.0014 – 0.00543

Encara no està gens clar el paper que poden jugar els diferents elements de les xarxes de distribució d'aigua potable, com les canonades, les bombes o les vàlvules. Així, s'ha trobat que alguns elements de les canonades de plàstic o les unions entre elles poden contenir PE, PP, PA i PVC, i poden causar l'alliberació de microplàstics a l'aigua a causa de l'abració (Kankanige and Babel, 2021). A la sortida d'una ETAP d'Alemanya van reportar que les partícules de microplàstics detectades a la sortida (a una concentració mitjana de 0.0007 MPs/L) semblaven provenir de l'abració de les canonades de PE i PVC, de les unions de PA i dels recobriments de resina epoxi que recobreixen els dipòsits (Mintenig et al., 2019). Així, conclouen que malgrat la resistència i la durabilitat dels materials plàstics, l'abració pot ser una de les fonts de microplàstics a l'aigua potable.

Contràriament, altres estudis no van trobar cap relació entre els materials de la xarxa de distribució i la incidència a l'aigua potable. Un estudi va avaluar la possible contribució de l'edat de les canonades en la concentració de microplàstics, sense revelar cap diferència significativa entre els diferents tipus de canonades (Kirstein et al., 2021b).

Les concentracions reportades de microplàstics a l'aigua d'aixeta varien des de 930 MPs/L a la sortida d'una ETAP a Xina (Z. Wang et al., 2020) fins a 0.00011 MPs/L al Regne Unit (Johnson et al., 2020). A part, hi ha 2 estudis (duts a terme a Aràbia Saudí i a Alemanya) on no s'ha reportat cap microplàstic (Almaman et al., 2021; Weber et al., 2021). En tots els casos, la tècnica d'identificació i quantificació sembla tenir una gran relació amb els nivells de microplàstics detectats, ja que els 7 estudis que reporten valors de microplàstics majors de 10 MPs/L utilitzen Raman com a tècnica d'identificació. Per altra banda, 6 dels 9 estudis que detecten entre 0 i 10 MPs/L utilitzen tècniques basades en FTIR i només hi ha 2 treballs que utilitzin mètodes basats en Raman i un treball que es basi únicament en identificació visual. Aquest últim treball (Kosuth et al., 2018) va identificar els microplàstics mitjançant un microscopi de dissecció amb l'ajuda d'un indicador (Rosa Bengala), el qual s'enllaça majoritàriament a materials i fibres naturals. Els autors van considerar com a microplàstics les partícules que no s'havien vist afectades per l'indicador, però conclouen que caldria dur a terme una confirmació per mitjà d'algun mètode d'anàlisi espectroscòpic com FTIR o Raman.

Per altra banda, únicament s'han trobat 2 articles que reportin la massa dels microplàstics, mitjançant piròlisi acoblada a cromatografia de gasos i espectrometria de masses. Les concentracions obtingudes en aquests dos articles van de 0.0061 a 0.0931 µg/L (Gomiero et al., 2021) i de 0.0014 a 0.00543 µg/L (Kirstein et al., 2021b) (taula 4).

1.3.3. Toxicitat – Riscos sobre la salut

Els humans estan exposats als microplàstics a través de 3 vies principals: la ingesta oral, la inhalació i el contacte amb la pell (Li et al., 2023). La ingesta oral té lloc principalment a través dels aliments o de l'aigua. S'han trobat microplàstics en una àmplia gamma d'aliments com sal de taula (Kim et al., 2018), peixos (Hurt et al., 2020), marisc (Cau et al., 2019), mel (Liebezeit and Liebezeit, 2015) o llet (Kutram-Muniasamy et al., 2020). A més, els recipients i els materials d'envasament en contacte amb els aliments estan

habitualment formats per materials plàstics com PE, PP, PET o PS. Molts estudis alerten de com tots aquests materials plàstics poden alliberar microplàstics cap als aliments (Fadare et al., 2020; Jadhav et al., 2021). Aquesta migració està majoritàriament causada per la temperatura i l'envelliment i desgast físic que pateixen els envasos plàstics.

La segona via principal d'exposició humana és la inhalació. En els últims anys, s'han detectat microplàstics a l'atmosfera, fins i tot a zones remotes allunyades de les àrees urbanes (Yulan Zhang et al., 2020). Una de les fonts principals d'aquests microplàstics són les fibres tèxtils plàstiques, les quals es degraden formant microplàstics fibrosos (Gasperi et al., 2018). Tot i que sembla que la major part d'aquestes fibres inhalades són eliminades mitjançant les mucoses, una fracció pot arribar al sistema respiratori, persistir als pulmons i provocar inflamació (Greim et al., 2001). A més, els contaminants adsorbits sobre les fibres com els hidrocarburs policíclics aromàtics i els additius com els èters difenílics polibromats o els ftalats poden provocar genotoxicitat, carcinogènitat i mutagenicitat (Linares et al., 2015; Sukiene et al., 2017). A més, sembla que les concentracions de microplàstics a l'aire solen ser més elevades en ambients interiors que exteriors. En un estudi dut a terme en dos apartaments i una oficina, es van trobar concentracions de microplàstics significativament superiors a l'aire interior ($0.4\text{-}56.5$ partícules/ m^3) respecte a l'exterior ($0.3\text{-}1.5$ partícules/ m^3) (Dris et al., 2017). En aquest mateix sentit, un estudi d'exposició mitjançant un maniquí (dummy) va calcular que una persona podria arribar a inhalar fins a 272 microplàstics en 24 hores (Vianello et al., 2019). Fins i tot, s'han detectat fibres de microplàstics en biòpsies de càncer de pulmons humans (Pauly et al., 1998), i aquesta va ser la prova més concloent que els microplàstics es poden inhalar fins a arribar als pulmons.

Un altre dels orígens principals dels microplàstics són els pneumàtics (Järnlskog et al., 2022). El seu desgast principalment dona lloc a l'alliberació de microplàstics de cautxú, però també d'altres tipus, com per exemple dels plàstics de la senyalització viària (Kole et al., 2017).

Finalment, l'última via d'exposició és la dèrmica. Tot i que en principi l'exposició de microplàstics a través de la pell sembla minoritària enfront de les altres vies, sembla que els nanoplàstics de mida menor a $0.1\text{ }\mu\text{m}$ sí que podrien arribar a travessar la barrera dèrmica (Sykes et al., 2014). De totes maneres, l'exposició dèrmica preocupa

especialment per ser una possible via d'entrada al cos humà dels monòmers o additius dels microplàstics com el bisfenol A o els ftalats, sovint classificats com a disruptors endocrins (Revel et al., 2018).

Com s'ha descrit anteriorment, l'exposició humana als microplàstics és inevitable. Tot i que al llarg dels darrers anys s'han dut a terme nombrosos estudis, encara no està gens clar l'efecte que poden tenir sobre la salut humana, pel fet que existeixen nombroses limitacions ètiques, es requereixen mesures estrictes de bioseguretat per manipular mostres humanes i les tècniques de detecció i quantificació són encara limitades (Prata et al., 2020).

Tot i que els polímers plàstics majoritàriament es consideren químicament inerts (Sarkar et al., 2023), s'ha demostrat que l'exposició a microplàstics pot desencadenar una àmplia varietat d'efectes tòxics, com afectacions reproductives, alteracions metabòliques o canvis en la fisiologia hepàtica, entre d'altres (Anbumani and Kakkar, 2018). S'ha reportat que provoquen estrès oxidatiu, citotoxicitat i translocació a altres teixits, mentre que el seu comportament altament persistent provoca una inflamació crònica que pot fer augmentar el risc de càncer (Prata et al., 2020).

Per altra banda, a causa de la seva reduïda mida, els microplàstics posseeixen una gran relació entre la seva superfície i el volum que ocupen. Aquesta característica, juntament amb la seva gran hidrofobicitat, provoca que els microplàstics puguin actuar com a vectors d'una gran quantitat de contaminants adsorbits sobre la seva superfície com antibiòtics, pesticides o metalls pesants (Crawford and Quinn, 2017) i transportar microorganismes perillosos (Kirstein et al., 2016) els quals poden acabar introduint-se al cos humà.

Potencialment, els microplàstics poden afectar diversos sistemes del cos humà, com els sistemes digestiu, respiratori, endocrí, reproductiu i immunitari (Y. Lee et al., 2023). La primera causa és el dany físic degut a la pròpia mida i forma dels microplàstics, el qual pot arribar a provocar ferides, obstruccions intestinals o respostes del sistema immunitari (Wright et al., 2013). Es va observar com la presència de microplàstics de PS va induir la disbiosi de la microbiota i la disfunció de la barrera intestinal en ratolins, causant trastorns metabòlics (Jin et al., 2019). També s'ha reportat com la ingestió de microplàstics de PVC

durant 90 dies va causar una alteració dels teixits intestinals a llobarros, compromentent totalment les seves funcions intestinals (Pedà et al., 2016). A més, s'ha descobert que els microplàstics irregulars de formes afilades (habitualment causades per la meteorització i fragmentació ambiental) poden causar lesions greus i inflamació en comparació als microplàstics esfèrics i regulars (Pirsaheb et al., 2020). Aquest fet va ser corroborat en peixos zebra, reportant com les fibres eren el tipus de microplàstic que més s'acumulava a l'intestí dels peixos, seguit pels fragments irregulars i les esferes. Conseqüentment, les fibres també van provocar major toxicitat intestinal que els fragments i les esferes (Qiao et al., 2019).

A part de l'intestí, també s'han reportat danys en altres òrgans, com ronyó i fetge (Deng et al., 2017). En aquest estudi dut a terme amb ratolins, es van analitzar múltiples biomarcadors bioquímics i perfils metabolòmics, que van suggerir que l'exposició a microplàstics induïa una alteració dels biomarcadors sanguinis de neurotoxicitat, així com del metabolisme energètic i dels lípids, augmentant l'estrès oxidatiu.

Per altra banda, més enllà del propi dany físic causat per les partícules de microplàstics, preocupa especialment el possible dany potencial dels additius que formen part dels plàstics. Habitualment, durant la fabricació dels plàstics, s'afegeixen nombrosos additius, com plastificants, retardants de flama, estabilitzants, antioxidants, colorants, filtres UV i biocides. Aquests poden arribar a representar fins al 70% del pes total del plàstic (Hahladakis et al., 2018). A més, moltes d'aquestes substàncies són conegudes com a potencials disruptors endocrins, els quals interfereixen i alteren l'homeòstasi del sistema endocrí, afectant al correcte funcionament dels molts òrgans. En són exemples el bisfenol A, els retardants de flama bromats, els ftalats o inclús alguns metalls (Revel et al., 2018).

Per últim, però no menys important, cal considerar els monòmers residuals i els reactius de fabricació del plàstic que no hagin reaccionat. Està àmpliament demostrat que aquests monòmers poden migrar fàcilment (Lau and Wong, 2000). De la mateixa manera, s'ha reportat com l'estirè residual del PS també pot migrar i provocar problemes de salut en humans (Arvanitoyannis and Bosnea, 2004), així com provocar efectes tòxics sobre el fetge i actuar com a depressor del sistema nerviós central, provocant un deteriorament neurològic (Nerín et al., 1998).

En aquest apartat, cal dedicar una menció especial al bisfenol A, un dels disruptors endocrins principals. El bisfenol A és una molècula produïda a gran escala que s'utilitza com a monòmer en la fabricació de PC o per fabricar resines epoxi. També s'utilitza com a additiu en altres tipus de plàstic com PVC, PU i altres materials. El bisfenol A pot afectar negativament els humans i produeix anomalies en el desenvolupament, problemes reproductius, alteracions metabòliques i aparició de diverses malalties (Vandenberg et al., 2007). L'any 2011 la Unió Europea va prohibir el bisfenol A als biberons, i els Estats Units ho van fer un any després. Degut a això, la indústria actualment està substituint paulatinament el bisfenol A per altres alternatives. Tanmateix, els compostos substituïts fa molt poc temps que formen part dels objectes de consum habituals i encara no hi ha tants estudis disponibles sobre la seva toxicitat (Glausiusz, 2014).

1.3.4. Legislació

La nova Directiva Europea d'Aigües Potables aprovada al 2020 (DWD, 2020), insta a examinar els microplàstics entre altres compostos emergents, mitjançant la seva inclusió en una llista d'observació, un cop s'adopti una metodologia consensuada per mesurar els microplàstics. La transposició d'aquesta directiva en l'àmbit espanyol es va materialitzar amb la publicació del Reial Decret 3/2023, del 10 de gener de 2023, pel qual s'estableixen els criteris tecnosanitaris de la qualitat de l'aigua de consum, el seu control i subministrament a l'estat espanyol. Finalment, l'11 de març de 2024, la Unió Europea ha publicat la Decisió Delegada (UE) 2024/1441, en la qual es recomana una metodologia per l'anàlisi de microplàstics en aigua.

No obstant això, aquestes legislacions són les primeres en regular les concentracions de microplàstics, ja que anteriorment no existia cap legislació ni a nivell nacional ni europeu. La legislació anterior sobre aigües de consum humà (el Reial Decret 140/2003, vigent a Espanya des de l'any 2003) no feia cap mena de referència als microplàstics.

A nivell general, la Unió Europea també ha adoptat altres mesures per restringir els microplàstics afegits intencionadament a alguns productes d'ús habitual, mitjançant l'aprovació del reglament (UE) 2023/2055, (aprovat el 17 d'octubre de 2023) el qual regula i restringeix el contingut de micropartícules de plàstic sintètics menors de 5 mm

en productes com detergents, cosmètics o exfoliants entre d'altres, per així minimitzar la contaminació a causa dels microplàstics d'origen primari.

No obstant això, de cara a intentar minimitzar la seva contaminació des del seu alliberament al medi, al llarg dels últims anys s'han aprovat algunes directives per intentar evitar l'ús del plàstic i minimitzar la seva contaminació com l'aprovació del Reial Decret 293/2018, el qual promou la reducció del consum de bosses de plàstic mitjançant algunes accions com l'obligatorietat de cobrar les bosses als comerços, o prohibir les bosses de plàstic no compostables.

1.4. Zona d'estudi

El cicle integral de l'aigua a l'àrea metropolitana de Barcelona està gestionat per l'empresa publicoprivada Aigües de Barcelona, la qual proveeix d'aigua potable a més de 3 milions d'habitants (217 hm³ d'aigua potable durant l'any 2022), a més de dur a terme també tota la gestió de sanejament i depuració, tancant així el cicle de l'aigua. A la Figura 20, es poden veure les principals fonts d'aigua per l'abastament de la població de l'Àrea Metropolitana de Barcelona.

Per poder abastir d'aigua potable a tota l'àrea metropolitana de Barcelona, fonamentalment es potabilitza aigua del riu Llobregat (tractada principalment a l'ETAP de Sant Joan Despí, però també en part tractada a l'ETAP d'Abrera, situada uns 25 quilòmetres riu amunt). L'aigua del riu Llobregat té una alta mineralització i conté força microcontaminants orgànics i inorgànics, degut a la seva elevada càrrega industrial (Rubirola et al., 2019).

L'altra font principal és l'aigua del Ter, que es potabilitza a l'ETAP de Cardedeu i es transporta cap a l'àrea metropolitana de Barcelona. L'aigua del Ter té una mineralització en origen força més baixa que la del Llobregat, i és una conca menys industrialitzada, i per tant no conté tants contaminants com la del Llobregat (Quintana et al., 2019).



Figura 20. Fonts d'abastament principals de l'àrea metropolitana de Barcelona.

També es disposa de diverses fonts d'aigua subterrànies, que serveixen per poder complementar les altres fonts d'aigua, com l'aqüífer del Besòs (tractat a l'ETAP Besòs), l'aqüífer del Llobregat, o dels pous Estrelles.

Per últim, hi ha disponibles altres tipus de recursos alternatius, els quals prenen importància en situacions de manca d'aigua continuada, com l'actual sequera (iniciada l'any 2021), com són l'aigua dessalinitzada i l'aigua regenerada.

L'estació dessalinitzadora del Llobregat, es va posar en marxa l'any 2009. Permet produir fins a 60 hm³/any d'aigua dessalinitzada. Es capta aigua del mar Mediterrani a 2.2 quilòmetres de la costa, a 30 metres de profunditat. El procés de dessalinització consta primerament d'un pretractament (format per una flotació, una filtració oberta per gravetat, una filtració tancada a pressió i uns filtres de cartutx) seguits d'un sistema d'osmosi inversa. Posteriorment, l'aigua es remineralitza fent-la passar per uns llits de calcita, i

finalment es bombeja 12 quilòmetres fins al dipòsit de Font Santa, des d'on s'impulsarà cap a la xarxa de subministrament d'aigua potable.

Finalment, una altra de les fonts alternatives és la regeneració d'aigua a l'Estació Regeneradora d'aigua (ERA) del Prat (de la qual se'n parlarà en detall més endavant a l'Apartat 1.4.3. d'aquest capítol). Breument, regenerar aigua consisteix a tractar l'aigua de la sortida d'una EDAR i sotmetre-la a un tractament addicional perquè es pugui reutilitzar per diversos usos, habitualment ambientals o agraris. En situacions de sequera i estrès hídric, existeix la possibilitat d'utilitzar aquest recurs com a aigua prepotable: bombejant-la i abocant-la riu amunt, per tal que pugui ser captada i potabilitzada a l'ETAP de Sant Joan Despí. L'ERA del Prat permet regenerar fins a 60 hm³/any, cobrint fins a un 25% de la demanda d'aigua a l'àrea metropolitana de Barcelona. Es pot veure la situació en el mapa d'aquestes fonts en la Figura 21.

1.4.1. Conca del riu Llobregat

El riu Llobregat és un dels principals rius de Catalunya (al nord-est d'Espanya). Recorre uns 170 km des del seu naixement a Castellar de N'Hug (localitzat al Prepirineu, a una altitud de 1295 metres sobre el nivell del mar) i acaba desembocant al mar Mediterrani, formant un delta al Prat de Llobregat (a l'àrea metropolitana de Barcelona). La seva conca drena un total de 4948 km². Té 2 afluents principals, el riu Cardener i el riu Anoia.

El riu Llobregat, després d'uns 25 quilòmetres del seu naixement, flueix per una zona sense aportacions industrials ni urbanes importants fins a desembocar a l'embasament de la Baells, d'uns 109 hm³ de capacitat. Construït el 1976, el seu objectiu principal era assegurar l'abastiment d'aigua a l'àrea metropolitana de Barcelona però també la producció d'energia hidroelèctrica (Sabater et al., 2012). Es pot veure el recorregut del riu Llobregat i afluents en el mapa de la Figura 21.

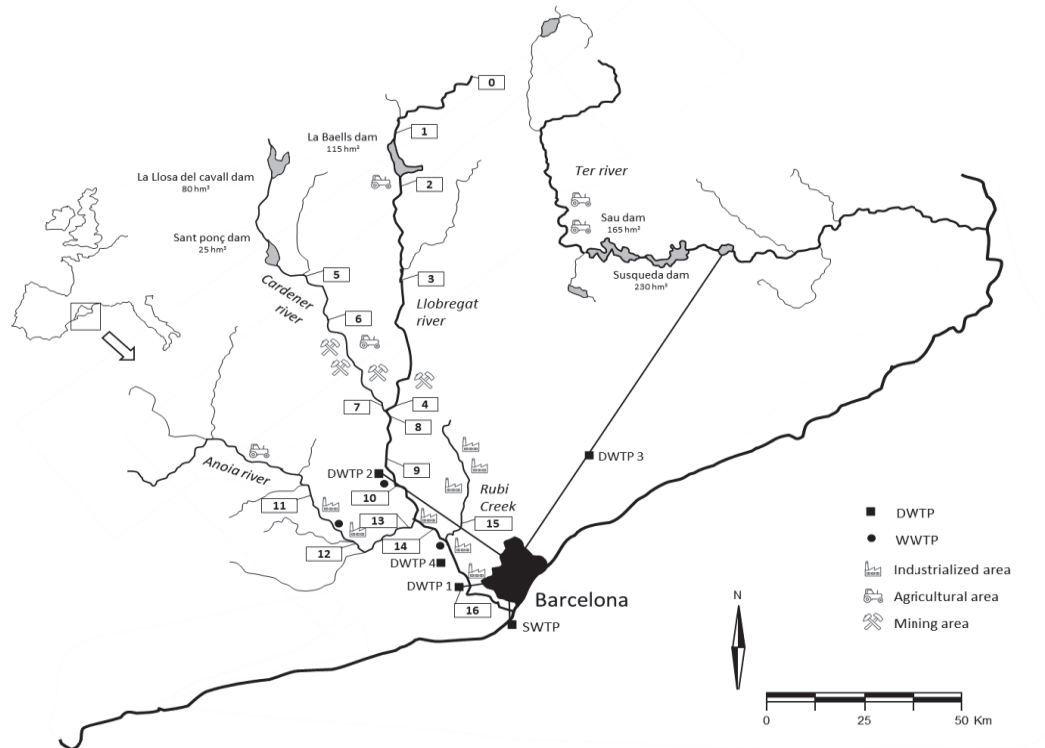


Figura 21. Esquema i punts de mostreig de la conca del riu Llobregat, implicats en la producció d'aigua potable de l'àrea metropolitana de Barcelona.

Després de l'embassament de la Baells, el riu comença a travessar una zona més poblada, on rep nombrosos efluent d'unes 15 EDARs i també travessa de zones d'explotació minera i de polígons industrials. A partir d'aquest punt, una part del cabal del riu es comença a desviar per irrigació, per producció d'aigua potable i també per la producció d'energia. Després d'uns 50 quilòmetres travessant la depressió central de Catalunya, rep les aigües del riu Cardener (el seu afluent principal) a Castellgalí.

El riu Cardener neix també al Prepirineu, concretament al poble de La Coma, a prop de l'estació d'esquí de Port del Compte. Al llarg dels seus 90 quilòmetres de longitud s'hi troben 2 embassaments: el de la Llosa del Cavall (de 80 hm³) i el de Sant Ponç (de 25 hm³). Històricament, tant el riu Llobregat com el Cardener, van tenir un paper molt important en la industrialització de Catalunya al segle XIX, atès que s'hi van instal·lar moltes colònies tèxtils, les quals aprofitaven l'energia hidràulica de l'aigua com a font d'energia. Aquestes colònies tèxtils van créixer per tota la zona i es van consolidar com un dels motors econòmics de la Catalunya de l'època.

Per altra banda, el riu Cardener, així com el riu Llobregat, travessen una zona molt rica en sals i potassa. Des del moment que va començar l'extracció de mineral a principis del segle XX, es va observar com els índexs de salinitat de les aigües d'aquests rius augmentaven de forma immediata (com a conseqüència de l'activitat minera d'extracció de la potassa, que comportava la producció de salmorres), amb el consegüent impacte ambiental. A partir d'aquest moment, es va proposar la construcció d'un col·lector de salmorres per evitar que aquestes acabessin al riu i dificultessin la posterior potabilització de l'aigua, però no es va materialitzar fins a l'any 1989. Des de la seva posada en servei, la qualitat de l'aigua del riu Llobregat va millorar de forma notable.

Mentre el riu flueix a través de la Catalunya central, la qualitat de l'aigua es va deteriorant progressivament a causa de les múltiples aportacions urbanes i industrials que rep, com per exemple l'EDAR d'Abrera. A prop de Martorell, té lloc la confluència amb el riu Anoia (el segon afluent principal del Llobregat).

El riu Anoia neix al centre de Catalunya, a l'altiplà de la Segarra (a 800 m sobre el nivell del mar) i desemboca al riu Llobregat a prop de Martorell (a uns 15 quilòmetres de Barcelona). El riu Anoia és un riu força contaminat, donat que al llarg del seu curs s'hi troben nombroses indústries de tot tipus (tot i que històricament eren majoritàriament adoberes i papereres), així com grans depuradores urbanes, com l'EDAR d'Igualada. Degut a aquesta contaminació, el riu Anoia està parcialment derivat i només una petita part acaba al riu Llobregat. L'altra part està derivada cap al canal de la Infanta, el qual es pot utilitzar per irrigació de camps a la part baixa del Llobregat.

En aquesta zona també està localitzada la riera de Rubí, un antic afluent del Llobregat, el qual actualment està completament derivat cap al canal de la Infanta, degut a la gran contaminació que pateix, tant d'origen urbà com industrial. La desviació del seu curs està motivada perquè si les aigües contaminades arribessin al riu, seria encara més complicat poder tractar l'aigua per potabilitzar-la, fet que ocorre algun cop després de grans pluges, quan el cabal del riu sobrepassa el desviament. En aquests casos, l'ETAP de Sant Joan Despí, no pot tractar l'aigua i ha de tancar les comportes de captació.

Així doncs, el riu Llobregat travessa la vall baixa del Llobregat, fins a arribar a l'ETAP de Sant Joan Despí, on l'aigua es capta per a la seva potabilització i posterior distribució cap a tota l'àrea metropolitana de Barcelona.

L'excedent d'aigua que no és captada arriba al delta del Llobregat i finalment acaba desembocant al mar. No obstant això, els cabals d'aigua que baixen pel riu estan regulats per tal que l'excedent que arribi al mar sigui mínim (cabal ecològic) i es pugui aprofitar al màxim l'aigua.

1.4.2. ETAP Sant Joan Despí

Fins als inicis del segle XX, l'àrea metropolitana de Barcelona s'abastava principalment d'aigua subterrània provinent de pous situats al voltant dels rius Llobregat i Besòs. També hi havia una petita aportació d'antigues captacions en galeria de Dosrius i del Vallès, les quals arribaven a l'àrea metropolitana mitjançant dos aqüeductes.

Cap al 1940, degut al notable creixement demogràfic de la població de l'àrea metropolitana i de la forta industrialització a la zona de Barcelona, el volum d'extracció d'aigua subterrània passa a ser totalment insuficient (l'any 1954 la demanda va arribar a ser de 275000 m³), i es va haver de recórrer a l'aprofitament d'altres recursos, com l'aigua superficial del riu Llobregat. Per poder satisfer aquest augment de la demanda i assegurar la qualitat de l'aigua subministrada, l'any 1955 es va posar en funcionament l'ETAP de Sant Joan Despí, la qual es va convertir en una peça clau per al subministrament d'aigua a l'àrea metropolitana. Inicialment (1955) el tractament era força senzill, i constava únicament d'una precloració inicial, seguida d'un procés de coagulació-floculació, sedimentació i filtració per sorra. Finalment, tornava a haver-hi una cloració i l'aigua s'enviava cap a la xarxa. Al llarg dels anys, l'ETAP es va anar ampliant progressivament, però tot i així, la demanda d'aigua creixia a un ritme encara més alt. Degut a això, l'any 1968 es va construir una canalització des del riu Ter (concretament des del sistema d'embassaments Sau-Susqueda-Pastaral) cap a Cardedeu, allí es potabilitza (el tractament de l'ETAP consisteix bàsicament en una primera desinfecció amb diòxid de clor i hipoclorit de sodi, seguit per una coagulació/sedimentació, una filtració per carbó actiu i desinfecció final amb hipoclorit de sodi) i s'envia a Barcelona, per així poder completar la demanda total d'aigua de l'àrea metropolitana de Barcelona.

No obstant, l'empitjorament de la qualitat de l'aigua soferta pel riu Llobregat al llarg dels anys va obligar també a dur a terme diferents actuacions de millora a l'ETAP, com la instal·lació del procés de filtració per carbó actiu granular (GAC) l'any 1977 (que permetia reduir significativament molts contaminants orgànics com pesticides o herbicides), o la introducció del tractament amb ozó l'any 1991 (el qual té efectes biocides i oxidants). L'any 2009 va tenir lloc una de les ampliacions més importants a la planta, incorporant una segona línia de tractament (anomenat tractament avançat) mitjançant membranes d'ultrafiltració seguit d'un procés amb membranes d'osmosi inversa. Aquest tractament avançat va suposar una barrera total per virus i bacteris i l'eliminació de la pràctica totalitat de compostos orgànics i inorgànics a l'aigua.

L'ETAP de Sant Joan Despí està situada al riu Llobregat, uns 10 km abans de la seva desembocadura, i pot arribar a tractar fins a $5.3 \text{ m}^3/\text{s}$. A la Figura 22 es pot observar una representació esquemàtica del tractament actual.

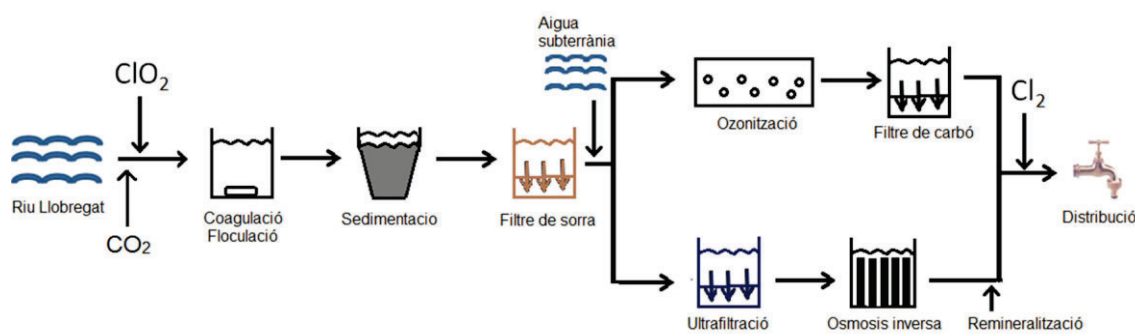


Figura 22. Esquema del tractament de l'aigua a l'ETAP de Sant Joan Despí.

La captació té lloc mitjançant un conjunt de reixes situades a la llera del riu, formades per un conjunt de barres paral·leles de formigó armat dissenyades per evitar que les partícules majors de 8 mm puguin entrar a la planta.

Tot seguit, l'aigua és conduïda per gravetat per unes galeries excavades cap a l'interior de l'ETAP. En entrar a la planta, es produeix un eixamplament de la secció de la galeria, el qual provoca una pèrdua de velocitat de l'aigua i afavoreix la sedimentació de les sorres en suspensió a les càmeres desarenadores. Aquestes sorres acumulades s'extreuen posteriorment mitjançant unes dragues.

A continuació, l'aigua s'eleva cap a les cambres de mescla, on s'afegeix el coagulant format per sals d'alumini, i també els floculants (habitualment polielectròlits catiónics o aniónics) per tal d'aglutinar les partícules fins que assoleixin una mida que faci possible la seva sedimentació. En aquest punt s'addiciona també diòxid de clor (ClO_2), el qual fa tant la funció de desinfectant com d'oxidant de certs metalls com el ferro i el manganés, i que es genera in situ partir d'una mescla d'aigua clorada amb clorit sòdic. També s'addiciona diòxid de carboni per poder controlar millor el pH de l'aigua i optimitzar els successius processos. Seguidament, l'aigua es condueix per uns decantadors de forma troncopiramidal, on té lloc la decantació de l'aigua clarificada, ja que els flocs petits que es van formant van xocant entre ells, aglomerant-se amb els flocs preexistents, fins a arribar a una grandària suficient per sedimentar cap al fons. Posteriorment, l'aigua és conduïda per gravetat a través uns filtres de sorra oberts amb una granulometria d'aproximadament 0.8 mm. Aquest procés permet l'eliminació de la resta de flocs que no s'han eliminat en l'etapa anterior, a més d'alguns tipus de microorganismes que queden retinguts per mida com la *Giardia* i el *Cryptosporidium*. A mesura que els filtres de sorra es van saturant de partícules, és necessari realitzar rentats a contracorrent per tal de recuperar la seva capacitat de filtració.

A partir d'aquest punt, l'aigua filtrada recollida dels filtres de sorra es pot barrejar amb l'aigua subterrània provinent dels pous de l'aqüífer del Llobregat, en cas de necessitat per poder tractar més cabal d'aigua. L'aigua subterrània s'incorpora sense requerir cap tractament previ, perquè habitualment presenta una millor qualitat que l'aigua superficial del riu.

A partir d'aquí, l'aigua es reparteix en dos tractaments paral·lels: el tractament convencional i el tractament avançat. El percentatge d'aigua que es tracta en cada línia està constantment monitoritzat i optimitzat en funció de les necessitats de l'explotació, de la qualitat de l'aigua i de moltes altres variables relacionades, com els cabals d'aigua disponibles.

El tractament convencional consta dels processos d'ozonització i filtració per GAC. L'ozó és un fort oxidant, el qual posseeix uns notables efectes biocides. A més, es genera fàcilment in situ a partir d'oxigen líquid. En aquest punt, l'ozó es difon a l'aigua

mitjançant uns difusors porosos ceràmics. L'ozó oxida la matèria orgànica i molts altres compostos, afavorint així la seva retenció als filtres de carbó actiu posterior. Tot seguit, l'aigua arriba als filtres de carbó actiu granular (de ràpida filtració), els quals adsorbeixen una gran varietat de compostos orgànics així com òxids metàl·lics de ferro, manganès o níquel. L'adsorció de les molècules no només és un procés físic, sinó que està relacionada amb la interacció entre grups funcionals oxidats dels contaminants a causa de l'ozonització prèvia i la superfície activa del carbó actiu granulat.

De forma anàloga als filtres de sorra, els filtres de carbó també s'han d'anar regenerant, a mesura que els filtres es van saturant. Per tal d'assegurar la seva capacitat d'adsorció, cal mesurar l'índex de iode. En el moment que la capacitat d'adsorció disminueix per sota d'un llindar, cal regenerar-lo mitjançant altes temperatures.

Per altra banda, el tractament avançat consta de processos de filtració per membranes d'ultrafiltració i d'osmosi inversa, seguit d'un procés de remineralització. Aquest tractament es va introduir per poder dotar de major resiliència a l'ETAP, podent donar resposta a les condicions cada cop més canviants del riu, donant compliment a les noves legislacions presents i futures, com els clorurs, els trihalometans, les substàncies perfluorades, etc. Consta d'una primera etapa d'ultrafiltració (prèvia acidificació amb àcid sulfúric) amb una mida de porus de $0.02\ \mu\text{m}$, protegint així les membranes d'osmosi inversa i actuant com una barrera total per els bacteris.

Posteriorment, es torna a reajustar el pH amb àcid sulfúric i s'afegeix bisulfit per neutralitzar el potencial oxidant i un reactiu (dispersant) per alentir els fenòmens de cristal·lització de les sals presents a l'aigua. També s'aplica radiació ultraviolada per eliminar els bacteris i els virus que provenen de les etapes anteriors. Finalment, l'aigua es distribueix als bastidors de membranes d'osmosi inversa, tractament que suposa una barrera total per la gran totalitat de compostos orgànics i inorgànics, a part de virus i bacteris. En aquest pas s'obté una aigua sense sals (amb una conductivitat extremadament baixa), la qual s'ha de remineralitzar posteriorment (fent-la passar per uns llits de CaCO_3) per assegurar-se que l'aigua no sigui agressiva i incrustant. A la sortida de les membranes d'osmosi inversa es genera un rebuig concentrat de sals, el qual s'injecta al col·lector de salmorres de la conca del Llobregat i s'aboca al mar.

A continuació, té lloc la mescla entre l'aigua ozonitzada i filtrada per carbó actiu del tractament convencional amb l'aigua provinent de les membranes d'ultrafiltració i d'osmosi inversa del tractament avançat. La cambra de mescla aboca l'aigua a un dipòsit on té lloc una cloració amb l'objectiu de desinfectar totalment l'aigua i també eliminar el poc amoni que pot quedar després del tractament convencional. Aquest dipòsit té una estructura laberíntica la qual impedeix l'existència de zones mortes on es pugui acumular l'aigua.

Tot seguit, l'aigua passa a un nou dipòsit (també dissenyat amb una estructura laberíntica) on s'efectua la cloració final, i finalment l'aigua s'acumula en dos dipòsits amb una capacitat total de 4000 m³, els quals alimenten 2 estacions de bombament que transporten l'aigua des de la planta fins als nodes de la xarxa de distribució.

1.4.3. Aigua Regenerada

Una de les característiques del clima mediterrani són les sequeres cícliques, les quals es combinen amb períodes humits. En el cas de Catalunya, el 92% de la població (uns 5 milions d'habitants) viu a la zona abastada pel sistema Ter-Llobregat, la qual inclou l'àrea metropolitana de Barcelona. Al llarg dels últims anys, aquesta zona ha patit algunes sequeres extremes, com la dels anys 1991-92, 2007-2008, o l'actual (iniciada el 2021). La sequera del 2007-2008 va ser la sequera més important fins a l'arribada de la sequera actual, i per pal·liar aquella situació es van haver de prendre mesures destinades a fomentar l'estalvi d'aigua i a garantir les demandes d'aigua, com la prohibició de rec de jardins i horts durant les hores de sol, així com el rentat de vehicles, l'ús de fonts ornamentals o estanys recreatius. El decret de sequera va estar actiu des de l'abril del 2007 fins al gener del 2009. Durant el punt àlgid de la sequera, les reserves del sistema Ter Llobregat van assolir nivells de només el 20%. Fins i tot, per garantir el correcte subministrament d'aigua a l'àrea metropolitana, va ser necessària la importació d'aigua potable mitjançant vaixells, ja que la dessaladora del Llobregat no estaria llesta fins al cap d'un temps (va iniciar la seva activitat el juliol del 2009). La sequera va finalitzar amb l'arribada d'un episodi de pluges abundants durant el maig i el juny del 2008.

En moments de sequera prolongada, els recursos hídrics del sistema poden arribar a ser insuficients per satisfer totes les demandes de la societat. És per això que l'any 2019

(abans de l'inici de la sequera actual), ja es va dur a terme un estudi pilot de regeneració d'aigua per a l'ús prepotable a l'EDAR del Prat (Munné et al., 2023) per tal d'augmentar la resiliència hídrica del sistema. Actualment, una part molt important de les aigües de sortida de l'EDAR del Prat (una de les depuradores més grans d'Europa (tracta 420 milions de litres cada dia, l'equivalent a 2 milions d'habitants) va a parar a l'estació Regeneradora d'Aigua del Prat, una instal·lació annexa a l'EDAR, on es tracten $1.5 \text{ m}^3/\text{s}$ d'aigua residual i una gran part (però no tota) s'envien com a aigua prepotable uns quilòmetres riu amunt, fins a Molins de Rei, on s'incorporen al riu Llobregat. Vuit quilòmetres més avall, es capten a l'ETAP de Sant Joan Despí per a potabilitzar, tancant així el cicle, com es pot observar a la Figura 23.



Figura 23. Esquema de la regeneració d'aigua a l'Àrea Metropolitana de Barcelona

1.4.4. Xarxa d'abastament d'aigua potable de Barcelona

La xarxa d'abastament de l'àrea metropolitana de Barcelona subministra aigua a més de 3 milions d'habitants al llarg de 23 municipis diferents. La xarxa té una estructura en forma de malla, i consta de 4500 quilòmetres de canalitzacions, més de 90 dipòsits d'aigua i desenes de centrals de bombeig. La xarxa està dividida en diferents zones d'abastament, que són sectors on l'aigua que reben acostuma a ser del mateix origen.

Tanmateix, per necessitats del de l'exploració, es pot fer arribar aigua de qualsevol origen a pràcticament tots els punts de la xarxa, gràcies a l'estructura mallada de la xarxa.

A la xarxa existeixen 7 zones d'abastament principals (Figura 24)

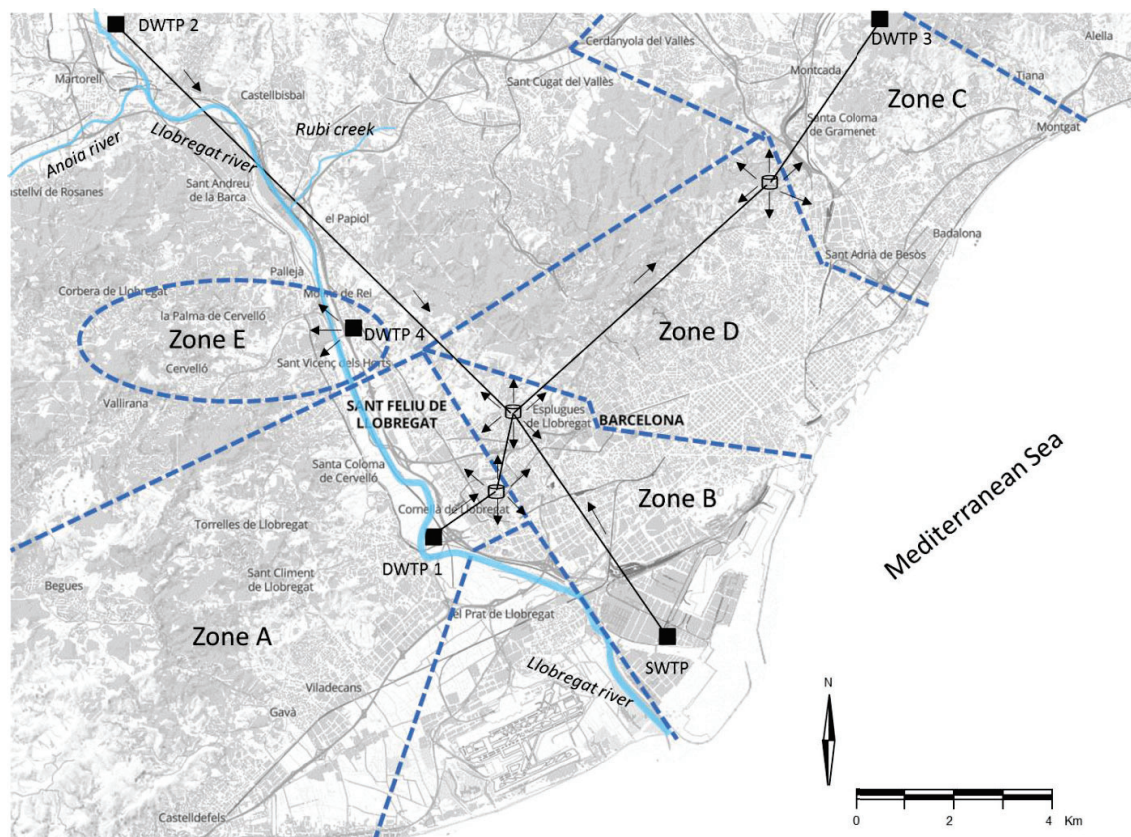


Figura 24. Esquema de la xarxa de subministrament d'aigua potable de Barcelona.

La zona A és la zona d'abastament on es distribueix aigua amb origen 100% de l'ETAP de Sant Joan Despí. Compren tota la zona sud-oest de la xarxa, englobant diferents municipis amb una gran varietat de cotes orogràfiques. En aquest sector es dona servei a unes 250.000 persones.

A la zona B1 es distribueix una barreja d'aigua de les 2 ETAPs del riu Llobregat, donat que hi arriba aigua procedent tant de l'ETAP de Sant Joan Despí (la qual es distribueix des de l'ETAP cap al dipòsit de relleu), com de l'ETAP d'Abrera (la qual arriba directament al dipòsit de Font Santa). També en aquest últim dipòsit arriba l'aigua dessalinitzada de la dessaladora del Llobregat. L'aigua es subministra a unes 500.000 persones en aquesta zona.

La zona B2 és una zona petita on es distribueix aigua d'origen subterrani de 4 pous de l'aquífer del Llobregat, els quals es tracten a l'ETAP les Estrelles. En aquesta àrea hi viuen uns 40000 habitants.

Les zones C1 i C2 estan situades a l'oest de la xarxa, separades de la resta de zones d'abastament. Únicament reben aigua d'origen Llobregat procedent de l'ETAP Abrera. Addicionalment, la zona C1 també rep una proporció d'aigua subterrània. Tenen una població molt baixa (10000 i 5000 habitants respectivament).

A la zona D s'hi distribueix una barreja variable d'aigua tant d'origen Llobregat (subministrada per les ETAPs de Sant Joan Despí i Abrera), com de la dessaladora i del Ter. És la zona d'abastament on es dona servei a més clients (més de 1250000) perquè engloba una part important de la ciutat de Barcelona.

Per últim, a la zona E habitualment hi arriba aigua amb origen 100% Ter, subministrada des de l'ETAP de Cardedeu. Aquesta aigua arriba al dipòsit de la Trinitat (situat al nord de la xarxa), des d'on es distribueix per tota la zona. També hi ha una petita aportació dels pous del Besòs, potabilitzats a l'ETAP Besòs. Aquesta zona engloba la part nord-est de la xarxa (400000 clients).

1.5. Mètodes d'anàlisi de microplàstics en aigües

El primer pas per poder avaluar correctament la presència dels microplàstics és disposar de metodologies analítiques que permetin la seva anàlisi de forma robusta, per calcular de forma correcta la presència de microplàstics en aigües.

Com s'ha reportat àmpliament a la literatura, la comunitat científica està d'acord que avui en dia existeix una problemàtica relacionada amb la detecció i quantificació dels microplàstics en aigües, i que és necessari dur a terme millores substancials en termes de garantia de qualitat (de Ruijter et al., 2020). En aquest sentit, la gran diversitat de tècniques disponibles i la manca de mètodes analítics estandarditzats i harmonitzats és una de les causes que condueixen a una gran variabilitat observada en les concentracions detectades i que fa difícil la comparació entre els valors publicats (Prata et al., 2019). En

una revisió bibliogràfica es van reportar concentracions de microplàstics en aigua de riu que abasten fins a 10 ordres de magnitud (des de 0.01 MPs/m³ fins a 10⁸ MPs/m³) i es va detectar que el 92% dels estudis no aportaven suficients controls de qualitat (Koelmans et al., 2019). Aquestes variacions poden ser atribuïdes als mètodes analítics que s'utilitzen en cada estudi.

L'anàlisi de microplàstics comporta diverses etapes, que inclou la presa de mostra, la filtració de l'aigua i l'anàlisi. En els següents apartats es descriuen les diferents etapes emprades a l'anàlisi de microplàstics en aigua.

1.5.1. Mostreig i filtració

Com els microplàstics són partícules insolubles en aigua i no es troben homogèniament distribuïdes, cal assegurar la representativitat de la mostra mitjançant la filtració i la preconcentració de volums prou grans d'aigua. Per altra banda, com major sigui el volum filtrat i menor sigui la mida de la malla, més probabilitat existeix que es trenqui o s'obturi els filtres, principalment a causa de l'obstrucció per material orgànic i material en suspensió. Atès que el tipus d'aigua condiciona el tipus de procediment analític, existeixen diferents tipus de mètodes de mostreig en aigua, depenent del tipus i la mida dels microplàstics que es vulguin analitzar. La gran majoria d'estudis duts a terme en aigües superficials de rius mostregen els microplàstics mitjançant xarxes per la recollida de plàncton i de Nèuston (Baldwin et al., 2016; Mani et al., 2015). La mida de malla més habitual d'aquesta classe de materials acostuma a ser al voltant de 333 µm. No obstant, amb aquests mostrejos la fracció de microplàstics de mida < 333 µm queda descartada. En aquest sentit, un altre estudi va reportar que les concentracions de microplàstics podien augmentar fins a més de 100000 vegades en utilitzar xarxes amb una mida de malla inferior a 80 µm en lloc de les de 450 µm (Li et al., 2018).

També la mida de la xarxa contribueix al fet que el volum filtrat sigui significativament menor. En un estudi dut a terme a París, tot i que les xarxes per plàncton de malla de 80 µm es van obturar força més ràpid que les xarxes manta de malla de 330 µm, van permetre recuperar concentracions 30 vegades majors de microplàstics (Dris et al., 2015a). Com a conclusió, cal establir un compromís entre la mida de la malla de la xarxa i el volum d'aigua a mostrejar, per tal d'assegurar la representativitat de la mostra i evitar

l'obstrucció del filtre degut a la matèria orgànica i inorgànica en suspensió. En aquest sentit, la metodologia de mostreig proposada per la Unió Europea per a l'anàlisi de microplàstics en aigua potable insta a filtrar les mostres a través de 2 tamisos: un primer amb una malla de 100 µm i el segon de 20 µm, amb un volum mínim de filtració de 1000 L (European Commission, 2024).

En aigües de riu amb un elevat contingut de partícules, cal fer una purificació de la mostra per separar els microplàstics de la matèria particulada. Tot i que una part dels microplàstics tenen una densitat menor que la de l'aigua, com el PE (0.92-0.95 g/cm³) i el PP (0.90 g/cm³), molts altres tenen majors densitats com el PS (1.05 g/cm³), el PMMA (1.18 g/cm³), el PC (1.22 g/cm³), el PET (1.37 g/cm³) o el PVC (1.38 g/cm³). Per poder dur a terme l'extracció d'aquests microplàstics s'aplica una separació per densitat, amb la finalitat de separar els microplàstics de la matriu inorgànica (formada majoritàriament per sorra i grava). Aquest és un dels pretractaments més utilitzats per l'extracció de microplàstics dels filtres (Quinn et al., 2017). Per dur a terme aquesta separació, el filtrat (que conté els microplàstics i la matriu) s'acostuma a resuspendre en una dissolució que tingui una densitat major que la de l'aigua. Així s'aconsegueix que les partícules de microplàstics surin fins a la capa superior de l'aigua, mentre que la resta de partícules inorgàniques de major densitat s'enfonsen fins a la part inferior d'un embut de decantació. Habitualment s'utilitzen diferents tipus de sals com NaCl, NaBr, NaI, ZnBr₂ o ZnCl₂ (Ainali et al., 2021; Coppock et al., 2017; Nuelle et al., 2014; Quinn et al., 2017) per tal d'augmentar la densitat de l'aigua. A la Taula 5 es mostren les sals més emprades i la densitat aproximada de les seves dissolucions.

Taula 5. Densitats aproximades de diferents solucions utilitzades en l'extracció de microplàstics.

Sal	Densitat
H ₂ O	1.0 g/cm ³
NaCl (dissolució saturada)	1.2 g/cm ³
NaBr (dissolució saturada)	1.4 g/cm ³
NaI (dissolució saturada)	1.6 g/cm ³
ZnBr ₂ 25%	1.7 g/cm ³

La recuperació dels diferents tipus de microplàstics depèn de la sal utilitzada. A la Figura 25 es poden observar les recuperacions de diferents tipus de microplàstics obtingudes en un estudi entre 200 i 400 μm i entre 800 i 1000 μm en funció del tipus de dissolució utilitzada (Quinn et al., 2017).

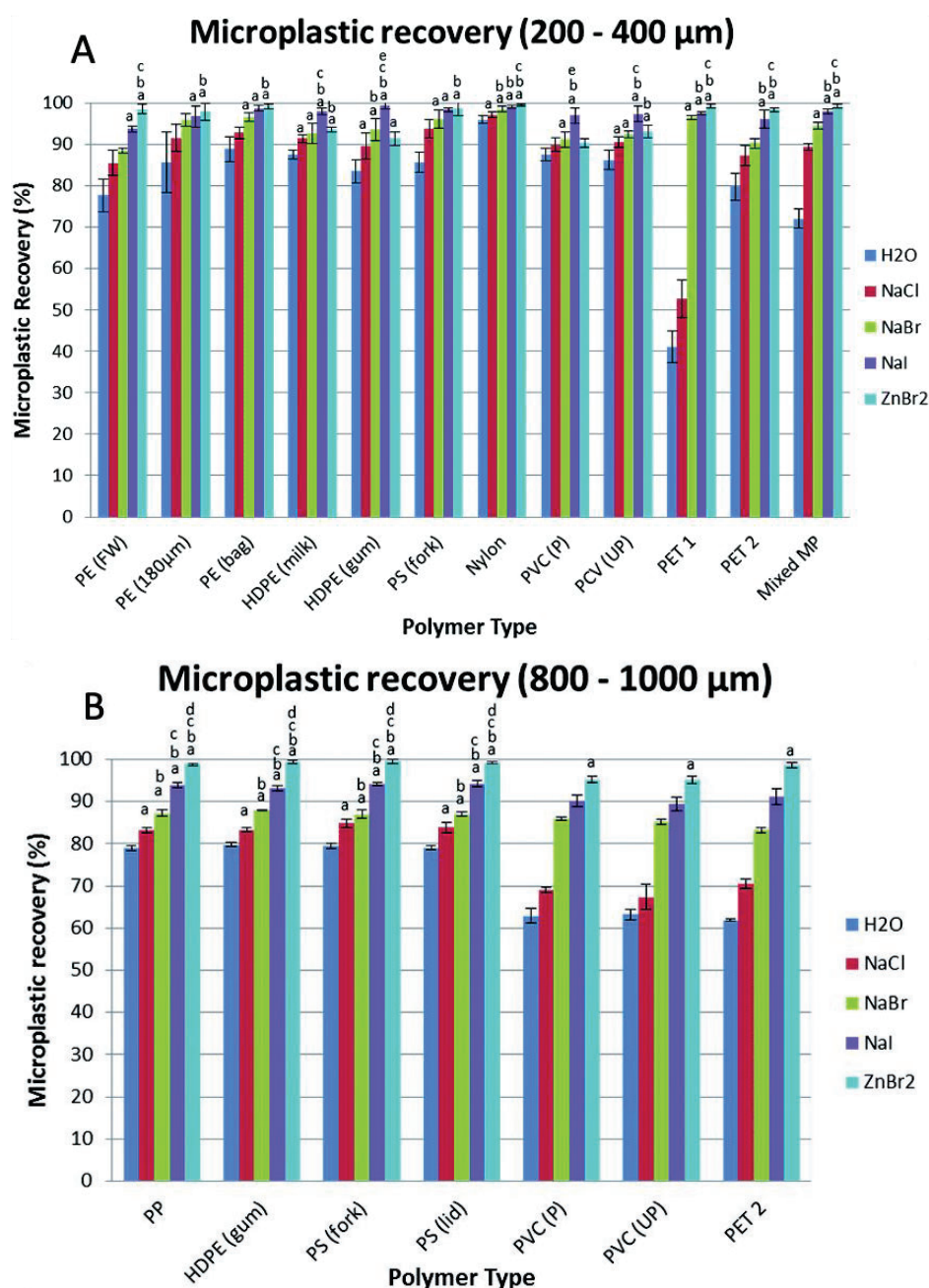


Figura 25. Dades obtingudes a partir de l'estudi de revisió de Quinn et al. 2017 sobre l'efecte de diferents solucions als microplàstics entre 200 i 400 μm (A) i entre 800 i 1000 μm (B).

Es pot observar com les pitjors recuperacions tenen lloc amb la dissolució de NaCl. Tot i això, la separació mitjançant una dissolució saturada de NaCl és de les més utilitzades perquè el NaCl és un producte químic molt comú, econòmic i respectuós amb el medi ambient. No obstant, la seva densitat al voltant d' 1.2 g/cm^3 no permet una bona recuperació de polímers més densos com el PET o el PVC, amb densitats a voltant d' 1.4 g/cm^3 . El NaBr mostra unes recuperacions lleugerament millors que el NaCl, degut a la seva major densitat que el NaCl (al voltant d' 1.4 g/cm^3). No obstant, les millors recuperacions es van obtenir amb NaI i ZnBr_2 (el qual és anàleg al ZnCl_2), ja que mitjançant aquestes sals es poden arribar a aconseguir densitats al voltant d' 1.6 o 1.7 g/cm^3 . Els inconvenients que tenen aquestes sals és que són gens econòmiques per el seu ús a gran escala i són tòxiques pel medi ambient (Rani et al., 2023).

Per altra banda, hi ha matrius com l'aigua residual que contenen una gran quantitat de matèria orgànica que pot interferir amb la identificació i la quantificació de microplàstics. En aquests casos cal aplicar una digestió prèvia sobre la mostra abans de la seva anàlisi (Lavoy and Crossman, 2021). El reactiu més utilitzat és el peròxid d'hidrogen (H_2O_2) al 30%. Aquesta digestió destrueix la major part de la matèria orgànica present a la mostra (Stock et al., 2019) però acostuma a requerir una gran quantitat de reactiu. Un altre dels reactius habituals és el reactiu de Fenton, que consta de H_2O_2 amb un catalitzador de FeSO_4 (Hu et al., 2019). Aquest reactiu és més eficient que el H_2O_2 , i està recomanat per tractar els microplàstics a les aigües residuals (Tagg et al., 2017). No obstant, també s'ha reportat com l'aplicació d'aquest reactiu podia accelerar l'envelliment i la degradació dels microplàstics (Liu et al., 2019).

1.5.2. Identificació i quantificació

Existeixen diferents metodologies per identificar i quantificar els microplàstics presents a l'aigua. Habitualment els procediments d'identificació inclouen una primera inspecció visual mitjançant un estereomicroscopi (Qiu et al., 2016). Aquesta primera inspecció serveix per seleccionar les partícules que potencialment siguin candidates a microplàstics. Així, les partícules poden ser classificades per mida, forma i color. No obstant, aquesta tècnica no serveix per identificar els microplàstics per si sola, i és necessari aplicar alguna tècnica d'identificació complementària per poder confirmar inequívocament les partícules com a microplàstics. Aquestes tècniques poden ser espectroscòpiques o

cromatogràfiques. Les tècniques espectroscòpiques inclouen bàsicament FTIR i Raman (Xu et al., 2019), mentre que les cromatogràfiques majoritàriament estan basades en piròlisi acoblada a cromatografia de gasos i espectrometria de masses (Py-GC-MS) (Picó and Barceló, 2020), tot i que a la bibliografia s'ha trobat algun estudi que analitza algun tipus de microplàstics determinat mitjançant cromatografia de líquids acoblada a l'espectrometria de masses (LC-MS) (Wang et al., 2017). A la Taula 6 es mostren les metodologies més utilitzades, cadascuna amb els seus avantatges i inconvenients principals.

La identificació per FTIR és una de les més utilitzades actualment, donat que és un bon compromís entre rapidesa, fiabilitat i la capacitat per mesurar la mida de partícula (Elert et al., 2017). Aquesta tècnica, que s'explicarà amb més detall més endavant al Capítol 2, es basa en la interacció de la radiació de l'espectre infraroig (entre 4000 i 600 cm^{-1}) amb les partícules de microplàstics. Gràcies a aquesta interacció (la qual és dependent dels diferents grups funcionals que formen part de cada tipus de molècules) es poden identificar els diferents tipus de microplàstics a les mostres.

A diferència del FTIR, l'espectroscòpia Raman es basa en els fenòmens de dispersió inelàstica de la llum monocromàtica, generalment de l'interval de la llum visible. Gràcies a aquest feix de llum monocromàtica (generalment procedent d'un làser) els fotons d'una determinada energia incideixen sobre la mostra, interaccionant amb els núvols d'electrons dels enllaços de les molècules. Aquestes interaccions provoquen una excitació de la molècula a un estat energètic vibracional superior. Quan la llum incideix sobre una molècula, la gran majoria dels fotons interaccionen elàsticament, però 1 de cada 10^7 fotons es dispersa a freqüències diferents que els fotons incidents. Aquesta és l'anomenada dispersió inelàstica o Raman. L'excitació (i posterior relaxació) des de l'estat vibracional cap a un estat energètic virtual superior dona lloc a l'anomenada dispersió Raman Stokes, mentre que si la molècula estava ja excitada dona lloc a la dispersió Raman Anti Stokes. Com la longitud d'ona del làser que s'aplica es troba a l'interval de la llum visible (entre 0.38 μm i 0.75 μm) i és menor d'1 μm , es fa possible l'anàlisi de microplàstics de mida inferior que en el cas de l'espectroscòpia FTIR. Concretament, es poden analitzar partícules fins a 1 μm o menys. No obstant això, l'espectroscòpia Raman requereix molt més temps d'anàlisi que la FTIR.

Taula 6. Resum de les tècniques més habituals per la identificació de microplàstics.

Tècnica	Metodologia	Mida de partícula	Avantatges	Limitacions
FTIR	Radiació infraroja. Identificació amb els espectres IR.	> 20 µm	• Tècnica no destructiva. • Identificació dels tipus de plàstics amb llibreries d'espectres FTIR.	• Instrumentació cara i necessitat de personal tècnic experimentat. • No aplicable a microplàstics de mida < 20 µm.
Raman	Radiació làser (visible). Identificació amb espectres Raman.	> 1 µm	• Aplicable a microplàstics fins a > 1 µm. • Identificació dels tipus de plàstics mitjançant llibreries d'espectres Raman.	• Temps d'anàlisi molt llarg. • Possibles interferències a les mostres.
Py-GC-MS	Pirolització dels microplàstics, separació per GC del pirolizat i identificació amb espectres de MS.	-	• Possibilitat de quantificació en termes de massa (µg) mitjançant rectes de calibratge. • Anàlisi aplicable en rutina • Identificació dels tipus de plàstics mitjançant llibreries d'espectres MS. • Possibilitat d'analitzar simultàniament els additius de les mostres.	• Tècnica destructiva • No permet el recompte de partícules, cal complementar amb microscòpia.
LC-MS	Dissolució dels microplàstics mitjançant dissolvents orgànics, separació mitjançant LC i identificació amb MS.	-	• Possibilitat de quantificació en termes de massa (µg) mitjançant rectes de calibratge.	• Només aplicable a determinats tipus de polímers.

Referent a les tècniques cromatogràfiques, l'ús de Py-GC-MS ha augmentat notablement al llarg dels últims anys, convertint-se en una de les tècniques més prometedores (Seeley and Lynch, 2023). Els fonaments d'aquesta tècnica s'explicaran en detall al Capítol 3, però bàsicament consisteix a aplicar un procés de piròlisi a alta temperatura als microplàstics per tal de provocar la seva fragmentació en molècules volàtils, que poden ser separades posteriorment per cromatografia de gasos i analitzades mitjançant espectrometria de masses. Un dels majors avantatges d'aquesta anàlisi és que permet quantificar la massa dels microplàstics, a diferència de les tècniques anteriors.

Per altra banda, la cromatografia de líquids és de les tècniques menys utilitzades en l'anàlisi de microplàstics (Ainali et al., 2021). Dels pocs estudis disponibles, la majoria es basen a aplicar un procés de despolimerització química (habitualment en medi bàsic) a la mostra de microplàstics (Castelvetto et al., 2020; Müller et al., 2020; Wang et al., 2017) i posteriorment analitzar els monòmers obtinguts, com l'àcid p-ftàlic en el cas del PET i el bisfenol A en el cas del PC mitjançant cromatografia de fase reversa. No obstant, la seva aplicació està molt restringida a determinats tipus de polímers. Finalment, s'ha descrit una metodologia alternativa que utilitza la cromatografia d'exclusió de mida (SEC) acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS) amb fotoionització a pressió atmosfèrica (APPI) (Llorca et al., 2021; Schirinzi et al., 2019). No obstant això, aquesta tècnica requereix que els microplàstics siguin prèviament dissolts en dissolvents específics (com toluè), limitant l'anàlisi als tipus de microplàstics que es poden dissoldre mitjançant el dissolvent seleccionat.

Capítol 2. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant FTIR

2.1. Introducció

Aquest capítol està dedicat al desenvolupament i a l'aplicació de l'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR) per l'anàlisi de microplàstics. Com s'ha indicat anteriorment, els microplàstics són uns contaminants emergents que, malgrat no estar encara regulats, han generat una preocupació social a causa de la seva possible presència en aigües destinades al consum humà. Fins a l'inici d'aquest doctorat el laboratori d'Aigües de Barcelona no disposava de cap metodologia analítica establerta per la seva detecció i quantificació.

Les metodologies analítiques basades en FTIR són les més utilitzades actualment per a l'anàlisi de microplàstics. Aquestes tècniques es basen en la interacció de la mostra de microplàstics amb radiació infraroja aplicada, generant un espectre vibracional (Xu et al., 2019). L'espectroscòpia FTIR utilitza energia de la regió infraroja entre 4000 i 600 cm^{-1} per aprofitar el fet que la majoria de partícules absorbeixen l'energia d'aquestes longituds d'ona per convertir-la en vibració molecular. Aquesta absorció és característica dels enllaços de cada molècula. Com a conseqüència, s'obté una “empremta molecular” la qual s'utilitza per identificar inequívocament els diferents polímers (Figura 26).

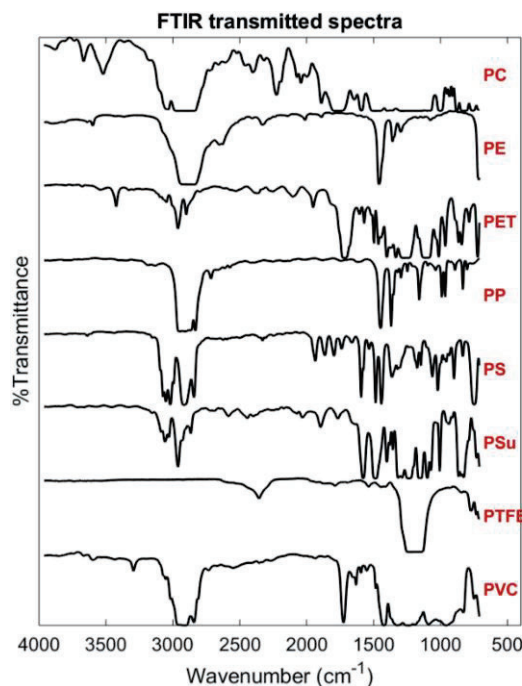


Figura 26. Espectres FTIR de diferents tipus de plàstics (Xu et al., 2019).

La major limitació que té la tècnica FTIR és la mida de partícula que és capaç d'analitzar. Com que l'interval de longituds d'ona de l'infraroig, no és capaç d'analitzar partícules per sota de 10 μm , tot i que alguns estudis eleven aquest límit fins a 20 μm o inclús 50 μm , depenent de l'instrument utilitzat (Prata et al., 2020).

Existeixen 3 tipus principals de modes per dur a terme l'anàlisi FTIR (transmissió, reflexió i reflectància total atenuada (ATR)). Tot i que els 3 modes s'utilitzen àmpliament en l'anàlisi de microplàstics, cadascun posseeix diferents avantatges i inconvenients. El mode ATR consisteix a fer que la llum infraroja passi a través d'un cristall d'un alt índex de refracció (habitualment diamant, ZnSe o Germani) i interactua amb els microplàstics, els quals són pressionats contra el cristall. Aquest és un mètode ràpid i senzill que no requereix cap preparació de mostra (Pimpke et al., 2020). No obstant això, només el fa útil per analitzar microplàstics grans, de mides $> 500 \mu\text{m}$ (Chand et al., 2022), pel fet que requereix que la mostra estigui completament en contacte amb el cristall.

El mode de transmissió consisteix a fer incidir radiació infraroja sobre les partícules de microplàstics. La radiació travessa totalment la mostra i el suport i es recull posteriorment. Mitjançant aquest mode s'acostumen a obtenir els espectres de molt bona qualitat. Tanmateix, requereix que les mostres tinguin menys de 100 μm de gruix per tal que la llum infraroja pugui passar a través de les partícules, així com que el suport emprat sigui totalment transparent a la llum infraroja i no absorbeixi radiació.

L'altre mode principal utilitzat en FTIR és el mode de reflexió. En aquest mode, el feix incident interactua amb la mostra i és reflectit cap al sensor. Mitjançant aquest mode es poden obtenir espectres de partícules de microplàstics de gruix $> 100 \mu\text{m}$ que no serien capaces de ser analitzades per transmissió. El principal inconvenient és que pot donar lloc a espectres distorsionats a causa de la dispersió de la llum i dificultar la identificació del tipus de polímer.

Aquests dos últims modes (transmissió i reflexió) són els més utilitzats per l'anàlisi de microplàstics de mida petita (Willans et al., 2023). El tipus de suport sobre on analitzar els microplàstics variarà depenent del tipus de mode aplicat. Pel mode de transmissió habitualment s'utilitzen plaques de CaF_2 o de ZnSe (Simon et al., 2018). L'inconvenient més gran que tenen és que les partícules de microplàstics s'han de col·locar a mà sobre el

suport, amb l'ajuda d'un estereomicroscopi i mitjançant unes pinces (Figura 27). Aquest procés manual és força dificultós, requereix molt de temps i pot donar lloc a la contaminació de la mostra o a la pèrdua d'alguna partícula de microplàstic. Per altra banda, també s'han utilitzat amb èxit filtres d'òxid d'alumini (Löder et al., 2015). El seu major inconvenient és que només són transparents a l'interval entre 3600 i 1250 cm^{-1} i emmascaren parcialment la regió entre 1400 i 600 cm^{-1} , on es troba l'anomenada empremta digital IR, especialment útil per poder identificar els microplàstics amb les llibreries d'espectres. Per últim, s'han reportat resultats molt prometedors mitjançant filtres de silici, els quals són transparents al llarg de tot l'interval infraroig entre 4000 i 600 cm^{-1} . L'inconvenient principal és que actualment aquests filtres no estan disponibles comercialment i cal preparar-los a mida de forma experimental (Käppler et al., 2015).



Figura 27. Transferència de microplàstics mitjançant unes pinces.

Pel que fa al mode de reflexió, cal utilitzar filtres que reflecteixin totalment la radiació. Habitualment es tracta de filtres recoberts de metalls, especialment de PC recobert d'or, però també de plata o alumini (Cabernard et al., 2018).

2.2. Resultats experimentals

El desenvolupament de la metodologia basada en FTIR i l'estudi de les mostres d'aigua emprant aquesta metodologia ha donat lloc a dues publicacions científiques. L'article científic 1 (*Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)*) analitza per primera vegada els nivells de microplàstics al llarg de la conca del riu Llobregat, des del seu naixement al Prepirineu fins a la captació de l'ETAP de Sant Joan Despí. Aquest estudi també és un dels primers on s'examina el comportament i l'eliminació dels microplàstics al llarg de les diferents etapes de tractament aplicades a l'ETAP de Sant Joan Despí, com la filtració de sorra, l'ozonització seguida de filtració de carbó, o la ultrafiltració seguida d'osmosi inversa.

L'article científic 2 (*Microplastics throughout a tap water supply network*) analitza els microplàstics en les mostres d'aigua potable mostrejades en diferents punts al llarg de la zona d'abastament subministrada per l'ETAP de Sant Joan Despí. Així s'examina el seu comportament a la xarxa i intenta correlacionar les concentracions de microplàstics amb la distància a l'ETAP i els materials de les canonades, per determinar si els diferents elements de la xarxa de distribució poden contribuir a la incidència de microplàstics a l'aigua potable.

2.2.1. Article científic I

Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)

Joan Dalmau-Soler¹, Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2}, M^a Rosa Boleda¹, Miquel Paraira¹,
Núria Ferrer³, Silvia Lacorte^{2*}

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.

³ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain.



Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)

Joan Dalmau-Soler¹ · Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2} · Ma Rosa Boleda¹ · Miquel Paraira¹ · Núria Ferrer³ · Silvia Lacorte²

Received: 30 May 2020 / Accepted: 25 February 2021 / Published online: 11 March 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract

Nowadays, the presence of microplastics in drinking water is of concern worldwide due to potential impacts on human health. This paper has examined the presence of microplastics along the Llobregat river basin (Catalonia, Spain) and studied their behaviour and elimination along the drinking water treatment plant (DWTP). Due to different water composition, different sampling and sample preparation protocols were used to determine microplastics from river water and in the DWTP. Identification of microplastics of size range from 20 µm to 5 mm was performed by fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Microplastics were detected in 5 out of 7 points along the Llobregat basin, with concentrations ranging between non-detected and 3.60 microplastics/L. In the intake of the DWTP, the mean concentration was 0.96 ± 0.46 microplastics/L ($n=5$), with a predominance of polyester (PES) and polypropylene (PP) and at the outlet the mean concentration was of 0.06 ± 0.04 microplastics/L with an overall removal efficiency of $93 \pm 5\%$. Sand filtration was identified as the key stage in microplastic removal ($78 \pm 9\%$). Furthermore, the results showed that ultrafiltration/reverse osmosis (advanced treatment) is more effective for microplastic removal than ozonation/carbon filtration stage (upgraded conventional treatment). In addition, a preliminary migration test of the different materials used in the DWTP has been performed to identify potential sources of microplastics in each treatment step.

Keywords Microplastics · Drinking water · Surface water · Removal efficiency · Drinking water treatment plant

Introduction

The consumption of plastics in the European Union was of 61.8 million tonnes in 2018 and has increased progressively over the years (Plastics Europe 2019). Plastic debris spread in the aquatic environment can be slowly

fragmented into tiny particles called microplastics. Microplastics are defined as a plastic particles insoluble in water, with size ranging from 1 µm to 5 mm (Frias and Nash 2019) and can be primary or secondary depending on their origin. Primary microplastics are purposefully manufactured as plastic microbeads added in cosmetics or in hygienic products (Browne 2015). Secondary microplastics are derived from weathering or fragmentation of larger plastics due to physical, chemical and biological natural processes (including abrasion or photodegradation) (Eerkes-Medrano et al. 2015) and account for the majority of microplastics in the aquatic environment (Eriksen et al. 2013). Microplastics reach freshwater systems through wastewater treatment plants (WWTPs) effluents (Murphy et al. 2016), which can contain up to 25 times more fibres than the receiving body (Talvitie et al. 2015). Small-sized microplastics and nanoplastics gain importance due to the breakdown of

Responsible Editor: Philippe Garrigues

✉ Silvia Lacorte
silvia.lacorte@idaea.csic.es

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain

³ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

larger microplastics present in water (Enfrin et al. 2019). The most common polymers reported in rivers are polyethylene (PE) and polypropylene (PP), followed by polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene terephthalate (PET), while lower amounts of acrylic related compounds or polyamides (PA) are also found (Driss et al. 2018; Koelmans et al. 2019). The abundance pattern somehow follows the global polymer production (Geyer et al. 2017), and physicochemical properties such as buoyant force and polymer density play an important role in microplastic distribution in the aquatic system (Bond et al. 2018).

River water is a valuable resource to produce drinking water (Eerkes-Medrano et al. 2019). Drinking water treatment plants (DWTP) produce drinking water from raw water supplies (as rivers or groundwaters). The main purpose of the treatment is to eliminate pathogens from the water, remove undesirable chemicals, improve water quality and make it safe for human consumption. Microplastic behaviour throughout a DWTP deserves attention to ensure drinking water quality. Recently it has been reported that microplastic removal efficiency in the DWTP depends on the initial water quality in each catchment area (Pivokonsky et al. 2018; Mintenig et al. 2019; Wang et al. 2020) and the treatment applied (Novotna et al. 2019). The concentration of microplastics in drinking water is indicated in a recent review and is in general low (Eerkes-Medrano et al. 2019).

The presence of microplastics in drinking water has implications on human health (Li et al. 2018; Triebkorn et al. 2019). Today, their discharge or monitoring in water is not regulated in the European Water Framework Directive. In the case of drinking water, microplastics are also not legislated in the present European Drinking Water Directive (DWD, 98/83/EC 1998). However, it is expected that they will be included in a “watch list” in the framework of the future European DWD (European Council 2020). Other risks associated to microplastics is the potential leaching of monomers or plastic additives, such as phthalates, organophosphorus flame retardants or bisphenol A, to drinking water (Lambert et al. 2014). Many of these chemicals are considered endocrine disruptors and yet many are not regulated.

The objective of this study is to evaluate the occurrence of microplastics along the Llobregat river basin which serves as drinking water supply in the Barcelona area and study their elimination in the DWTP of St. Joan Despí. River water and water at the DWTP intake and in each treatment step was analysed to determine levels, profiles and types of microplastics and the removal rate at each treatment stage was estimated. In addition, the migration of MP from materials used in the DWTP process was evaluated. The overall goal was to assess the quality of Barcelona drinking water with regard to microplastic pollution to ensure its safety.

Materials and methods

Materials and reagents

A set of 5 stackable stainless-steel sieves of 8 cm high $\times$ 10 cm diameter and pore size of 3.5 mm, 1 mm, 300 μ m, 100 μ m and 20 μ m (CISA, Lliçà de Vall, Spain) were used in the sampling procedure. Membrane filters of 1 μ m pore 47 mm diameter polytetrafluoroethylene (PTFE) were from Savillex (Eden Prairie, MN, USA). A Vidrafoc glass filtration system (Barcelona, Spain) connected to a Vacuubrand vacuum pump (Essex, CT, USA) was used. *In situ* large volume water sampling in the DWTP was done using an immersible electro pump Hasa Inex-Palm (La Llagosta, Spain) adapted to eliminate plastic pieces and replace them with stainless-steel or PTFE.

Milli Q water was supplied by a MilliQ system (Millipore, Bedford, MA, USA). Ethanol for analysis grade was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Zinc chloride anhydrous was acquired from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Sampling of Llobregat basin

Llobregat river (NE Spain) flows through a highly anthropogenized area and at the lower course supplies raw water for drinking water production to Barcelona and its metropolitan area. It is born in Castellar de N'Hug, near the Pyrenees Mountains, a sparsely populated region, flows through central Catalonia and ends in the Mediterranean Sea near Barcelona city. It has two major tributaries: Cardener and Anoia rivers. The total river length is over 170 km, and along the basin, anthropogenic pressures increase as the river flows downstream with urbanization, industrial activities, WWTPs discharges, agriculture and historical mining. Especially past the confluence with Cardener river (very affected by potash mining activities) and Anoia river (coming from a severely industrialized area), the river shows the worst aspect. In fact, water from the Llobregat comes from more of 60 WWTP effluents (205 hm³/year from an average river flow around 600 hm³/year) (Marcé et al. 2012). In addition, Llobregat river exhibits the typical Mediterranean river behaviour, characterized by a high flow variability caused by seasonal rainfalls. Near the mouth, around 5 m³/s of the surface water of the Llobregat River is uptaken into the Sant Joan Despí DWTP to produce drinking water.

Seven surface water samples were collected in 2018 along the Llobregat basin (Fig. 1), including the source (P1), after the “La Baells” dam (P2), in a midstream point situated in central Catalonia (P3) before the confluence with its two main tributaries Cardener (P4) and Anoia Rivers (P5), while P7 is the water uptake in Sant Joan Despí DWTP. Rubí creek (P6), situated in a very populated area, receives several wastewater

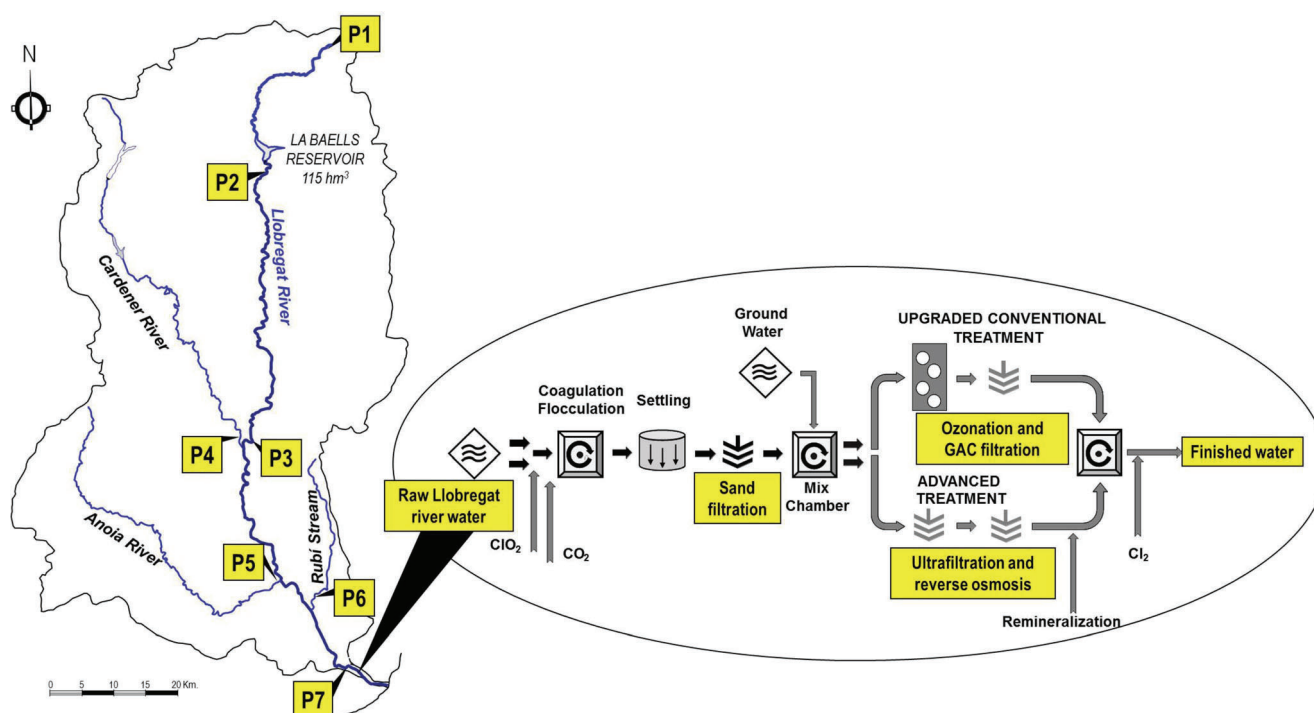


Fig. 1 Sampling location in the Llobregat river and its tributaries (Anoia and Cardener) and in the DWTP of Sant Joan Despí. In yellow, the sites that have been sampled

effluents and industrial discharges, and it is currently fully diverted due its severe pollution. Sampling of the river basin was performed once except for P7 at the DWTP inlet that was sampled 5 more times (see next section).

At each point from the Llobregat basin, 2.5 L of surface water were grab sampled and transported to the laboratory in amber bottles, with the cap protected with aluminium foil to avoid plastic contamination from the PE cap. Since Llobregat river water is characterized by a high content of particulate matter, a step of separation/flotation prior to analysis was mandatory to eliminate most of the particulate matter. River samples were first filtered along the stainless-steel sieves of 3.5 mm, 1 mm, 300 μm , 100 μm and 20 μm mesh. The sieves were rinsed with 50 mL of MilliQ water and sieve rinse containing the microplastics was collected in a 100 mL pre-cleaned glass bottle. Then, flotation was performed in a decantation funnel where the sieve rinse was dosed and 25 g of ZnCl_2 were added to increase the density of the solution to 1.29 g/mL, promoting plastic separation from the denser particulate matter. The supernatant liquid was collected and vacuum filtered through a 1 μm PTFE filter of 47 mm.

Sampling of the drinking water treatment plant

Sant Joan Despí DWTP, located in Catalonia (NE, Spain), supplies water to approximately 3.5 million inhabitants throughout Barcelona urban area. The potabilization scheme is shown in Fig. 1. Surface water is collected from the river, chlorine dioxide and carbon dioxide are added as initial

disinfection, following by coagulation/flotation step. Afterwards, the water is driven through the sand filters. At this point, underground water from the Llobregat aquifer can be added, and then, the water is split into two parallel treatment lines. The upgraded conventional line consists in ozonation followed by Granular Activated Carbon filtering (GAC). The advanced treatment involves membrane technology (ultrafiltration followed by reverse osmosis). Water from both lines is mixed and chlorine is added to ensure the total disinfection before water is pumped into the supply network.

DWTP sampling was performed *in situ* at each treatment site and the amount of water depended on the treatment step. Samples included sand filter (50 L) and GAC filter (50 L), reverse osmosis (100 L) and treated water (100 L). Water of each stage was pumped through the immersible electro pump. Water was allowed to run before sampling for 1 minute to avoid incidental contamination. Then, the pump was connected to the full ramp of stainless-steel filtration sieves (from 3.5 mm to 20 μm) and water was filtered at a flow of 1250 mL/min. For sieves of 3.5, 1 and 0.3 mm, visual inspection was done to determine any microplastics. Sieves of 100 and 20 μm were rinsed with 50 mL of MilliQ water which was collected in a 100 mL glass bottled and thereafter filtered through a 1 μm PTFE filter of 47 mm under a vacuum system. Since the amount of particulate matter in DWTP samples and drinking water is practically insignificant, a floatation step was not necessary. Sampling along the plant was done in 5 days considering the hydraulic retention time so that within a day, raw water and samples from the 4 steps in the DWTP

were collected. However, in the last 2 days water from sand filtration, GAC filtration and reverse osmosis could not be gathered. Sampling was performed during December 2018 and January 2019.

The removal efficiency was calculated as the mean of the percentage of microplastics removed each day from raw and finished water ($n=5$) and also in each treatment step.

Quantification and analysis of microplastics

Microplastic particles were detected and counted through a stereomicroscope Leica EZ4D (Wetzlar, Germany) with a magnification of 10x. Several images of the filters in each step in the DWTP are shown in Figure S1 (supporting information). These particles were classified by size and shape (fragments and fibres) considering the longest side of the particles and quantified using the software Leica Application Suite EZ 1.3.0. All particles $>20\text{ }\mu\text{m}$ were collected with tweezers and a needle under a Leica DM300 stereomicroscope and placed on a $5 \times 5\text{ mm}$ CaF_2 slide and analysed by $\mu\text{-FT-IR}$ microscope Thermo Nicolet iN10 MX/ Omnic version 7.3 equipped with an MCT array imaging detector in transmission mode (Waltham, MA, USA). Linear array detector measures two lines of 8 pixels (16 pixels at a time). Each pixel has an aperture of $25 \times 25\text{ }\mu\text{m}$. IR spectra were recorded with a resolution of 4 cm^{-1} and accumulations of 4 scans. The spectra were measured from 4000 to 800 cm^{-1} . All spectra were compared with a data base to verify the type of polymer. The concentration of microplastics was expressed as microplastics per litre (MP/L).

Migration experiments

To evaluate whether the materials used in the DWTP could release microplastic particles into the water, a preliminary migration study was performed under laboratory conditions using MilliQ water. These tests were performed using several elements used in the drinking water treatment process, specifically end of life ultrafiltration and reverse osmosis membranes and cartridges, and a section of a water supply pipe. The different materials were characterized by IR spectrum to confirm the type of polymer or combinations of polymers present in each material. To evaluate the migration of microplastics to water, the elements were individually placed in glass bottles, immersed with MilliQ water and placed in an Orbital shaker for 24 h to force the leaching of plastic polymers into the water. In the case of the water supply pipe, the tube was filled with MilliQ water to reproduce the actual conditions of contact of the water with the inner pipe. After 24 h, each material was collected and water was vacuum filtered through a PTFE membrane filters of $1\text{ }\mu\text{m}$ pore size and 47 mm diameter. Microplastics were counted and size registered, and identified using FTIR spectroscopy, as indicated

previously. The microplastic results were expressed as a function of the surface area of the different elements in contact with the water during the migration tests (MP/cm^2). Given the impossibility of analysing all the particles due to their abundance in the migration tests, only a fraction of the filter was analysed, and the total concentration was then extrapolated.

Procedural blanks

To avoid external contamination, a series of measures were taken: (i) processing of samples was done in a laboratory only dedicated to analyse microplastics; (ii) glassware material was cleaned with ethanol/MilliQ water 70:30 and baked at 450°C and (iii) to discard microplastic contribution from the filtering material, stainless-steel sieves were thoroughly rinsed with 50 mL of MilliQ water:ethanol (70:30). Blank analysis of stainless-steel sieves revealed no microplastic contamination, except for 1 cellulose fibre. Additionally, blanks of washing solvents (ethanol and MilliQ water) were carried out filtering 2.5 L of each solvent through a $1\text{ }\mu\text{m}$ PTFE filter and no microplastics were identified, as the whole filtration system was done in a way that water was never in contact with the laboratory atmosphere. Finally, blanks of flotation process were performed by filtration of 2.5 L of MilliQ water along the stainless-steel sieves and then performing the flotation step as indicated before. No microplastic contribution was detected except for 2 cellulose fibres, probably from air deposition in the laboratory.

Results and discussion

Occurrence of microplastics along Llobregat basin

Microplastics detected along the Llobregat basin ranged from non-detected to 3.60 MP/L, with a mean value of 1.60 MP/L ($n=7$). The concentration, the polymer type, the size and the shape of the microplastics are shown in Table 1. In upstream sampling points P1 and P2, no microplastics were detected as they are headwaters with little contributions from urban and industrial activities. It is relevant that P1 contained no microplastics as it is the source of the river. The absence of microplastics in P2 may be due to microplastics settling in the dam (Watkins et al. 2019). Results indicate that microplastic concentration increases downstream, with 2.00 MP/L in P3 (situated past a populated area with significant contributions of wastewater effluents) and in the two main tributaries, Cardener and Anoia rivers (P4 and P5) levels were of 3.60 and 1.20 MP/L respectively. The sampling point P7 at the DWTP inlet contained 2.40 MP/L. Rubí creek (P6) (the fully diverted due its severe pollution) showed a concentration of 2.00 MP/L.

Table 1 Number (N), size and type of microplastics along the Llobregat basin (*PES* polyester, *PS* polystyrene, *PE* polyethylene, *PP* polypropylene, *PA* polyamide, *ABS* acrylonitrile butadiene styrene)

Sampling point	Fibres		Fragments		MP/L
	N	Size (mm)	N	Size (mm)	
P1 Llobregat source	0		0		0
P2 Llobregat before dam	0		0		0
P3 Llobregat midstream	3	2.031 (PES) 0.927 (PES) 1.848 (PS)	2	0.133×0.468 (PE) 0.380×0.200 (PS)	2.00
P4 Cardener river	3	1.385 (PES) 1.199 (PES) 4.452 (PP)	6	1.090×0.463 (PES) 0.748×0.186 (PES) 0.621×0.308 (PES) 0.448×0.516 (PE) 0.751×0.474 (PA) 0.490×0.436 (PA)	3.60
P5 Anoia river	1	0.682 (ABS)	2	0.445×0.318 (PE) 1.070×0.938 (PE)	1.20
P6 Rubi creek	4	1.001 (PES) 0.623 (PES) 0.359 (PES) 1.150 (PP)	1	0.153×0.133 (PE)	2.00
P7 Llobregat downstream	5	0.724 (PE) 0.327 (PP) 0.507 (PP) 0.427 (PP) 0.398 (PP)	1	0.212×0.079 (ABS)	2.40
Total river	16	N and polymer	N	N and polymer	
		7 PES	12	5 PE	
		6 PP		3 PES	
		1 PS		2 PA	
		1 PE		1 PS	
		1 ABS		1 ABS	

Regarding the shape and the size, the total number of fibres was of 16 and mainly composed of PES and PP and 12 fragments mainly composed by PE (Table 1). The size of fibres was higher than the fragments. Considering both fibres and fragments, polyester (PES) was the most detected microplastic (36%) and its presence is mainly attributed to washing of synthetic clothes, followed by PP and PE (21% of each type), both widely used in packaging, labelling and construction (Geyer et al. 2017). Little amounts of PS, ABS and polyamide (PA) were found (7% of each plastic type) (Table 1).

Microplastic occurrence in river waters vary in order of magnitude, and the biggest differences are due to the technique used (Koelmans et al. 2019). Using FTIR, and preconcentrating 50 L of water, concentrations between 1.66 ± 0.64 and 8.92 ± 1.59 MPs/L were reported in surface waters of Wuhan, China, an area with more of 10 million inhabitants (Wang et al. 2017). But when using Raman spectroscopy, levels from 8.725 to 53.250 and from 7.850 to 10.950 MP/L

were reported in the Pearl River in Guangzhou city, one of the most populated cities in China, with massive plastic production (Yan et al. 2019). For comparability purposes, we record the studies that use FTIR. Average values between 0.0221 and 0.1006 MP/L have been reported in Seine river and Maine rivers in Paris, sampling an average volume of 2.72 m³ using an 80 µm plankton net. In 29 Great Lakes tributaries sampled with a 333 µm mesh neuston net, a median concentration of 0.0019 particles/L were reported (Baldwin et al. 2016). A mean of 1.2 MP/L were detected in Gallatin river watershed in USA (Barrows et al. 2018), between 0.058 and 1.265 MP/L in Antuã River in Portugal (Rodrigues et al. 2018) and 0.98 microfibers/L in the Hudson River (Miller et al. 2017). In most studies, fibres were dominant over other microplastic shapes (Horton et al. 2017a; Wang et al. 2017). However, in this bibliographic comparison, we evidenced an absence of standardized analytical methodologies that leads to a difficult comparability of results, since there is no consensus about

sampling procedures, identification and quantification methodologies nor the size analysed or the units used to report the microplastic levels, especially in drinking waters.

Microplastic behaviour along the DWTP

Microplastics were detected in all the treatment steps throughout the DWTP (Fig. 2a). Table 2 summarizes the concentrations of microplastics and the removal rate of each step throughout the DWTP. The size, the shape and the type of microplastic particles are shown in table S1 (supporting information). Raw water contained a mean of 0.96 ± 0.46 MP/L ($n=5$) while 0.06 ± 0.04 MP/L ($n=5$) were detected in finished drinking water, corresponding to an overall removal efficiency of $93 \pm 5\%$ throughout the DWTP. The elimination rates are similar to the 80–83% reported in 2 water treatment plants containing GAC filtration step, or the 70% of elimination found in the other water treatment plant without GAC filtration (Pivokonsky et al. 2018). A removal rate of 88% was reported in an advanced DWTP in the Czech Republic but only 40% in a regular DWTP (Pivokonský et al. 2020).

The removal efficiency in each treatment step was investigated (Table 2). The highest elimination rate ($78 \pm 9\%$) was observed during the first treatment stage (coagulation/sedimentation and sand filtration). The addition of aluminium salt coagulant agent produces agglutination of suspended particles and sedimentation of the coagulated matter and along with, microplastics. Afterwards, clarified water is filtered to sand layer and non-sedimented particles are eliminated. Sand filters trap microplastics by adsorption on the surface of the sand grains (Talvitie et al. 2017). A similar removal rates (up to 80%) was also observed during coagulation, sedimentation and filtration processes (Li et al. 2020). In addition, studies under laboratory conditions confirm that these steps play an essential role in microplastic removal along water treatment processes (Ma et al. 2019). The successive steps (advanced treatment and upgraded conventional) exhibited different removal efficiencies. Advanced treatment, involving filtration with membranes technology and osmosis, constitutes a total barrier to viruses, bacteria, and eliminates practically all organic and inorganic compounds present in the water and eliminated $54 \pm 27\%$ of the microplastics ($n=5$). In contrast, microplastic removal in the upgraded conventional treatment

Fig. 2 **a** Concentration of microplastics (MP/L) in water along the different treatments in the DWTP and **b** patterns of the polymers detected in each treatment step ($n=5$). Acronyms: PE, polyethylene; ABS, acrylonitrile butadiene styrene; PVA, polyvinyl acetate; ER, epoxy resin; PTFE, polytetrafluoroethylene; PA, polyamide; AR, alkyd resin; PAN, polyacrylonitrile; PS, polystyrene; PES, polyester; PP, polypropylene

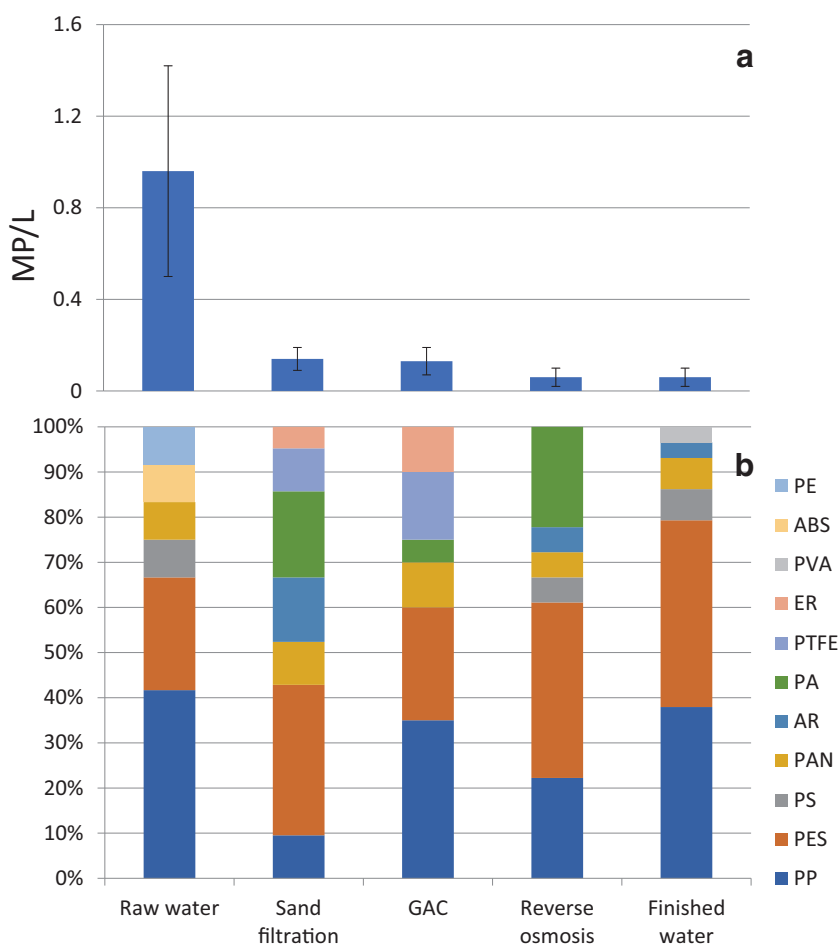


Table 2 Microplastic concentration in MP/L and removal rate in each step at the DWTP

	Raw water <i>n</i> =5	Sand filtration <i>n</i> =3	GAC filtration <i>n</i> =3	Reverse osmosis <i>n</i> =3	Finished water <i>n</i> =5
Day 1	0.80	0.10	0.06	0.07	0.11
Day 2	0.80	0.20	0.18	0.10	0.08
Day 3	0.40	0.12	0.16	0.02	0.03
Day 4	1.20	-	-	-	0.03
Day 5	1.60	-	-	-	0.04
Average concentration (mean ± Standard deviation)	0.96 ± 0.46	0.14 ± 0.05	0.13 ± 0.06	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04
Microplastic removal rate (%)*	-	78 ± 9	18 ± 46	54 ± 27	93 ± 5

*Mean value calculated as the difference between the raw water and the finished water in each day

-not sampled these days

using ozonation followed by GAC filtering was $18 \pm 46\%$, much lower than the 82.1–88.6% removal reported in a DWTP in China (Wang et al. 2020). GAC filtration retains contaminants as pharmaceuticals, drugs of abuse (Boleda et al. 2011) or pesticides (Quintana et al. 2019) but contrarily, in our study was not fully effective for microplastic elimination. It has also been suggested that the use of ozonation can increase the number of microplastics due to the breakdown caused by the water shearing force of the water flow (Horton et al. 2017b; Wang et al. 2020).

Concerning the polymer type, PP and PES were the most common microplastics along the treatment plant (Fig. 2b). This pattern is in line with that reported in previous studies (Pivokonsky et al. 2018; Wang et al. 2020). Since PP, PES, and polyacrylonitrile (PAN) were detected in Llobregat raw water and also in final treated water, it can be hypothesized that these polymers come from the river raw water. However, other microplastics found in the DWTP were not detected in the river as PTFE, epoxy resin or alkyd resin. This can be explained by the fact that Llobregat raw water contains a high amount of particulate matter and these polymers could be retained within the sediments (Horton et al. 2017a). Another reason can be that for microplastic grab sampling exhibits a high degree of uncertainty compared with the analysis of other organic pollutants homogeneously dissolved in water. In addition, because of the high turbidity of Llobregat river samples, the sampled volumes in the basin surface waters were much lower (2.5 L) than in the DWTP samples (50–100 L) and this might influence the profile of microplastics detected.

The levels of microplastics in finished water ranged from 0.03 to 0.11 MP/L, being PES and PP the main polymers detected. These levels are similar or lower than those detected in bottled water (Oßmann et al. 2018; Schymanski et al. 2018; Mason et al. 2018) or finished water (Kirstein et al. 2021). In a DWTP in Germany no particles were detected (Weber et al. 2021). The size pattern of the microplastics in the DWTP is in accordance with the previously observed trend in the river

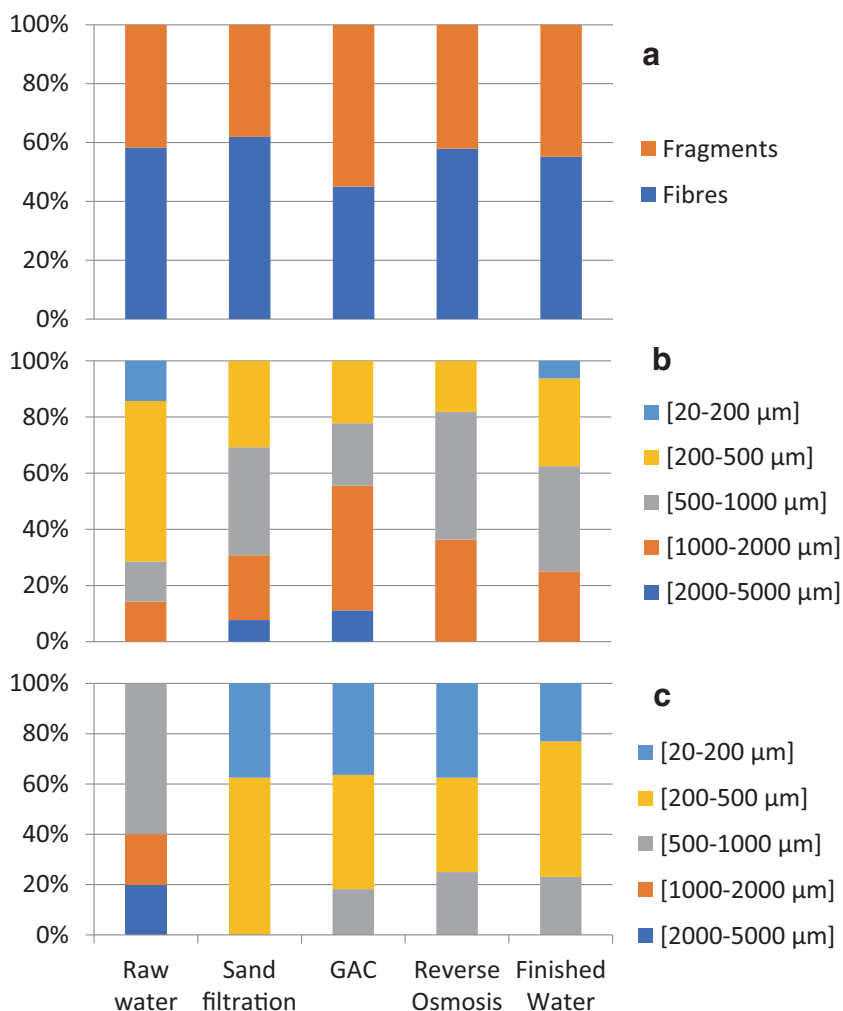
basin sampling: the fibres measured more than the fragments (Fig. 3a, Table S1). Furthermore, fibres and fragments exhibit different behaviour along the DWTP. The size pattern of the fibres was maintained relatively constant along the treatment process with a slight decrease of fibres of 20–500 µm after sand filtration but with an increase of larger fibres thereafter, and with small fibres in reverse osmosis and finished water (Fig. 3b). In contrast, a decrease in size was observed for fragments. In the raw water sampled in the intake of the treatment plant, 60% of the fragments measured between 500 and 1000 µm, 20% between 1000 and 2000 µm and 20% > 2000 µm (Fig. 3c). After sand filtration, all fragments were < 500 µm. In successive treatment steps, around 80% fragments were < 500 µm and the rest ranged in the 500–1000 µm size. In finished water, the majority of fragments were in the 200–500 µm range (Fig. 3c).

Earlier published studies reported that 1–5 µm and 5–10 µm were the predominant size of microplastics both in raw water and drinking water, and the percentage of small-size microplastics increased throughout the treatment as opposed to the percentage of larger particles (Pivokonsky et al. 2018; Wang et al. 2020). However, particle size > 1 µm is only detected using Raman spectroscopy which is a more time consuming technique and only a proportion of the filter is analysed due to cost constrictions (Käppler et al. 2016; Elert et al. 2017). In our study, the absence of microplastics below 100 µm could be due to the visual pre-sorting process. Visual sorting can be affected by the subjective criteria of the analyst, the microscopy quality and the sample matrix (Li et al. 2018). Because of this, visual sorting can lead to a significant underestimation in the smallest particle sizes.

Migration of microplastics from materials used in the DWTP

Preliminary migration experiments under controlled and forced conditions permitted to determine if microplastics could leach

Fig. 3 **a** Percentage of fragments and fibres in the different treatment steps in the DWTP, **b** size distribution of fibres and **c** size distribution of fragments ($n=5$)



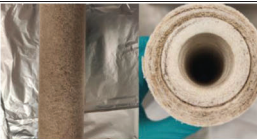
from the materials used in the DWTP. It was observed that some materials used in the plant (Table 3 to visualize the picture) can release microplastics into the water. Table 3 list the types and the sizes of each microplastic fragment or fibre detected in the migration experiments. Values between 0.006 and 0.098 microplastics/cm² are explained by the fact that end of live materials (worn and weathered) were used in the migration tests. One example of this is the PE water supply pipe, which released several PE fibres and fragments in the migration experiments but PE was not detected practically in any stage of the DWTP nor in the final treated water. This fact seems to indicate that in normal working conditions, the pipes are not a microplastic source, but more research is required to confirm this hypothesis. Ultrafiltration membrane exhibited a similar behaviour as these membranes are mainly made of polyvinylidene difluoride (PVDF) which leached during the migration test, although this polymer was not detected along the DWTP. On the other hand, PAN, PA and PES particles were found in the reverse osmosis membrane and in the cartridge migration tests and also in the ultrafiltration/reverse osmosis sampling point of the DWTP, but the origin of these type of particles is not clear to date because

they were also previously detected in the sand filter and in the GAC filter. Therefore, these initial migration tests suggest that when materials are old, microplastics can be released to surrounding media, but this does not occur at normal DWTP working conditions. However, these are preliminary results and successive migration experiments are required to clarify if materials used during treatment can act as a potential sources of microplastics in finished water.

Conclusions

This study shows that microplastics present along the Llobregat basin and in the inlet of the DWTP are efficiently removed ($93 \pm 5\%$) and that coagulation and sand filtration are key for microplastic elimination ($78 \pm 9\%$). In addition, advanced treatment (ultrafiltration/reverse osmosis) showed better removal rates than upgraded conventional treatment (ozonation/GAC filtration). Furthermore, a decrease in the particle size of microplastic fragments has been observed throughout the drinking water treatment, but it has not been detected in the case of

Table 3 Microplastic size, shape, type and levels in the migration experiments

Ultrafiltration membrane		Reverse osmosis cartridge	Reverse osmosis membrane	Water supply pipe
Material	PVDF	PP	PP, PET, polysulfone	PE
Image				
Dimensions	(28 cm x 0.95 mm external diameter) x 30 items	5.8 cm x 6.3 cm external diameter, with 1.7 cm thickness.	(28 cm x 10 cm) x 5 membranes	100 cm x 2.5 diameter x 0.4 cm thickness
Volume of water (L)	0.68	0.43	1.67	0.27
Area of material (cm ²)	251	243	2800	509
fibres	analysed	13	11	12
	total	22	130	76
	non-plastic	8 cellulose	8 cellulose, 1 protein	9 cellulose
	plastic	4 PVDF (0.727, 0.375, 0.804, 0.981 mm) 1 PU (0.483 mm)	1 PAN/PA (0.289 mm) 1 PES (0.498 mm)	1 PAN (0.623 mm) 1 PA (0.510 mm) 1 PES (0.224 mm)
Fragments	analysed	-	-	-
	total	-	-	-
	non-plastic	-	-	-
	plastic	-	-	1 PE (0.117x0.181 mm), 1 polysulfone (0.133x0.191 mm)
Total in whole filter	plastic	8	24	19
MP/cm ²		0.032	0.098	0.006

Acronyms: PVDF polyvinylidene difluoride, PU polyurethane, PP polypropylene, PAN polyacrylonitrile, PA polyamide, PES polyester, PET polyethylene terephthalate, PE polyethylene

the fibres. The concentration of microplastics in the finished water was of 0.06 ± 0.04 MP/L, which is in the low range considering the state of art. In addition, preliminary migration tests indicate that some old and worn elements from the DWTP could be a potential source of microplastics, but no evidence of this has been found under normal working conditions. Nevertheless, future studies of microplastic migrations to the drinking water are required, in order to clarify potential sources of microplastics throughout the water drinking treatment and water supply. The knowledge and information gathered in this study are fundamental to enable future actions to control and eliminate as much as possible the presence of microplastics in finished drinking water from the Barcelona DWTP.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>.

Acknowledgements The authors are grateful to J. Martin, M. Minoves who provided advice and information where to sample in the DWTP and on the materials used in the treatment process, and arranged and adapted the pump to eliminate the plastic parts; M. Ganzer, S. Montes for assistance, help and for providing all the facilities to sample and extract microplastics in the DWTP; P. Hermo for assisting in the microplastic analysis with FTIR; F. Sanchez, X. Pardo, A. Vilaplana, C. Vega, I. García for their technical support and the members of Organic Chemistry Department for advice during the study. The authors thank the support of Industrial Doctorates Plan of the University and Research Secretary of the Economy and Knowledge Department of the Generalitat de Catalunya. SL acknowledges the Ministry of Science and Innovation of Spain under the project PID2019-105732GB-C21.

Availability of data and materials All data generated in our research group and is made available.

Author contribution Joan Dalmau and Ruben Ballesteros made the sampling and experimental work, Nuria Ferrer did the FTIR analysis, Miquel Paraira, M^a Rosa Boleda and Silvia Lacorte made the sampling design, the initial study conceptualization and the identification of needs. All authors contributed to the writing.

Funding This study was supported by the Ministry of Science and Innovation of Spain PID2019-105732GB-C21, Generalitat de Catalunya (Industrial Doctorate).

Declarations

Ethical approval Not applicable

Consent to participate All authors consent to participate

Consent for publication All authors consent to publish.

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

References

- 98/83/EC (1998) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>. Accessed 20 May 2020

- Baldwin AK, Corsi SR, Mason SA (2016) Plastic debris in 29 great lakes tributaries: relations to watershed attributes and hydrology. *Environ Sci Technol* 50:10377–10385. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02917>
- Barrows APW, Christiansen KS, Bode ET, Hoellein TJ (2018) A watershed-scale, citizen science approach to quantifying microplastic concentration in a mixed land-use river. *Water Res* 147:382–392. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.013>
- Boleda MR, Galceran MT, Ventura F (2011) Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environ Pollut* 159:1584–1591. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.051>
- Bond T, Ferrandiz-Mas V, Felipe-Sotelo M, van Sebille E (2018) The occurrence and degradation of aquatic plastic litter based on polymer physicochemical properties: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 48:685–722. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1483155>
- Browne MA (2015) Sources and pathways of microplastics to habitats. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M (eds) *Marine anthropogenic litter*. Springer International Publishing, Cham, pp 229–244
- Driss R, Gasperi J, Rocher V, Tassin B (2018) Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations. *Sci Total Environ* 618:157–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.009>
- Eerkes-Medrano D, Leslie HA, Quinn B (2019) Microplastics in drinking water: a review and assessment. *Curr Opin Environ Sci Heal* 7:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>
- Eerkes-Medrano D, Thompson RC, Aldridge DC (2015) Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res* 75:63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Elert AM, Becker R, Duemichen E, Eisentraut P, Falkenhagen J, Sturm H, Braun U (2017) Comparison of different methods for MP detection: what can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environ Pollut* 231:1256–1264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074>
- Enfrin M, Dumée LF, Lee J (2019) Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes—origin, impact and potential solutions. *Water Res* 161:621–638. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>
- Eriksen M, Mason S, Wilson S, Box C, Zellers A, Edwards W, Farley H, Amato S (2013) Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar Pollut Bull* 77:177–182. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>
- European Council (2020) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CONSIL:ST_6060_2020_REV_1&from=EN. Accessed 20 May 2020
- Frias JPGL, Nash R (2019) Microplastics: finding a consensus on the definition. *Mar Pollut Bull* 138:145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 3:25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Horton AA, Svendsen C, Williams RJ, Spurgeon DJ, Lahive E (2017a) Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK—abundance, sources and methods for effective quantification. *Mar Pollut Bull* 114:218–226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
- Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C (2017b) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci Total Environ* 586:127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Käppler A, Fischer D, Oberbeckmann S, Schernewski G, Labrenz M, Eichhorn KJ, Voit B (2016) Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal Bioanal Chem* 408:8377–8391. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
- Kirstein IV, Hensel F, Gomiero A, Iordachescu L, Vianello A, Wittgren HB, Vollertsen J (2021) Drinking plastics?—quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS. *Water Res* 188:116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>
- Koelmans AA, Mohamed Nor NH, Hermesen E, Kooy M, Mintenig SM, de France J (2019) Microplastics in freshwaters and drinking water: critical review and assessment of data quality. *Water Res* 155:410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- Lambert S, Sinclair C, Boxall A (2014) Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. In: Whitacre DM (ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer International Publishing, Cham, pp 1–53
- Li J, Liu H, Paul Chen J (2018) Microplastics in freshwater systems: a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res* 137:362–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
- Li Y, Li W, Jarvis P, Zhou W, Zhang J, Chen J, Tan Q, Tian Y (2020) Occurrence, removal and potential threats associated with microplastics in drinking water sources. *J Environ Chem Eng* 8: 104527. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104527>
- Ma B, Xue W, Hu C, Liu H, Qu J, Li L (2019) Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chem Eng J* 359:159–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155>
- Marcé R, Honey-Rosés J, Manzano A, et al (2012) The Llobregat River Basin: a paradigm of impaired rivers under climate change threats. In: *Handbook of Environmental Chemistry*. pp 1–26. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2012-1_52
- Mason SA, Welch VG, Neratko J (2018) Synthetic polymer contamination in bottled water. *Front Chem* 6:6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>
- Miller RZ, Watts AJR, Winslow BO, Galloway TS, Barrows APW (2017) Mountains to the sea: river study of plastic and non-plastic microfiber pollution in the northeast USA. *Mar Pollut Bull* 124:245–251. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.028>
- Mintenig SM, Löder MGJ, Primpke S, Gerdt G (2019) Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci Total Environ* 648:631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, Quinn B (2016) Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 50:5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Novotna K, Cermakova L, Pivokonska L, Cajthaml T, Pivokonsky M (2019) Microplastics in drinking water treatment—current knowledge and research needs. *Sci Total Environ* 667:730–740. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.431>
- Oßmann BE, Sarau G, Holtmannspötter H, Pischetsrieder M, Christiansen SH, Dicke W (2018) Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res* 141:307–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>
- Pivokonsky M, Cermakova L, Novotna K, Peer P, Cajthaml T, Janda V (2018) Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci Total Environ* 643:1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- Pivokonský M, Pivokonská L, Novotná K, Čermáková L, Klimtová M (2020) Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. *Sci Total Environ* 741:140236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>

- Plastics Europe (2019) Plastics - the Facts 2019. <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>. Visited in December 2020
- Quintana J, de la Cal A, Boleda MR (2019) Monitoring the complex occurrence of pesticides in the Llobregat basin, natural and drinking waters in Barcelona metropolitan area (Catalonia, NE Spain) by a validated multi-residue online analytical method. *Sci Total Environ* 692:952–965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.317>
- Rodrigues MO, Abrantes N, Gonçalves FJM, Nogueira H, Marques JC, Gonçalves AMM (2018) Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Sci Total Environ* 633:1549–1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>
- Schymanski D, Goldbeck C, Humpf HU, Furst P (2018) Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res* 129:154–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>
- Talvitie J, Heinonen M, Pääkkönen JP, Vahtera E, Mikola A, Setälä O, Vahala R (2015) Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci Technol* 72:1495–1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>
- Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O (2017) Solutions to microplastic pollution—removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Res* 123:401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Triebkorn R, Braunbeck T, Grummt T, Hanslik L, Huppertsberg S, Jekel M, Knepper TP, Krais S, Müller YK, Pittroff M, Ruhl AS, Schmiege H, Schür C, Strobel C, Wagner M, Zumbülte N, Köhler HR (2019) Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: a critical review. *TrAC - Trends Anal Chem* 110:375–392. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.023>
- Wang W, Ndungu AW, Li Z, Wang J (2017) Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Sci Total Environ* 575:1369–1374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>
- Wang Z, Lin T, Chen W (2020) Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Sci Total Environ* 700:134520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>
- Watkins L, McGrattan S, Sullivan PJ, Walter MT (2019) The effect of dams on river transport of microplastic pollution. *Sci Total Environ* 664:834–840. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.028>
- Weber F, Kerpen J, Wolff S, Langer R, Eschweiler V (2021) Investigation of microplastics contamination in drinking water of a German city. *Sci Total Environ* 755:143421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143421>
- Yan M, Nie H, Xu K, He Y, Hu Y, Huang Y, Wang J (2019) Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. *Chemosphere* 217: 879–886. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.093>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Supplementary information for:

**Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in
a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area
(Catalonia, NE Spain)**

Joan Dalmau-Soler¹, Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2}, M^a Rosa Boleda¹, Miquel Paraira¹, Núria Ferrer³, Silvia Lacorte^{2*}

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.

³ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain.

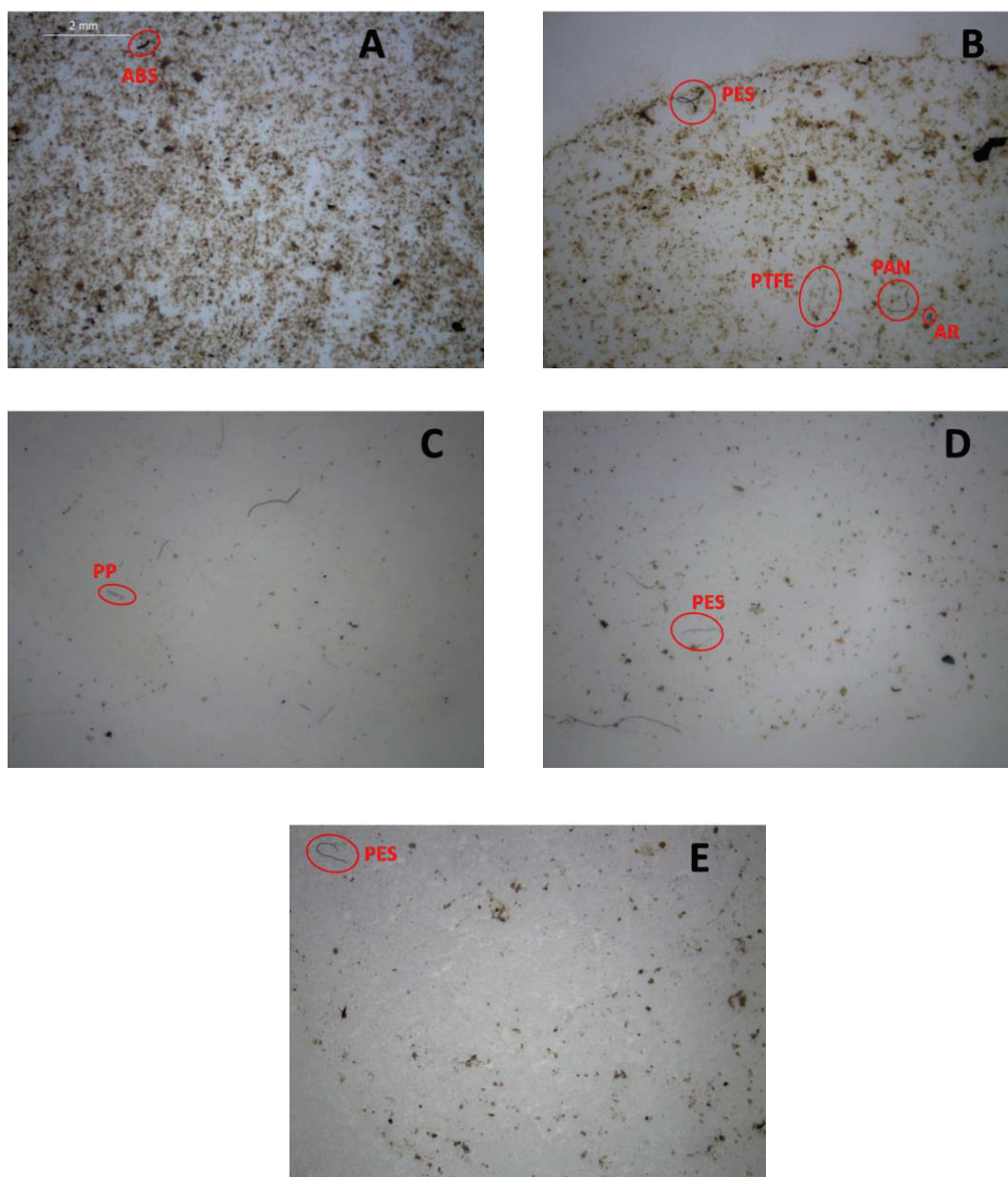
*Corresponding author: Sílvia Lacorte

Email: silvia.lacorte@idaea.csic.es

Table S1. Filtered volume of sample, number, size (mm) and type of microplastics found in the Sant Joan Despí DWTP. (PAN= polyacrylonitrile, ABS= acrylonitrile butadiene styrene, PP=polypropylene, PES=polyester, PE=polyethylene PS=polystyrene, PTFE=polytetrafluoroethylene, PA=polyamide, AR=alkyd resin, ER=epoxy resin, UP=unidentifiable polymer, PVA=polyvinyl acetate)

	Raw water n=5		Sand Filter n=3		GAC Filter n=3		UF/RO n=3		Finished water n=5	
	V= 2.5 L		V= 50 L		V= 50 L		V=100 L		V= 100 L	
	Fibres	Fragments	Fibres	Fragments	Fibres	Fragments	Fibres	Fragments	Fibres	Fragments
Day 1	0.368 (ABS)	0.996x0.837 (PS)	1.298 (PES) 0.919 (PAN) 1.280 (PTFE)	0.219x0.114 (AR) 0.431x0.138 (AR)	0.467 (PP) 1.480 (PAN)	0.542x0.285 (PAN)	1.400 (PES) 1.015 (PES) 0.796 (PES) 0.278 (PP) 0.839 (PS)	0.283x0.154 (AR) 0.199x0.223 (UP)	0.798 (PES) 0.624 (PES) 1.126 (PES) 1.39 (PES) 0.275 (PS) 0.422 (PS)	0.095x0.186 (PP) 0.531x0.474 (PP) 0.302x0.170 (PP) 0.075x0.138 (PP) 0.095x0.233 (PP)
Day 2	0.334 (PAN) 0.146 (PP)	No fragments detected	0.502 (PES) 0.628 (PES) 0.303 (PP) 2.596 (PA) 0.904 (PA) 0.976 (PTFE) 0.300 (AR)	0.247x0.164 (PP) 0.239x0.111 (PA) 0.196x0.175 (ER)	1.325 (PES) 0.519 (PTFE) 0.323 (ER)	0.249x0.201 (PES) 0.169x0.202 (PP) 0.365x0.249 (PP) 0.095x0.143 (PP) 0.191x0.445 (PTFE) 0.198x0.154 (PTFE)	1.781 (PES) 0.559 (PES) 0.769 (PES) 0.217 (PES) 0.522 (PAN)	0.718x0.532 (PP) 0.133x0.753 (PP) 0.101x0.113 (PA) 0.048x0.075 (PA) 0.037x0.080 (PA)	0.466 (PES) 0.669 (PES) 1.202 (PES) 0.606 (PES) 0.557 (PAN) 1.040 (PAN)	0.372x0.535 (PP) 0.143x0.238 (AR)
Day 3	No fibres detected	0.630x0.429 (PP)	0.276 (PES) 0.297 (PAN) 1.020 (PA)	0.143x0.106 (PES) 0.225x0.120 (PES) 0.175x0.117 (PES)	0.663 (PES) 1.850 (PES) 1.043 (PP) 3.892 (PA)	0.449x0.246 (PES) 0.149x0.100 (PP) 0.173x0.074 (PP) 0.732x0.054 (ER)	1.140 (PP)	0.317x0.223 (PA)	0.363 (PP) 0.229 (PP) 0.180 (PVA)	No fragments detected
Day 4	No fibres detected	1.650x0.681 (PP) 0.875x0.325 (PP) 0.208x2.284 (PE)	Not sampled						No fibres detected	0.334x0.090 (PES) 0.636x0.509 (PES) 0.233x0.117 (PES)
Day 5	0.202 (PP) 1.139 (PES) 0.802 (PES) 0.497 (PES)	No fragments detected	Not sampled						0.889 (PP)	0.228x0.424 (PES) 0.122x0.143 (PP) 0.281x0.302 (PP)

Figure S1. Pictures of the filters corresponding to raw data (A), sand filter (B) GAC filter (C) Reverse Osmosis (D) and final treated water (E) taken with the stereomicroscope.



2.2.2 Article científic II

Microplastics throughout a tap water supply network

Joan Dalmau-Soler¹, Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2}, Núria Ferrer³, M^a Rosa Boleda^{1*}, Silvia Lacorte²

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.

³ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain.

RESEARCH ARTICLE

Microplastics throughout a tap water supply network

Joan Dalmau-Soler¹ | Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2} | Núria Ferrer³ |
 M. Rosa Boleda¹  | Sílvia Lacorte²

¹Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., Barcelona, Spain

²Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Barcelona, Spain

³Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

Correspondence

M. Rosa Boleda, Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, Barcelona, Catalonia 08028, Spain.
 Email: mboledav@aiguesdebarcelona.cat

Funding information

Ministry of Science and Innovation of Spain, Grant/Award Number: PID2019-105732GB-C21; Aigües de Barcelona

Abstract

The aim of the present study was to evaluate the presence of microplastics in drinking water along a large distribution water supply network. Tap water was collected in situ at sampling cabinets using an *in-line* sampling procedure that provided a representative sample with minimal risk of external contamination and avoided the transportation of large volumes to the laboratory. Microplastics > 50 µm were analysed via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Microplastics were detected in 38% of samples with a mean concentration of 0.01 microplastics per litre and polymers identified were polypropylene (PP), polyester (PES) and polyamide (PA). Detection of polytetrafluoroethylene (PTFE) and silicone particles were associated to the maintenance of cabinets. This study contributes to increase the knowledge regarding the presence and behaviour of microplastics throughout a large drinking water supply network providing water to 3 000 000 inhabitants. Results indicate that the pipes and the supply network not release microplastics into the drinking water.

KEYWORDS

drinking water supply network, FTIR spectroscopy, microplastics, polyester, polypropylene, tap water

1 | INTRODUCTION

The occurrence of microplastics (MPs) in drinking water is a growing concern worldwide due to the potential ingestion and health consequences in humans (Cox et al., 2019). After ingestion, MPs distributed in the body and particles < 500 µm pass through the gut wall (Lusher et al., 2017) whereas MPs < 20 µm could accumulate in the liver and kidney (Deng et al., 2017). In addition, the hydrophobicity and the high surface area of MPs promote the adsorption and accumulation of a wide range of organic pollutants as polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) or organochlorine pesticides present in water, and thus, MPs become a vector for these substances (Bakir et al., 2014; Lee et al., 2014; Puckowski et al., 2021).

In 2018, one study attracted significant media attention when MPs were reported at concentrations ranging from 0 to 61 particles

per litre, with an overall mean of 5.45 particles per litre, in 83% of the drinking water samples collected on a global scale (Kosuth et al., 2018). These results triggered new studies to examine the presence of MPs in drinking water with the aim to determine the concentrations, potential sources and impacts (Eerkes-Medrano et al., 2019). Drinking water, including bottled, is a source of MPs that should not be neglected. MPs in drinking water largely depend on the initial concentrations of the raw water intake and the type of treatment applied in drinking water treatment plants (DWTPs) (Eerkes-Medrano et al., 2015). Conventional DWTPs remove MPs from the freshwater sources up to 90%, but a considerable quantity can still remain in the finished treated water (Pivokonsky et al., 2018; Wang et al., 2020). Very low concentrations of MPs > 20 µm (mean of 0.0007 MPs per litre) were reported in a German DWTP supplied with groundwater (Mintenig et al., 2019). In contrast, the higher concentrations were reported in a DWTP from the Czech Republic (between 338 ± 76 and 628 ± 28 MPs per litre) with mainly polyethylene terephthalate (PET),

polypropylene (PP) and polyethylene (PE) attributed to its intake from reservoirs and a river (Pivokonsky et al., 2018). In addition, it has been reported that chlorination or dioxychlorination can induce the migration of plastic monomers to water (Mahon et al., 2017). Likewise, ozonation can cause the breakdown of the MPs under the action of the shearing force of the water flow, leading to an increase in MP concentrations at this stage (Wang et al., 2020). However, in most studies, small-sized MPs < 10 µm often pass undetected when analysing drinking water (Novotna et al., 2019).

The metropolitan area of Barcelona (with more than 3 000 000 inhabitants) is supplied with drinking water from the Sant Joan Despí DWTP. This DWTP collects raw water from the Llobregat River, which flows along a highly populated and industrialized basin receiving effluents of 102 Wastewater Treatment Plants (WWTP) (Catalan Water Agency, 2020). First, chlorine dioxide is added to raw water as initial disinfection process, followed by coagulation/flotation step. At this point, the water is filtered through sand filters to eliminate particulate material. In this point, groundwater from the Llobregat aquifer can be added. Hereafter, the water is split into two parallel lines: an upgraded conventional treatment involving ozonation and granular activated carbon (GAC) filtering and an advanced treatment consisting of ultrafiltration followed by reverse osmosis. Finally, the water from both lines is mixed, chlorine is added as a final disinfection step and the drinking water is pumped into the tap water supply network. Historically, a wide range of pollutants have been monitored in the Barcelona drinking water supply system, including pesticides (Quintana et al., 2019), drugs (Boleda et al., 2009), dioxanes and dioxolanes (Carrera et al., 2019) or hormones and pharmaceuticals (Rubirola et al., 2017).

However, with the advent of MP pollution and risk of being present in drinking water, especially when the intake is a river that flows through a very anthropogenized area, it was deemed necessary to include MP analysis as part of the contaminant monitoring scheme of the DWTP. In a previous study, we have shown that 95% of MPs were removed in Sant Joan Despí DWTP (Dalmau-Soler et al., 2021). The concentrations at the outlet of the DWTP were of 0.06 ± 0.04 MPs per litre, but no information is available on MPs in tap water once pumped into the drinking water distribution network. Thus, the main objective of this study is to determine the presence of MPs throughout the Barcelona drinking water supply system and to evaluate whether MPs can leach from the pipes and material used in the drinking water distribution based on the distance from the DWTP to the sampling point. An *in situ* and *in-line* sampling procedure was developed to monitor MPs from 50 µm to 5 mm in 21 tap water sampling cabinets that distribute drinking water from Sant Joan Despí DWTP.

The study is timely because although there is no legislation concerning MPs in drinking water at European level (98/83/EC; Council of European Communities, 1998), MPs are included in the new European drinking water directive (European Council, 2020). In particular, MPs will be on a watch list from 2023, when the European Commission establishes an analytical methodology to measure MPs with confidence and with harmonized methods.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Sampling along Barcelona water supply network

A set of 21 samples were collected at tap water cabinets along the drinking water supply network of Barcelona between summer and autumn of 2019 (Figure 1). Cabinets are infrastructures strategically installed in different sectors throughout the network that facilitate the routine sampling and monitoring of water along the distribution network. Through the tap of the cabinets, the tap water is sampled and analysed before reaching consumers and represents the water flowing along the network with no contribution of the building and houses water distribution systems.

Studied cabinets are exclusively supplied by water from the Sant Joan Despí DWTP. The linear distance from the DWTP and the proportion of PE in the water supply pipes in each sampled sector (the remaining fraction of the pipes are made of nonplastic materials as cast iron and concrete) have been considered to investigate their possible relationship with the amount and the type of the detected MPs.

Sixty litres of drinking water were sampled *in situ* at the distribution cabinets using a high-volume sampling procedure designed to allow the preconcentration of large volumes, needed to have a representative sample. Larger volumes were not sampled to avoid filter clogging. The samples were filtered *in-line* through a 47-mm nylon filter with a pore size of 1 µm from Millipore (Burlington, MA, USA) placed in a PTFE holder from Savillex (Eden Prairie, MN, USA) (Figure S1). This system minimizes the risk of external contamination because the water flows from the cabinet directly to the filter. The holder was connected to the tap of the cabinet using a PTFE tubing of 10 mm diameter and 1 m long (Savillex, Eden Prairie, MN, USA), and the pressure of the line was used to pump the water through the filter which was done at a flow rate of 1–1.5 L/min. Before sampling, the tap was flushed for 1 min, to purge the water from inside the cabinet.

After filtration, the filter was placed *in situ* in a glass petri dish at the sampling point with precleaned tweezers and immediately capped.

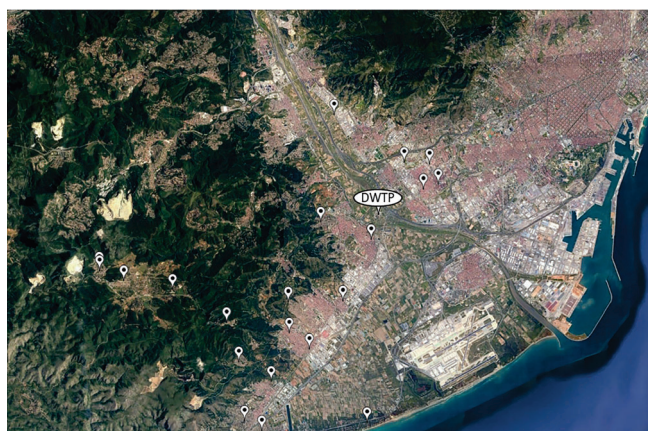


FIGURE 1 Sampling points throughout the metropolitan area of Barcelona

Thereafter, the glass petri dishes were covered with aluminium foil to avoid dusting and were transported horizontally to the laboratory and maintained covered until analysis. Given that drinking water samples do not contain large amounts of particulate or organic matter, digestion or flotation processes were not necessary before the analysis.

To minimize external contamination, prior to sampling, all material was cleaned with a mix of analysis grade ethanol from Merck (Darmstadt, Germany) and MilliQ water supplied by MilliQ system from Millipore (Bedford, MA, USA) in a proportion of 70:30. To ensure the quality of the analysis, three procedural blanks were performed pumping 1 L of MilliQ water through the holder using a peristaltic pump Heidolf Pumpdrive 5201 (Schwabach, Germany) (Figure S2). No traces of MPs were detected and especially of PTFE (material used in the filter holder and tubing). Only a little amount of cellulose fibres was detected in the three procedural blanks (2, 2 and 4 fibres, respectively).

2.2 | Quantification and identification of MPs > 50 µm

The particles from the filter were first counted, and the size measured under a stereomicroscope Leica EZ4D (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany) with a magnification of 10×. The total length of the fibres was measured while in the case of the fragments, the longest side was used. These particles were then classified in fibres and fragments and quantified using the software Leica Application Suite EZ Version 1.3.0.

All particles and fragments retained in the nylon filter were collected with a tweezer and a needle under a Leica DM300 stereomicroscope and placed on a calcium fluoride (CaF₂) slide. All particles were fitted on a 5 × 5 mm square in order to minimize acquisition time. The above-mentioned surface was thereafter mapped using a µ-FTIR microscope (Thermo Nicolet iN10 MX/Omicron version 7.3) equipped with an MCT array imaging detector in transmission mode. The identification of the type of polymer was done by linear array detector that measures two lines of 8 pixels (16 pixels at a time). Each pixel has an aperture of 25 × 25 µm. IR spectra were recorded with a resolution of 4 cm⁻¹ and accumulations of four scans. The spectra were measured from 4000 to 800 cm⁻¹. No spectra preprocessing was applied. All spectra were compared with the databases OMNIC (from Thermo) and KnowItAll (from Wiley) to verify the type of polymer. The default algorithm used in the identification was the correlation search, and the characteristic bands of each polymer are used in the polymer identification. All the assignments made by the software were checked manually by an expert. To determine the minimum size that we can be transferred, we purchased a PE microspheres standard by Cospheric (Santa Barbara, CA) with a particle size between 53 and 63 µm (CPMS-0.96 53-63µm - 10g). The picking procedure and the analytical methodology have been validated with these standards.

Thus, we can state that a minimum particle size of 50 µm can be collected and transferred to the CaF₂ (Figure S3).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Performance of the sampling methodology

Sampling represents a key step in the analytical procedure as MP concentration, sizes and types can be highly variable in drinking water, and generally very low concentrations are expected. Whereas much effort has been put in the identification techniques, the sampling and preconcentration steps have received less attention. Sampling is generally performed off-line, that is, collecting the sample and transporting it to the main laboratory, with all the logistic complexity that this represents. In this study, the samples were filtered with an *in-line* procedure to allow *in situ* preconcentration of drinking water with the aim to (i) obtain a representative sample, (ii) have high sensitivity, (iii) minimizes external contamination during sampling and (vi) avoid transport of bulky samples to the laboratory. A similar *in-line* procedure has been used in previous studies to preconcentrate from 117 to 1011 L of water samples from Germany (Lenz and Labrenz 2018), between 300 and to 2500 L of water samples from ground water sources (Mintenig et al., 2019) and between 200 and 1100 L of drinking water (Kirstein et al., 2021). By preconcentrating high volumes of water (60 L), we have been able to identify fragments and fibres retained in the 1-µm filter. In addition, no background contamination was observed, especially regarding high contribution of cellulose fibres that are commonly classified as external contamination when preconcentration is performed under laboratory conditions. The procedure used in this study permits to analyse MP with >50-µm size basically because of the picking procedure of MP and placing them in the CaF₂ support and the FTIR identification technique. Other studies report detection MPs from 1 µm by Raman spectroscopy in raw and treated water when preconcentrating 1 L of drinking water (Pivokonsky et al., 2018; Wang et al., 2020) whereas in other studies analysing MPs > 20 µm by FTIR in ground and drinking water, a higher sample volume was used (between 300 and to 1500 L) (Mintenig et al., 2019). In general, the volume of water sampled depends on the type of water to be analysed, particle sizes and the analytical technique used. In this study, preconcentration of 60 L of water was performed in less than 1 h, which is feasible in terms of costs and time.

3.2 | MPs along the Barcelona water supply network

In this monitoring, MPs at drinking water cabinets were detected in eight out of 21 samples analysed (38%). Results are summarized in Table 1. The limit of quantification (LOQ) corresponds to found 1 particle in 60 L of sample. The concentration ranged from LOQ to 0.05 MPs per litre with a mean concentration calculated of <LOQ (0.01 MPs per litre). These concentrations are in line with our previous study where 0.06 ± 0.04 MPs per litre were detected at the outlet of the DWTP (Dalmau-Soler et al., 2021) which supplies drinking water to the sampled cabinets. The size of detected MPs ranged from 83 to 3228 µm, and 58% were fibres versus a 42% of fragments, similar to

TABLE 1 MP sizes and concentrations along the tap water supply network of Barcelona (ordered according to the linear distance from the DWTP)

Sampling point	Linear distance from the DWTP (km)	% PE in each sector	Microplastic sizes (mm)		MPs per litre	PTFE fragments per litre	Silicone fragments per litre
			Fibres	Fragments			
Blank 1	-	-	-	-	-	-	-
Blank 2	-	-	-	-	-	-	-
Blank 3	-	-	-	-	-	-	-
1	1.17	13	-	-	-	-	-
2	2.23	n/a	0.098 (PES)	-	0.02	-	-
3	2.53	n/a	-	-	-	0.02	-
4	2.59	n/a	-	-	-	-	-
5	2.92	7	0.174 (PES)	-	0.02	-	-
6	3.12	14	0.350 (PES)	-	0.02	0.05	0.07
7	4.14	58	3.288 (PES) 0.790 (PP)	-	0.05	-	-
8	4.14	n/a	0.171 (PES)	0.117 × 0.083 (PP) 0.146 × 0.136 (PP)	0.05	0.08	-
9	4.14	58	-	-	-	-	-
10	4.8	7	-	0.200 × 0.200 (PA)	0.02	0.03	-
11	5.56	29	-	-	-	-	-
12	6.55	n/a	-	-	-	-	0.13
13	8.2	98	-	-	-	-	-
14	8.75	57	-	-	-	0.03	-
15	8.94	17	-	-	-	-	-
16	9.18	44	-	-	-	-	-
17	9.64	74	-	0.101 × 0.102 (PP)	0.02	-	-
18	10.8	57	-	-	-	0.03	-
19	10.8	47	-	-	-	-	-
20	11.6	71	-	-	-	-	-
21	12.5	93	-	0.083 × 0.091 (PP)	0.02	-	-

Note: The limit of quantification (LOQ) corresponds to found 1 particle in 60 L of sample.

Abbreviations: DWTP, drinking water treatment plant; MP, microplastic; PA, polyamide; PES, polyester; PP, polypropylene; PTFE, polytetrafluoroethylene.

the outlet of the DWTP (55% of fibres and 45% of fragments) (Figure 2).

The three polymers detected along the drinking water supply network were PP, polyester (PES) and polyamide (PA) (Table 1). This abundance pattern was broadly in accordance with the samples of the outlet of the DWTP. Figure 3 compares the polymer type pattern obtained in this study (eliminating PTFE contamination) with the data reported previously in the treated water sampled in the outlet from

DWTP where the concentration, the type and the shape of MPs are similar (Dalmau-Soler et al., 2021).

PE was not detected in any of the samples analysed and indicates that a priori, there is no contribution of the PE pipes (regardless of the % of PE constituting the pipes of each sector along the water supply network) and the linear distance from the DWTP (Table 1). These results indicate that the material of the water pipes at the water distribution working conditions does not release PE particles MPs to the

drinking water, contrary to what was observed in a migration test performed with a used water pipe in a previous study (Dalmau-Soler et al., 2021). This fact can be related to the age of the pipelines where pipes at the end of their operational lifetime can be a potential source of MPs whereas pipelines in good condition do not exhibit this behaviour. Furthermore, there is not a clear relationship between the concentration of detected MPs and the linear distance from the DWTP, confirming the previous hypothesis.

The open bibliography provides contrasting concentrations according to the study area. Mean concentrations of 0.0007 MPs per litre were reported in drinking water from ground water sources (Germany), and polymers identified were PE, PA, polyester, PVC or epoxy resin ranging between 50 and 150 μm (Mintenig et al., 2019). Concentrations from 5 ± 2 to 91 ± 14 MPs per litre (with a mean of 18 ± 7 MPs per litre) were reported in drinking water from public fountains in Mexico being PES and epoxy resins of sizes from 0.1 to 1 mm the most abundant (Shruti et al., 2020). Much higher concentrations (from 338 ± 76 to 628 ± 28 particles per litre) were reported in three DWTPs in Czech Republic and PET, PP and PE accounted for more than 70% of the detected polymers; the high concentration detected is because it is one of the few studies that detect MPs of

sizes of 1 μm via Raman spectroscopy (Pivokonsky et al., 2018). These results suggest that fragments and fibres < 10 μm are very abundant in drinking water and should not be neglected, as reported in a recent comprehensive review (Novotna et al., 2019). Considering the different studies in drinking water, the high variability of concentrations detected, types of polymers, shape and dimensions of MPs suggest that still today the methods used for the analysis of MPs are not harmonized in terms of sampling, preconcentration and determination (Koelmans et al., 2019; Oßmann, 2021).

Surprisingly, in our study, PTFE was detected in six samples at concentrations ranging from 0.02 to 0.08 MPs per litre. The abundance of PTFE in the sampled cabinets was not expected, given that PTFE is not used in the pipelines of the drinking water supply network, and it was not detected at the outlet of the DWTP (Dalmau-Soler et al., 2021). Furthermore, blanks analysis from the sampling holder and tubing revealed no PTFE contamination. It was deduced that the presence of PTFE in the samples was related to the tape used in the junctions and plugs within the maintenance works in the sampling cabinets to avoid water leaking. Thus, the presence of PTFE is attributed to the contamination from the sampling cabinets. However, it is interesting to note that PTFE tape is widely used to prevent leakage from screwed connections in properties and can act as a hypothetical source of MPs. Therefore, in situ sampling technique is also useful to identify the materials used in all the water circuit that could potentially contaminate the drinking water.

Besides MPs, other nonplastic microparticles were detected along the drinking water supply samples, as silicone fragments. Silicone was found in two samples at concentrations of 0.13 and 0.07 fragments per litre, respectively, and from maintenance logbook, it was observed that this material was used in these two cabinets to strengthen junctions and to avoid water leaks and clearly leached to water. In addition, cellulose fibres were also detected in 11 drinking water cabinets. Because the in situ and in-line system was used and the filter was never in contact with the air, cellulose fibres comes directly from the drinking water.

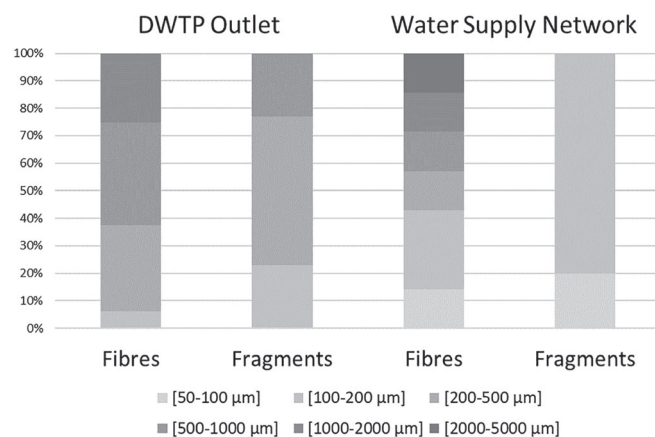


FIGURE 2 Size pattern of detected MPs in the outlet of the drinking water treatment plant (DWTP) (Dalmau-Soler et al., 2021) and in the drinking water supply network of Barcelona excluding polytetrafluoroethylene (PTFE) contamination

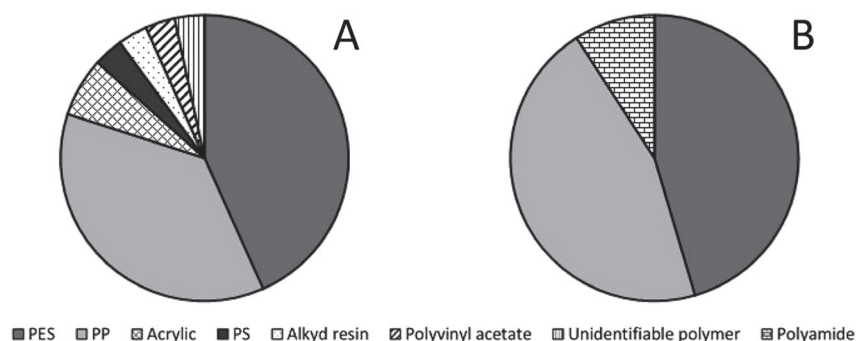


FIGURE 3 Polymer type detected in (A) the outlet of drinking water treatment plant (DWTP) (data from Dalmau-Soler et al., 2021) and (B) along the Barcelona drinking water supply system

4 | CONCLUSIONS

1. This study provides new data on the presence of MPs in drinking water throughout the Barcelona water supply network.

2. A total of eight out of 21 samples contained MPs, and the mean concentration was of 0.01 MPs per litre.
3. Fibres were more ubiquitous than fragments and the polymers detected were PP, PES and PA.
4. Results showed that the supply network PE pipes or the linear distance from the DWTP facility are not responsible for the release MPs into drinking water.
5. The presence of PTFE and silicone was related with the use of these materials in junctions and connections to avoid water leaks inside the cabinets.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financed by the project 'Microplastics in drinking water' from Aigües de Barcelona and by the Ministry of Science and Innovation of Spain under the project PID2019-105732GB-C21. Joan Dalmau-Soler acknowledges the support of Industrial Doctorates Plan of the University and Research Secretary of the Economy and Knowledge Department of the Generalitat de Catalunya. The authors also are grateful to M. Paraira, J. Martin, M. Minoves and the members of Organic Chemistry Department for their support and advice.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

All data generated in our research group and is made available.

ORCID

M. Rosa Boleda  <https://orcid.org/0000-0001-6215-2278>

REFERENCES

- Bakir, A., Rowland, S.J. & Thompson, R.C. (2014) Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environmental Pollution*, 185, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007>
- Boleda, M.R., Galceran, M.T. & Ventura, F. (2009) Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain. *Water Research*, 43(4), 1126–1136. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.056>
- Carrera, G., Vegué, L., Ventura, F., Hernández-Valencia, A., Devesa, R. & Boleda, M.R. (2019) Dioxanes and dioxolanes in source waters: occurrence, odor thresholds and behavior through upgraded conventional and advanced processes in a drinking water treatment plant. *Water Research*, 156, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.026>
- Catalan Water Agency. (2020) Llistat de les depuradores en servei a Catalunya. Available at http://aca.gencat.cat/web/.content/20_Aigua/02_infraestructures/05_estacions_depuradores_daigues_residuais/LlistatEDAR_Servei.xlsx [Accessed 8th September 2020].
- Council of European Communities. (1998) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN> [Accessed 20th May 2020].
- Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F. & Dudas, S.E. (2019) Human consumption of microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12), 7068–7074. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517>
- Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Boleda, M.R., Paraira, M., Ferrer, N. & Lacorte, S. (2021) Microplastics from headwaters to tap water: presence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 28(42), 59462–59472. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>
- Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B. & Ren, H. (2017) Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Scientific Reports*, 7(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep46687>
- Eerkes-Medrano, D., Leslie, H.A. & Quinn, B. (2019) Microplastics in drinking water: a review and assessment. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 7, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C. & Aldridge, D.C. (2015) Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, 75, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- European Council. (2020) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption. Available at https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CONSIL:ST_6060_2020_REV_1&from=EN [Accessed 20th April 2020].
- Kirstein, I.V., Hensel, F., Gomiero, A., Iordachescu, L., Vianello, A., Wittgren, H.B. & Vollertsen, J. (2021) Drinking plastics?—Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS. *Water Research*, 188, 116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>
- Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermesen, E., Kooy, M., Mintenig, S. M. & De France, J. (2019) Microplastics in freshwaters and drinking water: critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- Kosuth, M., Mason, S.A. & Wattenberg, E.V. (2018) Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE*, 13(4), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>
- Lee, H., Shim, W.J. & Kwon, J.H. (2014) Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Science of the total Environment*, 470–471, 1545–1552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.023>
- Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P. & Cole, M. (2017) Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods*, 9(9), 1346–1360. <https://doi.org/10.1039/c6ay02415g>
- Mahon, A.M., Officer, R., Nash, R., Ian O'Connor, I. (2017) EPA Research Programme 2014–2020: Scope, fate, risks and impacts of microplastic pollution in Irish freshwater systems. EPA Final Report. EPA Res. Rep. 210.
- Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S. & Gerdts, G. (2019) Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*, 648, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- Novotna, K., Cermakova, L., Pivokonska, L., Cajthaml, T. & Pivokonsky, M. (2019) Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Science of the Total Environment*, 667, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.431>
- Oßmann, B.E. (2021) Microplastics in drinking water? Present state of knowledge and open questions. *Current Opinion in Food Science*, 41, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.02.011>
- Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T. & Janda, V. (2018) Occurrence of microplastics in raw and treated

- drinking water. *Science of the total environment*, 643, 1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- Puckowski, A., Cwiąg, W., Mioduszevska, K., Stepnowski, P. & Białk-Bielińska, A. (2021) Sorption of pharmaceuticals on the surface of microplastics. *Chemosphere*, 263, 127976. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127976>
- Quintana, J., de la Cal, A. & Boleda, M.R. (2019) Monitoring the complex occurrence of pesticides in the Llobregat basin, natural and drinking waters in Barcelona metropolitan area (Catalonia, NE Spain) by a validated multi-residue online analytical method. *Science of the Total Environment*, 692, 952–965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.317>
- Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T. & Teh, S.J. (2013) Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports*, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep03263>
- Rubiola, A., Boleda, M.R. & Galceran, M.T. (2017) Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1493, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.075>
- Shruti, V.C., Pérez-Guevara, F. & Kuttralam-Muniasamy, G. (2020) Metro station free drinking water fountain—a potential “microplastics hotspot” for human consumption. *Environmental Pollution*, 261, 114227. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114227>
- Wang, Z., Lin, T. & Chen, W. (2020) Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Science of the Total Environment*, 700, 134520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found in the online version of the article at the publisher's website.

How to cite this article: Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Ferrer, N., Boleda, M.R. & Lacorte, S. (2022) Microplastics throughout a tap water supply network. *Water and Environment Journal*, 36(2), 292–298. Available from: <https://doi.org/10.1111/wej.12766>

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Microplastics throughout a tap water supply network

Joan Dalmau-Soler¹, Rubèn Ballesteros-Cano^{1,2}, Núria Ferrer³, M. Rosa Boleda^{1*}, Sílvia Lacorte²

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Catalonia, Spain.

³ Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona, Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain.

*Corresponding author: M.Rosa Boleda Email: mboledav@aiguesdebarcelona.cat;

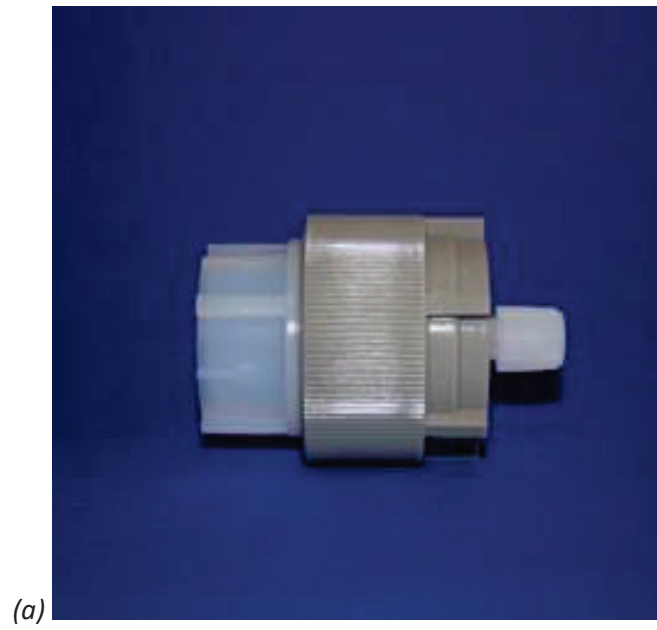


FIGURE S-1. Sampling filter holder (a) and picture of the sampling set-up in the drinking water cabinets (b).

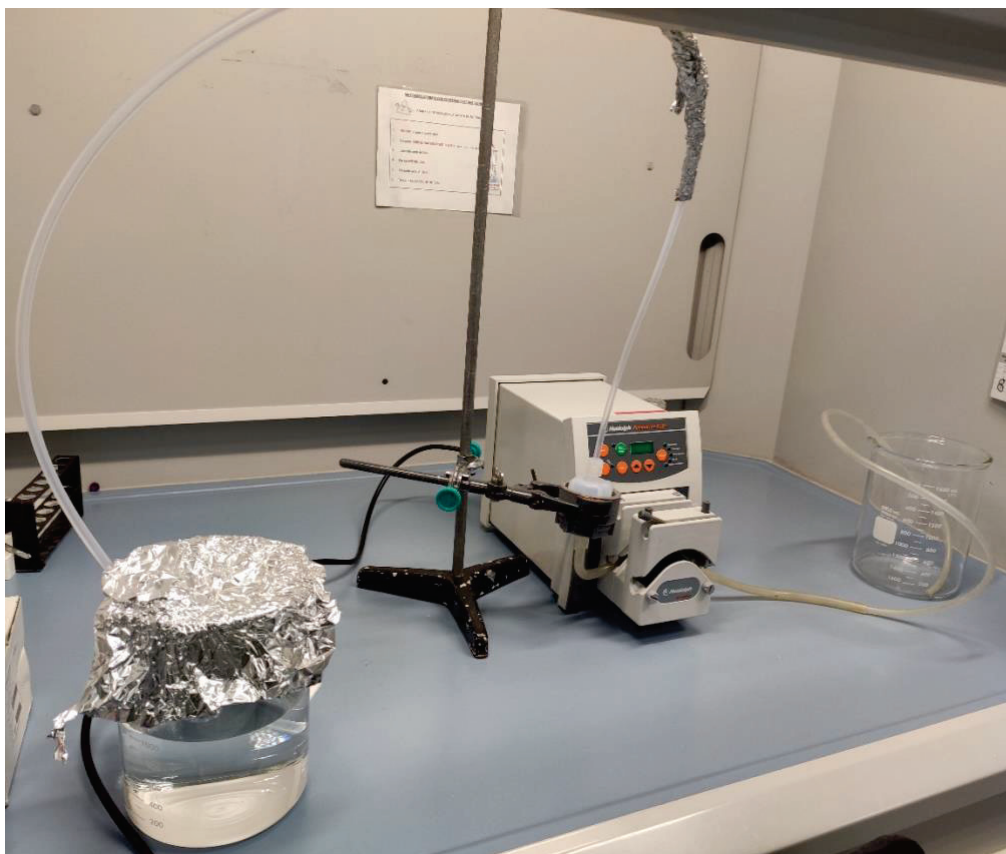


FIGURE S-2. Peristaltic pump connected to the sampling device during the blank analysis in the lab.

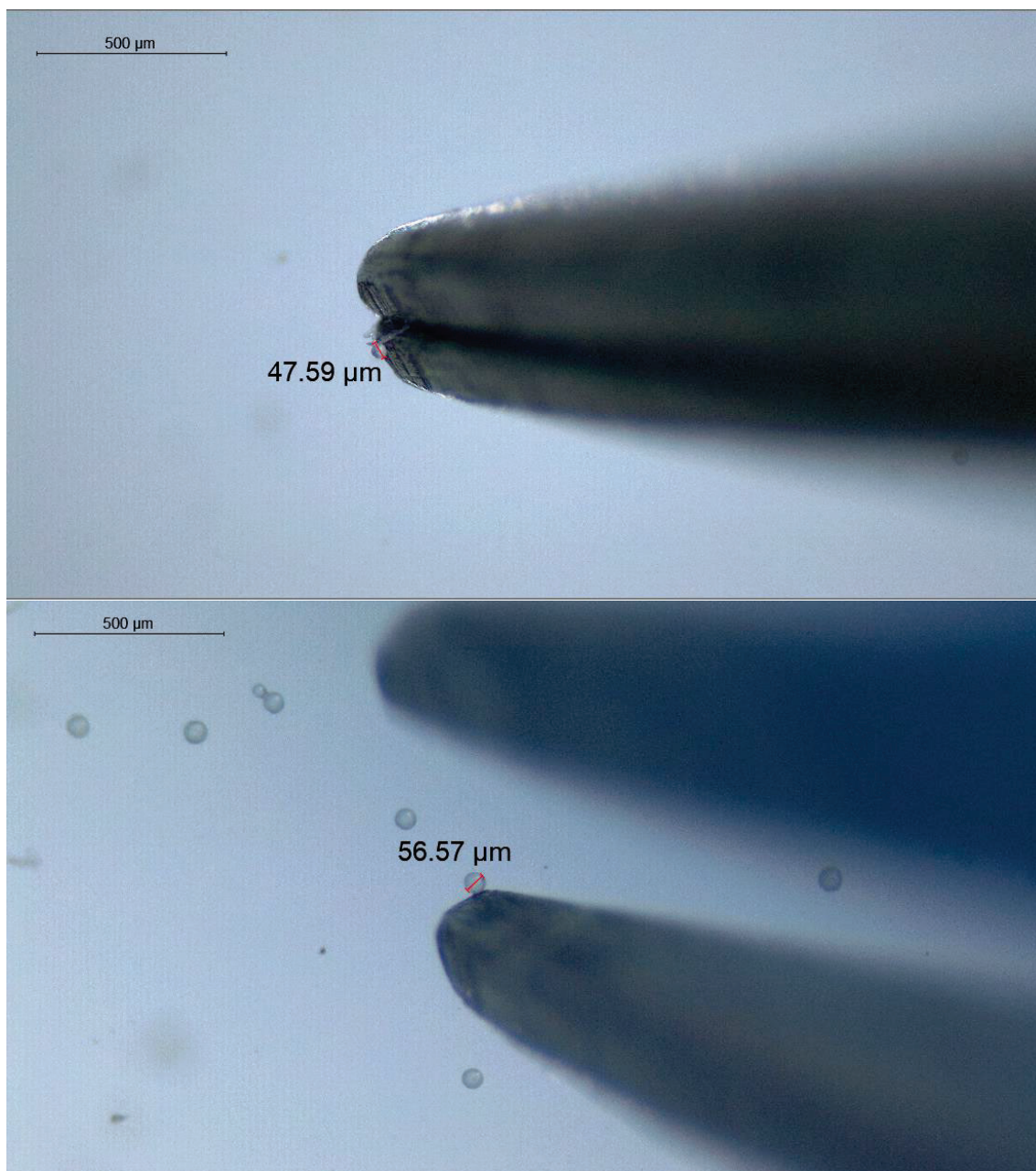


FIGURE S-3. Handling process of a microsphere standard in the size range of 50 μm.

2.3. Discussió dels resultats

Aquest apartat està dedicat a la discussió dels resultats corresponents al treball experimental recollits als Apartats 2.2.1. i 2.2.2. d'aquest capítol (articles científics I i II). Aquests treballs mostren el desenvolupament d'una metodologia analítica mitjançant FTIR per a l'anàlisi de microplàstics en aigües naturals i potables, i la seva posterior aplicació a l'estudi de les mostres d'aigua superficial de la conca del riu Llobregat, a l'ETAP de Sant Joan Despí i a les mostres d'aigua potable d'una part de la xarxa de distribució d'aigua.

Fins al moment que es va dur a terme l'anàlisi d'aquestes mostres, es desconeixia si els microplàstics estaven presents en el riu Llobregat o a l'aigua potable. Les tècniques disponibles en aquell moment eren principalment FTIR i Raman. Es va triar la tècnica de FTIR com l'opció més adequada perquè a diferència de l'espectroscòpia Raman, el temps d'anàlisi era molt més curt i permetia dur a terme l'anàlisi de totes les mostres en un temps raonable. A la Figura 28 s'inclou un petit esquema resum de la metodologia emprada en aquest primer treball experimental.

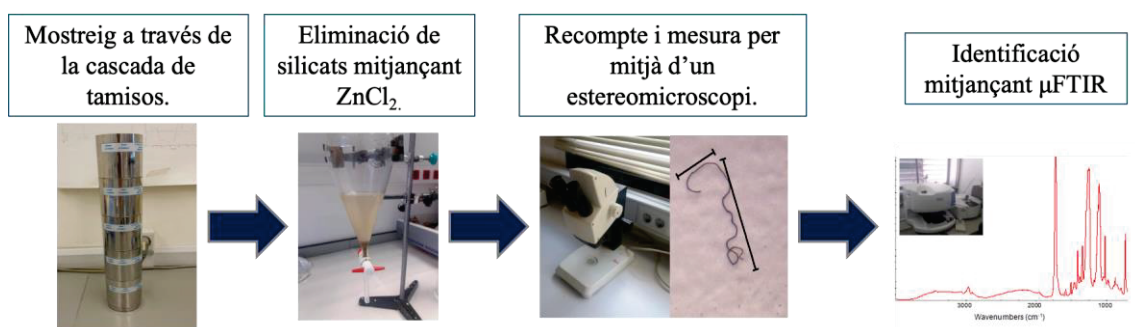


Figura 28. Esquema de la metodologia analítica emprada per l'anàlisi de microplàstics al Riu Llobregat.

2.3.1. Mostreig i pretractament de les mostres

En aquest capítol es va desenvolupar el procés de filtració per aigües superficials de riu i aigües potables. Atès que els límits de detecció de les tècniques que es basen en el recompte de partícules (com ara la metodologia FTIR) estan directament vinculats amb la probabilitat de localitzar una partícula de microplàstic, un volum de mostra reduït

disminueix la possibilitat de detectar partícules, incrementant així el marge d'error (Koelmans et al., 2019). No obstant, en el cas de les mostres que continguin una elevada terbolesa, cal evitar l'obstrucció dels filtres a causa de la matèria particulada de les mostres. Per tant, es recomana mostrejar el major volum de mostra possible sempre que no s'arribin a obstruir els filtres. Com que l'aigua superficial del riu i l'aigua potable són dos tipus de matrius amb unes característiques força diferenciades (a causa de la gran quantitat de matèria particulada existent a les mostres d'aigua superficial del riu), es van haver d'aplicar diferents metodologies de mostreig i de pretractament de mostra.

En el primer article científic (*Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)*) es va desenvolupar el procés de mostreig per les aigües superficials de riu i les aigües al llarg de les diferents etapes de l'ETAP. En aquestes mostres, el volum mostrejat depèn tant del contingut de matèria particulada com de la mida de la malla del filtre emprat. Els primers mostrejos es van dur a terme mitjançant una cascada de tamisos de 3.5, 1, 0.3, 0.1 i 0.02 mm. Com la mida inferior d'aquest tamís (20 µm) no és molt petita, es va optar pel mostreig de volums força grans de mostra.

Malauradament, aviat es va observar com la gran quantitat de matèria particulada de les mostres d'aigua superficial del Llobregat no només obturava el filtre, sinó que també dificultava molt la posterior anàlisi mitjançant FTIR. També s'observava una gran presència de fibres de cel·lulosa (les quals no es consideren com a plàstic a causa del seu origen natural) que dificultaven notablement el procés de recompte de partícules. Degut a això, es va triar un volum de mostreig de 2.5 L per les mostres d'aigua del riu Llobregat. Aquests volums es van recollir en ampolles de vidre ambre de 2.5 L, es van transportar al laboratori i es van filtrar mitjançant la cascada de tamisos d'acer inoxidable entre 3.5 mm i 0.02 mm.

En el cas de l'aigua de l'ETAP, la disminució de la matèria particulada causada pels tractaments aplicats durant el procés de potabilització van permetre augmentar els volums de mostreig fins a 50 L en les mostres que provenien del filtre de sorra i del filtre de carbó i fins a 100 L en les mostres de la ultrafiltració/osmosi inversa i la sortida de la planta, donat que el seu contingut de microplàstics es preveia que fos molt menor. Com el transport d'aquestes grans quantitats de mostra fins al laboratori és molt difícil, es va

optar per dur a terme el mostreig in situ a la planta. Aquest procés va requerir la instal·lació d'una bomba submergible (que es va adaptar perquè no hi hagués peces de plàstic en contacte amb l'aigua). A la Figura 29 es pot observar el dispositiu de mostreig en diferents punts de la planta acoblat amb la cascada de tamisos.



Filtre de sorra

Osmosi inversa

Filtre de carbó actiu

Aigua tractada

Figura 29. Imatges del mostreig al llarg de l'ETAP de Sant Joan Despí.

A la Figura 30 es pot observar l'aspecte final que tenen els filtres després de filtrar els volums següents:

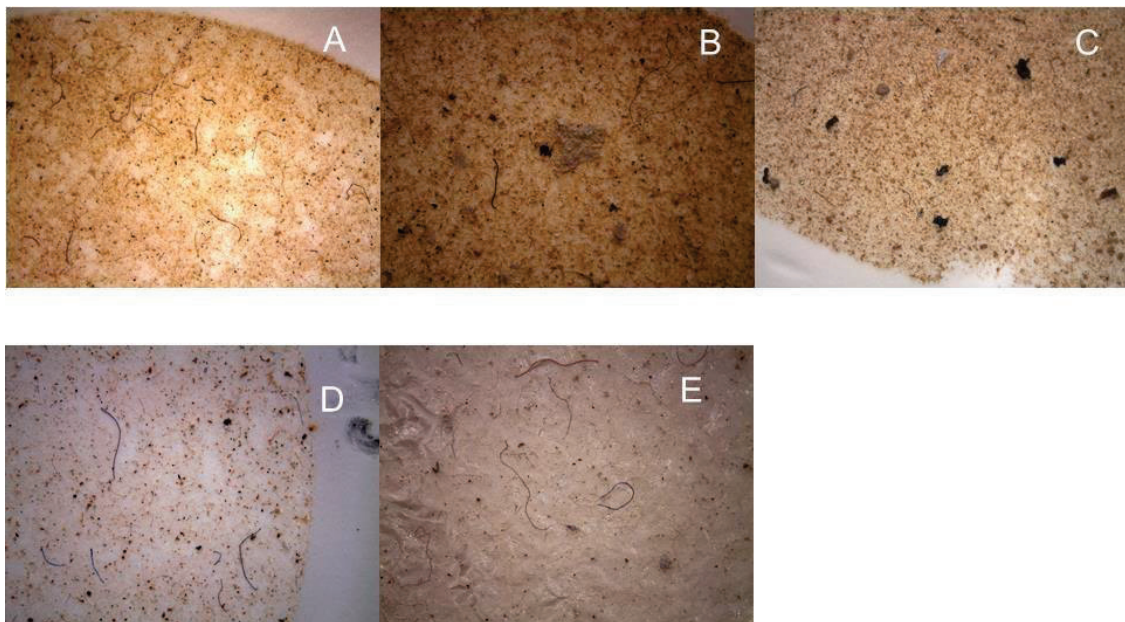


Figura 30. Filtres corresponents a la filtració de: a) 2.5 L d'aigua crua, b) 50 L del filtre de sorra, c) 50 L del filtre de carbó actiu, d) 100 L de l'osmosi inversa, e) 100 L d'aigua tractada.

Per separar els microplàstics de la matriu de matèria particulada, va ser necessari augmentar la densitat de l'aigua per tal de fer surar els microplàstics. Al mostreig de l'article científic I d'aquesta tesi (*Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)*) es va utilitzar una dissolució de 25 g de ZnCl_2 en 100 mL. Aquesta concentració va ser establerta buscant un compromís entre aconseguir la correcta separació dels microplàstics a la capa superior de la dissolució mantenint tota la matèria particulada a la part inferior. Els microplàstics es van transferir des dels tamisos d'acer inoxidable cap a embuts de decantació de 100 mL, netejant els tamisos d'acer inoxidable amb una solució d'aigua i etanol (70:30). Posteriorment es va afegir el ZnCl_2 . Després d'una primera agitació, els embuts de decantació es van deixar reposar 24 hores fins que tota la matèria particulada estigués decantada. Un cop passat aquest temps, es van eliminar totes les sorres i graves mitjançant la clau situada a la part inferior de l'embut de decantació i finalment es va filtrar l'extracte net sobre un filtre de niló d'1 μm . A la Figura 31 es pot observar una mostra del riu Llobregat abans d'aplicar el pretractament i durant el procés de separació per densitat.

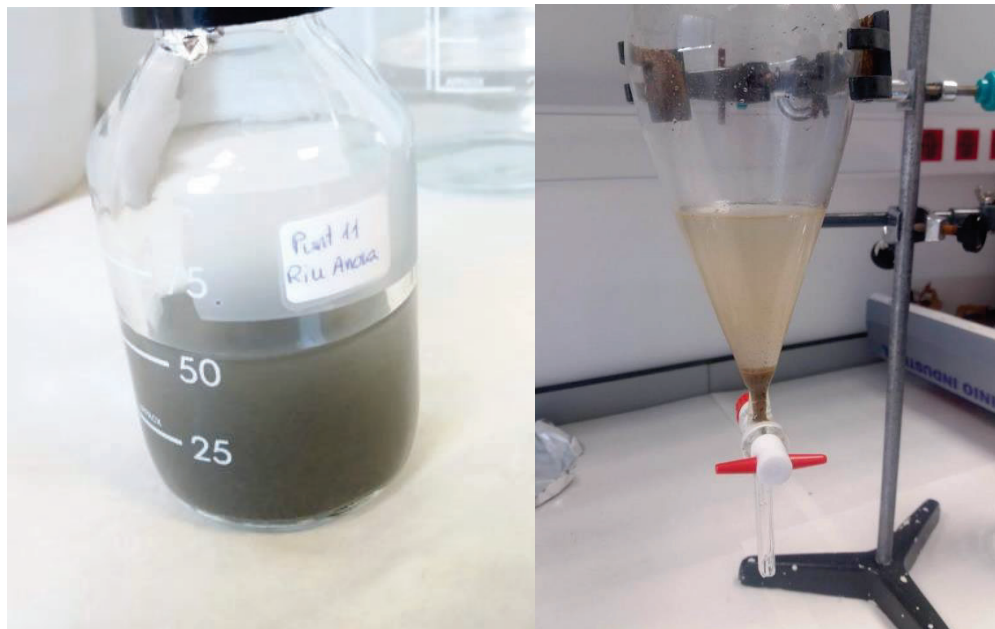


Figura 31. Mostra abans i durant el tractament de separació per densitat amb ZnCl_2 .

En el cas de les mostres d'aigua de l'ETAP, no va caldre dur a terme cap mena de separació per densitat, ja que el contingut de matèria particulada era molt inferior a les mostres del riu i no afectava la posterior identificació. En aquests tipus de mostres,

després de filtrar el volum corresponent amb la cascada de tamisos, es van transferir els microplàstics esbandint directament els tamisos d'acer amb H₂O i etanol i filtrant aquesta aigua amb un filtre de niló d'1 µm.

El mostreig es va dur a terme sense problemes per fer l'estudi dels microplàstics al llarg de l'ETAP de Sant Joan Despí, al article científic I, però aquesta metodologia de mostreig va ser descartada per l'anàlisi de les mostres d'aigua potable al llarg de la xarxa de l'estudi de l'article científic II (*Microplastics throughout a tap water supply network*), degut a la complexitat del dispositiu de mostreig i la incapacitat d'anar-lo transportant al llarg de tota la xarxa d'abastament. Com a solució, es va substituir la cascada de tamisos per un portafiltres tancat de PTFE (Figura 32) on s'hi col·loca un filtre. Aquest dispositiu (el qual és fàcilment transportable), permet la connexió amb qualsevol aixeta de la xarxa mitjançant un tub de PTFE. Així s'aconsegueix que l'aigua passi a través del filtre únicament gràcies a la pressió que li proporciona l'aixeta, sense la necessitat de connectar cap tipus de sistema de bombeig. A més, com el filtre està situat a l'interior del dispositiu, es minimitza notablement la possibilitat de contaminació de la mostra a causa dels microplàstics que hi puguin haver a l'ambient (Noorimotlagh et al., 2024), perquè aquesta en cap moment està en contacte amb l'aire ni amb l'ambient. Per poder agilitzar el mostreig a la xarxa, evitar molèsties a la ciutadania durant la realització d'aquest i evitar la possible contribució de microplàstics degut a les canonades i als sistemes interiors dels domicilis, es va optar per mostrejar directament els armaris de la xarxa, situats a la via pública. Aquets armaris (situats en cada sector de la xarxa d'abastament d'aigua) contenen una aixeta que proporciona la mateixa aigua que arriba als ciutadans. Així es facilita molt el mostreig i l'anàlisi de les mostres d'aigua potable (al no cal haver d'accedir a cap domicili particular ni a cap instal·lació per poder analitzar la xarxa).

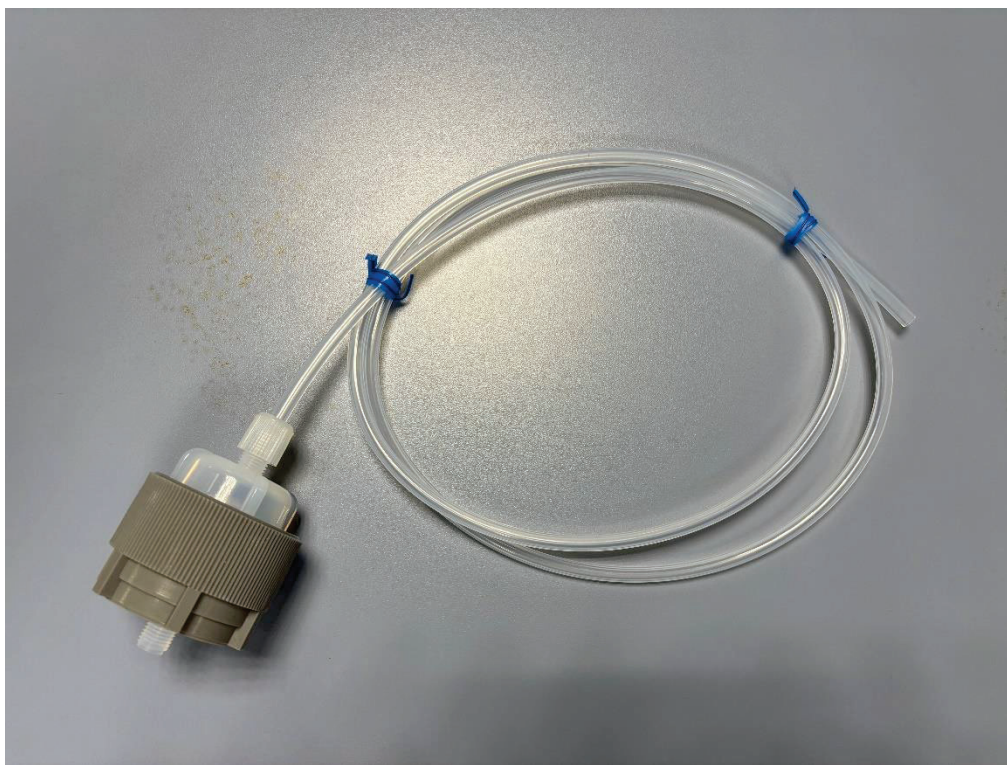


Figura 32. Dispositiu portafiltres de PTFE.

Dins del dispositiu portafiltres es van col·locar filtres de 47 mm d'1 μm de mida de porus. Això representa una disminució notable (de 20 a 1 μm) respecte al mostreig amb la cascada de tamisos. No obstant, al tractar-se d'aigües amb molta menor càrrega de partícules que les procedents del riu, es poden filtrar fins a uns 60 L de mostra amb aquesta mida (1 μm) sense obturar el filtre. Així es va poder mostrejar i analitzar la zona d'abastament més propera a l'ETAP de Sant Joan Despí a l'article científic II (*Microplastics throughout a tap water supply network*, Capítol 2.2.2.). Per tal de que la filtració sigui correcta, el procés de filtració es va dur a terme a un flux aproximat d'1 L/minut, que comporta aproximadament 1 hora en cada punt de mostreig.

Tot i que la filtració a aquesta mida de partícula (1 μm) no comporta pràcticament cap millora per la identificació mitjançant FTIR (donat que aquesta tècnica no pot identificar microplàstics menors de 20 μm), sí que representa una millora molt important per la identificació mitjançant Py-GC-MS, la qual no té cap limitació de mida a la hora d'analitzar els microplàstics, com es comentarà al Capítol 3.

2.3.2. Recompte, classificació i identificació dels microplàstics mitjançant FTIR

Un cop s'ha dut a terme el mostreig i la separació per densitat (si s'escau), es disposa dels potencials microplàstics sobre el filtre de niló. La primera etapa que té lloc és el recompte, la classificació i la mesura de la mida de les partícules sospitoses de ser microplàstics per mitjà d'un estereomicroscopi, com es mostra a la Figura 33. A la literatura s'han reportat diferents classificacions en funció de la forma, com *pellets*, perles, esferes, pel·lícules, escumes, fibres o fragments (Gan et al., 2023). No obstant, degut a la irregularitat de la majoria de microplàstics, aquestes classificacions són a vegades arbitràries. Per això, al treball experimental dut a terme a aquest capítol únicament es classifiquen els microplàstics com a fragments o fibres, ja que aquesta classificació és molt més acurada.



Figura 33. Fragments de microplàstics en una mostra de la conca del riu Llobregat.

La categorització dels microplàstics segons la seva forma té força rellevància, donat que aquesta pot influir en el seu comportament al medi ambient. Per exemple, a la literatura s'ha reportat com les fibres de microplàstics poden mantenir-se en suspensió en l'aigua dels rius durant períodes de temps més llargs en comparació amb els fragments (Crew et al., 2020; Waldschläger and Schüttrumpf, 2019), i com les fibres són la forma més comuna en ambients aquàtics i atmosfèrics, mentre que els fragments són més habituals al sòl (Gan et al., 2023). També cal considerar com els microplàstics de formes irregulars sembla que són més proclius a causar majors danys i infamació en comparació als microplàstics esfèrics i regulars, com s'ha comentat a l'Apartat 1.3.3. del Capítol 1. Al llarg del treball experimental dut a terme en aquest capítol, les fibres han sigut la forma

més comú als microplàstics detectats. A l'article científic I (*Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain)*), es va obtenir un 57% de fibres enfront a un 43% de fragments a les mostres d'aigua superficial del riu Llobregat. En aquest mateix estudi es va detectar un 55% de fibres i un 45% de fragments a l'aigua potable mostrejada a la sortida de la planta. En el article científic II (*Microplastics throughout a tap water supply network*) aquest comportament es va confirmar, donat que es va obtenir un 58% de fibres i un 42% de fragments. A més, sembla que la forma dels microplàstics també té algun efecte sobre la seva eliminació, tal i com es comentarà a l'Apartat 2.3.3. d'aquest capítol. Respecte a la mida dels microplàstics, a les mostres d'aigua superficial del riu Llobregat (article I) es van detectar fibres de microplàstics des de $327\text{ }\mu\text{m}$ fins a $4452\text{ }\mu\text{m}$, mentre que els fragments mesuraven entre $212 \times 79\text{ }\mu\text{m}$ i $1070 \times 938\text{ }\mu\text{m}$. En quant a les mostres d'aigua potable de la xarxa (article II), les partícules de microplàstics eren de mida menor, especialment els fragments (entre $83 \times 91\text{ }\mu\text{m}$ i $200 \times 200\text{ }\mu\text{m}$). Les fibres mesuraven entre $98\text{ }\mu\text{m}$ i $3288\text{ }\mu\text{m}$. Com s'ha apuntat prèviament a l'Apartat 1.3.3., la mida dels microplàstics pot comportar efectes sobre la salut, donat que com més reduïda és la mida dels microplàstics, major facilitat tenen per travessar les barreres cel·lulars i conseqüentment una major probabilitat de causar danys (Li et al., 2023)

Un cop duta a terme la classificació i el recompte dels potencials microplàstics, aquests es van identificar per mitjà de FTIR. Degut a que al laboratori de l'empresa (Aigües de Barcelona) no es disposa de la instrumentació FTIR, la identificació dels microplàstics es va dur a terme als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, amb la col·laboració de la Dra. Nuria Ferrer.

Per dur a terme l'anàlisi FTIR, cada partícula potencial de microplàstic s'ha de "pescar" amb l'ajuda d'unes pinces especials (com s'ha mostrat anteriorment a la Figura 27) i col·locar-los amb cura sobre una placa de CaF_2 de $5 \times 5\text{ mm}$, ja que els filtres de niló són un suport incompatible amb l'anàlisi FTIR. Aquest procés s'ha de dur a terme amb diligència i molta cura, donat que els filtres poden contaminar-se amb partícules de microplàstics que puguin estar presents a l'aire de la sala, però també es poden patir algunes pèrdues de microplàstics durant el procés de transferir les partícules sobre el suport de CaF_2 . Un cop feta la transferència de totes les partícules, s'enregistra l'espectre

FTIR de tota l'àrea del suport mitjançant un sensor *array imaging detector* amb una mida de píxel de $25 \times 25 \mu\text{m}$ i una resolució de 4 cm^{-1} .

Com s'ha comentat a la introducció d'aquest capítol, en principi existeixen alternatives que podrien utilitzar-se per dur a terme l'anàlisi directament a sobre del filtre (com per exemple mitjançant el mode de reflexió i utilitzant filtres de PC recoberts d'or. No obstant, en aquesta tesi es va descartar degut a dos problemes principals. El primer d'ells és l'increment desmesurat de temps d'anàlisi que comportaria haver d'escanejar tota l'àrea d'un filtre sencer. Per posar-ho en context, l'anàlisi del suport de CaF_2 que mesura $5 \times 5 \text{ mm}$ (amb una àrea total de 25 mm^2) tarda aproximadament 1 hora. Un filtre de 47 mm té una àrea aproximada de 1734 mm^2 , que és 69 vegades superior al suport de CaF_2 . L'increment en el temps d'anàlisi també augmentaria en aquest factor, fent totalment inviable l'anàlisi. Per altra banda, al transferir les partícules individualment cap al suport de CaF_2 mitjançant les pinces, únicament es transfereixen els microplàstics sense la matriu. Si s'analitzessin els microplàstics directament sobre el filtre, podrien existir possibles interaccions i interferències de la matriu (que també quedaria dipositada al filtre) i podrien dificultar l'anàlisi i la identificació. Tot i que en aquest treball experimental s'aplica un pretractament mitjançant una separació per densitat, segurament aquest no seria suficient per evitar les interferències i caldria dur a terme algun tipus de pretractament extra (com alguna classe d'oxidació) que allargaria el procediment analític i podria afectar a les recuperacions d'algun tipus de microplàstics.

Un cop enregistrat tot l'espectre, els espectres individuals de cada partícula es comparen amb 2 llibreries: la llibreria del software *OMNIC*, (*Thermo*), i la base de dades *KnowItAll IR Spectral Database Collection* (*Willey*). Així s'ha pogut dur a terme la identificació de totes les partícules de microplàstics, com es pot observar a la Figura 34.

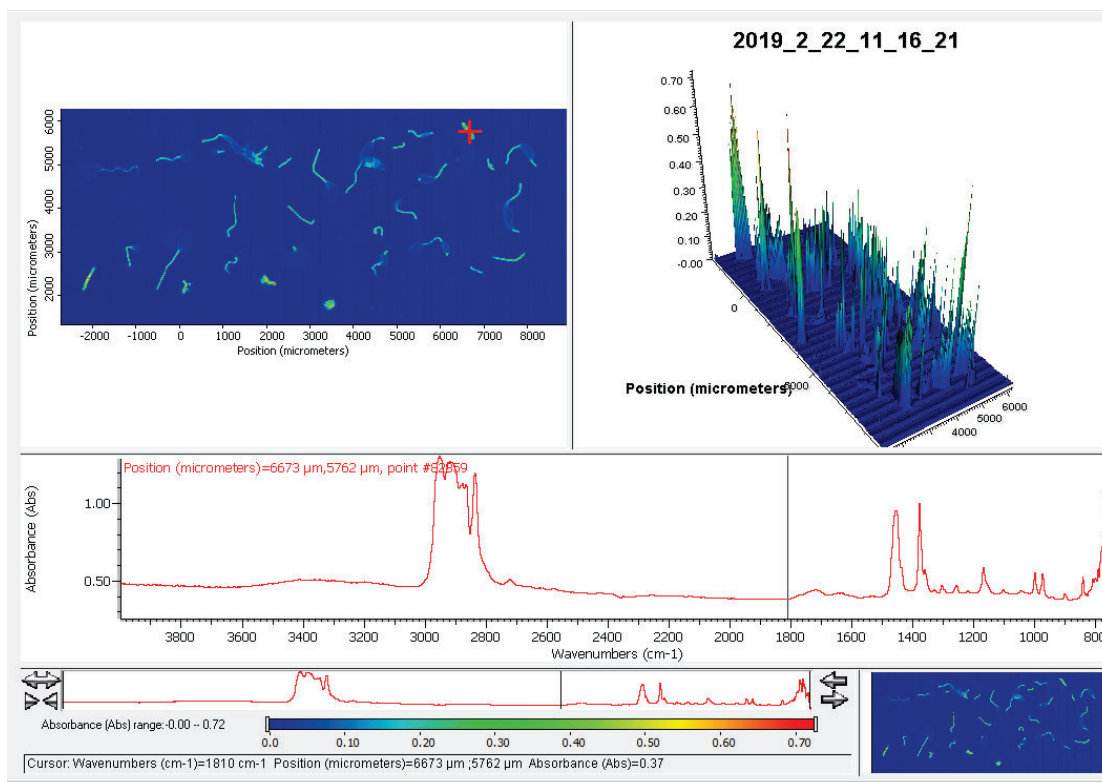


Figura 34. Procés d'identificació dels espectres obtinguts durant l'anàlisi FTIR.

Tot i que els s'han obtinguts bons resultats per mitjà d'aquesta metodologia, aquesta té algunes limitacions importants, com el possible biaix degut a l'error humà durant el recompte i la classificació de les partícules mitjançant l'estereomicroscopi, les possibles pèrdues o contaminacions durant el procés de transferència dels microplàstics des del filtre cap al suport de CaF_2 , l'elevat temps d'anàlisi requerit o la mida mínima que es capaç de detectar la tècnica FTIR (entre 20 i 50 μm), sumat a la dificultat de mesurar els nivells de microplàstics com al recompte de partícules i no pas per la seva massa (μg).

Degut a totes aquestes limitacions, es fa força inviable la seva implantació de forma rutinària al laboratori de l'empresa. És per això que s'ha optat per desenvolupar una metodologia cromatogràfica basada en Py-GC-MS que superi algunes de les limitacions de la tècnica FTIR i permeti el seu anàlisi de forma rutinària al laboratori d'Aigües de Barcelona, com es desenvoluparà al llarg del Capítol 3 (Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant Py-GC-MS).

2.3.3. Incidència i eliminació dels microplàstics al llarg del tractament d'aigües

A la data que es va dur a terme aquest estudi (any 2019-2020) pràcticament no existia informació sobre el comportament i l'eliminació de microplàstics en una ETAP. En l'ETAP de Sant Joan Despí, la presa de mostra es va fer tenint en compte el temps de retenció hidràulic de la planta, per així poder assegurar la representativitat de les mostres d'aigua recollides al llarg dels diferents tractaments de la planta i poder avaluar l'eficàcia de l'eliminació.

En totes les etapes del tractament es van detectar microplàstics. Els microplàstics més detectats van ser fibres de PET i fragments de PP. La diferència de presència de microplàstics l'aigua de sortida de la planta (0.06 ± 0.04 MP/L) respecte l'aigua mostrejada a l'entrada de la planta (0.96 ± 0.46 MP/L), va portar a un rendiment d'eliminació global del $93 \pm 5\%$ al llarg de tot el tractament.

Al llarg dels anys i de forma més recent, a la literatura s'han reportat 14 treballs sobre la incidència de microplàstics al llarg de diferents ETAPs a nivell global, amb eliminacions compreses entre -12.7% fins al 99.7% (taula 7).

Un estudi dut a terme en dos ETAPs de Bangkok (Tailàndia) va reportar eliminacions negatives en una de les dos ETAPs amb un -12.7%, mentre que a l'altre ETAP es van eliminar els microplàstics en un 27.7% (Chanpiwat and Damrongsiri, 2021). Els autors de l'article van justificar el baix rendiment comparat amb altres estudis (Pivokonsky et al., 2018; Z. Wang et al., 2020) per la falta de tractaments com la flotació (la qual s'han mostrat efectiva per eliminar nombrosos tipus de microplàstics a causa de la seva densitat menor que la de l'aigua (Pivokonsky et al., 2018)), o la ozonització, que en alguns estudis s'ha mostrat efectiva per eliminar els microplàstics en un 90% (Sol et al., 2020). Tot i això, hi ha estudis que contradiuen aquesta teoria, i reporten que l'ozonització no només no millora significativament l'eliminació, sinó que augmenta el nombre de microplàstics petits de mides compreses entre 1 i 20 μm , degut a que l'oxidació facilita la posterior fragmentació dels microplàstics en partícules més petites (Z. Wang et al., 2020).

Taula 7. Eficiències d'eliminació de microplàstics a diferents ETAPs a nivell mundial.

Localització	Tipus de tractament	Tècniques analítiques	Tipus de microplàstics	Mida (μm)	MPs/L a la entrada de l'ETAP	Eliminació (%)	Referència
Delta del riu Iang-Tsé, Xina	Coagulació/floculació, sedimentació, filtració de sorra i ozonització combinada amb filtració GAC	μ - Raman, SEM	PET, PE, PP, PA i altres	1 a >100	6614 $\pm$ 1132	88.6	(Z. Wang et al., 2020)
República Txeca	Coagulació/floculació, filtració de sorra, desinfecció	μ - Raman, SEM	CA, PET, PVC, PE, PP, EVA, PBA, PTT i PTFE	1 a >100	23 $\pm$ 2	80.0	(Pivokonský et al., 2020)
República Txeca	Coagulació/floculació, Sedimentació, Filtració de sorra, Ozonització + filtració GAC, Absorció UV, Desinfecció	μ - Raman, SEM	CA, PET, PVC, PE, PP, EVA, PS, PA6, PEO + PEG i altres	1 a >100	1296 $\pm$ 35	92.0	(Pivokonský et al., 2020)
Catalunya, Espanya	Coagulació/floculació, sedimentació, filtració de sorra, ozonització i filtració GAC, ultrafiltració i osmosi inversa	estereomicroscopi, μ - FTIR	PE, ABS, PVA, ER, PTFE, PA, AR, PAN, PS, PES i PP	20 – 5000	0.96 $\pm$ 0.46	94.0	(Dalmau-Soler et al., 2021)
Xina	Aireació, coagulació/sedimentació, filtració amb sorra i filtració GAC	estereomicroscopi, SEM, μ -FTIR, μ - Raman	PA, PVC i PS	1 a >100	2173 $\pm$ 112 a 3998 $\pm$ 246	87.2	(Shen et al., 2021)
Surabaya, Indonèsia	Aireació, Pre-sedimentació, Coagulació, Floculació-Sedimentació, Filtració, Desinfecció	microscopi de dissecció, FTIR	cellophane, PE, PP, LDPE,	1 – 5000	26.8	40.6	(Radityaningrum et al., 2021)

			polytrimolithicamide, PA 6, PA 6.6 i PES				
Surabaya, Indonèsia	Aireació, Pre-sedimentació, Coagulació, Floculació-Sedimentació, Filtració, Desinfecció	microscopi de dissecció, FTIR	cellophane, PE, PP, LDPE, polytrimolithicamide, PA 6, PA 6.6 i PES	1 – 5000	35	75.7	(Radityaningrum et al., 2021)
Corea del Sud	Preozonització, coagulació/floculació, sedimentació i filtració amb sorra	μ- FTIR, SEM	PE, PP, PET, PMMA, PA i PS	20 a >100	2.37	99.7	(Jung et al., 2022)
Corea del Sud	Pre-ozonització, coagulació/floculació, sedimentació i filtració amb sorra	μ- FTIR, SEM	PE, PP, PET, PMMA, PA i PS	20 a >100	2.13	99.6	(Jung et al., 2022)
Corea del Sud	Pre-ozonització, coagulació/floculació, sedimentació i filtració amb sorra	μ- FTIR, SEM	PE, PP, PET, PMMA, PS i SBR	20 a >100	2.28	99.2	(Jung et al., 2022)
Corea del Sud	Coagulació/floculació, sedimentació i filtració amb sorra	μ- FTIR, SEM	PE, PP, PET, PMMA, PS i SBR	20 a >100	*	*	(Jung et al., 2022)
Bangkok, Tailàndia	Pantalla, clarificació (coagulació, floculació, sedimentació), filtració de mitjans duals (sorra ràpida/carbó antracita), cloració	microscopi de fluorescència, microscòpia òptica, ATR-FTIR, Raman confocal	PE, PP, PET, PA, PVC i altres	6.5 a >500	1385	67.6	(Kankanige and Babel, 2021)
Bangkok, Tailàndia	Pantalla, clarificació (coagulació, floculació, sedimentació), filtració de mitjans duals (sorra ràpida/carbó antracita), cloració	microscopi de fluorescència, microscòpia òptica,	PE, PP, PET, PA, PVC i altres	6.5 a >500	1796	57.2	(Kankanige and Babel, 2021)

		ATR-FTIR, Raman confocal					
Jiaying, Xina	Pre-ozonització, pretractament biològic, coagulació i sedimentació, ozonització, filtració de carbó activat biològic (BAC), microfloculació, filtració de sorra	Metal·loscopi, μ -Raman	PP, PE, PVC, PA, VINYL, VINYON	10 – 1000	3738.36 $\pm$ 461.29	81.2	(Wu et al., 2022)
Jiaying, Xina	Coagulació/sedimentació i filtració per membrana	microscopi estereoscòpic, μ -FTIR, SEM	Nylon, PEST	< 50, 50 – 100, > 200	134.79	49.7	(Chu et al., 2022)
Calcuta, Índia	Pre-desinfecció, coagulació-floculació, clarificació de polsos, filtració de sorra i post-desinfecció	microscopi òptic, ATR FT-IR	PET, PE, PP, PS i altres	<25 a >100	17.88	84.6	(Sarkar et al., 2021)
Ontario, Canadà	Coagulació, floculació, filtració amb sorra antracita i cloració	μ -Raman, microscopi estereoscòpic	PET-PEST, PP, PU, PE, PBT, PAN, Acrylic, Silicona	10 a >500	42 $\pm$ 18	52.0	(Cherniak et al., 2022)
Teheran, Iran	Cribratge, Coagulació i Floculació, Filtració de sorra i Desinfecció	SEM, μ -Raman	PP, PET, PE, PS, PTFE, PU i altres	1 a >100	2808 $\pm$ 80	50.1	(Adib et al., 2021)
Teheran, Iran	Cribratge, Coagulació i Floculació, Filtració de sorra i Desinfecció	SEM, μ -Raman	PP, PET, PE, PS, PTFE, PU i altres	1 a >100	1996 $\pm$ 268	48.4	(Adib et al., 2021)
Teheran, Iran	Coagulació i Floculació, Filtració de sorra i Desinfecció	SEM, μ -Raman	PP, PET, PE, PS, PTFE, PU i altres	1 a >100	2172 $\pm$ 119	55.2	(Adib et al., 2021)
Bangkok, Tailàndia	Coagulació, floculació, sedimentació, filtració de sorra i cloració	μ -Raman	PP, PE, PS, PVC, PET	50 a >1000	0.55 $\pm$ 0.15	-12.7	(Chanpiwat and

							Damrongsiri, 2021)
Bangkok, Tailàndia	Coagulació i floculació, sedimentació, filtració de sorra i cloració	μ-Raman	PP, PE, PS, PVC, PET	50 a >1000	0.94 ± 0.49	27.7	(Chanpiwat and Damrongsiri, 2021)
Catalunya, Espanya	Clarificador, filtre de sorra, filtre de carbó	microscopi estereoscòpic, μFTIR, ATR - FTIR	PES, PP, PA, PE, PET, PS i altres	20 – 2000	4.230 ± 1.263	98.3	(Dronjak et al., 2022)

Per tant, la tasa d'eliminació dels microplàstics obtinguda a l'ETAP de Sant Joan Despí és de les més elevades segons les dades bibliogràfiques. Aquest resultat no és sorprenent, donat que l'ETAP de Sant Joan Despí és una de les més avançades d'Europa en termes tecnològics, i disposa de tractaments avançats com per exemple la osmosi inversa.

Respecte les eliminacions parcials de cada tractament obtingudes a l'estudi de l'ETAP de Sant Joan Despí, s'observa com la major eliminació ($78 \pm 9\%$) va tenir lloc al filtre de sorra. Els tractaments successius van obtenir un rendiments d'eliminació menors. Es va obtenir un $54 \pm 27\%$ d'eliminació a la línia de tractament avançat per membranes (ultrafiltració seguida d'osmosi inversa), mentre que al tractament convencional (ozonització seguit de filtració per carbó actiu granular) només es va obtenir un $18 \pm 46\%$.

El procés de coagulació/floculació/sedimentació és un dels processos que més s'utilitzen per el tractament d'aigües, per eliminar contaminants i partícules en suspensió (Rompophak et al., 2024). Consisteix en afegir productes coagulants (els quals habitualment són sals inorgàniques), deixar que es dugui a terme una mescla suau per afavorir la formació de flocs, i posteriorment deixar-los sedimentar (habitualment per gravetat), obtenint una aigua més neta. Les eficiències d'eliminació de microplàstics del procés de coagulació-floculació-sedimentació varien entre el 25% i el 60% (Rompophak et al., 2024). Tot i que en principi la mida i el tipus dels microplàstics haurien de tenir un impacte diferent en l'eficiència d'eliminació (teòricament la seva interacció depèn de la forma i el tipus de partícula), a dia d'avui no s'ha trobat encara cap relació. No obstant, encara hi ha pocs estudis disponibles i caldria dur a terme més recerca per confirmar aquest comportament.

Seguidament del procés de coagulació/floculació/sedimentació, acostuma a existir una etapa de filtració. Aquesta etapa sembla que sí que juga un paper clau en l'eliminació dels microplàstics. Per exemple, hi ha estudis que reporten una eliminació al filtre de sorra del 100% després d'un procés de coagulació/floculació i sedimentació (Shao et al., 2020). De la mateixa manera, altres estudis troben una eliminació del 86.9% de micro/nanoplàstics entre 180 nm i 125 μm (Yongli Zhang et al., 2020). En aquest estudi també s'assenyala que l'eficiència d'eliminació dels microplàstics més grans de 100 μm va ser pràcticament total (99.9%). La diferència d'eliminació amb el nostre estudi ($78 \pm 9\%$) es pot explicar perquè en el nostre anàlisi consideràvem també els microplàstics fins a 20 μm . En aquest

procés de filtració per sorra sembla que sí que existeix una correlació directa entre la mida dels microplàstics i l'eficiència d'eliminació, degut a que aquesta és inferior en els microplàstics de mida més petita ($< 20 \mu\text{m}$). A una ETAP de Corea (Jung et al., 2022), es va reportar que l'eliminació de microplàstics entre 45 i 90 μm era completa, però disminuïa fins al voltant del 85% en el cas de les partícules entre 10 i 20 μm (Na et al., 2021). En aquest estudi s'indica que la distribució de mides del gra dels filtres de sorra és entre 1 i 300 μm , amb un màxim de 40.3 μm , i aquesta pot ser una de les explicacions d'aquesta variació en l'eliminació depenent de les mides dels microplàstics.

Per altra banda, els tipus de filtració més avançats acostumen a estar basats en la filtració per membranes, com per exemple la microfiltració (amb mides de porus entre 0.1 i 1 μm) o la ultrafiltració (amb mides de porus menors de 0.1 μm). Experiments a escala de laboratori han confirmat que la microfiltració elimina de forma completa els microplàstics en aigua (J. Lee et al., 2023). No obstant, també s'ha reportat com l'eliminació dels microplàstics pot disminuir degut als processos de neteja i a l'envelliment de les membranes, que poden provocar el trencament de la membrana del filtre, disminuint així l'eficiència de filtració dels microplàstics (Chu et al., 2022).

Com s'ha comentat anteriorment en aquest apartat, sembla que tant la forma com la mida dels microplàstics juga un paper clau respecte al seu comportament i la seva eliminació al llarg dels tractaments de potabilització de l'aigua. Tot i que la proporció entre fibres i fragments es manté relativament constant al llarg de tot el tractament (amb una major incidència de les fibres respecte els fragments), sembla que tenen un comportament força diferenciats, ja que mentre que el patró de mida de les fibres no va variar significativament al llarg del tractament, la mida dels fragments detectats va disminuir de forma important, com es pot observar a la Figura 3 de l'article II (*Microplastics throughout a tap water supply network*). Concretament, a l'aigua crua mostrejada a l'entrada de l'ETAP el 60% dels fragments mesuraven entre 500 i 1000 μm , el 20% entre 1000 i 2000 μm i el 20% més de 2000 μm . En canvi, després de la primera etapa al filtre de sorra tots els fragments detectats eren més petits de 500 μm . Al llarg de les etapes posteriors, al voltant del 80% dels fragments de microplàstics detectats eren més petits de 500 μm i la resta estaven compresos entre 500 i 1000 μm . Aquest comportament es pot explicar per la funció del filtre de sorra, que actua com un filtre físic que promou l'eliminació de les partícules de mida més gran. Per altre banda, una altra explicació possible podria ser que les mostres

d'aigua crua del riu mostrejades a l'entrada de la planta tenen una terbolesa elevada i una major quantitat de matèria particulada que les mostres d'aigua procedents de les diferents etapes del tractament a l'interior de la planta, i això podria dificultar la identificació dels fragments de menor mida comparativament amb les mostres de l'ETAP.

La majoria d'estudis de la bibliografia reporten que els tipus de microplàstics detectats més habitualment al llarg del tractament són PP, PE, PS, PET i PVC. Aquests resultats coincideixen amb la producció mundial dels tipus de plàstics més fabricats. Per altra banda, aquests tipus de polímers també són coherents amb els que es detecten més sovint a l'aigua potable. En els estudis realitzats a l'entorn de l'ETAP de Sant Joan Despí, els tipus de microplàstics més comuns que es van trobar tant en aigua de rius com en aigua potable van ser PP i PET. Així doncs els microplàstics majoritaris semblen coincidir amb els que reporten a la literatura amb més assiduïtat. Per altra banda, es van detectar també altres polímers a concentracions més baixes com PA, PS o PE.

Capítol 3. Anàlisi de microplàstics en aigües mitjançant Py-GC-MS

3.1. Introducció

Com s'ha comentat al Capítol 2, el desenvolupament i l'aplicació de la metodologia FTIR va permetre avaluar la presència de microplàstics en les aigües del riu i a les aigües potables mostrejades a la xarxa de distribució. Els estudis realitzats també van permetre dur a terme la identificació dels tipus de microplàstics més comuns detectats a les mostres d'aigua, però es van trobar algunes limitacions en aquest procés. En el Capítol 3, es va desenvolupar una nova metodologia emprant la tècnica Py-GC-MS que busca superar les dificultats trobades anteriorment per afrontar una anàlisi de microplàstics més ràpida, robusta i que pugui ser aplicada de forma rutinària.

La cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses és una de les tècniques analítiques més emprades en l'actualitat a la gran majoria de laboratoris d'anàlisi d'aigües per l'anàlisi de contaminants orgànics volàtils i semivolàtils. L'aparició de la piròlisi acoblada a GC-MS permet ampliar notablement l'aplicabilitat de la cromatografia de gasos per la determinació de polímers, que són pirolitzats i transformats en molècules més petites i volàtils, les quals són analitzables mitjançant GC-MS. El primer acoblament exitós entre piròlisi i cromatografia de gasos data de l'any 1961 (Hewitt and Whitham, 1961), i l'any 1967 ja es va aplicar a la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses (Merritt and Robertson, 1967).

Breument, la mostra insoluble i no volàtil s'introdueix dins d'un pirolitzador (el qual està directament connectat amb el port d'injecció del cromatògraf de gasos, Figura 35). Tot seguit el pirolitzador escalfa la mostra fins a la temperatura de piròlisi (600-1200 °C), descomponent la mostra en fragments volàtils, els quals es transfereixen cap al cromatògraf de gasos per a la seva separació i posterior identificació i quantificació mitjançant l'espectrometria de masses.

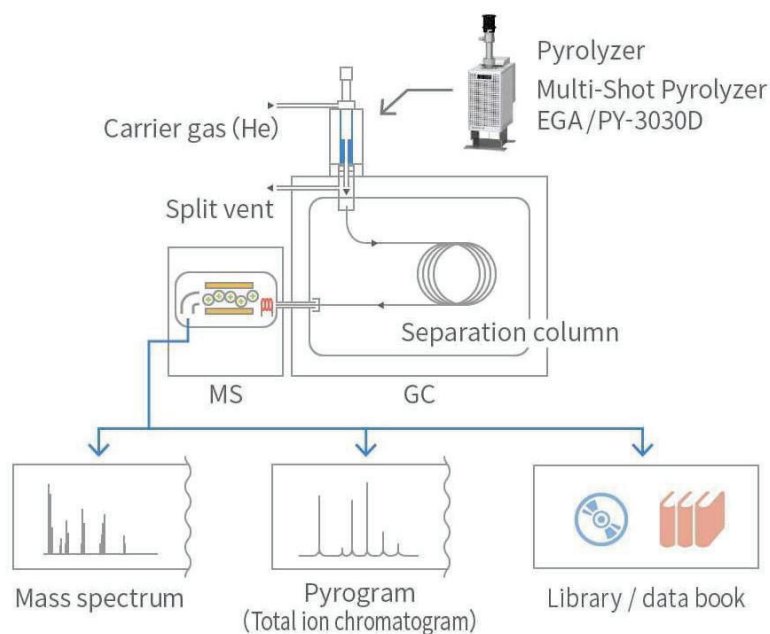


Figura 35. Esquema d'un equip de Py-GC-MS (<https://www.frontier-lab.com/technical-information/methodology/part3/>).

Darrerament, la tècnica Py-GC-MS s'ha posicionat com una de les tècniques més prometedores per l'anàlisi de microplàstics degut als seus múltiples avantatges, donat que permet la detecció de microplàstics de menor mida, és més sensible que altres tècniques i està menys afectada per les impureses i interferències de la matriu (Picó and Barceló, 2020). A la Figura 36 es pot observar la introducció d'una mostra a l'equip de Py-GC-MS.



Figura 36. Introducció d'una mostra a l'equip de Py-GC-MS.

La determinació de microplàstics en aigua es pot dur a terme directament pirolitzant el filtre de fibra de vidre sencer que conté els microplàstics (Fischer and Scholz-Böttcher, 2019) o bé extraient-los prèviament. Aquest procés es pot dur a terme mitjançant una separació per densitat amb NaCl, NaI o ZnCl₂ (Doyen et al., 2019; Fischer et al., 2019) o si la matriu ho requerís (matrius molt brutes i carregades de matèria orgànica), per mitjà d'una digestió amb àcids, oxidants o enzims (Fischer and Scholz-Böttcher, 2017; Gomiero et al., 2019).

La identificació dels tipus de microplàstics té lloc comparant els pirogrames i els espectres de masses obtinguts amb els de la llibreria. Aquests són específics de cada tipus de polímers. A la Figura 37 es mostra a mode d'exemple com en el procés de piròlisi del PS forma un dels seus fragments específics (5-hexene-1,3,5-triyltribenzene) el qual sí que es detecta per GC-MS.

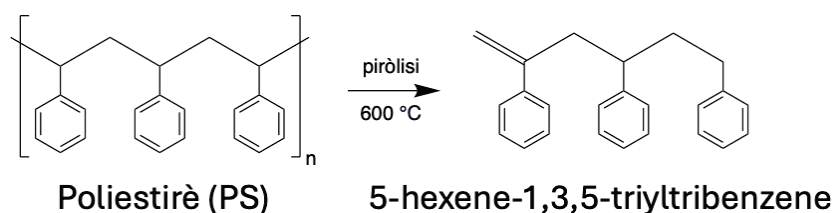


Figura 37. Formació del 5-hexene-1,3,5-triyltribenzene a partir de la piròlisi de PS.

3.2. Resultats experimentals

Aquest apartat inclou els dos articles científics que han sorgit arrel del desenvolupament i l'aplicació de la metodologia cromatogràfica mitjançant Py-GC-MS. A l'article científic III (*Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry*) s'ha desenvolupat, optimitzat i validat la metodologia basada en Py-GC-MS. Mitjançant aquesta tècnica s'han obtingut uns bons paràmetres de qualitat, com la linealitat de les rectes de calibratge, límits de detecció i quantificació adequats i unes bones incerteses. A més, s'ha dut a terme un exercici d'interlaboratori amb bons resultats. La robustesa i el curt temps d'anàlisi del mètode han permès la seva implementació com a part de la rutina d'anàlisi sistemàtica del Laboratori.

Al article científic IV (*Implementation plan to monitor microplastics in surface and drinking water according to Directive (EU) 2020/2184: Barcelona case study*) s'ha aplicat exhaustivament la metodologia desenvolupada al llarg de la gran major part de la xarxa d'abastament d'aigua potable de l'àrea de Barcelona (a diferència del primer estudi mitjançant FTIR de l'article I, on només es va mostrejar la zona propera a l'ETAP de Sant Joan Despí). Així s'ha pogut examinar si les concentracions i el tipus de microplàstics depenen de les diferents àrees de la xarxa, amb diferents orígens d'aigua. En aquest estudi també es va mostrejar íntegrament la conca del riu Llobregat (incloent molts més punts de mostreig que al primer estudi de l'article mitjançant FTIR), per avaluar quins són els possibles punts de la conca amb més incidència de microplàstics.

3.2.1. Article científic III

Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry

Joan Dalmau-Soler¹, M^a Rosa Boleda¹, Silvia Lacorte^{2*}

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.



Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry

Joan Dalmau-Soler^a, M. Rosa Boleda^a, Silvia Lacorte^{b,*}

^a Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain

^b Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Polymers
Py-GC-MS
Validation
Drinking water
River water
Reclaimed water

ABSTRACT

The presence of microplastics (MPs) in water intended for human consumption represents a growing concern due to their ubiquity in the aquatic environments and the potential adverse effects on human health. In this context, validated and standardized analytical methods are required to minimize uncertainties associated with the determination of MPs in water, especially during the drinking water treatment process. In this study, a simple water sampling and extraction procedure and analysis using pyrolysis with gas chromatography coupled to mass spectrometry (Py-GC-MS) was developed to determine 7 types of polymers in water. Quality parameters associated with the method were evaluated, including limits of detection (MDL) and quantitation (MQL), linearity, precision, accuracy, and extended uncertainty. The developed methodology was validated by participating in the EUROQCHARM interlaboratory exercise, and the Z-scores were within the acceptable range for 4 of the 5 polymers tested. Finally, MPs were determined in river water, reclaimed water, and drinking water from the urban area of Barcelona and total concentrations ranged from 11.3 µg/L to 77.1 µg/L. The proposed methodology allows for simple (direct filtration of 100–500 mL of water with a 13 mm glass fiber filter), quantitative (µg/L), and rapid (with a total analysis time of 20 min per sample, including both pyrolysis and GC-MS) analysis of MPs in water intended for drinking.

1. Introduction

The proliferation of synthetic plastics has been one of the most significant developments of humanity in the last century. Due to their physical properties, chemical resistance, and low production cost, plastics are widely used in various applications, including packaging, building and construction, automotive, electronics, and others [1]. The historical importance of plastics is such that many authors have referred to the 20th and 21st centuries as the “Plastics Age” [2].

However, due to their physicochemical properties, the plastics can easily degrade into microplastics (MPs) which enter the environment in two main ways: as primary MPs, which are intentionally produced, such as microbeads used in personal care products, and as secondary MPs, which originate from the erosion of larger plastic particles into fragments of 5 mm or less. MPs have become ubiquitous in aquatic environments, including marine, surface, and groundwater [3].

In recent years, the presence of MPs in drinking water has attracted increasing attention due to the potential toxicity associated with the particles themselves, the plastic composition, and additives and

contaminants or microorganisms adsorbed on the surface of MPs [4]. Even though drinking water treatment plants (DWTPs) are generally effective in removing more than 80 % of MPs between 1 and 100 µm [5], MPs have been recurrently detected in drinking water [6,7]. For this reason, Directive (EU) 2020/2184 [8] on the quality of water intended for human consumption calls for the monitoring of MPs in drinking water, prior to their inclusion in the Watch List, by adopting a robust methodology. However, due to the lack of harmonized and standardized methodologies for sampling, identification and quantification, MPs concentrations in tap water can vary by up to six orders of magnitude, according to a recent review [7]. MicroFourier-transform infrared spectroscopy (µFTIR) has a size limitation of <20 µm and can lead to a significant underestimation in the order of 35 % compared to Raman spectroscopy [9,10], which is capable of detecting size ranges <20 µm, although the analysis time increases considerably [11]. Consequently, studies that use µFTIR generally detect lower concentrations in drinking water (between 0.00011 and 0.174 ± 0.405 MPs/L) [12,13] compared to those using Raman spectroscopy (from 14 ± 1 to 930 ± 71 MPs/L) [14,15]. Neither FTIR nor Raman can quantify the mass of MPs, as

* Corresponding author.

E-mail address: silvia.lacorte@idaea.csic.es (S. Lacorte).

concentrations are typically reported as MPs particles/L. The thermoanalytical methodology based in pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS) emerges as a possible solution to the above limitations. On one hand, microplastics down to 1 μm can be analyzed (even lower, since the particle size is only limited by the pore of the filter used). On the other hand, the entire analytical process (including both pyrolysis and chromatography) can be very fast (e.g. 20–30 min typical of a chromatographic analysis). Thus, large batches of samples can be analyzed to monitor MP concentrations in water intended for drinking. In addition, thermoanalytical methods, such as Py-GC-MS, provide mass quantification regardless of particle size, making them a promising tool for the routine analysis of MPs in water. However, to date, only 2 published articles report MPs in drinking water using Py-GC-MS. Reported total concentrations of MPs range from 0.0061 to 0.0931 $\mu\text{g/L}$ at different stages of the drinking water supply chain in Norway [16], and mean concentrations between 0.00014 and 0.00543 $\mu\text{g/L}$ in Sweden [13], with polyethylene, polyamide, and polyester being the most frequently detected polymers. In both studies, the raw water used for obtaining drinking water comes from pristine lakes.

In this study, an effective, simple, and quantitative analytical methodology based on Py-GC-MS has been developed to determine 7 main polymers including polymethylmethacrylate (PMMA), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC) and polystyrene (PS) in water intended for drinking. Quality parameters including the analysis of the uncertainty were calculated for the proposed methodology to ensure the reliability of the reported data. Additionally, the method was validated through participation in the round 3 of the Development Exercise DE 17 of the Interlaboratory Study on the Analysis of Microplastics in Environmental Matrices organised by EUROCHARM [17]. Finally, the methodology was applied to determine MPs in river water, reclaimed water and drinking water collected from the area of Barcelona (northeast Spain). The novelty of the proposed approach is to pre-concentrate only 100–500 mL of water, enabling quantitative analysis of MPs [18] with minimal risk of external contaminations and allowing a high sample throughput, simply by coupling a pyrolyzer to a simple versatile GC-MS instrument.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals, standards and materials

PMMA standard was purchased from Cospheric (Santa Barbara, CA, USA). MPs standards of PP, PVC, PE, PET, PC and PS were prepared using a diamond driller Marathon-N7 (Daegu, Korea) from pure material sheets. Deuterated internal standard (polystyrene d-5, PS-d5) was acquired from Polymer Source Inc. (Montreal, Quebec, Canada). An individual stock standard solution was prepared at a concentration of 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ in dichloromethane hyper grade for organic trace analysis, purchased from Merck (Darmstadt, Germany) to facilitate the addition of the internal standard to the samples. To minimise potential contamination, all materials, including glass fiber filters, pyrolysis cups, and tweezers, were pre-burned in a muffle furnace (Nabertherm Lilienthal, Germany) at 450 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h prior to analysis.

2.2. Sampling and extraction

The developed methodology has been applied to analyze samples of river water, reclaimed water and drinking water. The river water samples were collected at two different points of the Llobregat River: in Molins de Rei (sampling point 1), located 5 km upstream from the mouth of the river, and at the Sant Joan Despí DWTP intake (sampling point 3), downstream. Reclaimed water (sampling point 2) was collected from the effluent of the water reuse treatment plant, located between sampling points 1 and 3. Reclaimed water is pumped upstream into the river to

maintain the river flow during water scarcity periods. Drinking water (sampling point 4) was collected from the outlet of the Sant Joan Despí DWTP before it is pumped into Barcelona's drinking water supply network. A scheme of the sampling points is depicted in Fig. 1. Samples were collected in the spring of 2023. At each sampling point, 1 L of water was collected in amber bottles with the cap protected with aluminum foil to avoid plastic contamination from the cap.

A volume of 100 mL of both surface and reclaimed water, and 500 mL for drinking water, were filtered through 13 mm diameter glass fiber filter of 1 μm pore size from Whatman (Buckinghamshire, United Kingdom) with a 13 mm diameter stainless-steel filter holder from MilliPore (Burlington, MA, USA). After filtration, the filter was visualized using a stereomicroscope (Leica S9i, Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) equipped with a 10 MP CMOS-camera. Finally, the filters were dried in an oven at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h and placed into 80 μL pyrolysis cups, and directly analysed by Py-GC/MS. All preparative processes were conducted under a laminar flow cabinet to prevent airborne contamination.

2.3. Analysis PY-GC/MS

The samples were analysed with a 6890 N gas chromatograph coupled to a 5977B MSD single quadrupole mass spectrometer (both from Agilent, CA, USA), equipped with a multi-shot pyrolyzer EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Fukushima, Japan). Pyrolysis was performed in single shot mode at 600 $^{\circ}\text{C}$. The interface temperature was set at 300 $^{\circ}\text{C}$. The pyrolysis unit was coupled with the split/splitless injector, operated with a split ratio of 10:1. The injector temperature was set to 300 $^{\circ}\text{C}$. A DB-5MS fused-silica capillary column (5 % phenyl-95 % methylpolysiloxane) of 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 μm film thickness (Agilent, CA, USA) was used to separate the decomposition products of the pyrolyzed polymers. The initial oven temperature was set to 40 $^{\circ}\text{C}$ and held for 1 min, then increased to 320 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and held for 5 min. The total runtime was 20 min. Ultra-high purity helium (purity 99.9999 %, Carburios Metalicos, Barcelona, Spain) was used as a carrier gas with a constant flow of 1 mL/min. The mass spectrometer operated in electron ionization mode at 70 eV. Temperatures of MS Source, MS Quad and transfer line were set at 230 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ and 280 $^{\circ}\text{C}$, respectively. The acquisition was performed at a scan speed of 0.181 s in full scan mode (50–550 m/z). Individual MPs standards were pyrolyzed to identify the specific pyrolysis products of each polymer. Specific pyrolysis ions of each polymer type were used for the identification and quantification of MPs. In addition, fragmentation patterns were confirmed with the software F-Search (Frontier Laboratories). Quantification was performed by internal standard calibration.

2.4. Quality parameters

Several quality parameters, including linearity, precision, accuracy,

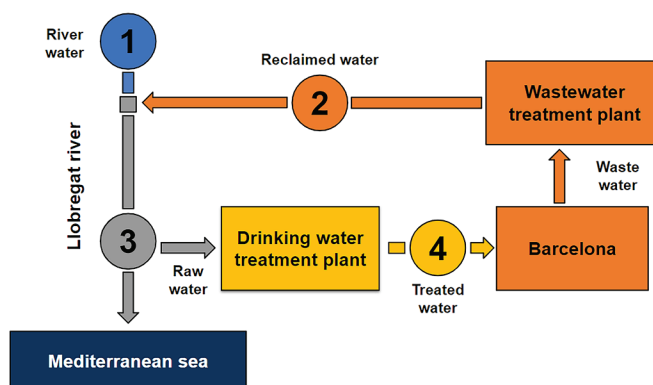


Fig. 1. Scheme of sampling points.

expanded uncertainty, and method limits of detection (MDL) and quantification (MQL), were assessed for each polymer to evaluate the performance of the developed method. Calibration curves were prepared by weighing between 2 and 104 µg (depending on the type of polymer) directly into the pyrolysis cups with a microbalance Mettler-Toledo XPR2 (Columbus, OH, USA; readability 0.001 mg). Before the pyrolysis process, 25 µL of internal standard (PS-d5, 1 µg/µL in dichloromethane) were added. Precision (% relative standard deviations (% RSD)) and accuracy (% recoveries) were determined by analysing 5 replicates of water samples (1 L of HPLC-grade water) fortified at different amounts of MPs ranging between 7 and 84 µg depending on the polymer type (the exact weights of each replicate are indicated in Table 1). Since it is very difficult to weigh the same constant weight accurately in the range of a few micrograms, the specific amount used in each level of the calibration is given. Then, recoveries (%) were calculated for each replicate using the theoretical weight obtained by the microbalance. Subsequently, these recoveries were used to calculate the uncertainty.

The expanded uncertainty (U) was estimated based on the approach proposed in ISO 11352 from the method quality parameters. U was calculated considering two main components: the uncertainty component associated with the within-laboratory reproducibility (U_R) (random error) and the uncertainty component associated with the contribution of the method and laboratory bias (U_b) as the squared root of the sum of U_R^2 and U_b^2 , multiplied by a coverage factor (k) of 2 (that corresponds to a symmetrical confidence interval of 95 %) (Eq. (1)).

$$U = k \sqrt{U_R^2 + U_b^2} \quad (1)$$

U_R was defined as the standard deviation (s) of the normalized results

Table 1

Mass of polymers weighed and measured, recoveries and mean recoveries obtained from fortified water with MPs.

	Weighed MPs (µg)	Measured MPs (µg)	Recoveries (%)	Mean recovery ±SD (%)
PMMA	17	19.1	112	89±14
	19	15.1	79	
	40	38.2	95	
	50	40.0	80	
	84	67.4	80	
	19	18.4	97	
PP	22	20.3	92	96±11
	24	22.7	95	
	25	20.8	83	
	29	32.7	113	
	8	10.7	134	
	8	5.9	74	
PVC	10	13.1	131	102±28
	14	11.8	84	
	19	16.3	86	
	30	33.4	111	
	35	34.6	99	
	50	53.7	107	
PC	52	56.0	108	104±7
	58	55.4	95	
	7	7.6	109	
	8	6.2	77	
	10	9.4	94	
	11	8.8	80	
PE	31	26.0	84	89±13
	8	9.1	114	
	11	11.3	103	
	11	9.2	84	
	11	11.2	102	
	13	10.6	81	
PET	14	14.3	102	97±14
	17	19.7	116	
	19	21.2	111	
	34	40.0	118	
	56	64.3	115	

(normalized to 100 %) obtained from the analysis of the fortified samples divided by the average of the recoveries (Eq. (2)).

$$U_R = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2)$$

The systematic error was calculated as the standard deviation (s) divided by the total number of replicates ($N = 5$) plus the numerical value of the bias (b) (Eq. (3)).

$$U_b = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right)^2 + b^2} \quad (3)$$

The component bias (b) was calculated using Eq. (4): where $\bar{v}$ is the target mean recovery (100 %) and v_{ref} is the theoretical fortified weight value.

$$b = \frac{\bar{v} - v_{ref}}{v_{ref}} \quad (4)$$

MDLs and MQLs were calculated by using the response of each MP from the spiked 1 L of HPLC-grade water (between 7 and 30 µg, Table 1), based on a signal-to-noise (S/N) ratio of 3 and 10, respectively. Additionally, blank controls were performed by filtering 1 L of HPLC-grade water, which were then injected along with each batch of samples. In all instances, the areas obtained from the blanks were <1/3 of MQLs.

2.5. Interlaboratory study

The methodology was validated by participating in an interlaboratory study (EUROQCHARM Interlaboratory Study on the Analysis of Microplastics in Environmental Matrices, Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17 Round 3 (2022)). The test material consisted of 3 dissolvable soda tablets, each containing <200 µg of different amounts of polymers (PP, PVC, PC, PE and PS) in the range of 50–299 µm. Following the instructions, the tablets were placed in a glass beaker, dissolved in 50 mL of HPLC-grade water, and covered with aluminum foil to minimise contamination. Once dissolved, the 50 mL solution was filtered using the stainless-steel filter holder with 13 mm glass fiber filters, and the whole filter was analysed following the procedure described above.

Z score values (z_i) were calculated for each polymer type as:

$$z_i = \frac{X_i - X_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

where X_i is the obtained value, X_{pt} is the assigned value (consensus value of the dataset) and σ_{pt} is the standard deviation of concentration provided by all the participants (between 8 and 11 laboratories, depending on the type of polymer reported). The Z-score indicates the accuracy of each participating laboratory's results compared to the assigned values obtained in the interlaboratory exercise dataset.

3. Results and discussion

3.1. Method performance

The analytical methodology was developed for the routine monitoring of MPs in water. Each sample was simply filtered through 13 mm glass fiber filters. These filters were then placed in the pyrolysis cup and analysed using Py-GC/MS. A Py-GC/MS chromatogram of MPs standards is provided in Fig. 2 where all polymers are properly resolved and have unique m/z ions for their identification. Specific pyrolysis ions of each polymer type were used for the identification and quantification of MPs (see Table 2).

The pyrolysis of PMMA mainly yields methyl methacrylate (retention time (RT) 2.64 min; m/z 100) with a relative abundance near 100 %, along with a negligible amount of other pyrolysis products. Thus, by using methyl methacrylate as a quantification ion, the highest sensibility

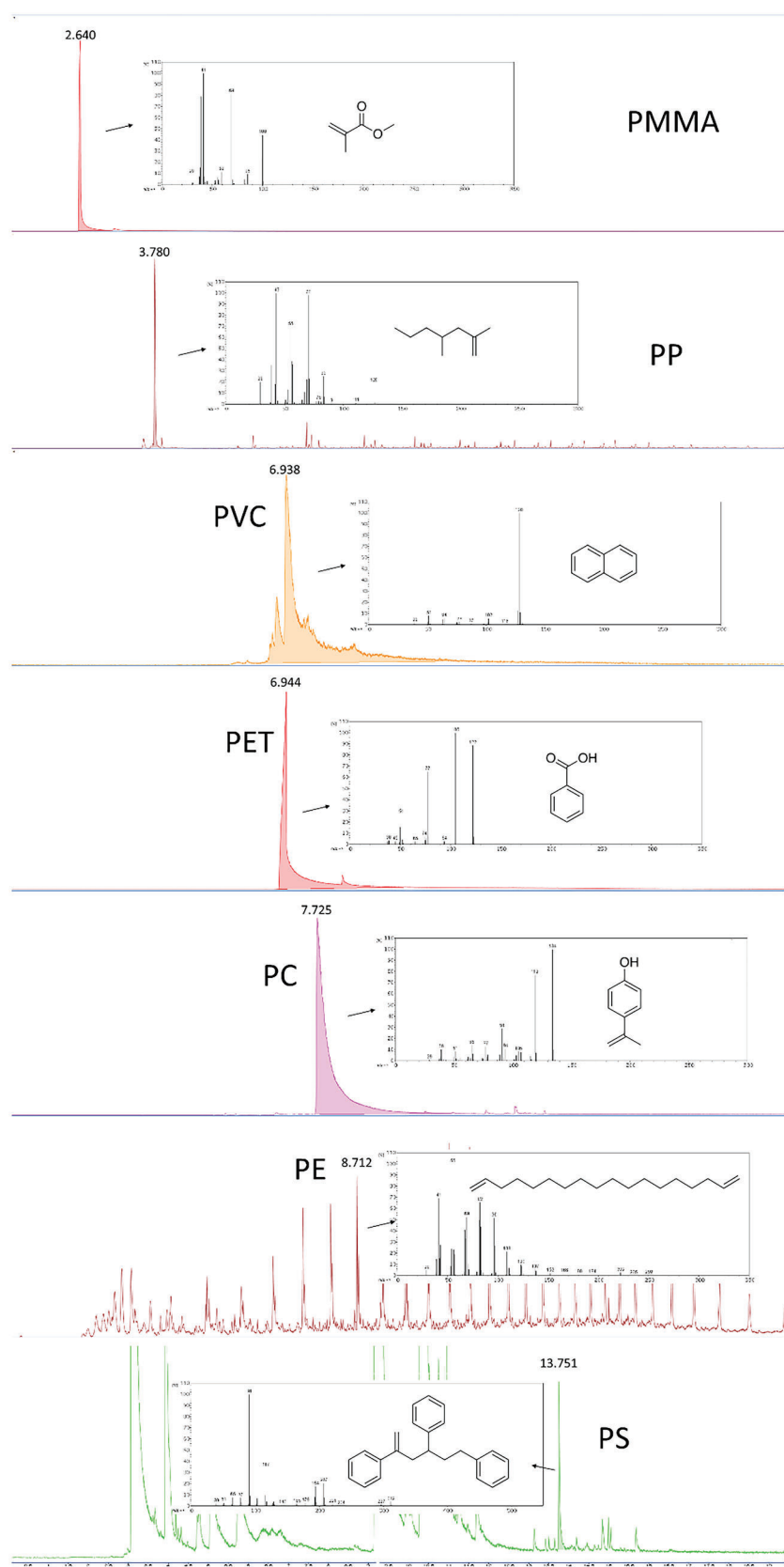


Fig. 2. Py-GC-MS chromatogram and the full-scan spectra of MPs standards studied (PMMA: 20 μ g, PP: 25 μ g, PVC: 26 μ g, PET: 22 μ g, PC: 40 μ g, PE: 27 μ g, PS: 25 μ g).

Table 2

Py-GC–MS related information and characteristic pyrolysis products of each polymer.

Polymer type	Characteristic ion	RT (min)	Indicator ions (<i>m/z</i>)
PMMA	Methyl methacrylate	2.640	69, 85, <u>100</u>
PP	2,4-dimethyl-1-heptene	3.780	70, 83, <u>126</u>
PVC	Naphthalene	6.744	102, <u>128</u>
PET	Divinyl terephthalate	6.999	76, 104, <u>175</u>
PC	p-isopropenylphenol	7.014	91, 119, <u>134</u>
PE	1, 17-octadecadiene	8.867	<u>67</u> , <u>81</u> , 95
PS	5-hexene-1,3,5-triyltribenzene (styrene trymer)	13.894	<u>91</u> , 117, 207

Underlined ions were used for quantification.

was obtained for PMMA. The pyrolysis of PP produces a wide range of branched alkenes, mainly 2,4-dimethylheptene (RT 3.78 min; *m/z* 126). In the case of PVC, benzene and toluene were the main pyrolysis products. However, these two compounds are common pyrolysis products of many other polymers. Therefore, naphthalene (RT 6.74 min; *m/z* 128) was chosen as the PVC quantification ion due to its high sensitivity, as it is much more specific for PVC than benzene and toluene. In the case of PET, divinyl terephthalate (RT 6.99 min; *m/z* 175) has been used as a characteristic ion, specific to PET thermal degradation.

Out of the 7 polymers, the lowest sensitivity was obtained for PC, as bisphenol A, its main pyrolysis product, was not specific to PC pyrolysis, and therefore, p-isopropenylphenol was selected at (RT 7.01 min; *m/z* 134) as the quantitation ion, despite its lower abundance (only 1.5 % compared to bisphenol A). This ion has already been previously reported in the literature as a good quantifier ion for PC [19,20]. The pyrolysis of PE yields a complex mixture of hydrocarbons (triplets of alkanes, α -alkenes, and α,ω -alkenes) of a wide range of chain lengths. For PS, although styrene was the most abundant pyrolysis product, it is not specific to PS. Therefore, the more specific ion (RT 13.89 min; *m/z* 91), corresponding to 5-hexene-1,3,5-triyltribenzene (styrene trymer), has been chosen as an indicator of PS, despite its lower signal intensity.

The quality parameters obtained are presented in Table 3. Good linearity and coefficients of determination (r^2) better than 0.98 were achieved for all compounds. The obtained MDLs and MQLs ranged from 0.011 to 0.589 $\mu\text{g/L}$ and from 0.036 to 1.964 $\mu\text{g/L}$ with PMMA showing the highest sensitivity and PC the lowest, respectively. In the literature, only Xu et al. [21] have reported procedural limits in terms of concentration, ranging from 0.002 $\mu\text{g/L}$ (PMMA, PP and PE) to 0.007 $\mu\text{g/L}$ (PET). Gomiero et al. [16] reported absolute instrumental quantification limits (calculated by the signal-to-noise estimation range) from 0.5 μg (PP and PE) to 1.1 μg (PC). Assuming that 1000 L of water was filtered, the extrapolated MDLs and MQLs would correspond to concentrations between 0.0005 $\mu\text{g/L}$ and 0.0011 $\mu\text{g/L}$. Similarly, Kirstein achieved slightly higher absolute MQLs (ranging from 1.2 to 5.2 μg) [13] which would range between concentrations from 0.0012 $\mu\text{g/L}$ to 0.0052 $\mu\text{g/L}$ also considering 1000 L of water analysed. However, it should be noted that these very small quantification limits were extrapolated from the instrumental calculations and considering the filtration of 1000 L of water without taking into account the recoveries. The obtained pyrolysis products were compared and verified with the results reported in the

literature [19]. Regarding other quality parameters, good accuracy and precision were obtained with the methodology developed, providing recoveries between 89 % (PMMA and PE) to 126 % (PS). The relative standard deviation ranged from 6 to 28 %.

Regarding the uncertainty estimation, U ranged between 16 % (PC) and 61 % (PVC) (Table 3). Currently, there are no indicative uncertainty values for the analysis of MPs in water. However, the European Drinking Water Directive [8] requires maximum uncertainties of around 50 % for many contaminants, such as bisphenol A, vinyl chloride, or PFAS, among others. The Directive even allows for uncertainties of up to 80 % in some specific cases. Therefore, the uncertainty values of MPs found in this study are in accordance with the uncertainty guidelines of the European Drinking Water Directive for organic contaminants. However, by taking into account the concentrations corrected according to the recovery values, lower uncertainties were obtained for all compounds, given that recoveries are one of the most influential terms in the calculation of uncertainty. The corrected uncertainties are also shown in Table 3.

3.2. Interlaboratory study

Participation in the interlaboratory study served for method validation. This study included the analysis of PP, PVC, PC, PE, and PS. The mass (absolute μg according to the EUROQCHARM instructions) reported by our laboratory, the assigned value (which is the consensus value of the entire dataset), and z-scores are presented in Table 4. The obtained z-scores were categorized as satisfactory results ($|z| \leq 2$), questionable results ($2 < |z| < 3$), and unsatisfactory results ($|z| \geq 3$).

In this interlaboratory exercise, it should be noted that only a minority of laboratories reported the mass of MPs in μg using Py-GC–MS (between 8 and 11 laboratories, depending on the type of polymer), while the majority (between 38 and 54 laboratories) reported the number of particles according to the FTIR results. However, there was an increase in the number of laboratories reporting the mass of particles compared to the first round, where only two laboratories did so [17]. This suggests a growing interest in reporting the weight and concentration of MPs, rather than the number of particles.

Satisfactory z-scores ($|z| \leq 2$) were obtained for 4 of the 5 polymers tested. PP and PVC were quantified with very little error, and the resulting z-scores were among the best evaluated in the interlaboratory study. The low Z-scores for these polymers are associated to the good quality control parameters obtained. PP exhibited a z-score of -0.20 and

Table 4

Results from the Interlaboratory Study on the Analysis of Microplastics in Environmental Matrices, Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17 Round 3 (2022).

Polymer type	reported mass (μg)	reported mass (μg) (corrected by %R)	assigned value (μg)	z score
PP	9.4	9.8	10.5	-0.20
PVC	16.0	15.7	17.9	-0.33
PC	23.6	22.7	10.9	2.17
PE	1.1	1.2	4.47	-1.36
PS	43.3	38.7	24.5	1.87

Table 3

Quality parameters obtained by Py-GC–MS for the 7 MPs types.

	Calibration points (μg weighted)	Calibration equation	R^2	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)	Uncertainty (%)	Corrected Uncertainty (%)
PMMA	6, 9, 24, 34, 40, 46, 65, 68, 84, 90	$y = 0.067x + 2.058$	0.994	0.011	0.036	41	35
PP	3, 5, 12, 13, 14, 23, 24, 31, 50, 67, 68, 74, 82	$y = 0.011x + 0.081$	0.989	0.015	0.049	26	25
PVC	9, 16, 22, 43, 104	$y = 0.013x + 0.203$	0.997	0.081	0.270	61	61
PC	10, 14, 15, 19, 26, 27, 33, 45, 49, 90	$y = 0.084x - 0.678$	0.990	0.589	1.964	16	14
PE	2, 8, 11, 12, 17, 19, 23, 32, 35, 39, 42	$y = 0.004x + 0.008$	0.982	0.289	0.962	39	32
PET	8, 16, 22, 32, 45, 58	$y = 0.051x - 0.360$	0.997	0.465	1.548	32	31
PS	5, 9, 11, 13, 14, 18, 20, 48, 56, 92	$y = 0.005x - 9.117$	0.991	0.494	1.647	27	12

this is due to the low uncertainties (26 %) as this polymer is well recovered and has a good repeatability (96 % and 11 %, respectively). In contrast, PVC had a z-score of -0.33 , despite having an uncertainty of 61 % explained by a relatively good repeatability of 28 %. PC had a z-score of 2.17, which surpasses the maximum allowed in the exercise, and this might be attribute to the high MDL obtained for this polymer. For PE, the negative z-score of -1.36 may be associated with slightly low recovery (89 %) and an RSD of 13 %, but slight signal suppression could also be a cause. Finally, for PS, the z-score was 1.87, and signal enhancement might be an explanation, as recovery values were 112 %. Overall, the recovery, repeatability and method uncertainty were adequate and permitted to obtain acceptable z-scores, and thus allowed method validation. Table 4 also reports the mass of the MP corrected by the recovery value. In most cases the value obtained is similar to the reported mass without recovery correction, but PS shows a much closer value to the assigned value indicating that high recoveries have an important effect on the accuracy of the measurement.

3.3. Application of the method

In this study, MPs were detected in all 4 kind of water samples analyzed (Fig. 3). Total MPs levels ranged from 11.3 $\mu\text{g/L}$ in drinking water (sampling point 4) to 77.1 $\mu\text{g/L}$ in raw water (sampling point 3). These concentrations were significantly higher than those reported in drinking water in Sweden (between 0.00014 and 0.00543 $\mu\text{g/L}$) [13] or Norway (0.0061 to 0.0931 $\mu\text{g/L}$) [16]. In both cases, the raw water used for drinking originates from lakes or groundwater and the study reports the filtration of large volumes of water (1000 L) without problems of filter clogging. In contrast, the Llobregat River is a river with a high load of particulate matter that exhibits the typical behavior of a Mediterranean river, characterized by water scarcity and high anthropic and industrial pressures due to the high population density along the river basin (more than 3 million inhabitants). Moreover, the sampling was carried out during a period of severe drought (spring 2023), which intensely affected the entire area of Catalonia. Additionally, a significant volume of reclaimed water from one of the largest wastewater treatment plants (WWTPs) in the area is pumped upstream and discharged into the river to increase and maintain the river flow during periods of water scarcity. This way, the availability of drinking water in Barcelona's supply network is ensured. Consequently, the pollution load of the Llobregat River increases in periods of water scarcity. A previous

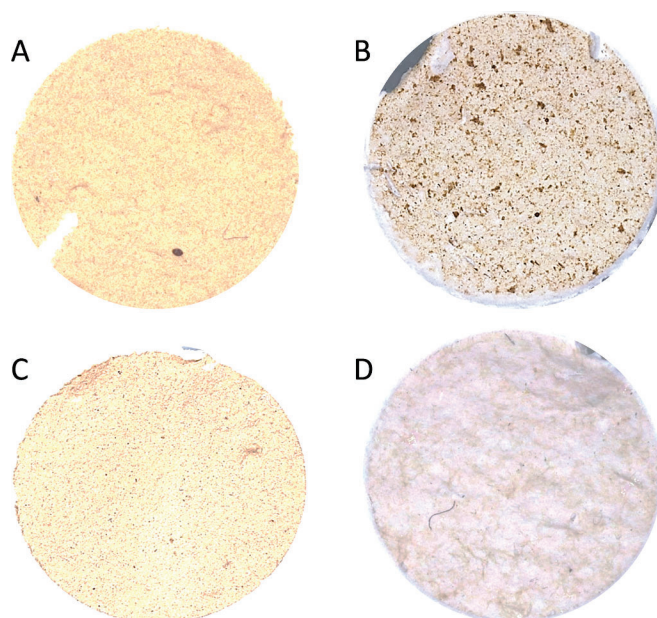


Fig. 4. Images of the 4 water filters corresponding to: (A) 100 mL of river water (sampling point 1), (B) 100 mL of reclaimed water (sampling point 2), (C) 100 mL of raw water at the DWTP catchment (sampling point 3), (D) 500 mL of drinking water (sampling point 4). The size of the filter is 13 mm.

study conducted in the same area reports that the discharge of reclaimed water into the river leads to an increase in the concentrations of organic contaminants at the entrance to the DWTP [22]. In this context, the developed methodology plays a key role in the monitoring of MPs in waters used for drinking purposes.

Regarding the types of polymers detected, PVC was detected in all samples. A concentration of 53.5 $\mu\text{g/L}$ was found in river water (sampling point 1) collected upstream, before the contribution of the reclaimed water. The levels of MPs in the reclaimed water sample (25.0 $\mu\text{g/L}$, sampling point 2) were slightly lower than in the river samples. This reduction in the MPs load in the reclaimed water sample is most likely attributed to the microfiltration steps during the water reuse treatment, specifically in the tertiary treatment. The highest

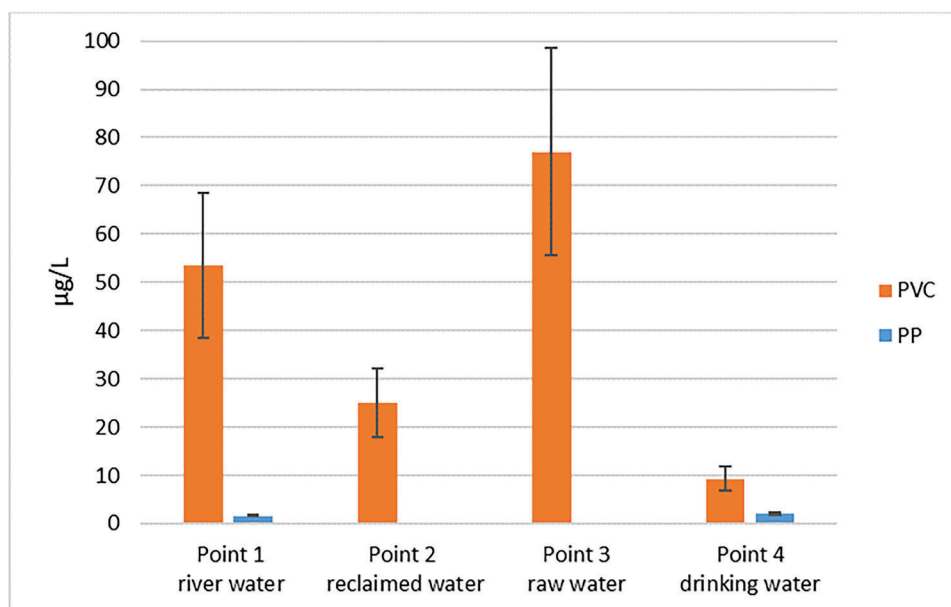


Fig. 3. Concentrations and type of MPs in the different types of waters analysed.

Department of the Generalitat de Catalunya. The authors also are grateful to the members of Organic Chemistry Department for their support and advice.

References

- [1] Plastics Europe, Plastics - the Facts 2021 - An analysis of European plastics production, demand and waste data, (2021) 1–34. <https://plasticseurope.org/>.
- [2] R. Porta, Anthropocene, the plastic age and future perspectives, *FEBS Open Bio* 11 (2021) 948–953, <https://doi.org/10.1002/2211-5463.13122>.
- [3] A.A. Koelmans, N.H. Mohamed Nor, E. Hermesen, M. Kooi, S.M. Mintenig, J. De France, Microplastics in freshwaters and drinking water: critical review and assessment of data quality, *Water Res.* 155 (2019) 410–422, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>.
- [4] I. Gambino, F. Bagordo, T. Grassi, A. Panico, A. De Donno, Occurrence of microplastics in tap and bottled water: current knowledge, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 19 (2022), <https://doi.org/10.3390/ijerph19095283>.
- [5] J. Xue, S.H.-A. Samaei, J. Chen, A. Doucet, K.T.W. Ng, What have we known so far about microplastics in drinking water treatment? A timely review, *Front. Environ. Sci. Eng.* 16 (2022) 58, <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1492-5>.
- [6] J. Dalmau-Soler, R. Ballesteros-Cano, M.R. Boleda, M. Paraira, N. Ferrer, S. Lacorte, Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain), *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 59462–59472, <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>.
- [7] I.V. Kirstein, A. Gomiero, J. Vollertsen, Microplastic pollution in drinking water, *Curr. Opin. Toxicol.* 28 (2021) 70–75, <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.09.003>.
- [8] (EU) DWD, Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance), *Off. J. Eur. Union. L* 2020 (2020) 435. /1–62, <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>.
- [9] C.F. Araujo, M.M. Nolasco, A.M.P. Ribeiro, P.J.A. Ribeiro-Claro, Identification of microplastics using Raman spectroscopy: latest developments and future prospects, *Water Res.* 142 (2018) 426–440, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.060>.
- [10] D. Schymanski, C. Goldbeck, H.U. Humpf, P. Fürst, Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water, *Water Res.* 129 (2018) 154–162, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>.
- [11] A. Käßler, D. Fischer, S. Oberbeckmann, G. Schernewski, M. Labrenz, K. J. Eichhorn, B. Voit, Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 8377–8391, <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>.
- [12] A.C. Johnson, H. Ball, R. Cross, A.A. Horton, M.D. Jürgens, D.S. Read, J. Vollertsen, C. Svendsen, Identification and quantification of microplastics in potable water and their sources within water treatment works in England and Wales, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 12326–12334, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03211>.
- [13] I.V. Kirstein, F. Hensel, A. Gomiero, L. Iordachescu, A. Vianello, H.B. Wittgren, J. Vollertsen, Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS, *Water Res.* 188 (2021) 116519, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>.
- [14] M. Pivokonský, L. Pivokonská, K. Novotná, L. Čermáková, M. Klimentová, Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment, *Sci. Total Environ.* 741 (2020) 140236, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>.
- [15] Z. Wang, T. Lin, W. Chen, Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP), *Sci. Total Environ.* 700 (2020) 134520, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>.
- [16] A. Gomiero, K.B. Øysæd, L. Palmas, G. Skogerboe, Application of GCMS-pyrolysis to estimate the levels of microplastics in a drinking water supply system, *J. Hazard. Mater.* (2021) 416, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125708>.
- [17] I. Van der Veen, S.J.H. Crum, B. Van Bavel, Interlaboratory study on the analysis of microplastics in environmental matrices, *Quasimeme* 3 (2022). <https://www.euroqchem.eu/en/news/analysis-of-microplastics-in-environmental-matrices-results-of-the-interlaboratory-comparison-study>.
- [18] Y. Picó, I. Manzoor, V. Soursou, D. Barceló, Microplastics in water, from treatment process to drinking water: analytical methods and potential health effects, *Water Emerg. Contam. Nanoplastics* 1 (2022) 13, <https://doi.org/10.20517/wecn.2022.04>.
- [19] T. Shin, O. Hajima, W. Chuichi, Pyrograms and thermograms of 163 high polymers, and MS data of the major pyrolyzates, *Pyrolysis – GC/MS Data B. Synth. Polym.* (2011) 7–335, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53892-5.10002-1>.
- [20] L.H.M.L.M. Santos, S. Insa, M. Arxé, G. Buttiglieri, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló, Analysis of microplastics in the environment: identification and quantification of trace levels of common types of plastic polymers using pyrolysis-GC/MS, *MethodsX* 10 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102143>.
- [21] Y. Xu, Q. Ou, M. Jiao, G. Liu, J.P. Van Der Hoek, Identification and quantification of nanoplastics in surface water and groundwater by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 56 (2022) 4988–4997, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07377>.
- [22] A. Munné, C. Solà, E. Ejarque, J. Sanchís, P. Serra, I. Corbella, M. Aceves, B. Galofré, M.R. Boleda, M. Paraira, J. Molist, Indirect potable water reuse to face drought events in Barcelona city. Setting a monitoring procedure to protect aquatic ecosystems and to ensure a safe drinking water supply, *Sci. Total Environ.* 866 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161339>.
- [23] J. Dalmau-Soler, R. Ballesteros-Cano, N. Ferrer, M.R. Boleda, S. Lacorte, Microplastics throughout a tap water supply network, *Water Environ. J.* 36 (2022) 292–298, <https://doi.org/10.1111/wej.12766>.
- [24] M. Pivokonsky, L. Cermakova, K. Novotna, P. Peer, T. Cajthaml, V. Janda, Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water, *Sci. Total Environ.* 643 (2018) 1644–1651, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>.
- [25] H. Tong, Q. Jiang, X. Hu, X. Zhong, Occurrence and identification of microplastics in tap water from China, *Chemosphere* 252 (2020) 126493, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126493>.
- [26] S.M. Mintenig, M.G.J. Löder, S. Primpke, G. Gerdt, Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources, *Sci. Total Environ.* 648 (2019) 631–635, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>.

3.2.2. Article científic IV

Implementation plan to monitor microplastics in surface and drinking water according to Directive (EU) 2020/2184: Barcelona case study

Joan Dalmau-Soler¹, M^a Rosa Boleda¹, Silvia Lacorte^{2*}

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain.

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain.

Implementation plan to monitor microplastics in surface and drinking water according to Directive (EU) 2020/2184: Barcelona case study

Joan Dalmau-Soler¹, M. Rosa Boleda¹, Sílvia Lacorte^{2*}

¹ Aigües de Barcelona, Empresa Metropolitana de Gestió del Cicle Integral de l'Aigua, S.A., General Batet 1-7, 08028 Barcelona, Spain

² Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

Corresponding author: Sílvia Lacorte (silvia.lacorte@idaea.csic.es)

Abstract

In recent times, the presence of microplastics (MPs) in rivers and groundwater has been widely reported. Even though the drinking water treatment process are effective, MPs can reach drinking water and compromise its safety. In this study, we propose a sampling and analytical design based in pyrolysis-gas chromatography coupled to mass spectrometry (Py-GC-MS) to determine six main types of polymers (polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polycarbonate (PC)) in surface water intended for drinking and along a drinking water supply network. The study site is the Llobregat river basin which is the main source of drinking water in Barcelona, and the entire distribution network. In the Llobregat river and its tributaries (n=17), ΣMPs increased downstream to 544 µg/L at the inlet of the Sant Joan Despí drinking water treatment plant (DWTP). Most of the MPs were eliminated during the water treatment process and were detected at an average concentration of ΣMPs of 0.49 µg/L in 43% of the drinking water samples. PE and PVC were the main polymers detected both in the surface water and in the drinking water supply network, followed by a punctual detection of PS and PP. The proposed strategy is in line with Directive (EU) 2020/2184 laying down the methodology to measure MPs in water intended for human consumption.

Keywords

Microplastics; Py-GC-MS; water analysis; drinking water; river water.

1. Introduction

Global plastic production has increased exponentially in recent decades. In 1950, two million tons of plastic were globally produced, which have rocketed to 450 million tons in 2024 (Nayanathara Thathsarani Pilapitiya and Ratnayake, 2024). The exceptional properties of synthetic plastics, such as durability, lightness, low biodegradability and low manufacturing cost, have contributed significantly to their increased use around the world (Millican and Agarwal, 2021). Through direct or indirect discharges, plastics end up in rivers and are widespread in the aquatic environments (Horton et al., 2017).

Microplastics (MPs), defined as plastic particles smaller than 5 mm, are mainly produced through the degradation and fragmentation of larger plastic materials or from the use of microbeads by the cosmetic industry. Their ubiquitous presence in the environment has made MPs a matter of global concern. MPs can reach freshwater ecosystems through multiple pathways, including wastewater and industrial effluents (Mason et al., 2016), surface runoff (Wang et al., 2022) and atmospheric deposition (Sun et al., 2022). Consequently, the contamination of freshwater can be a source of MPs for drinking water (Dalmau-Soler et al., 2021; Koelmans et al., 2019). In light of this, the European Commission Directive (EU) 2020/2184 included MPs in the Watch list of the European Drinking Water Directive (DWD, 2020). In addition, the European Commission Decision (EU) 2024/1441, supplementing Directive 2020/2184, lay down a methodology to measure MPs in water intended for human consumption. Therefore, setting up the sampling and analytical strategy for the long-term monitoring of MPs in waters intended for consumption is a priority to ensure their quality.

This study focusses on the Barcelona water supply system that provides drinking water to more than three million people throughout Barcelona and its surrounding towns. The Sant Joan Despí drinking water treatment plant (DWTP1) collects surface water at the lower course of the Llobregat river (Catalonia, NE Spain) to produce drinking water. Drinking water is then distributed through a complex drinking water supply network composed of more than 4500 km of pipes and 70 reservoirs.

Llobregat river has a total length of 170 km and is a highly anthropogenic river affected by chemical pollution (Quintana et al., 2019; Rubirola et al., 2017) and also MPs (Dalmau-Soler et al., 2024, 2021). It originates in a sparsely populated and pristine area near the Pyrenees in Castellar de n'Hug. As the river flows downstream through central Catalonia, it passes through a densely populated and highly industrialized area. About 205 hm³/year (one third of the annual flow of 600 hm³/year) comes from the discharge of effluents from more than 60 wastewater treatment plants (WWTPs). The river has two main tributaries: the Cardener River and the Anoia River. The Cardener River crosses an area dedicated to the extraction of potash, and this mining activity ends up impacting to the Llobregat River, which also has other mining operations. On the other hand, the Anoia River basin is highly industrialized, with a significant presence of textile industries and WWTPs. However, it is partially deviated before reaching the confluence with the Llobregat River. Additionally, Rubí Creek receives several industrial and urban wastewater discharges but is completely diverted. To ensure water quality, the Llobregat river is thoroughly controlled in the DWTP1 for priority contaminants through routine monitoring campaigns, but the strategy to monitor MPs in a robust and systematic way and in view of the EU Directives has not yet been implemented.

In this study, we propose a sampling and analytical strategy to monitor MPs along the Llobregat river basin to the inlet of DWTP1, and in drinking water supply network of Barcelona. The strategy is based on filtration of water using glass fiber filters which are subsequently analysed by Py-GC-MS to determine the concentrations and main polymers affecting the river. The final aim is to propose and implement a monitoring and analytical strategy to determine MPs that can be implemented at a river basin scale to ensure

water quality, and in compliance with future regulatory requirements. Advantages and disadvantages of the proposed method are discussed in relation to Directive 2020/2184.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

Polymethylmethacrylate (PMMA) standard was acquired from Cospheric (Santa Barbara, CA, USA). The MPs standards of polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate (PC), and polystyrene (PS) were prepared from pure material sheets (Servei Estació, Barcelona, Spain) using a Marathon-N7 diamond driller (Daegu, Korea) to grind and produce the MPs standards. To minimize contamination, all materials (including glass fiber filters, pyrolysis cups, and tweezers) were pre-burned at 450°C for 3 hours before analysis. All preparative processes were carried out under a laminar flow cabinet.

2.2. Sample collection

2.2.1 River basin sampling

Since river water and drinking water are two very different types of matrices regarding the particulate matter content, two sampling and filtration protocols were established. To monitor the levels of MPs along the Llobregat river area, a sampling campaign was carried out in winter 2021. A total of 17 sampling points were selected along the river basin (from the river source to the inlet of the DWTP of Sant Joan Despí (DWTP1) (Figure 1 A). Sampling points 0 (river source), 1, and 2 were located upstream of the Llobregat river, with no significant contribution of urban or industrial WWTPs effluents. Sampling points 3 and 4 were situated along a more densely populated area before the confluence with the Cardener River. In this area, a fraction of water is used for agricultural irrigation purposes. Sampling points 5, 6, 7 and 11, 12, 13 were located along the tributaries (Cardener and Anoia respectively). Sampling points 8, 9 and 10 were in the main river between the mouth of the Cardener River and Anoia River. Along this zone, the quality of the river water deteriorates due to the discharge of effluents from large WWTPs. Finally, sampling points 14 (after the Anoia river mouth) and 16 (inlet of the Sant Joan Despí DWTP) were situated downstream, near the mouth of the Mediterranean Sea. In this area is located the sampling point of the Rubí creek (P15), a minor tributary and an important spot of industrial pollution which is diverted.

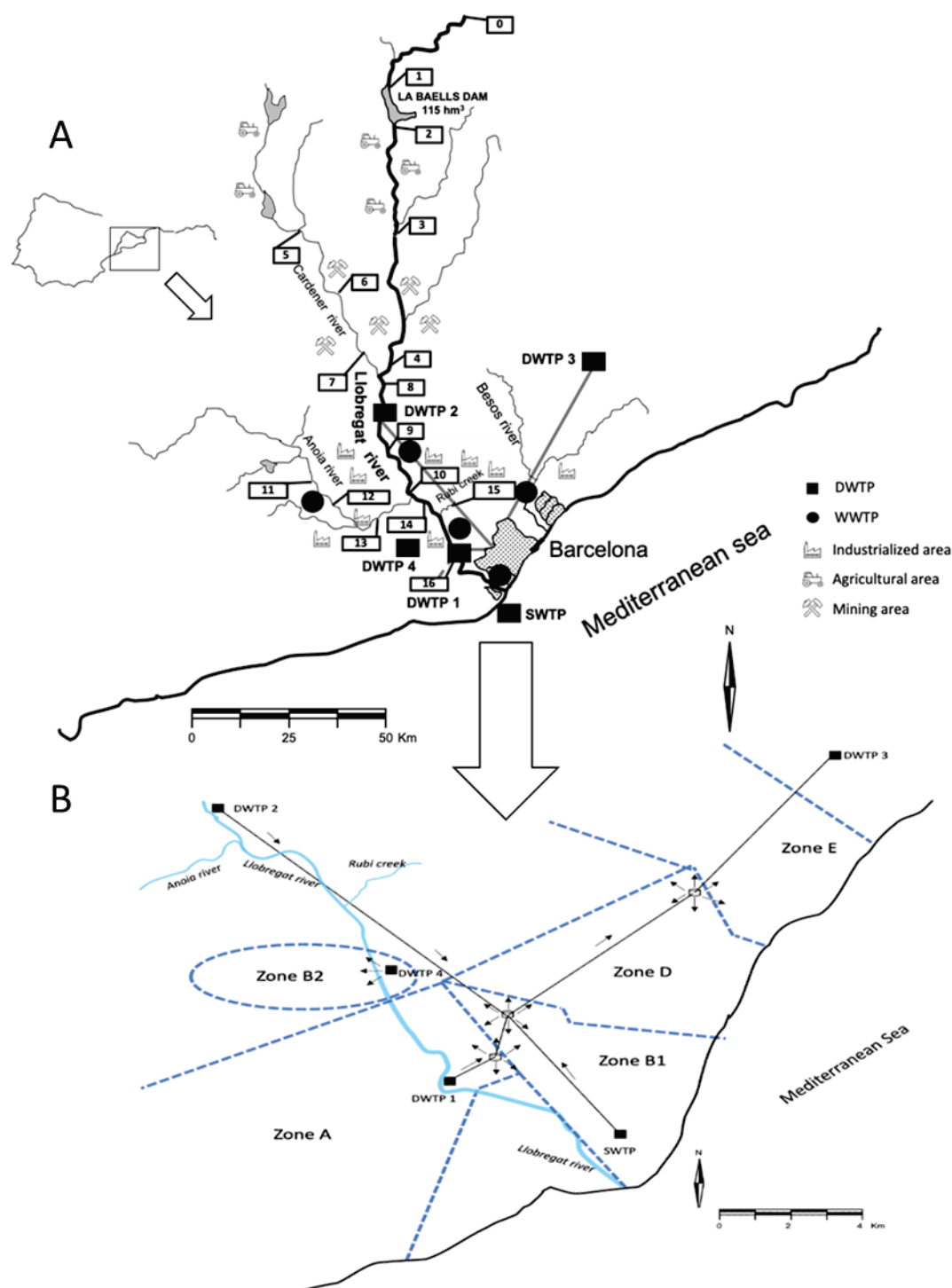


Figure 1. Site description and sampling points of the Llobregat river basin (A) and Barcelona drinking water supply network (B).

At each sampling point, 1 L of surface water was collected and transported to the laboratory in amber bottles, with the cap protected with aluminum foil to avoid plastic contamination. In addition, 4 blanks of deionized water were collected in the same type of amber bottles and were transported throughout the sampling in the same conditions as the samples, to control the possible contribution of MPs during the sampling process.

Once in the laboratory, 1 L was filtered through a pre-burned 47 mm glass fiber filter of 1 μm pore size (Millipore, Burlington, MA, USA). The sampling of higher volumes of surface water was discarded due to the significant presence of particulate matter, which clogs the glass fiber filters. Once filtered, the filters were dried in an oven at 50°C for 3 hours and placed into glass petri dishes before the analysis.

2.2.2 Barcelona drinking water supply network sampling

21 sites were defined along the 5 zones along the entire Barcelona drinking water supply network (figure 1B), covering the whole Barcelona metropolitan area. The drinking water of Barcelona is supplied mainly from 4 DWTPs and 1 desalination seawater treatment plant (SWTP).

Sant Joan Despí DWTP (DWTP1, 7 m^3/s), located in the SW of the city of Barcelona, produces drinking water mainly from surface water and groundwater of the final stretch of the Llobregat river. Water at the inlet of DWTP1 is chronically polluted, and an exhaustive treatment is used (Carrera et al., 2019). The treatment train consists of an initial disinfection with chlorine dioxide, coagulation/flotation and sand filtering. The water is divided into 2 parallel and independent lines: the upgraded conventional treatment consists of ozonation and granular active carbon (GAC) filtration, and the advanced treatment involves ultrafiltration and reverse osmosis membranes. The fraction of the water treated in each line is variable and is determined by the quality and quantity of the raw water at the intake. Moreover, the river water can be mixed with groundwater from the aquifer. Finally, water from the 2 lines is mixed, chlorine is added as a final disinfection and the water is pumped into the drinking water supply network.

Abrera DWTP (DWTP2, 4 m^3/s), located 25 km upstream of DWTP1, also produces drinking water from the Llobregat river. The treatment consists of a pre-oxidation with potassium permanganate, coagulation/flocculation, oxidation with chlorine dioxide, sand filtration, GAC filtration and final chlorination using NaClO . Additionally, an electrodialysis reversal step (EDR) can be applied to the water from the GAC filtration depending on the expected levels of trihalomethanes in the outlet DWTP water (Valero et al., 2013).

Cardedeu DWTP (DWTP3, 8 m^3/s) produces water from the Ter River, which is transported to the DWTP3 by a 56 km pipeline. The treatment train includes a primary disinfection with chlorine dioxide and sodium hypochlorite, coagulation and sedimentation, GAC filtration and a final disinfection with NaClO (Godolpla et al., 2021). Then, the drinking water is supplied to the Barcelona area through another pipeline of 22.4 km.

Furthermore, “Les Estrelles” DWTP (DWTP4, 1 m^3/s) treats groundwater from several wells in the Llobregat basin. The treatment consists of an air stripping to remove volatile pollutants followed by a disinfection using chlorine.

In addition, a desalination seawater treatment plant (SWTP, 2 m^3/s) located in the mouth of the Llobregat river, produces drinking water from sea water. The water production is not constant, as when reservoir levels are high, minimal water is produced (due to the high cost of desalination). However, during periods

of droughts, the water production can be increased to reach 24% of the water consumption of the Barcelona metropolitan area.

All these types of waters are mixed and distributed in the Barcelona drinking water supply network. The supply network is divided into 5 main supply zones according to the origin of the water (Figure 1B), although the system is fully interconnected, and water can be distributed throughout the network depending on the water demand. Samples collected were:

- Zone A (n=5) is mainly supplied only by water from DWTP1 (from Llobregat river).
- Zone B (n=4), in addition from DWTP1, is also supplied by water from DWTP2 and SWTP.
- Zone C (n=4) is supplied mainly by water from DWTP3 (from Ter River).
- Zone D (n=5) is supplied by water from all the previous sources (DWTP1+ DWTP2 DWTP3+ SWTP).
- Zone E (n=3) comprises a small area supplied only by groundwater from the DWTP4.

The drinking water samples were collected using a previously described sampling procedure that ensures the detectability of MPs in drinking water (Dalmau-Soler et al., 2022). A volume of 60 L was filtered directly from the tap of the sampling cabinets with a closed PTFE holder containing a 47 mm glass fiber filter connected to the tap. The sampling cabinets are infrastructures installed throughout the network to facilitate the routine sampling and monitoring of water. Thus, the filter was never in contact with the air and not exposed to external airborne contamination source. In addition, 7 procedural blanks of deionized water were performed subsequently in the laboratory using the same conditions, to determine the possible MPs contribution of the glass fiber filter and of the PTFE holder. The 7 drinking water blanks were analyzed along the injection sequence with samples.

2.3 Pyrolysis-Gas chromatography-Mass chromatography analysis (Py-GC-MS)

The samples were analyzed using a previously developed analytical methodology (Dalmau-Soler et al., 2024). Briefly, the analysis was performed using an Agilent 6890N gas chromatograph coupled to a 5977B MSD single quadrupole mass spectrometer (GC-MS) (both from Agilent, CA, USA). The system was equipped with a Multi-Shot pyrolyzer EGA/PY-3030D from Frontier Laboratories (Fukushima, Japan). Pyrolysis (Py) was performed at 600°C in single shot mode, with the interface temperature set at 300°C. The injection was carried out at 300°C with a split ratio of 10:1. A DB-5MS fused-silica capillary column (5% phenyl- 95% methylpolysiloxane) of 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm film thickness (Agilent, CA, USA) was used. The initial oven temperature was set at 40°C (held for 1 minute), then increased to 320°C at a rate of 20°C/min and held for 5 minutes. Ultra-high purity helium (99.9999%) was used as a carrier gas at a constant flow of 1 mL/min. The mass spectrometer was operated in electron ionization mode at 70 eV. Temperatures of the MS Source, MS Quad, and transfer line were adjusted at 230°C, 150°C, and 280°C, respectively. The acquisition was carried out in full scan mode (50-550 m/z) with the aim to obtain the entire mass spectrum and thus, facilitate the identification of each type of polymer. The specific pyrolysis ions of each polymer type were used for the identification and quantification of MPs (Dalmau-Soler et al.,

2024). Additionally, the fragmentation patterns (Shin et al., 2011) were confirmed by the F-Search software (Frontier Laboratories).

Prior to analysis, the glass fiber filters were cut into 4 equal parts and placed into pre-burned pyrolysis stainless steel cups. Thus, the final concentration in terms of $\mu\text{g/L}$ of the different polymers was obtained considering 60 L of water filtered and a factor 4 to consider the whole filter. This approach is commonly used in many studies with identification procedures as FTIR (Huppertsberg and Knepper, 2018) or micro-Raman (Oßmann et al., 2018), since the analysis of the entire filter is not possible.

Due to the insolubility of some types of MPs, the calibration curves were prepared by weighing between 5 to 100 μg of each polymer into the pyrolysis cups with a microbalance Mettler-Toledo XPR2 (Columbus, OH, USA) with an error of 1 μg . External standard quantification was performed. Regarding sensitivity, method detection limits (MDLs) and method quantification limits (MQLs) were calculated from the lowest calibration point (5 μg) using a signal-to-noise ratio of 3 and 10, respectively. Due to that each filter was divided into 4 before the analysis, the MDLs and MQLs were calculated by multiplying by the 4 quarters of the filter and dividing by the total sampled volume (1 L in the case of river surface water and 60 L in the case of drinking water). MDLs and MQLs in surface water ranged from 0.04 to 0.68 $\mu\text{g/L}$ and from 0.12 to 2.28 $\mu\text{g/L}$, respectively. In the case of drinking water samples, due to the higher filtered volume (60 L), the MDLs and MQLs were lower, ranging from 0.01 (PVC and PP) to 0.11 (PC) $\mu\text{g/L}$ and from 0.02 (PVC and PP) to 0.38 (PC) $\mu\text{g/L}$, respectively. In all cases, the polymers with the best sensitivity were PP and PVC, followed by PS and PET. Finally, the worst sensitivities were obtained for PE and PC. Furthermore, to ensure the unequivocal identification and quantification of MPs in the waters, an additional blank criterion was established: only polymers with areas higher than three times the area of the blank with the highest signal were quantified.

3. Results and discussion

3.1. MPs along surface water of Llobregat river basin

Regarding the method used, filtration of 1 L of water permitted the detection of MPs in surface waters. The turbidity of Llobregat River (between 20 and 40 Nephelometric turbidity units) makes it impossible the filtration larger volumes as may clog the filter. MPs were detected in 11 of 17 sites along the Llobregat river basin, with a detection frequency of 65%. Concentrations of MPs along the river are summarized in table 1. From the 6 types of MPs, PE and PVC had the highest incidence throughout the basin, while only traces of PS were detected in one point (P9). PET, PP and PC were not identified in any sample. The sum of MPs (ΣMPs) ranged from $<\text{MQL}$ to 659 $\mu\text{g/L}$ (table 1). No MPs were detected in the river source (P0) and the upstream points P1, P2 and P3, situated in a low populated and poorly industrialized zone. However, at the successive points of P4, P8 and P9 and P10 (located downstream), ΣMPs increased to concentrations of 77, 277, 325 and 422 $\mu\text{g/L}$, respectively, due to the presence of several WWTPs along the river (Figure 1).

Table 1. Concentration ($\mu\text{g/L}$) of MPs along the Llobregat River Basin. Samples are ordered within each river or tributary from source to mouth. MDL and MQL indicated.

Sampling sites	PET	PE	PVC	PP	PS	PC	ΣMPs
Llobregat River	P00	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P01	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P02	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P03	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P04	<MQL	<MQL	77	<MQL	<MQL	77
Cardener River	P05	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P06	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
	P07	<MQL	152	136	<MQL	<MQL	288
Llobregat River	P08	<MQL	144	133	<MQL	<MQL	277
	P09	<MQL	129	185	<MQL	<MQL	325
	P10	<MQL	264	158	<MQL	<MQL	422
Anoia River	P11	<MQL	17	138	<MQL	<MQL	311
	P12	<MQL	375	284	<MQL	<MQL	659
	P13	<MQL	236	191	<MQL	<MQL	427
Llobregat River	P14	<MQL	289	262	<MQL	<MQL	551
Rubí Creek	P15	<MQL	412	172	<MQL	<MQL	584
Llobregat River	P16	<MQL	280	264	<MQL	<MQL	544
MDL	0.14	0.28	0.04	0.04	0.12	0.68	-
MQL	0.45	0.93	0.14	0.12	0.40	2.28	-

When <MQL, $\frac{1}{2}$ MQL is used in the calculation of the average and total concentrations.

Regarding the two tributaries, high concentrations of were detected in the Anoia River due to the significant presence of industries and WWTPs, with ΣMPs of 311, 659 and 427 $\mu\text{g/L}$ in the upstream (P11), middle stream located after a large WWTP (P12), and downstream (P13) sites. Regarding the other tributary (Cardener river, P5, P6 and P7), MPs only were detected in the downstream point (P7), with ΣMPs of 288 $\mu\text{g/L}$. The diverted Rubí creek (P15) is close to urban and industrial WWTPs discharges and had a ΣMPs of 584 $\mu\text{g/L}$. Finally, the inlet of the DWTP (P16) contained ΣMPs of 544 $\mu\text{g/L}$.

The Llobregat river is highly anthropic with 51% of the total floating litter being plastic (Schirinzi et al., 2020), thus the presence of MPs at the relatively high concentrations detected in this study might be attributed to the plastic trash and decomposition to small fragments or directly from WWTP effluents.

3.2. MPs along the Barcelona water supply network

The concentrations of MPs in the drinking water supply network of Barcelona were much lower than the levels detected in the river. ΣMPs ranged from <MQL to 1.82 $\mu\text{g/L}$ in 9 out of 21 of the samples. Results are summarized in table 2. MPs were detected in all the supply zones except for zone E, where no MPs were detected. This zone (E) is the only supply zone exclusively fed by groundwater (treated in the

DWTP4). Average Σ MPs in zone A was the highest, followed by zones D, C and B. Despite zone A had higher concentrations basically due to the detection of PVC beside PE, no other differences were found between distribution areas and the levels and types of MPs detected throughout the supply network. PE, PVC and PP were the most frequently detected polymers (with 7, 5 and 4 positive samples respectively out of 21 samples). The incidence of PE (average of 0.41 $\mu\text{g/L}$) was higher than PVC (average 0.06 $\mu\text{g/L}$) and PP (average 0.03 $\mu\text{g/L}$, n=2) (table 2). PET, PS and PC were not detected in any sample.

Table 2. Concentration ($\mu\text{g/L}$) of MPs along the Barcelona drinking water supply network. MDL and MQL indicated.

Sampling sites	PET	PE	PVC	PP	PS	PC	Σ MPs
Sample 1	<MQL	0.75	0.19	<MQL	<MQL	<MQL	0.94
Sample 2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Zone A Sample 3	<MQL	1.29	0.53	<MQL	<MQL	<MQL	1.82
Sample 4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Sample 5	<MQL	1.54	0.25	<MQL	<MQL	<MQL	1.79
Average Zone A	<MQL	0.75	0.20	<MQL	<MQL	<MQL	0.95
Sample 6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Sample 7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Zone B Sample 8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Sample 9	<MQL	1.07	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.07
Average Zone B	<MQL	0.33	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.33
Sample 10	<MQL	<MQL	<MQL	0.15	<MQL	<MQL	0.15
Sample 11	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Zone C Sample 12	<MQL	0.81	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.81
Sample 13	<MQL	<MQL	<MQL	0.27	<MQL	<MQL	0.27
Average Zone C	<MQL	0.26	<MQL	0.11	<MQL	<MQL	0.37
Sample 14	<MQL	1.08	0.08	<MQL	<MQL	<MQL	1.16
Sample 15	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Zone D Sample 16	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Sample 17	<MQL	0.87	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.87
Sample 18	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Average Zone D	<MQL	0.44	0.02	<MQL	<MQL	<MQL	0.46
Sample 19	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Zone E Sample 20	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Sample 21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Average Zone E	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Average all zones	<MQL	0.41	0.06	0.03	<MQL	<MQL	0.49
MDL	0.02	0.05	0.01	0.01	0.02	0.11	-
MQL	0.08	0.16	0.02	0.02	0.07	0.38	-

When <MQL, $\frac{1}{2}$ MQL is used in the calculation of the average and total concentrations.

In the present study, the average Σ MPs in Zone A (n=5) (supplied exclusively from Sant Joan Despí DWTP1) were of 0.95 $\mu\text{g/L}$ (table 2). In our previous study using a methodology based on FTIR, mean concentrations of 0.06 ± 0.04 MPs/L (n=5) and 0.01 MPs/L (n=21) were detected in the finished water at the outlet of DWTP1 (Dalmau-Soler et al., 2021; Dalmau-Soler et al., 2022). However, these studies are not comparable because the samplings were carried out at different periods. Additionally, it is difficult to compare the results from different techniques as different units are used. In the previous study in the same DWTP1, PET fibers (polyester, PES) were detected by FTIR (Dalmau-Soler et al., 2022). Given that the weight of MPs fibers is much lower than that of particles, it could be that the PET fibers were below the Py-GC-MS limit of quantification, and therefore could only be detected by spectroscopic techniques. In addition, the particle size of the analyzed MPs also was different among studies. In the previous study (Dalmau-Soler et al., 2022), only MPs > 50 μm were considered and analyzed (mainly due to the size limitation of the FTIR spectroscopy). Instead, in the present study the particle size limit was 1 μm (since the size limiting stage was the 1 μm pore size filter).

The predominance of PE, PVC and PP has been previously described in the literature (Koelmans et al., 2019), and is related to the global demand of plastics being PE>PP>PVC>PET>PS (Geyer et al., 2017). PE, PP and PVC are widely used in many applications as packaging products, piping systems or automotive components due to the excellent mechanical properties and the thermal and chemical resistance. Specifically, both PP and PE are two of the most used plastic polymers and are easily dispersed in the environment (Fiore et al., 2022). The predominance of PET, PP and PE in drinking water was observed earlier by other authors in the outlet of DWTPs in Czech Republic and Norway (Gomiero et al., 2021; Pivokonsky et al., 2018).

The same types of polymers were detected in the drinking water and the river water, suggesting that the main source of the MPs was the raw water entering DWTP1. Considering the concentrations of PE and PVC in the DWTP inlet (P16) of 280 and 264 ng/L, and the concentrations in zone A, 0.75 and 0.20 $\mu\text{g/L}$, respectively, the estimated removal rate of more than 99% throughout the water treatment process. However, this removal rate is only an estimate, since in order to evaluate this value correctly, all samples should be analyzed on the same day and under the same conditions, considering the hydraulic retention time of the treatment plant. Despite this consideration, the elimination rate is in line with what was previously reported in the same plant using FTIR ($93 \pm 5\%$) (Dalmau-Soler et al., 2021).

The presence of MPs in drinking water varies largely according to the study area and the type of raw water and treatment performed. A study in a DWTP supplied exclusively from groundwater sources in Germany revealed a low presence of MPs in drinking water (0.7 MPs/L) and suggested that MPs could originate from the plastic materials used in the purification and transport of the water (Mintenig et al., 2019). In terms of mass quantification, concentrations between 0.0061 and 0.0931 $\mu\text{g/L}$ were reported by Py-GC-MS in a drinking water supply system in Norway (Gomiero et al., 2021) and between 0.00014 and 0.00543 $\mu\text{g/L}$ along a drinking water distribution network in Sweden (Kirstein et al., 2021b). The concentrations in these two studies were very low because the collected raw water comes from pristine lakes and 1000 L of pristine

water was filtered to detect MPs. Similarly, a recent study reports that the incidence of MPs and nanoplastics in groundwater is significantly lower than in the surface waters due to the retention of MPs in the soil, preventing their leaching to groundwater (Xu et al., 2022), and this may be a safe source of drinking water (Viaroli et al., 2022).

Recently, the Joint Research Centre (JRC) of the European Commission's science and knowledge service has proposed a methodology published as European Commission Decision (EU) 2024/1441 to harmonize MPs measurements based on vibrational spectroscopic methods (mainly μ -FTIR or μ -Raman) (European Commission, 2024). However, this methodology requires the filtration of large water volumes (1000 L) and often needs the purification and transfer of MPs to a support to enable their identification by means of μ FTIR or Raman which are time-consuming identification techniques. This reverts in high costs of analysis and is time consuming (Table 3). The methodology proposed in this study filters small water volumes (from 1 L to 60L in case of drinking water) and uses a pyrolizer which is easily coupled to a simple GC-MS, common in a water quality laboratory. Py-GC-MS reduces the time and analysis cost compared to spectroscopic techniques such as FTIR or Raman. Using Py-GC-MS, existing laboratory infrastructure can be used, allowing MPs to be monitored in the same way as other routinely analyzed organic pollutants such as pharmaceuticals, pesticides or drugs. Altogether, the proposed methodology in this study would save the sampling time in 40%, the instrumental analysis time in 91.7% and the total cost (that includes sampling, instrumentation, materials, analysis and data processing) around 5 times cheaper compared to the Commission Delegated Decision (EU) 2024/1441 methodology (Table 3). Consequently, the proposed strategy might be practical for the routine monitoring of MPs in drinking water supply facilities, as the ones studied herein which includes more than 4500 km of pipes and serves water to more than 3 million inhabitants and needs to ensure water quality.

Table 3. Comparative assessment between the Commission Delegated Decision (EU) 2024/1441 and the analytical methodology applied in this study.

	Commission Delegated Decision (EU) 2024/1441 methodology	Methodology applied in this study
Minimum particle size	20 μ m	1 μ m
Filtration volume	> 1,000 L	60 L
Filtration time	100 min (10 L/min)	60 min (1 L/min)
MPs transfer	Necessary in most cases	Not necessary
Density separation and enzymatic treatment	Necessary in most cases	Not necessary
Identification technique	FTIR/Raman	Py-GC-MS
Instrumental analysis time	4 h	30 min
Estimated total cost *	$\approx$ 1000 €/sample	$\approx$ 200 €/sample
Units	Number of MPs/L	μ g/L

* Total cost includes sampling, instrumentation, materials, analysis and data processing.

Conclusions

This study provides a sampling and analytical procedure to analyze MPs in the Llobregat river which is the main source of drinking water of Barcelona, and along the supply network. Σ MPs concentrations increase along the course of the Llobregat river (from <MQL in the source to 659 $\mu\text{g/L}$ in the sampling point 12, after the incorporation of the Anoia River. At the inlet of the DWTP1, Σ MPs was of 544 $\mu\text{g/L}$, and PE and PVC were the main polymers detected. In drinking water, these same polymers were detected in 9 of 21 ranging from <MQL to 1.82 $\mu\text{g/L}$, indicating a removal of more than 99%. PP and PS were sporadically detected. No relationship was found between the distribution zones and the concentration and polymer type of the MPs, except for zone E (supplied exclusively from groundwater), where no MPs were detected.

This study served to demonstrate that the sampling and analytical procedure is suitable for the routine control of MPs along a river basin that supplies drinking water to a population of 3 million, and thus requires an extensive monitoring to ensure water quality. Based on the recent European Commission Decision (EU) 2024/1441 that established the methodology to monitor MPs in drinking water, we propose a straightforward reliable, robust and time-effective methodology. It requires the filtration of a relative small water volume (1 L for river water, 60 L for drinking water) through a 1 μm glass fiber filter, which can be done in-situ in the case of drinking water, thus without the need to transport large sample volumes and minimizing the risk of external contamination. The glass fiber filter is directly analysis by Py-GC-MS and good sensitivity and identification capabilities are achieved. This method was compared in terms of time and cost of analysis to FTIR and Raman to define their implementation in water companies. The analysis of MPs is currently a priority for the water supply companies in order to improve the knowledge about the presence and fate of MPs throughout the drinking water treatments and the drinking water supply networks, and to anticipate the forthcoming European directive (EU) 2020/2184 (DWD, 2020), which will require the monitoring MPs once they are added to the watch list.

Acknowledgements

Support from the Ministry of Science and Innovation of Spain under the project PID2022–137766NB-I00 is acknowledged. Joan Dalmau-Soler acknowledges the support of Industrial Doctorates Plan of the University and Research Secretary of the Economy and Knowledge Department of the Generalitat de Catalunya. The authors also are grateful to the members of Organic Chemistry Department for their support and advice.

References

- Carrera, G., Vegué, L., Ventura, F., Hernández-Valencia, A., Devesa, R., Boleda, M.R., 2019. Dioxanes and dioxolanes in source waters: Occurrence, odor thresholds and behavior through upgraded conventional and advanced processes in a drinking water treatment plant. *Water Res.* 156, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.026>
- Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Boleda, M.R., Paraira, M., Ferrer, N., Lacorte, S., 2021. Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in

Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 59462–59472. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>

Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Ferrer, N., Boleda, M.R., Lacorte, S., 2022. Microplastics throughout a tap water supply network. *Water Environ. J.* 36, 292–298. <https://doi.org/10.1111/wej.12766>

Dalmau-Soler, J., Boleda, M.R., Lacorte, S., 2024. Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 465153. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465153>

DWD, (EU), 2020. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance). *Off. J. Eur. Union L* 2020, 435/1–62.

European Commission, 2024. COMMISSION DELEGATED DECISION of 11.3.2024 supplementing Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by laying down a methodology to measure microplastics in water intended for human consumption [WWW Document]. URL [https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/C\(2024\)1459_0/090166e50c9f4679?rendition=false](https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/C(2024)1459_0/090166e50c9f4679?rendition=false)

Fiore, L., Serranti, S., Mazziotti, C., Riccardi, E., Benzi, M., Bonifazi, G., 2022. Classification and distribution of freshwater microplastics along the Italian Po river by hyperspectral imaging. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 48588–48606. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18501-x>

Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, 25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

Godo-Pla, L., Rodríguez, J.J., Suquet, J., Emiliano, P., Valero, F., Poch, M., Monclús, H., 2021. Control of primary disinfection in a drinking water treatment plant based on a fuzzy inference system. *Process Saf. Environ. Prot.* 145, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.037>

Gomiero, A., Øysæd, K.B., Palmas, L., Skogerbø, G., 2021. Application of GCMS-pyrolysis to estimate the levels of microplastics in a drinking water supply system. *J. Hazard. Mater.* 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125708>

Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total Environ.* 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>

Huppertsberg, S., Knepper, T.P., 2018. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 6343–6352. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1210-8>

Kirstein, I. V., Hensel, F., Gomiero, A., Iordachescu, L., Vianello, A., Wittgren, H.B., Vollertsen, J., 2021. Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS. *Water Res.* 188, 116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>

Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermesen, E., Kooi, M., Mintenig, S.M., De France, J., 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res.* 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>

Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent*. *Environ. Pollut.* 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>

Millican, J.M., Agarwal, S., 2021. Plastic Pollution: A Material Problem? *Macromolecules* 54, 4455–4469. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02814>

Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.* 648, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>

Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P.G.C., Ratnayake, A.S., 2024. The world of plastic waste: A review. *Clean. Mater.* 11, 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>

Oßmann, B.E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S.H., Dicke, W., 2018. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.* 141, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>

Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.* 643, 1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>

Quintana, J., de la Cal, A., Boleda, M.R., 2019. Monitoring the complex occurrence of pesticides in the Llobregat basin, natural and drinking waters in Barcelona metropolitan area (Catalonia, NE Spain) by a validated multi-residue online analytical method. *Sci. Total Environ.* 692, 952–965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.317>

Rubirola, A., Boleda, M.R., Galceran, M.T., 2017. Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental waters. *J. Chromatogr. A* 1493, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.075>

Schirinzi, G.F., Köck-Schulmeyer, M., Cabrera, M., González-Fernández, D., Hanke, G., Farré, M., Barceló, D., 2020. Riverine anthropogenic litter load to the Mediterranean Sea near the metropolitan area of Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 714, 136807. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136807>

Shin, T., Hajima, O., Chuichi, W., 2011. Pyrograms and Thermograms of 163 High Polymers, and MS Data of the Major Pyrolyzates, in: *Pyrolysis & GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*. Elsevier, pp. 7–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53892-5.10002-1>

Sun, J., Peng, Z., Zhu, Z.R., Fu, W., Dai, X., Ni, B.J., 2022. The atmospheric microplastics deposition contributes to microplastic pollution in urban waters. *Water Res.* 225, 119116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119116>

Valero, F., Barceló, A., Medina, M.E., Arbós, R., 2013. Barcelona, three years of experience in brackish water desalination using EDR to improve quality. New O&M procedures to reduce low-value work and increase productivity. *Desalin. Water Treat.* 51, 1137–1142. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714583>

Viaroli, S., Lancia, M., Re, V., 2022. Microplastics contamination of groundwater: Current evidence and future perspectives. A review. *Sci. Total Environ.* 824, 153851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153851>

Wang, C., O'Connor, D., Wang, L., Wu, W.M., Luo, J., Hou, D., 2022. Microplastics in urban runoff: Global occurrence and fate. *Water Res.* 225, 119129. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119129>

Xu, Y., Ou, Q., Jiao, M., Liu, G., Van Der Hoek, J.P., 2022. Identification and Quantification of Nanoplastics in Surface Water and Groundwater by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 56, 4988–4997. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07377>

3.3. Discussió de resultats

En aquest apartat es discuteixen els resultats corresponents al treball experimental recollit als articles científics III i IV (Apartats 3.2.1. i 3.2.2.). En aquest capítol s'ha desenvolupat i validat amb èxit la metodologia d'anàlisi dels 7 tipus de polímers més comuns mitjançant Py-GC-MS. Posteriorment aquesta metodologia es va implementar al laboratori i es va dur a terme un ampli mostreig per monitoritzar les concentracions dels microplàstics al llarg de tota la conca del riu Llobregat, així com mostrejant també tota la xarxa d'aigua potable, incloent la gran majoria de zones i orígens de l'aigua, intentant detectar si existia una correlació entre les diferents zones d'abastament i les concentracions i els tipus de microplàstics que s'hi detecten.

3.3.1. Desenvolupament de la metodologia Py-GC-MS

El desenvolupament de la metodologia Py-GC-MS ha permès ampliar notablement la mida mínima dels microplàstics que es podien analitzar prèviament amb la metodologia FTIR. La Py-GC-MS no presenta cap limitació respecte a la mida de microplàstics, donat que aquesta només depèn del porus dels filtres emprats (en aquests estudis s'han utilitzat filtres de fibra de vidre d'1 μm). Tot i que és ben cert que existeixen altres metodologies espectroscòpiques que permeten l'anàlisi de microplàstics fins a 1 μm (habitualment basats en espectroscòpia Raman (Pivokonsky et al., 2018)), aquestes acostumen a requerir encara molt més temps d'anàlisi i no són fàcilment aplicables en anàlisis rutinàries, a més que són aparells molt més cars i pràcticament inaccessibles per alguns laboratoris d'anàlisi d'aigües.

Mitjançant aquesta metodologia, a diferència de FTIR, es va poder avaluar també la fracció de microplàstics entre 1 i 20 μm , com es pot observar a l'article científic IV (*Implementation plan to monitor microplastics in surface and drinking water according to Directive (EU) 2020/2184: Barcelona case study*, capítol 3.2.2.). Aquesta disminució del límit de mida és molt important, perquè molts estudis teoritzen que la incidència de microplàstics (i nanoplàstics) augmenta a mesura de que disminueix la mida de partícula (Amorim and Scott-Fordsmand, 2021). Aquest fet és preocupant donat que també s'ha establert que una menor mida de microplàstics comporta un augment de la captació per

part de les cèl·lules i els organismes (Richards and Endres, 2017). A la Figura 38 es poden observar els filtres obtinguts després del mostreig dut a terme al llarg de la conca del Llobregat.

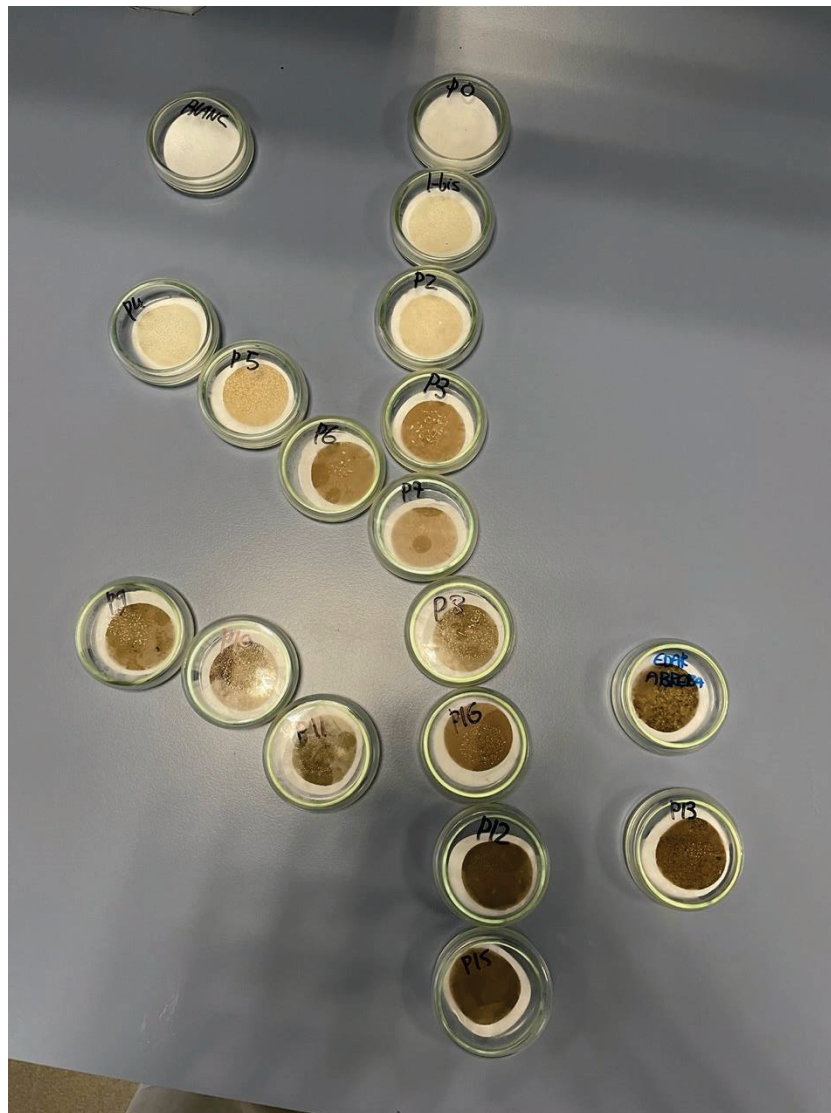


Figura 38. Filtres corresponents al mostreig de la conca del riu Llobregat.

Un dels únics inconvenients que es van trobar va ser que el filtre de 47 mm de fibra de vidre era massa gran per poder-lo analitzar mitjançant Py-GC-MS perquè no cabia dins de la cubeta de 80 μ L de l'aparell de piròlisi. Per poder dur a terme l'anàlisi Py-GC-MS, es va optar per dividir el filtre en 4 parts iguals, i pirolitzar únicament $\frac{1}{4}$ de filtre. Posteriorment, el resultat obtingut es multiplica per 4 i es divideix pel volum filtrat per obtenir la concentració de microplàstics a la mostra. Tot i que és evident que aquesta aproximació pot conduir a errors a causa de la distribució heterogènia dels microplàstics,

a la literatura s'han descrit altres tipus d'extrapolacions força majors. Aquestes extrapolacions majors són habituals a l'anàlisi de microplàstics mitjançant espectroscòpia Raman, com es pot observar al següent estudi (Oßmann et al., 2018), on els autors únicament van analitzar 5 mm² d'un filtre de 113 mm², i posteriorment van multiplicar el resultat obtingut per 22.6 per obtenir els microplàstics de tot el filtre.

Per últim, en vistes a la implementació de l'anàlisi de microplàstics a la rutina d'anàlisi sistemàtica del laboratori, s'ha optat per miniaturitzar encara més l'etapa de mostreig i fer la filtració mitjançant filtres de menor diàmetre. Tot i que l'adopció del portafiltres de PTFE (Figura 32) representava una millora notable respecte als tamisos inicials (Figura 29), el llarg temps de mostreig requerit per cada punt de mostreig (1 hora), és encara massa elevat per poder mostrejar molts punts diferents de forma àgil.

Així, la utilització de filtres de menor diàmetre permet filtrar de forma proporcional volums menors. Assumint que els filtres són cercles perfectament regulars, i calculant l'àrea de cercle mitjançant la fórmula següent, on r és el radi del cercle

$$A = \pi r^2$$

S'obté que un filtre de 47 mm (amb un radi de 23.5 mm) té una àrea aproximada de 1735 mm², mentre que un filtre de 13 mm (amb un radi de 6.5 mm) té una àrea aproximada de 133 mm²). Això significa que l'àrea del filtre de 47 mm és aproximadament unes 13 vegades superior. Per tant, per aconseguir una quantitat equivalent de filtrat en un filtre de 13 mm es necessitaria 13 vegades menys mostra. Si el volum habitual filtrat en 47 mm és de 60 L, proporcionalment es podrien filtrar menys de 5 L amb el filtre de 13 mm. Aquesta reducció notable dels volums necessaris implica que les mostres es poden recollir in situ als armaris de mostreig en un procés que duraria pocs minuts, i transportar-les cap al laboratori per filtrar les allà. D'aquesta manera, l'eficiència en el procés de mostreig i anàlisi augmenta moltíssim. No obstant, ja que la mostra està en contacte amb l'aire durant aquest procés cal ser molt curosos amb la neteja de material i dur a terme blancs del procés per monitoritzar les possibles contaminacions ambientals. A la Figura 39 es pot observar el muntatge final amb filtres de 13 mm.

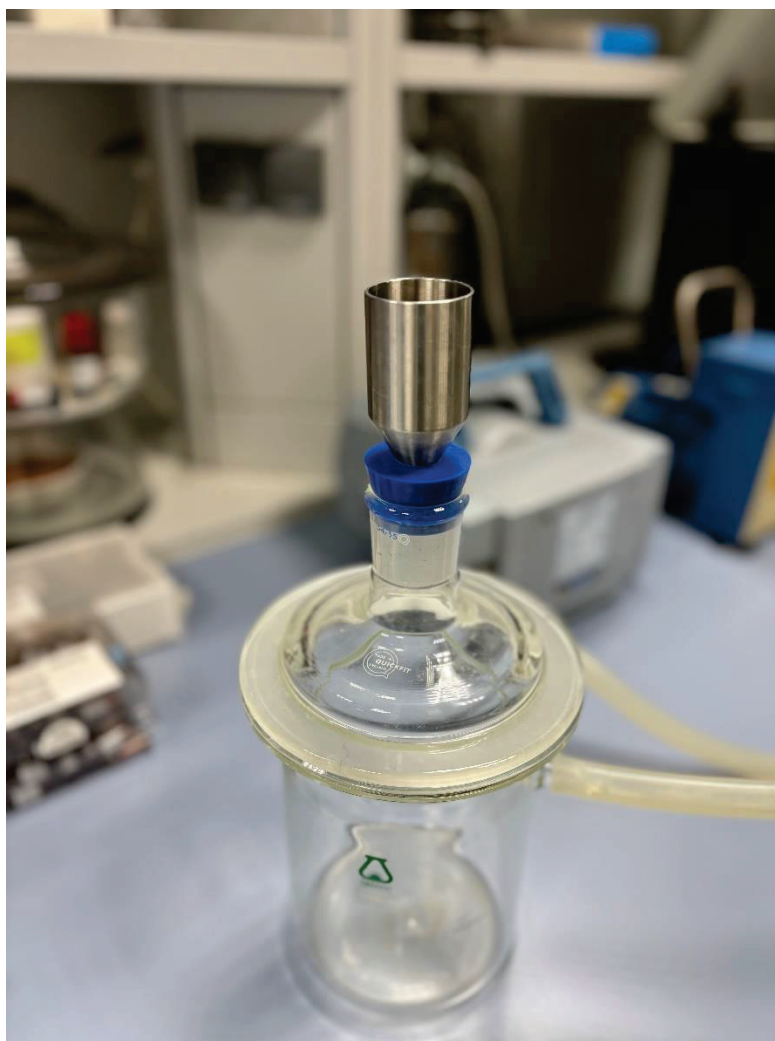


Figura 39. Dispositiu de presa de mostra mitjançant filtres de 13 mm.

De fet, és aquesta última metodologia la que s'ha validat a l'article III (*Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry, Capítol 3.2.1.*), i és la que s'ha implementat al laboratori d'Aigües de Barcelona per l'anàlisi de microplàstics.

Per altra banda, al pirolitzar tot el filtre sense haver de transferir els microplàstics manualment utilitzant pinces (com sovint es treballa amb els mètodes basats en FTIR), es minimitza totalment aquesta font d'error, la qual pot provocar un biaix notable en els resultats obtinguts donat que depèn molt de les habilitats del analista i de la matriu analitzada. A més, a diferència del mètode anterior, aquesta metodologia permet la quantificació de la massa dels microplàstics, gràcies als compostos indicadors de cada tipus de plàstic (Shin et al., 2011), els quals permeten la construcció de rectes de

calibratge i de controls de qualitat del mètode analític. D'aquesta manera s'obtenen resultats més acurats de les concentracions total de microplàstics que no pas amb el recompte de microplàstics de diferents mides.

El mètode desenvolupat permet l'anàlisi quantitatiu dels 7 tipus de microplàstics més comuns i que tenen més incidència en les mostres d'aigua analitzades: PET, PE, PVC, PP, PS, PC i PMMA. La metodologia desenvolupada s'ha validat al laboratori d'Aigües de Barcelona seguint les pautes de validació de la ISO 17025, incloent els càlculs de la incertesa segons la ISO 11352.

A la literatura només s'hi troben publicats 2 articles que hagin aplicat amb èxit una metodologia basada Py-GC-MS a l'anàlisi d'aigües potables. Concretament són els estudis de (Gomiero et al., 2021) i de (Kirstein et al., 2021b). Als dos estudis es van filtrar un volum de mostres al voltant de 1000 L. En el primer estudi, dut a terme a Noruega, el mostreig es va dur a terme mitjançant un dispositiu de filtratge modular amb 3 mòduls de filtratge d'acer inoxidable, d'1 µm, 10 µm i 100 µm respectivament, i amb aquesta configuració es van filtrar al voltant de 1000 L de mostra (Gomiero et al., 2021). Al segon estudi, dut a terme a Noruega, les mostres es van filtrar únicament a través de filtres d'acer inoxidable de 5 µm (Kirstein et al., 2021b). Els autors d'aquest últim estudi comenten que tot i que l'objectiu inicial era filtrar uns 1000 L, alguna mostra va obstruir el filtre molt abans (200 L). Tot i que el tipus d'aigua en ambdós estudis és comparable, donat que prové de dos llacs del nord d'Europa amb una qualitat de l'aigua excel·lent, l'estratègia de filtració seguida per (Gomiero et al., 2021) sembla ser més encertada que la de (Kirstein et al., 2021b), perquè la filtració seqüencial mitjançant filtres de diferent mida permet retardar l'obturació dels filtres i augmentar els volums filtrats. Les concentracions de microplàstics obtingudes en els dos estudis són comparables entre elles: es van obtenir entre 0.0061 i 0.0931 µg/L a Noruega (Gomiero et al., 2021) i concentracions des de 0.00014 fins a 0.00543 µg/L a Suècia (Kirstein et al., 2021b). Comparativament, aquests valors són molt inferiors als nivells detectats en aquesta tesi, tant en mostres del riu Llobregat (es van arribar a detectar nivells fins a 659 µg/L), com en aigua potable (amb una mitjana de 0.42 µg/L obtingut al llarg de la xarxa). Aquestes concentracions majors detectades a Barcelona poden ser degudes a l'origen de l'aigua potable, que prové del riu Llobregat, amb una forta pressió antropogènica i industrial, sumat a la greu sequera que dura ja des de l'any 2021. Tots aquests factors comprometen la qualitat de l'aigua.

Tanmateix, en aquests dos estudis es va utilitzar el mateix model de pirolitzador que l'utilitzat al mètode desenvolupat en aquesta tesi (*Multi-Shot Pyrolizer EGA/PY-3030D*, de *Frontier Labs*). Aquest pirolitzador és del tipus “*microfurnace*” i actualment és el més utilitzat per l'anàlisi de microplàstics mitjançant Py-GC-MS, degut a que permet augmentar notablement la capacitat de la mostra a pirolitzar respecte altres tipus de pirolitzadors alternatius. Per exemple, el model de pirolitzador utilitzat en aquesta tesi permet pirolitzar un filtre de fibra de vidre sencer de 13 mm de diàmetre, plegant-lo sobre ell mateix i introduint-lo a la cubeta de piròlisi. Els altres tipus de pirolitzadors, com els de tipus “*Curie Point Pyrolyzer*”, tenen una capacitat de càrrega molt menor (Fischer and Scholz-Böttcher, 2017). El procediment d'anàlisi utilitzant aquest tipus de pirolitzadors acostuma a ser mitjançant filtres d'òxids d'alumini (Anodisc) de diàmetre molt petit (6 mm), triturant-los amb l'ajuda d'un morter i introduint-los al pirolitzador, amb les conseqüents possibilitats d'una transferència incompleta i la possibilitat de pèrdua de mostra (Fischer and Scholz-Böttcher, 2019).

Així, l'augment de capacitat dels pirolitzadors de tipus “*microfurnace*” permet dur a terme la piròlisi dels microplàstics directament des dels filtres de fibra de vidre, disminuint notablement les pèrdues de mostra durant la transferència dels microplàstics cap al pirolitzador (Pico et al., 2022).

A més, aquest tipus d'aparells poden actuar en dos modes principals: *single shot* i *double shot*. El mode *single shot* és realitza a una sola temperatura (habitualment a més de 500 °C). Aquest augment de temperatura entre la temperatura ambient i la temperatura de piròlisi té lloc ràpidament al pirolitzador, de forma que els microplàstics de la mostra es fragmenten instantàniament i s'injecten cap al GC-MS. L'objectiu és arribar a una temperatura de compromís que fragmenti completament el polímer però sense que arribi a degradar tota la resta de pirolitzat. L'altre mode principal és el mode de *double shot*. Aquest segon mode comporta dos etapes: una primera rampa a una temperatura menor (que asseguri la desorció tèrmica dels compostos volàtils i semivolàtils que es troben a la mostra, seguit d'un segon pas de piròlisi a alta temperatura que asseguri la fragmentació dels microplàstics. Així, teòricament es podrien analitzar additius dels plàstics (com els ftalats) en aquesta primera desorció (La Nasa et al., 2021) deixant la quantificació dels microplàstics per al'etapa de piròlisi posterior. Per altra banda, el mode de *double shot* també permet eliminar moltes possibles interferències en la primera etapa de desorció

tèrmica (com podria ser la matèria orgànica) i així obtenir una piròlisi molt més neta teòricament (Gabriele et al., 2019). No obstant, el mode de *double shot* també té alguns inconvenients notables enfront del *single shot*. El primer d'ells és que el temps d'anàlisi per mostra es multiplica, degut a que es tracta el doble de temps en analitzar cada mostra (cada injecció consta de desorció i piròlisi per separat). El segon inconvenient és que tot i que la majoria de polímers no s'acostumen a descompondre a les temperatures habituals de desorció tèrmica ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), alguns polímers com el PET sí que poden patir pèrdues significatives a temperatures inferiors (Leslie et al., 2022), donant lloc a d'errors i subestimacions no negligibles. Durant el transcurs del treball experimental descrita en aquest capítol, es va intentar desenvolupar la metodologia d'anàlisi de microplàstics mitjançant el mode *double shot*, per determinar l'anàlisi d'additius dels microplàstics de forma simultània. No obstant, els resultats obtinguts mitjançant les rectes de calibratge van ser molt menys robustos, com es pot observar a la Figura 40, i finalment es va escollir el mode *single shot*.

Pel que fa a la separació cromatogràfica, en la gran majoria de metodologies Py-GC-MS s'utilitzen separacions cromatogràfiques convencionals mitjançant columnes capil·lars estàndards (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm) de fase 5% fenil (Picó and Barceló, 2020), com la Restek Rxi-5MS (Gomiero et al., 2021; Kirstein et al., 2021b) o l'Agilent DB-5 (Fischer and Scholz-Böttcher, 2019; Sefiloglu et al., 2024). Fins a data d'avui no s'ha reportat cap estudi que utilitzi cap altre metodologia de separació com la cromatografia GC ràpida a causa de la complexitat dels pirogrames obtinguts (Picó and Barceló, 2020). En el mètode analític desenvolupat en aquest capítol es va seguir la mateixa dinàmica i es va optar per utilitzar una columna Agilent DB-5MS estàndard, donat que el programa de temperatura que es va optimitzar va ser capaç de separar correctament tots els compostos pirolitzats d'interès en 20 minuts i es va aconseguir una cromatografia suficientment ràpida i amb bona separació per poder implementar el mètode de forma rutinària.

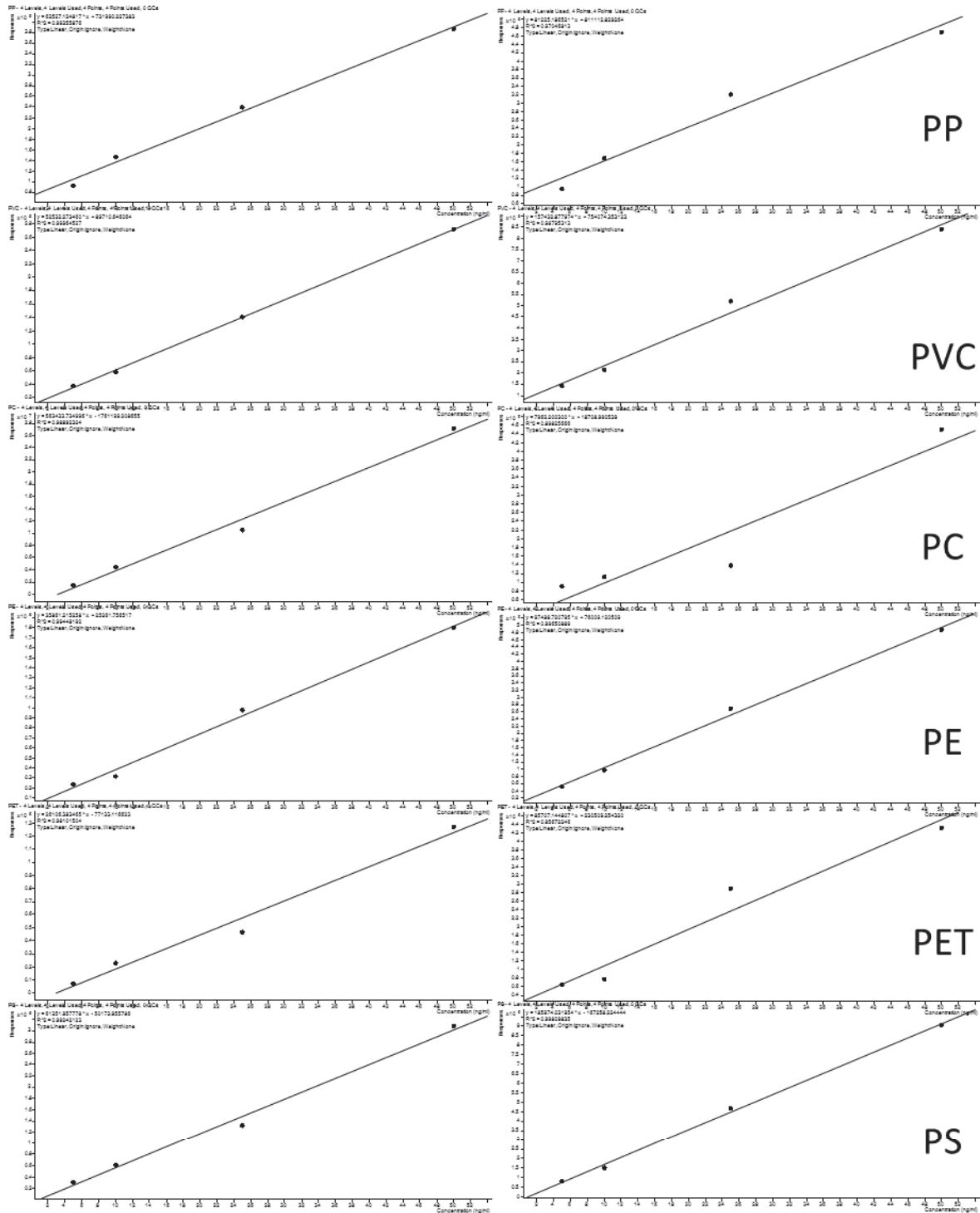


Figura 40. Comparació de rectes de calibratge en mode single shot (primera columna) i double shot (segona columna) entre 5 i 50 µg.

Respecte a la identificació i la quantificació dels microplàstics, la gran majoria d'estudis utilitza l'espectrometria de masses amb un sol quadrupol, perquè acostumen a ser equips més econòmics i robustos que els de triple quadrupol i són capaços d'adquirir els espectres de masses necessaris per a la correcta identificació i quantificació dels

microplàstics (Jiménez-Skrzypek et al., 2021). Per contra, els instruments de triple quadrupol (els quals acostumen a ser més sensibles) no s'han utilitzat pràcticament en cap estudi. Una possible explicació seria que aquests tipus d'equips estan molt orientats a l'anàlisi dirigit o “*target*” de substàncies determinades (en aquesta situació sí que tenen moltes avantatges comparativament amb els equips d'un sol quadrupol) però en el cas dels microplàstics, com els compostos que es formen poden ser desconeguts a priori, no tenen cap avantatge clar. Per altra banda, en els últims anys han començat a publicar-se estudis que utilitzen espectrometria de masses d'alta resolució (HRMS), tant amb GC-OrbitrapTM (Torres-Agullo et al., 2024) com amb analitzadors de temps de vol (Q-TOF) (Vilakati et al., 2022). Com aquests equips proporcionen una major resolució de massa, es pot obtenir una millor identificació estructural de totes les substàncies pirolitzades, així com facilitar l'anàlisi dels additius que poden estar presents. En el mètode desenvolupat en aquest capítol, es va utilitzar un espectròmetre senzill d'un sol quadrupol, el qual va arribar a la sensibilitat adequada per poder dur a terme l'anàlisi de microplàstics en aigua de manera senzilla i rutinària. Posteriorment, els diferents tipus de microplàstics es van identificar inequívocament mitjançant la comparació amb llibreries generals com la NIST, softwares especialitzats com F-Search (Ishimura et al., 2021) (Frontier Labs) o els fragments reportats a la literatura (Dümichen et al., 2017; Fischer and Scholz-Böttcher, 2017; Shin et al., 2011).

La construcció de rectes de calibratge permet obtenir la concentració de la massa de les partícules de microplàstics. No obstant, aquest procés comporta algunes dificultats notables. Les rectes de calibratge de microplàstics s'acostumen a preparar amb pesades de patrons de polímers purs mitjançant microbalances que tinguin una resolució adequada (habitualment al voltant d'1 µg) (Fischer and Scholz-Böttcher, 2017; Gomiero et al., 2021; Kirstein et al., 2021b). Habitualment aquestes rectes acostumen a tenir bons coeficients de linearitat ($r^2 > 0.9$) (Seeley and Lynch, 2023). No obstant, la preparació d'aquestes rectes és un procés complicat, degut que el punt de calibratge inferior de la recta acostuma a dependre del pes mínim que és capaç de mesurar la microbalança i sovint també de la habilitat de l'analista que dugui a terme les pesades. Aquest pes acostuma de ser de pocs µg (molt complicat de pesar). A la metodologia desenvolupada en aquest capítol, la construcció de les rectes de calibratge es va dur a terme amb una microbalança Mettler Toledo XPR2, amb una precisió d'1 µg.

Per tal de poder arribar a pesar quantitats de microplàstics inferiors, alguns estudis han intentat diluir els microplàstics en una matriu sòlida i inert com CaCO_3 (Ishimura et al., 2021) o en una matriu líquida com etanol (Funck et al., 2020). No obstant, a causa de l'heterogeneïtat dels microplàstics dins de la matriu, aquesta pot provocar una gran inexactitud (Fischer and Scholz-Böttcher, 2019).

Tota aquesta problemàtica sorgeix degut a la insolubilitat dels microplàstics en la majoria de dissolvents a temperatura ambient. Únicament el PS es pot dissoldre còmodament en diclorometà a temperatura ambient. Un cop dissolt, aquesta solució es pot utilitzar per a preparar punts de calibratge inferiors pel PS. Aquest fet va ser aprofitat per reduir el seu límit de quantificació un ordre de magnitud (de 0.3 fins a 0.03 μg) (Fischer and Scholz-Böttcher, 2017). La resta de microplàstics majoritaris són pràcticament insolubles a temperatura ambient, però mitjançant d'una extracció amb líquids pressuritzats (PLE) es poden arribar a solubilitzar alguns tipus de plàstics com PE, PMMA, PS, PET, PC, PP i PVC (Okoffo et al., 2020), tot i que cal anar en compte amb les recuperacions, perquè en algun altre estudi es reporten moltes pèrdues amb recuperacions força baixes per algun d'ells com el PET (32%) (Ribeiro et al., 2020). Per altra banda, sembla que la tècnica de extracció per microones (MAE) també s'ha mostrat útil per ajudar a solubilitzar alguns polímers determinats en diclorometà com PE, PP, PS, PMMA, PVC i PC, amb recuperacions entre el 90 i el 120% (Hermabessiere and Rochman, 2021).

3.3.2. Validació de la metodologia i control de qualitat

El control de qualitat és un dels procediments més importants dels laboratoris analítics, perquè garanteix la competència tècnica i la fiabilitat dels resultats analítics obtinguts pel laboratori. En aquest sentit, existeixen normatives a nivell internacional com l'ISO 17025 que proporcionen els requisits necessaris que han de complir els laboratoris analítics, facilitant l'harmonització de criteris referents a la qualitat de les anàlisis que duen a terme.

Un dels principals problemes actuals que té l'anàlisi de microplàstics és la falta d'estandardització i de mesures efectives de control de qualitat. Sense mesures relatives a la qualitat, els resultats obtinguts poden ser poc fiables i això dificulta notablement l'avaluació precisa de les concentracions de microplàstics, tant en aigües naturals (com

rius o llacs) així com en aigua potable (Prata et al., 2021). Una revisió duta a terme el 2019 va examinar la qualitat de 50 estudis que analitzaven microplàstics en aigua dolça i potable i va concloure que només 4 de 50 estudis mereixien puntuacions de qualitat positives en totes les etapes del procés analític (Koelmans et al., 2019). Les noves revisions que han sortit publicades més recentment continuen obtenint conclusions similars, tot i que detecten que els estudis més recents treballen amb majors mesures de control de qualitat (Gao et al., 2023). Els autors d'una revisió de 30 estudis publicada el 2023 van establir 8 mesures de control de qualitat: com treballar amb bata de cotó i guants de làtex natural, treballar sota campanes de flux laminar per minimitzar contaminacions, cobrir les mostres amb paper d'alumini, utilitzar materials de vidre i metall i evitar materials de plàstic, netejar el material prèviament, filtrar les solucions, realitzar anàlisis de blancs i dur a terme controls de qualitat mitjançant l'anàlisi de patrons (Gao et al., 2023). Els resultats que van obtenir van concloure que aquestes 8 mesures de control no es podien assegurar completament en la majoria d'estudis revisats.

La metodologia desenvolupada s'ha validat al laboratori d'Aigües de Barcelona seguint els requisits marcats per l'ISO 17025, incloent-hi el càlcul d'incerteses de l'ISO 11352. Al llarg d'aquesta validació s'han tingut en compte molts paràmetres de qualitat com els coeficients de les rectes de calibratge, els blancs, els límits de detecció i quantificació, els controls de qualitat, diferents mostres fortificades amb microplàstics i un exercici d'interlaboratori (*Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17*). Tanmateix, es compleixen les 8 mesures proposades (Gao et al., 2023). A més, fins al nostre coneixement, aquest és el primer mètode d'anàlisi de microplàstics que s'ha validat seguint les directrius de l'ISO 17025 i on s'ha calculat la incertesa expandida de l'anàlisi.

Els resultats obtinguts a la validació van ser molt satisfactoris. Es van obtenir recuperacions entre el $89 \pm 14\%$ (PMMA) i el $112 \pm 6\%$ (PS) (taula 8). Tot i que la informació disponible sobre recuperacions de microplàstics en estudis que utilitzin Py-GC-MS és encara molt limitada, un article va avaluar que els diferents pretractaments per reduir la matèria orgànica (com digestions o separacions de densitat, molt habituals per analitzar matrius complexes com aigües residuals) no tenien cap efecte significatiu en la resposta del senyal dels microplàstics (Lykkemark et al., 2024). No obstant, el que sí que van trobar va ser que cada tractament comportava una pèrdua de massa significativa que podia fer que les concentracions dels microplàstics disminuïssin per sota dels límits de

quantificació. Aquesta pèrdua de microplàstics a causa del pretractament ja havia estat reportat anteriorment per (Mai et al., 2018), obtenint recuperacions entre el 67% i el 99%.

Taula 8. Recuperacions obtingudes durant la validació de la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.

Tipus de microplàstic	Recuperacions (%)
PMMA	89 ± 14
PP	96 ± 11
PVC	102 ± 28
PC	104 ± 7
PE	89 ± 13
PET	97 ± 14
PS	112 ± 6

El mètode analític desenvolupat en aquest capítol no requereix cap etapa de pretractament per dues raons principals. La primera és que a diferència dels mètodes espectroscòpics, la Py-GC-MS és una tècnica molt més robusta i no és tan susceptible a la influència d'impureses de la matriu (Jung et al., 2021), pel fet que l'espectrometria de masses permet utilitzar ions característics de cada tipus de plàstic per al procés d'identificació (Käppler et al., 2018). La segona raó és que la metodologia desenvolupada en el present treball tenia com a objectiu principal l'anàlisi de mostres d'aigua potable i d'aigua de riu, matrius que no acostumen a tenir tanta complexitat com poden ser aigües residuals, sediments o biota, i no ha calgut aplicar cap mena de pretractament per poder dur a terme l'anàlisi de forma exitosa. És per això que les recuperacions obtingudes en aquest capítol han sigut tan properes al 100% pels 7 tipus de microplàstics analitzats. Altres estudis també van trobar recuperacions properes al 100% com (Gomiero et al., 2021), que van obtenir una recuperació entre 98.5 i el 99.0% mitjançant la resposta d'un patró de PS deuterat.

Respecte als límits de detecció i quantificació del mètode, aquests s'han calculat com la concentració de microplàstics amb la qual s'obté una relació senyal/soroll de 3 i 10 respectivament. Aquestes mesures s'han obtingut mitjançant la pesada de patrons de microplàstics de cada tipus sobre un filtre de fibra de vidre de 13 mm, sobre el qual s'ha filtrat 1 litre d'aigua de qualitat LC-MS. D'aquesta manera s'ha tingut en compte i s'ha

corregit el possible efecte matriu degut tant al filtre de fibra de vidre com a l'aigua. Com es pot observar a la taula 9, el PMMA ha mostrat la millor sensibilitat, amb un MDL de 0.01 µg/L i un MQL de 0.04 µg/L, mentre que els pitjors límits s'han obtingut pel PC (MDL de 0.59 µg/L i MQL d'1.96 µg/L).

Taula 9. Límits de detecció i de quantificació obtinguts mitjançant la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.

Tipus de microplàstic	MDL (µg/L)	MQL (µg/L)
PMMA	0.01	0.04
PP	0.02	0.05
PVC	0.08	0.27
PC	0.59	1.96
PE	0.29	0.96
PET	0.47	1.55
PS	0.49	1.65

De manera anàloga a les recuperacions, a la literatura encara s'hi troba molt poca informació referent a paràmetres de qualitat com els límits de detecció i quantificació. Concretament, només s'ha trobat informació sobre MDLs i MQLs en termes de concentració en un article: Xu i col·laboradors van obtenir límits inferiors, entre 0.001 (PMMA, PE i PP) i 0.002 µg/L (PET) pels MDLs i entre 0.002 (pel PMMA, PE i PP) i 0.007 µg/L (PET) pels MQLs (Xu et al., 2022). No obstant, aquest estudi aplica un procés de pretractament que combina ultrafiltració amb una digestió amb peròxid d'hidrogen. Sembla que l'aplicació d'aquesta metodologia podria millorar els límits de detecció i quantificació, a l'eliminar possibles interferències. Per altra banda, tant Gomiero (Gomiero et al., 2021) com Kirstein (Kirstein et al., 2021b) van reportar límits de detecció i quantificació instrumentals absoluts sense tenir en compte el volum filtrat. Gomiero i col·laboradors van reportar també valors absoluts de 0.5 µg per PP i PE, i d'1.1 µg per PC (Gomiero et al., 2021), mentre que el treball de Kirstein també reporta uns límits lleugerament més elevats, d'1.2 i 5.2 µg per al PS i al PET respectivament (Kirstein et al., 2021b). Al tenir en compte el volum filtrat per aquests estudis (al voltant de 1000 L), s'obtindrien valors de concentracions entre 0.0005 µg/L i 0.0011 µg/L i entre 0.0012 i 0.0052 µg/L. No obstant, cal tenir en consideració que aquests límits són purament instrumentals i han

sigut extrapolats sense tenir en compte el possible efecte de la matriu ni les recuperacions, és a dir, la metodologia emprada en tot el procés analític.

Com s'ha discutit a l'article científic III (*Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry*), els límits obtinguts en la metodologia desenvolupada en aquest capítol van dependre dels fragments escollits per la quantificació de cada tipus de microplàstics. Com l'objectiu principal era desenvolupar un mètode robust i aplicable en rutina, la tria dels fragments característics dels microplàstics es va fer en funció de paràmetres com la selectivitat o la linearitat. Com a exemple, a la Figura 41 es mostra el pirograma obtingut de la piròlisi de PS. Es pot observar com el fragment característic més intens és l'estirè (simbolitzat amb una S). No obstant, l'estirè no és un fragment excessivament selectiu del PS, pel fet que també es genera en la piròlisi de molts d'altres tipus de polímers (Shin et al., 2011). Així doncs, es va escollir el trímer de l'estirè (SSS) com a fragment de quantificació, tot i que la seva intensitat relativa a l'estirè era només del 10%.

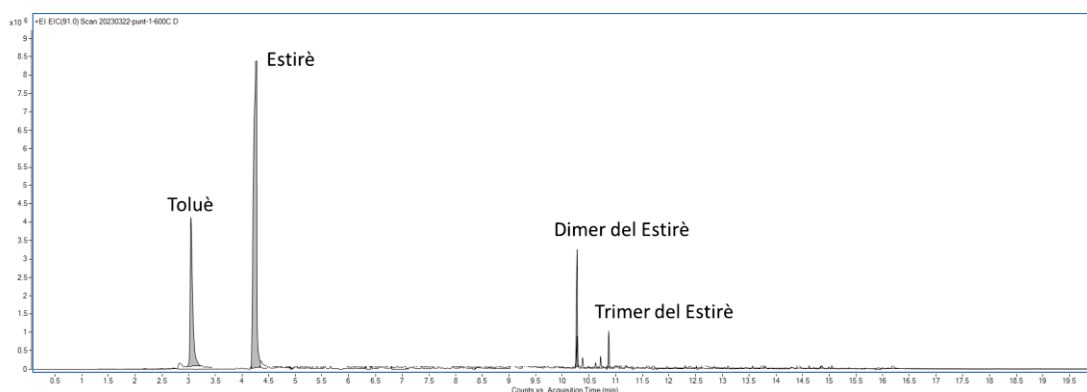


Figura 41. Pirograma corresponent a la piròlisi del PS.

El mateix cas aplica a altres tipus de plàstics com el PC. Si observem el seu pirograma corresponent (Figura 42), s'observa com el fragment majoritari és el bisfenol A. Aquest fragment no només es forma a la piròlisi de molts altres tipus de plàstics, sinó que es troba àmpliament en molts llocs quasi de forma natural. Així, per evitar qualsevol mena d'interferència o de problema de blancs, s'ha escollit un altre fragment característic alternatiu per dur a terme la seva quantificació. En aquest cas s'ha escollit el p-isopropenilfenol, que només té al voltant d'un 25% de senyal relatiu al bisfenol A (100%), però és molt més específic.

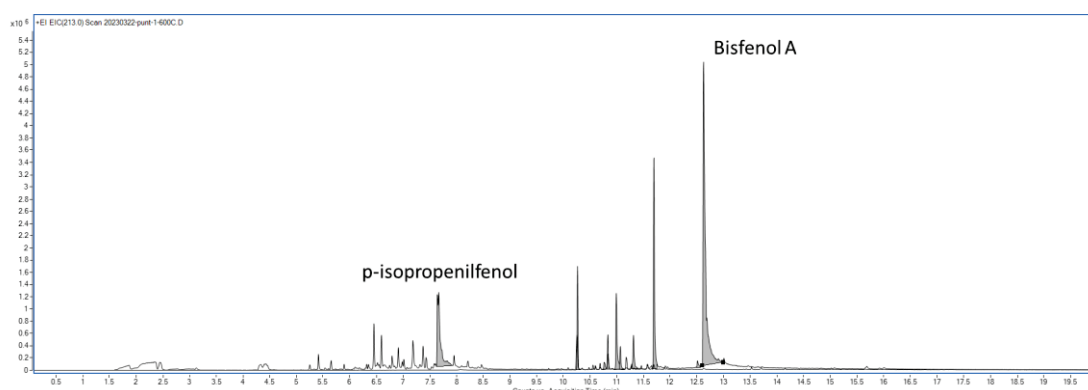


Figura 42. Pirograma corresponent a la piròlisi del PC.

Tot i que és cert que en certa manera s'ha sacrificat la sensibilitat d'alguns tipus de microplàstics, això ha permès obtenir uns bons resultats (més robustos i sense interferències) pel mètode desenvolupat, com l'obtenció de rectes de calibratge amb coeficients de linearitat $r^2 > 0.98$ per a tots els compostos, o l'absència de problemes de blancs.

A causa de l'àmplia incidència dels microplàstics a l'ambient, la seva presència en els blancs és un dels problemes principals que té la seva anàlisi (Shruti and Kutralam-Muniasamy, 2023). No només és molt important prendre totes les precaucions possibles (com utilitzar amb material metàl·lic o de vidre, treballar sota campanes de flux laminar o muflar a alta temperatura tot el material) sinó que també és molt important monitoritzar constantment els nivells dels microplàstics als blancs, per evitar falsos positius i sobrequantificacions en els resultats. És per això que en la metodologia desenvolupada s'ha adaptat un criteri sobre blancs per evitar contaminacions. Concretament, l'àrea dels blancs ha de ser en tot moment menor que 1/3 de l'àrea al MQL.

Per últim, aquesta metodologia és de les primeres a haver-se validat en un laboratori analític seguint les directrius marcades per l'ISO 17025 i els càlculs de la incertesa de l'ISO 11352. Tal com es discuteix a l'article científic III (*Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry*, Capítol 3.2.1.), la incertesa es calcula a partir de la contribució de l'error aleatori i la contribució de l'error sistemàtic del mètode i el laboratori. La incertesa expandida té la fórmula següent (eq 1) (ISO 11352, 2012):

$$U = k \sqrt{U_R^2 + U_b^2} \text{ (eq 1)}$$

On U és la incertesa expandida, k és el factor de cobertura (habitualment k=2 quan es treballa amb un interval de confiança del 95%), U_R és l'error aleatori associat amb la reproductibilitat i U_b és l'error sistemàtic associat amb el biaix de mètode i el laboratori. L'error sistemàtic U_R es calcula amb la següent fórmula (eq 2):

$$U_R = \frac{s}{\bar{x}} \text{ (eq 2)}$$

On s és la desviació estàndard dels resultats i la x és la mitjana. Per altra banda, l'error sistemàtic es calcula com la desviació estàndard (s) dividida pel nombre total de rèpliques (N = 5) més el valor numèric del biaix (b) (eq 3).

$$U_b = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right)^2 + b^2} \text{ (eq 3)}$$

La contribució del biaix (b) es va calcular mitjançant l'equació següent (eq 4) on v és la recuperació teòrica desitjada (100%) mentre que v_{ref} és el valor mitjà de les recuperacions obtingudes a les mostres fortificades.

$$b = \frac{\bar{v} - v_{ref}}{v_{ref}} \text{ (eq 4)}$$

Per dur a terme la validació, es van preparar 5 mostres d'aigua fortificades a diferents concentracions de microplàstics (entre 7 i 30 µg). Posteriorment, aquestes mostres es van analitzar per Py-GC-MS i els resultats obtinguts es van utilitzar per al càlcul de les incerteses.

Mitjançant aquesta sistemàtica basada en l'ISO 11352, s'han obtingut incerteses expandides entre el 16% (PC) i el 61% (PVC) (taula 10). No obstant, si tenim en compte el % de recuperacions obtinguts prèviament (taula 8), la incertesa d'alguns microplàstics

encara millora més, com el PS (que passa de 27% a 12%) o el PMMA que passa del 41% al 35%.

Taula 10. Incerteses obtingudes mitjançant la metodologia Py-GC-MS desenvolupada en aquesta tesi.

Tipus de microplàstic	Incertesa (%)	Incertesa corregida (%)
PMMA	41	35
PP	26	25
PVC	61	61
PC	16	14
PE	39	32
PET	32	31
PS	27	12

Com s'ha comentat anteriorment, fins al nostre coneixement, aquest és el primer treball on s'ha dut a terme una validació i un càlcul d'incerteses d'un mètode d'anàlisi de microplàstics mitjançant Py-GC-MS i és per això que no es poden comparar els resultats de les incerteses obtingudes amb cap altre estudi. No obstant, si les comparem amb les incerteses obtingudes en l'anàlisi d'altres tipus de contaminants en aigua (com poden ser pesticides, fàrmacs o drogues), s'observa que els resultats obtinguts són aproximadament del mateix ordre que les obtingudes en el desenvolupament d'altres metodologies (Boleda et al., 2013; Rubirola et al., 2019), excepte per la incertesa obtinguda del PVC (61%). Tot i que la recuperació del PVC ha sigut molt bona (102%), l'elevada incertesa sembla ser causada per l'alt valor de repetibilitat obtingut (28% de RSD), molt superior a la resta de microplàstics. Una possible explicació podria ser que el fragment triat per al PVC (naftalè) no fos especialment específic per al PVC, i pogués ser afectat per altres components que hi puguin haver-hi a la matriu. Tanmateix, tampoc existeixen una gran varietat d'altres fragments per seleccionar (Figura 43), donat que la gran majoria de PVC es pirolitza en forma de clorur d'hidrogen (HCl) (difícil d'analitzar amb el nostre mètode degut a la seva massa petita i elevada volatilitat), així com benzè i toluè (produïts en la piròlisi d'una gran majoria de plàstics i, per tant, gens específics). Per altra banda, els altres fragments que també es formen a la piròlisi del PVC com l'acenaftè o l'antracè es

formen en una proporció menor que el naftalè, i segurament comprometrien l'obtenció d'uns correctes límits de detecció i quantificació.

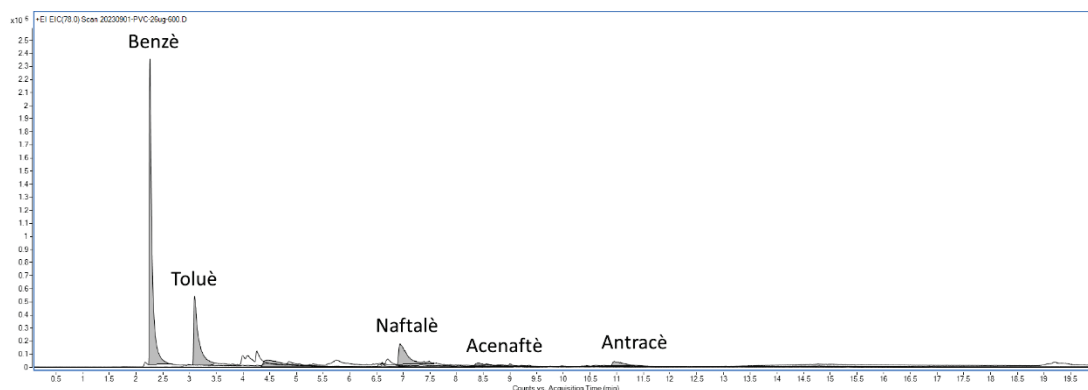


Figura 43. Pirograma corresponent a la piròlisi del PVC.

Per últim, la metodologia va ser també validada mitjançant un exercici d'interlaboratori (*Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17*). Els exercicis d'interlaboratori són un de les majors eines que disposen els laboratoris per garantir la qualitat dels reus resultats. A més, en el context de l'anàlisi de microplàstics, aquests exercicis prenen encara més importància degut a la falta d'harmonització entre diferents metodologies d'anàlisi de microplàstics. En aquest sentit, la WEPAL-QUASIMEME (*Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories - Quality Assurance of Information for Marine Environment Monitoring in Europe*), l'Institut Noruec d'Investigació de l'Aigua i la Universitat d'Amsterdam han establert un model d'exercicis d'intercomparació per a l'anàlisi de microplàstics. La 3a ronda va tenir lloc a l'estiu del 2022, i constava de 3 pastilles efervescentes que contenien una quantitat determinada ($< 200 \mu\text{g}$) de diferents microplàstics al seu interior. Les partícules de microplàstics mesuraven entre 50 i 299 μm , i eren de PP, PVC, PC, PE i PS (Figura 44).



Figura 44. Fotografia dels patrons de l'exercici d'interlaboratori.

El procediment que es va dur a terme va ser dissoldre cada pastilla efervescent en 50 mL d'aigua de qualitat LC-MS, i posteriorment filtrar-ho amb el mateix procediment habitual amb el qual s'analitzen les mostres (mitjançant un filtre de fibra de vidre de 13 mm i 1 µm de porus). Un cop filtrat, el filtre es va assecar, es va transferir a la cubeta del pirolitzador i es va analitzar seguint la metodologia desenvolupada.

Per tal de mesurar els resultats obtinguts en els exercicis d'interlaboratori, s'acostuma a utilitzar el factor Z-Score (Z_i). Aquest factor està definit per l'equació 5, on X_i és el valor obtingut, X_{pt} és el valor assignat (de tot el conjunt de dades, proporcionat pels proveïdors de l'exercici) així com σ_{pt} , que és la desviació estàndard de tots els laboratoris participants, que en aquest exercici van ser entre 8 i 11 laboratoris (depenent del tipus de polímer).

$$Z_i = \frac{X_i - X_{pt}}{\sigma_{pt}} \text{ (eq 5)}$$

Com es pot observar en la taula 11, es van obtenir resultats satisfactoris ($|Z| \leq 2$) per 4 dels 5 microplàstics, i només es va obtenir un resultat qüestionable ($2 < |Z| < 3$) per al PC.

Taula 11. Resultats obtinguts a l'exercici d'interlaboratori.

Tipus de microplàstic	Masses reportades (µg)	Masses reportades tenint en compte les recuperacions (µg)	Valor assignat (µg)	Z score
PP	9.4	9.8	10.5	-0.20
PVC	16.0	15.7	17.9	-0.33
PE	1.1	1.2	4.47	-1.36
PS	43.3	38.7	24.5	1.87
PC	23.6	22.7	10.9	2.17

Com a conclusió, es pot afirmar que després de desenvolupar la metodologia, validar-la seguint les pautes de l'ISO 17025, obtenir bons paràmetres de qualitat (com la linearitat de les rectes o les recuperacions properes al 100%), calcular la incertesa segons els càlculs

basats en l'ISO 11352 i participar satisfactòriament en un exercici d'interlaboratori, la metodologia Py-GC-MS està preparada per l'anàlisi de microplàstics en aigua i per la implantació del mètode a la rutina d'anàlisis sistemàtiques d'un laboratori de qualitat de l'aigua.

En aquesta memòria s'han desenvolupat dues metodologies analítiques per l'anàlisi de microplàstics en aigües naturals i potables. Una per mitjà d'espectroscòpia FTIR i l'altre mitjançant Py-GC-MS. Això ha permès avaluar la presència d'aquestes substàncies tant en mostres d'aigua superficial com en mostres d'aigua potable. Específicament, s'ha pogut seguir la seva incidència des del naixement del riu Llobregat (al Prepirineu a més de 100 km de l'àrea metropolitana) i al llarg de la conca hidrogràfica i els seus afluents fins a l'aigua potable de Barcelona, així com a l'ETAP de Sant Joan Despí i al llarg de la xarxa d'abastament d'aigua potable de l'àrea de Barcelona.

Les principals conclusions a les quals s'ha pogut arribar són les següents:

Respecte a la metodologia analítica desenvolupada:

- S'han desenvolupat amb èxit diferents sistemes per mostrejar microplàstics en diferents tipus d'aigua. Primerament, es va proposar l'aplicació d'una cascada de tamisos (de 3.5, 1, 0.3, 0.1 i 0.02 mm) seguida del pretractament de separació per densitat mitjançant ZnCl_2 per tal de retenir els microplàstics en aigua del riu Llobregat (2.5 L) i anàlisi per FTIR. En el cas de les mostres de l'ETAP de Sant Joan Despí, a causa de l'augment del volum mostrejat (50-100 L) va caldre adaptar el sistema mitjançant una bomba submergible que fes possible el mostreig de volums elevats.
- S'ha desenvolupat una nova estratègia de mostreig per aigua potable de la xarxa, mitjançant un portafiltres de 47 mm acoblat directament en els armaris de la xarxa. Gràcies al portafiltres, no ha calgut disposar de cap mena de bomba (ja que la filtració aprofita la pressió de l'aixeta). D'altra banda, aquest sistema també minimitza la possible contaminació externa a causa de la presència ambiental de microplàstics a l'aire.
- Respecte a la identificació dels microplàstics, s'ha desenvolupat amb èxit una primera metodologia d'anàlisi mitjançant FTIR per avaluar la incidència de microplàstics. Aquesta tècnica registra tot l'espectre FTIR de tots els polímers de la mostra, els quals posteriorment s'identifiquen per mitjà de llibreries

especialitzades. Això ha fet possible la identificació dels tipus de microplàstics més comuns a les mostres d'aigua

- S'ha desenvolupat amb èxit la metodologia d'anàlisi quantitativa basada en Py-GC-MS per als 7 tipus de polímers més comuns (PET, PE, PVC, PP, PS, PC i PMMA). Aquesta metodologia no només ha permès identificar els diferents tipus de microplàstics sinó que també s'han pogut quantificar mitjançant rectes de calibratge. La metodologia s'ha validat seguint les directrius de l'ISO 17025, mitjançant mostres fortificades amb concentracions conegudes de microplàstics i amb un exercici d'interlaboratori (Quasimeme/Wepal: Development Exercise DE 17). En general, s'han obtingut bons paràmetres de qualitat per tots els microplàstics, com coeficients de linealitat $r^2 > 0.98$, incerteses entre el 16% i el 61% i límits de detecció i de quantificació entre 0.011 i 0.589 µg/L i entre 0.036 i 1.964 µg/L respectivament. Aquesta metodologia s'ha implantat amb èxit al laboratori de qualitat de l'aigua d'Aigües de Barcelona.

Respecte a la presència dels microplàstics a les aigües:

- S'han dut a terme diversos mostrejos al llarg de la conca hidrogràfica del riu Llobregat que han permès caracteritzar la incidència de microplàstics al llarg de tot el curs del riu, des del naixement fins a l'entrada de l'ETAP de Sant Joan Despí. Els resultats obtinguts han posat de manifest l'àmplia presència de microplàstics al llarg del riu, amb una tendència creixent de les concentracions a mesura que el riu flueix cap al mar. Aquesta incidència sobretot s'ha vist accentuada en punts amb una presència important d'indústries i de depuradores, com la riera de Rubí o el riu Anoia.
- Els mostrejos al llarg de l'ETAP de Sant Joan Despí han permès caracteritzar el comportament i l'eliminació dels microplàstics al llarg del tractament de potabilització d'aigua. S'ha obtingut una taxa d'eliminació global del $93 \pm 5\%$. Aquesta eliminació obtinguda és molt satisfactòria, ja que implica que la gran majoria de microplàstics de l'aigua crua del riu s'eliminen i no arriben a l'aigua potable. Respecte als diferents tractaments aplicats, s'ha trobat que l'eliminació més gran té lloc en el filtre de sorra, amb un $78 \pm 9\%$. Els posteriors tractaments

no s'han mostrat tan efectius, amb un $54 \pm 27\%$ d'eliminació a l'osmosi inversa i un $18 \pm 46\%$ a la filtració de carbó actiu granular, però aquest fet és segurament a causa que la major part dels microplàstics ja havien quedat retinguts prèviament en el filtre de sorra.

- Finalment, el mostreig de la xarxa d'abastament ha permès avaluar la incidència de microplàstics. S'han detectat microplàstics en un 43% de les mostres a una concentració mitjana de $0.49 \mu\text{g/L}$, i les variacions s'atribueixen als diferents orígens de l'aigua. No obstant no s'ha observat una relació clara entre les concentracions i els tipus dels microplàstics detectats i els diferents orígens de l'aigua al llarg de la xarxa, excepte a la zona subministrada majoritàriament per aigua de pous, on no s'han detectat microplàstics.

En general, es pot concloure que els mètodes analítics desenvolupats al llarg d'aquesta tesi representen una gran millora respecte a altres metodologies descrites a la literatura. Específicament, l'anàlisi per Py-GC-MS ha estat desenvolupat de manera que s'han determinat els paràmetres de qualitat i ha estat validat mitjançant la participació en un exercici d'interlaboratori. Això ha permès llur implementació als laboratoris d'anàlisi d'aigua, donat que comporten una sèrie d'avantatges importants com l'escurçament del temps d'anàlisi, o la viabilitat de mostrejar fàcilment aigües de diferents matrius.

L'aplicació de FTIR o Py-GC-MS a les aigües naturals de la conca hidrogràfica de riu Llobregat ha permès monitoritzar la incidència de microplàstics en el riu i detectar les zones més impactades. L'anàlisi de les mostres de l'ETAP també ha permès augmentar el coneixement disponible sobre el comportament dels microplàstics i demostrar la seva eliminació al llarg dels processos de potabilització. Per últim, els resultats de les mostres d'aigua potable obtinguts al llarg de la xarxa d'abastament han servit per demostrar la seva baixa incidència, amb unes concentracions mitjanes inferiors a $1 \mu\text{g/L}$.

- Adib, D., Mafigholami, R., Tabeshkia, H., 2021. Identification of microplastics in conventional drinking water treatment plants in Tehran, Iran. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 19, 1817–1826. <https://doi.org/10.1007/s40201-021-00737-3>
- Ainali, N.M., Kalaronis, D., Kontogiannis, A., Evgenidou, E., Kyzas, G.Z., Yang, X., Bikiaris, D.N., Lambropoulou, D.A., 2021. Microplastics in the environment: Sampling, pretreatment, analysis and occurrence based on current and newly-exploited chromatographic approaches. *Sci. Total Environ.* 794, 148725. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148725>
- Almaiman, L., Aljomah, A., Bineid, M., Aljeldah, F.M., Aldawsari, F., Liebmann, B., Lomako, I., Sexlinger, K., Alarfaj, R., 2021. The occurrence and dietary intake related to the presence of microplastics in drinking water in Saudi Arabia. *Environ. Monit. Assess.* 193, 390. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09132-9>
- Amorim, M.J.B., Scott-Fordsmand, J.J., 2021. Plastic pollution – A case study with *Enchytraeus crypticus* – From micro-to nanoplastics. *Environ. Pollut.* 271, 116363. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116363>
- Anbumani, S., Kakkar, P., 2018. Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 14373–14396. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1999-x>
- Arvanitoyannis, I.S., Bosnea, L., 2004. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 63–76. <https://doi.org/10.1080/10408690490424621>
- Baekeland, L.H., 1909. The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite. *J. Ind. Eng. Chem.* 1, 149–161. <https://doi.org/10.1021/ie50003a004>
- Baldwin, A.K., Corsi, S.R., Mason, S.A., 2016. Plastic Debris in 29 Great Lakes Tributaries: Relations to Watershed Attributes and Hydrology. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10377–10385. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02917>
- Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364, 1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Blettler, M.C.M., Abrial, E., Khan, F.R., Sivri, N., Espinola, L.A., 2018. Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps.

- Water Res. 143, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015>
- Boleda, M.R., Galceran, M.T., Ventura, F., 2013. Validation and uncertainty estimation of a multiresidue method for pharmaceuticals in surface and treated waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1286, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.077>
- Bordós, G., Urbányi, B., Micsinai, A., Kriszt, B., Palotai, Z., Szabó, I., Hantosi, Z., Szoboszlai, S., 2019. Identification of microplastics in fish ponds and natural freshwater environments of the Carpathian basin, Europe. *Chemosphere* 216, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.110>
- Boucher, J., Friot, D., 2017. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>
- 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.* 45, 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Cabernard, L., Roscher, L., Lorenz, C., Gerdt, G., Primpke, S., 2018. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13279–13288. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03438>
- Campbell, S.H., Williamson, P.R., Hall, B.D., 2017. Microplastics in the gastrointestinal tracts of fish and the water from an urban prairie creek. *FACETS* 2, 395–409. <https://doi.org/10.1139/facets-2017-0008>
- Carnevale Miino, M., Galafassi, S., Zullo, R., Torretta, V., Rada, E.C., 2024. Microplastics removal in wastewater treatment plants: A review of the different approaches to limit their release in the environment. *Sci. Total Environ.* 930, 172675. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172675>
- Carpenter, E.J., Smith, K.L., 1972. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science* (80-.). 175, 1240–1241. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>

- Carrera, G., Vegué, L., Ventura, F., Hernández-Valencia, A., Devesa, R., Boleda, M.R., 2019. Dioxanes and dioxolanes in source waters: Occurrence, odor thresholds and behavior through upgraded conventional and advanced processes in a drinking water treatment plant. *Water Res.* 156, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.026>
- Castelvetto, V., Corti, A., Bianchi, S., Ceccarini, A., Manariti, A., Vinciguerra, V., 2020. Quantification of poly(ethylene terephthalate) micro- and nanoparticle contaminants in marine sediments and other environmental matrices. *J. Hazard. Mater.* 385, 121517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121517>
- Cau, A., Avio, C.G., Dessì, C., Follesa, M.C., Moccia, D., Regoli, F., Pusceddu, A., 2019. Microplastics in the crustaceans *Nephrops norvegicus* and *Aristeus antennatus*: Flagship species for deep-sea environments? *Environ. Pollut.* 255, 113107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113107>
- Chand, R., Kohansal, K., Toor, S., Pedersen, T.H., Vollertsen, J., 2022. Microplastics degradation through hydrothermal liquefaction of wastewater treatment sludge. *J. Clean. Prod.* 335, 130383. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130383>
- Chanpiwat, P., Damrongsiri, S., 2021. Abundance and characteristics of microplastics in freshwater and treated tap water in Bangkok, Thailand. *Environ. Monit. Assess.* 193, 258. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09012-2>
- Chen, Y., Awasthi, A.K., Wei, F., Tan, Q., Li, J., 2021. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Sci. Total Environ.* 752, 141772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141772>
- Cherniak, S.L., Almuhtaram, H., McKie, M.J., Hermabessiere, L., Yuan, C., Rochman, C.M., Andrews, R.C., 2022. Conventional and biological treatment for the removal of microplastics from drinking water. *Chemosphere* 288, 132587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132587>
- Chu, X., Zheng, B., Li, Z., Cai, C., Peng, Z., Zhao, P., Tian, Y., 2022. Occurrence and distribution of microplastics in water supply systems: In water and pipe scales. *Sci. Total Environ.* 803, 150004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150004>
- Claverie, J.P., Schaper, F., 2013. Ziegler-Natta catalysis: 50 years after the Nobel Prize. *MRS Bull.* 38, 213–218. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.52>

- 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.* 230, 829–837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>
- Coran, A.Y., 2013. Vulcanization, in: *The Science and Technology of Rubber*. Elsevier, pp. 337–381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394584-6.00007-8>
- Crawford, C.B., Quinn, B., 2017. The interactions of microplastics and chemical pollutants, in: *Microplastic Pollutants*. Elsevier, pp. 131–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00006-2>
- Crew, A., Gregory-Eaves, I., Ricciardi, A., 2020. Distribution, abundance, and diversity of microplastics in the upper St. Lawrence River. *Environ. Pollut.* 260, 113994. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113994>
- D’Avignon, G., Gregory-Eaves, I., Ricciardi, A., 2022. Microplastics in lakes and rivers: an issue of emerging significance to limnology. *Environ. Rev.* 30, 228–244. <https://doi.org/10.1139/er-2021-0048>
- Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Boleda, M.R., Paraira, M., Ferrer, N., Lacorte, S., 2021. Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 59462–59472. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13220-1>
- Dalmau-Soler, J., Ballesteros-Cano, R., Ferrer, N., Boleda, M.R., Lacorte, S., 2022. Microplastics throughout a tap water supply network. *Water Environ. J.* 36, 292–298. <https://doi.org/10.1111/wej.12766>
- Dalmau-Soler, J., Boleda, M.R., Lacorte, S., 2024. Routine method for the analysis of microplastics in natural and drinking water by pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 465153. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465153>
- de Ruijter, V.N., Redondo-Hasselerharm, P.E., Gouin, T., Koelmans, A.A., 2020. Quality Criteria for Microplastic Effect Studies in the Context of Risk Assessment: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* 54, 11692–11705. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03057>
- Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B., Ren, H., 2017. Tissue accumulation of microplastics in

- mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep46687>
- Ding, L., Mao, R. fan, Guo, X., Yang, X., Zhang, Q., Yang, C., 2019. Microplastics in surface waters and sediments of the Wei River, in the northwest of China. *Sci. Total Environ.* 667, 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.332>
- Doyen, P., Hermabessiere, L., Dehaut, A., Himber, C., Decodts, M., Degraeve, T., Delord, L., Gaboriaud, M., Moné, P., Sacco, J., Tavernier, E., Grard, T., Duflos, G., 2019. Occurrence and identification of microplastics in beach sediments from the Hauts-de-France region. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 28010–28021. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06027-8>
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B., 2017. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollut.* 221, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015a. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.* 12, 592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Dris, R., Imhof, H., Sanchez, W., Gasperi, J., Galgani, F., Tassin, B., Laforsch, C., 2015b. Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-)plastic particles. *Environ. Chem.* 12, 539. <https://doi.org/10.1071/EN14172>
- Dronjak, L., Exposito, N., Rovira, J., Florencio, K., Emiliano, P., Corzo, B., Schuhmacher, M., Valero, F., Sierra, J., 2022. Screening of microplastics in water and sludge lines of a drinking water treatment plant in Catalonia, Spain. *Water Res.* 225, 119185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119185>
- Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C.G., Barthel, A.-K., Senz, R., Braun, U., 2017. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere* 174, 572–584. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.010>
- DWD, (EU), 2020. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance). *Off. J. Eur. Union L* 2020, 435/1–

62.

- Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., Rosal, R., 2020. Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environ. Pollut.* 259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>
- Eerkes-medrano, D., Thompson, R., 2018. Occurrence , Fate , and Effect of Microplastics in Freshwater Systems, *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00004-7>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.* 75, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., Braun, U., 2017. Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environ. Pollut.* 231, 1256–1264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074>
- Eo, S., Hong, S.H., Song, Y.K., Han, G.M., Shim, W.J., 2019. Spatiotemporal distribution and annual load of microplastics in the Nakdong River, South Korea. *Water Res.* 160, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.053>
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014. Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* 9, 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- European Commission, 2024. COMMISSION DELEGATED DECISION of 11.3.2024 supplementing Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by laying down a methodology to measure microplastics in water intended for human consumption [WWW Document]. URL [https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/C\(2024\)1459_0/090166e50c9f4679?rendition=false](https://ec.europa.eu/transparency/documents-register/api/files/C(2024)1459_0/090166e50c9f4679?rendition=false)
- Fadare, O.O., Wan, B., Guo, L.-H., Zhao, L., 2020. Microplastics from consumer plastic food containers: Are we consuming it? *Chemosphere* 253, 126787.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126787>
- Fan, Y., Zheng, K., Zhu, Z., Chen, G., Peng, X., 2019. Distribution, sedimentary record, and persistence of microplastics in the Pearl River catchment, China. *Environ. Pollut.* 251, 862–870. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.056>
- Fath, A., 2019. *Mikroplastik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-57852-0>
- Fendall, L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1225–1228. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>
- Fiore, L., Serranti, S., Mazziotti, C., Riccardi, E., Benzi, M., Bonifazi, G., 2022. Classification and distribution of freshwater microplastics along the Italian Po river by hyperspectral imaging. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 48588–48606. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18501-x>
- Fischer, M., Goßmann, I., Scholz-Böttcher, B.M., 2019. Fleur de Sel—An interregional monitor for microplastics mass load and composition in European coastal waters? *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 144, 104711. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104711>
- Fischer, M., Scholz-Böttcher, B.M., 2019. Microplastics analysis in environmental samples-recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. *Anal. Methods* 11, 2489–2497. <https://doi.org/10.1039/c9ay00600a>
- Fischer, M., Scholz-Böttcher, B.M., 2017. Simultaneous Trace Identification and Quantification of Common Types of Microplastics in Environmental Samples by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5052–5060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06362>
- Funck, M., Yildirim, A., Nickel, C., Schram, J., Schmidt, T.C., Tuerk, J., 2020. Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC–MS. *MethodsX* 7, 100778. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100778>
- Gabriele, E., Steinmetz, Z., Kintzi, A., Mu, K., Schaumann, G.E., 2019. A simple method for the selective quantification of polyethylene , polypropylene , and polystyrene plastic debris in soil by pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry. *PeerJ Prepr.* 7:e27989v2, 1–15. <https://doi.org/10.7287/peerj.preprints.27989v2>

- Gan, Q., Cui, J., Jin, B., 2023. Environmental microplastics: Classification, sources, fates, and effects on plants. *Chemosphere* 313, 137559. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137559>
- Gao, W., Deng, X.-J., Zhang, J., Qi, L., Zhao, X.-Q., Zhang, P.-Y., 2023. Assessment of quality control measures in the monitoring of microplastic: a critical review. *Environ. Pollut. Bioavailab.* 35. <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2203349>
- Gasperi, J., Wright, S.L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F.J., Tassin, B., 2018. Microplastics in air: Are we breathing it in? *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 1, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.002>
- Geyer, R., 2020. A Brief History of Plastics, in: *Mare Plasticum - The Plastic Sea*. Springer International Publishing, Cham, pp. 31–47. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38945-1_2
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, 25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Glausiusz, J., 2014. Toxicology: The plastics puzzle. *Nature* 508, 306–308. <https://doi.org/10.1038/508306a>
- Godo-Pla, L., Rodríguez, J.J., Suquet, J., Emiliano, P., Valero, F., Poch, M., Monclús, H., 2021. Control of primary disinfection in a drinking water treatment plant based on a fuzzy inference system. *Process Saf. Environ. Prot.* 145, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.037>
- Gomiero, A., Øysæd, K.B., Agustsson, T., van Hoytema, N., van Thiel, T., Grati, F., 2019. First record of characterization, concentration and distribution of microplastics in coastal sediments of an urban fjord in south west Norway using a thermal degradation method. *Chemosphere* 227, 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.096>
- Gomiero, A., Øysæd, K.B., Palmas, L., Skogerbø, G., 2021. Application of GCMS-pyrolysis to estimate the levels of microplastics in a drinking water supply system. *J. Hazard. Mater.* 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125708>
- Gregory, M.R., 1977. Plastic pellets on New Zealand beaches. *Mar. Pollut. Bull.* 8, 82–84. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(77\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0025-326X(77)90193-X)
- Greim, H., Borm, P., Schins, R., Donaldson, K., Driscoll, K., Hartwig, A., Kuempel, E.,

- Oberdörster, G., Speit, G., 2001. TOXICITY OF FIBERS AND PARTICLES—REPORT OF THE WORKSHOP HELD IN MUNICH, GERMANY, 26–27 OCTOBER 2000. *Inhal. Toxicol.* 13, 737–754. <https://doi.org/10.1080/089583701316941285>
- Guerranti, C., Martellini, T., Perra, G., Scopetani, C., Cincinelli, A., 2019. Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 68, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.007>
- Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- Hermabessiere, L., Rochman, C.M., 2021. Microwave-Assisted Extraction for Quantification of Microplastics Using Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.* 40, 2733–2741. <https://doi.org/10.1002/etc.5179>
- Hewitt, G.C., Whitham, B.T., 1961. The identification of substances of low volatility by pyrolysis/gas-liquid chromatography. *Analyst* 86, 643. <https://doi.org/10.1039/an9618600643>
- Hildebrandt, L., Zimmermann, T., Primpke, S., Fischer, D., Gerdts, G., Pröfrock, D., 2021. Comparison and uncertainty evaluation of two centrifugal separators for microplastic sampling. *J. Hazard. Mater.* 414, 125482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125482>
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C., 2017. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci. Total Environ.* 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hosler, D., Burkett, S.L., Tarkanian, M.J., 1999. Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica. *Science* (80-.). 284, 1988–1991. <https://doi.org/10.1126/science.284.5422.1988>
- Hu, Y., Gong, M., Wang, J., Bassi, A., 2019. Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: a critical review. *Rev. Environ. Sci.*

- Bio/Technology 18, 207–230. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09498-w>
- Huppertsberg, S., Knepper, T.P., 2018. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 6343–6352. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1210-8>
- Hurt, R., O'Reilly, C.M., Perry, W.L., 2020. Microplastic prevalence in two fish species in two U.S. reservoirs. *Limnol. Oceanogr. Lett.* 5, 147–153. <https://doi.org/10.1002/lol2.10140>
- Ishimura, T., Iwai, I., Matsui, K., Mattonai, M., Watanabe, A., Robberson, W., Cook, A.M., Allen, H.L., Pipkin, W., Teramae, N., Ohtani, H., Watanabe, C., 2021. Qualitative and quantitative analysis of mixtures of microplastics in the presence of calcium carbonate by pyrolysis-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 157, 105188. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105188>
- ISO 11352, 2012. ISO 11352:2012. Water quality - Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data [WWW Document].
- Jadhav, E.B., Sankhla, M.S., Bhat, R.A., Bhagat, D.S., 2021. Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 16, 100608. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100608>
- Järlskog, I., Jaramillo-Vogel, D., Rausch, J., Gustafsson, M., Strömvall, A.-M., Andersson-Sköld, Y., 2022. Concentrations of tire wear microplastics and other traffic-derived non-exhaust particles in the road environment. *Environ. Int.* 170, 107618. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107618>
- Jiménez-Skrzypek, G., Ortega-Zamora, C., González-Sálamo, J., Hernández-Sánchez, C., Hernández-Borges, J., 2021. The current role of chromatography in microplastic research: Plastics chemical characterization and sorption of contaminants. *J. Chromatogr. Open* 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2021.100001>
- Jin, Y., Lu, L., Tu, W., Luo, T., Fu, Z., 2019. Impacts of polystyrene microplastic on the gut barrier, microbiota and metabolism of mice. *Sci. Total Environ.* 649, 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.353>
- Johnson, A.C., Ball, H., Cross, R., Horton, A.A., Jürgens, M.D., Read, D.S., Vollertsen, J., Svendsen, C., 2020. Identification and Quantification of Microplastics in Potable

- Water and Their Sources within Water Treatment Works in England and Wales. *Environ. Sci. Technol.* 54, 12326–12334. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03211>
- Jung, J.-W., Kim, S., Kim, Y.-S., Jeong, S., Lee, J., 2022. Tracing microplastics from raw water to drinking water treatment plants in Busan, South Korea. *Sci. Total Environ.* 825, 154015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154015>
- Jung, S., Cho, S.-H., Kim, K.-H., Kwon, E.E., 2021. Progress in quantitative analysis of microplastics in the environment: A review. *Chem. Eng. J.* 422, 130154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130154>
- Kallenbach, E.M.F., Rødland, E.S., Buenaventura, N.T., Hurley, R., 2022. Microplastics in Terrestrial and Freshwater Environments. pp. 87–130. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78627-4_4
- Kankanige, D., Babel, S., 2021. Contamination by ≥ 6.5 μm -sized microplastics and their removability in a conventional water treatment plant (WTP) in Thailand. *J. Water Process Eng.* 40, 101765. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101765>
- Kankanige, D., Babel, S., 2020. Identification of micro-plastics (MPs) in conventional tap water sourced from Thailand. *J. Eng. Technol. Sci.* 52, 95–107. <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2020.52.1.7>
- Käppler, A., Fischer, M., Scholz-Böttcher, B.M., Oberbeckmann, S., Labrenz, M., Fischer, D., Eichhorn, K.-J., Voit, B., 2018. Comparison of μ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 410, 5313–5327. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1185-5>
- Käppler, A., Windrich, F., Löder, M.G.J., Malanin, M., Fischer, D., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J., Voit, B., 2015. Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm^{-1} for FTIR transmission measurements. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 6791–6801. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8850-8>
- Kedzierski, M., Frère, D., Le Maguer, G., Bruzard, S., 2020. Why is there plastic packaging in the natural environment? Understanding the roots of our individual plastic waste management behaviours. *Sci. Total Environ.* 740, 139985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139985>

- Kim, J.-S., Lee, H.-J., Kim, S.-K., Kim, H.-J., 2018. Global Pattern of Microplastics (MPs) in Commercial Food-Grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12819–12828. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04180>
- Kirstein, I. V., Gomiero, A., Vollertsen, J., 2021a. Microplastic pollution in drinking water. *Curr. Opin. Toxicol.* 28, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.09.003>
- Kirstein, I. V., Hensel, F., Gomiero, A., Iordachescu, L., Vianello, A., Wittgren, H.B., Vollertsen, J., 2021b. Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by μ FTIR and Py-GCMS. *Water Res.* 188, 116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>
- Kirstein, I. V., Kirmizi, S., Wichels, A., Garin-Fernandez, A., Erler, R., Löder, M., Gerdts, G., 2016. Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Mar. Environ. Res.* 120, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.07.004>
- Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermesen, E., Kooi, M., Mintenig, S.M., De France, J., 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res.* 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- Kole, P.J., Löhr, A.J., Van Belleghem, F., Ragas, A., 2017. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, 1265. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>
- Kooi, M., Koelmans, A.A., 2019. Simplifying Microplastic via Continuous Probability Distributions for Size, Shape, and Density. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 551–557. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00379>
- Kosuth, M., Mason, S.A., Wattenberg, E. V., 2018. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS One* 13, 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>
- Kutralam-Muniasamy, G., Pérez-Guevara, F., Elizalde-Martínez, I., Shruti, V.C., 2020. Branded milks – Are they immune from microplastics contamination? *Sci. Total Environ.* 714, 136823. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136823>
- Kwon, H.J., Hidayaturrahman, H., Peera, S.G., Lee, T.G., 2022. Elimination of

- Microplastics at Different Stages in Wastewater Treatment Plants. *Water* 14, 2404. <https://doi.org/10.3390/w14152404>
- La Nasa, J., Biale, G., Mattonai, M., Modugno, F., 2021. Microwave-assisted solvent extraction and double-shot analytical pyrolysis for the quali-quantitation of plasticizers and microplastics in beach sand samples. *J. Hazard. Mater.* 401, 123287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123287>
- Lau, O.-W., Wong, S.-K., 2000. Contamination in food from packaging material. *J. Chromatogr. A* 882, 255–270. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00356-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00356-3)
- Lavoy, M., Crossman, J., 2021. A novel method for organic matter removal from samples containing microplastics. *Environ. Pollut.* 286, 117357. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117357>
- Lee, J., Wang, J., Oh, Y., Jeong, S., 2023. Highly efficient microplastics removal from water using in-situ ferrate coagulation: Performance evaluation by micro-Fourier-transformed infrared spectroscopy and coagulation mechanism. *Chem. Eng. J.* 451, 138556. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138556>
- Lee, Y., Cho, J., Sohn, J., Kim, C., 2023. Health Effects of Microplastic Exposures: Current Issues and Perspectives in South Korea. *Yonsei Med. J.* 64, 301. <https://doi.org/10.3349/ymj.2023.0048>
- Lenaker, P.L., Baldwin, A.K., Corsi, S.R., Mason, S.A., Reneau, P.C., Scott, J.W., 2019. Vertical Distribution of Microplastics in the Water Column and Surficial Sediment from the Milwaukee River Basin to Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 53, 12227–12237. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03850>
- Leslie, H.A., van Velzen, M.J.M., Brandsma, S.H., Vethaak, A.D., Garcia-Vallejo, J.J., Lamoree, M.H., 2022. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environ. Int.* 163, 107199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>
- Li, J., Liu, H., Paul Chen, J., 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res.* 137, 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
- Li, Y., Tao, L., Wang, Q., Wang, F., Li, G., Song, M., 2023. Potential Health Impact of Microplastics: A Review of Environmental Distribution, Human Exposure, and

- Toxic Effects. Environ. Heal. 1, 249–257. <https://doi.org/10.1021/envhealth.3c00052>
- Liebezeit, G., Liebezeit, E., 2015. Origin of Synthetic Particles in Honeys. *Polish J. Food Nutr. Sci.* 65, 143–147. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2015-0025>
- Lin, L., Zuo, L.-Z., Peng, J.-P., Cai, L.-Q., Fok, L., Yan, Y., Li, H.-X., Xu, X.-R., 2018. Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: A case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. *Sci. Total Environ.* 644, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.327>
- Linares, V., Bellés, M., Domingo, J.L., 2015. Human exposure to PBDE and critical evaluation of health hazards. *Arch. Toxicol.* 89, 335–356. <https://doi.org/10.1007/s00204-015-1457-1>
- Liu, P., Qian, L., Wang, H., Zhan, X., Lu, K., Gu, C., Gao, S., 2019. New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 53, 3579–3588. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00493>
- Llorca, M., Vega-Herrera, A., Schirizzi, G., Savva, K., Abad, E., Farré, M., 2021. Screening of suspected micro(nano)plastics in the Ebro Delta (Mediterranean Sea). *J. Hazard. Mater.* 404, 124022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124022>
- Löder, M.G.J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., Gerdt, G., 2015. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environ. Chem.* 12, 563. <https://doi.org/10.1071/EN14205>
- Lykkemark, J., Mattonai, M., Vianello, A., Gomiero, A., Modugno, F., Vollertsen, J., 2024. Py–GC–MS analysis for microplastics: Unlocking matrix challenges and sample recovery when analyzing wastewater for polypropylene and polystyrene. *Water Res.* 261, 122055. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122055>
- Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., Wong, C.S., Zeng, E.Y., 2018. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 11319–11332. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1692-0>
- Mani, T., Blarer, P., Storck, F.R., Pittroff, M., Wernicke, T., Burkhardt-Holm, P., 2019. Repeated detection of polystyrene microbeads in the Lower Rhine River. *Environ. Pollut.* 245, 634–641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.036>

- Mani, T., Burkhardt-Holm, P., 2020. Seasonal microplastics variation in nival and pluvial stretches of the Rhine River – From the Swiss catchment towards the North Sea. *Sci. Total Environ.* 707, 135579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135579>
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2015. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci. Rep.* 5, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
- Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent *. *Environ. Pollut.* 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>
- Matjašič, T., Mori, N., Hostnik, I., Bajt, O., Kovač Viršek, M., 2023. Microplastic pollution in small rivers along rural–urban gradients: Variations across catchments and between water column and sediments. *Sci. Total Environ.* 858, 160043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160043>
- Merritt, C., Robertson, D.H., 1967. The Analysis of Proteins, Peptides and Amino Acids by Pyrolysis-Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* 5, 96–98. <https://doi.org/10.1093/chromsci/5.2.96>
- Miller, S.A., Bercaw, J.E., 2004. Highly Stereoregular Syndiotactic Polypropylene Formation with Metallocene Catalysts via Influence of Distal Ligand Substituents. *Organometallics* 23, 1777–1789. <https://doi.org/10.1021/om030333f>
- Millican, J.M., Agarwal, S., 2021. Plastic Pollution: A Material Problem? *Macromolecules* 54, 4455–4469. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02814>
- Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.* 648, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- Moore, C.J., Lattin, G.L., Zellers, A.F., 2011. Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California. *Rev. Gestão Costeira Integr.* 11, 65–73. <https://doi.org/10.5894/rgci194>
- Mughini-Gras, L., van der Plaats, R.Q.J., van der Wielen, P.W.J.J., Bauerlein, P.S., de Roda Husman, A.M., 2021. Riverine microplastic and microbial community compositions: A field study in the Netherlands. *Water Res.* 192, 116852. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116852>

- Müller, A., Goedecke, C., Eisentraut, P., Piechotta, C., Braun, U., 2020. Microplastic analysis using chemical extraction followed by LC-UV analysis: a straightforward approach to determine PET content in environmental samples. *Environ. Sci. Eur.* 32, 85. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00358-x>
- Munari, C., Scoconi, M., Sfriso, A.A., Sfriso, A., Aiello, J., Casoni, E., Mistri, M., 2021. Temporal variation of floatable plastic particles in the largest Italian river, the Po. *Mar. Pollut. Bull.* 171, 112805. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112805>
- Munné, A., Solà, C., Ejarque, E., Sanchís, J., Serra, P., Corbella, I., Aceves, M., Galofré, B., Boleda, M.R., Paraira, M., Molist, J., 2023. Indirect potable water reuse to face drought events in Barcelona city. Setting a monitoring procedure to protect aquatic ecosystems and to ensure a safe drinking water supply. *Sci. Total Environ.* 866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161339>
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Na, S.-H., Kim, M.-J., Kim, J.-T., Jeong, S., Lee, S., Chung, J., Kim, E.-J., 2021. Microplastic removal in conventional drinking water treatment processes: Performance, mechanism, and potential risk. *Water Res.* 202, 117417. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117417>
- Napper, I.E., Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., 2015. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar. Pollut. Bull.* 99, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>
- Napper, I.E., Thompson, R.C., 2016. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.* 112, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
- Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P.G.C., Ratnayake, A.S., 2024. The world of plastic waste: A review. *Clean. Mater.* 11, 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>
- Nerín, C., Rubio, C., Cacho, J., Salafranca, J., 1998. Parts-per-trillion determination of styrene in yoghurt by purge-and-trap gas chromatography with mass spectrometry detection*. *Food Addit. Contam.* 15, 346–354.

- <https://doi.org/10.1080/02652039809374650>
- Nifant'ev, I., Komarov, P., Sadrtidnova, G., Safronov, V., Kolosov, N., Ivchenko, P., 2024. Mechanistic Insights of Ethylene Polymerization on Phillips Chromium Catalysts. *Polymers (Basel)*. 16, 681. <https://doi.org/10.3390/polym16050681>
- Noorimotlagh, Z., Hopke, P.K., Mirzaee, S.A., 2024. A systematic review of airborne microplastics emissions as emerging contaminants in outdoor and indoor air environments. *Emerg. Contam.* 10, 100372. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2024.100372>
- Nuelle, M.-T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E., 2014. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ. Pollut.* 184, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- Okoffo, E.D., Ribeiro, F., O'Brien, J.W., O'Brien, S., Tschärke, B.J., Gallen, M., Samanipour, S., Mueller, J.F., Thomas, K. V., 2020. Identification and quantification of selected plastics in biosolids by pressurized liquid extraction combined with double-shot pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 715, 136924. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136924>
- Oßmann, B.E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S.H., Dicke, W., 2018. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.* 141, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>
- Pauly, J.L., Stegmeier, S.J., Allaart, H.A., Cheney, R.T., Zhang, P.J., Mayer, A.G., Streck, R.J., 1998. Inhaled cellulosic and plastic fibers found in human lung tissue. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* 7, 419–28.
- Pedà, C., Caccamo, L., Fossi, M.C., Gai, F., Andaloro, F., Genovese, L., Perdichizzi, A., Romeo, T., Maricchiolo, G., 2016. Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results. *Environ. Pollut.* 212, 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.083>
- Picó, Y., Barceló, D., 2020. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 130. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115964>
- Picó, Y., Manzoor, I., Soursou, V., Barceló, D., 2022. Microplastics in water, from

- treatment process to drinking water: analytical methods and potential health effects. *Water Emerg. Contam. Nanoplastics* 1, 13. <https://doi.org/10.20517/wecn.2022.04>
- Piehl, S., Atwood, E.C., Bochow, M., Imhof, H.K., Franke, J., Siegert, F., Laforsch, C., 2020. Can Water Constituents Be Used as Proxy to Map Microplastic Dispersal Within Transitional and Coastal Waters? *Front. Environ. Sci.* 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00092>
- Pirsaheb, M., Hossini, H., Makhdoumi, P., 2020. Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: Experimental evidence of inflammation. *Process Saf. Environ. Prot.* 142, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.050>
- Pittroff, M., Müller, Y.K., Witzig, C.S., Scheurer, M., Storck, F.R., Zumbülte, N., 2021. Microplastic analysis in drinking water based on fractionated filtration sampling and Raman microspectroscopy. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 59439–59451. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12467-y>
- Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.* 643, 1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Novotná, K., Čermáková, L., Klimtová, M., 2020. Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. *Sci. Total Environ.* 741, 140236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140236>
- Plastics Europe, 2023. *Plastics - the Facts 2023*.
- Prata, J.C., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 110, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>
- Prata, J.C., da Costa, J.P., Lopes, I., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2020. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Sci. Total Environ.* 702, 134455. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>
- Prata, J.C., Reis, V., da Costa, J.P., Mouneyrac, C., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., 2021. Contamination issues as a challenge in quality control and quality assurance in microplastics analytics. *J. Hazard. Mater.* 403, 123660.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123660>
- Primpke, S., Christiansen, S.H., Cowger, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E.B., Meyns, M., O'Donnell, B.A., Ossmann, B.E., Pittroff, M., Sarau, G., Scholz-Böttcher, B.M., Wiggin, K.J., 2020. Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient Analysis of Microplastics. *Appl. Spectrosc.* 74, 1012–1047. <https://doi.org/10.1177/0003702820921465>
- Qiao, R., Deng, Y., Zhang, S., Wolosker, M.B., Zhu, Q., Ren, H., Zhang, Y., 2019. Accumulation of different shapes of microplastics initiates intestinal injury and gut microbiota dysbiosis in the gut of zebrafish. *Chemosphere* 236, 124334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.065>
- Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., Zhan, Z., 2016. Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 176, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>
- Quinn, B., Murphy, F., Ewins, C., 2017. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Anal. Methods* 9, 1491–1498. <https://doi.org/10.1039/C6AY02542K>
- Quintana, J., de la Cal, A., Boleda, M.R., 2019. Monitoring the complex occurrence of pesticides in the Llobregat basin, natural and drinking waters in Barcelona metropolitan area (Catalonia, NE Spain) by a validated multi-residue online analytical method. *Sci. Total Environ.* 692, 952–965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.317>
- Radityaningrum, A.D., Trihadiningrum, Y., Mar'atusholihah, Soedjono, E.S., Herumurti, W., 2021. Microplastic contamination in water supply and the removal efficiencies of the treatment plants: A case of Surabaya City, Indonesia. *J. Water Process Eng.* 43, 102195. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102195>
- Rani, M., Ducoli, S., Depero, L.E., Prica, M., Tubić, A., Ademovic, Z., Morrison, L., Federici, S., 2023. A Complete Guide to Extraction Methods of Microplastics from Complex Environmental Matrices. *Molecules* 28, 5710. <https://doi.org/10.3390/molecules28155710>
- Revel, M., Châtel, A., Mouneyrac, C., 2018. Micro(nano)plastics: A threat to human health? *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 1, 17–23.

- <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.003>
- Ribeiro, F., Okoffo, E.D., O'Brien, J.W., Fraissinet-Tachet, S., O'Brien, S., Gallen, M., Samanipour, S., Kaserzon, S., Mueller, J.F., Galloway, T., Thomas, K. V., 2020. Quantitative Analysis of Selected Plastics in High-Commercial-Value Australian Seafood by Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 54, 9408–9417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02337>
- Richards, D.M., Endres, R.G., 2017. How cells engulf: a review of theoretical approaches to phagocytosis. *Reports Prog. Phys.* 80, 126601. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa8730>
- Rodrigues, M. O., Abrantes, N., Gonçalves, F.J.M., Nogueira, H., Marques, J.C., Gonçalves, A.M.M., 2018. Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Sci. Total Environ.* 633, 1549–1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>
- Rodrigues, M.O., Abrantes, N., Gonçalves, F.J.M., Nogueira, H., Marques, J.C., Gonçalves, A.M.M., 2018. Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Sci. Total Environ.* 633, 1549–1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>
- Romphophak, P., Faikhaw, O., Sairiam, S., Thuptimdang, P., Coufort-Saudejaud, C., 2024. Removal of microplastics and nanoplastics in water treatment processes: A systematic literature review. *J. Water Process Eng.* 64, 105669. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105669>
- Rubirola, A., Boleda, M.R., Galceran, M.T., 2017. Multiresidue analysis of 24 Water Framework Directive priority substances by on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry in environmental waters. *J. Chromatogr. A* 1493, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.02.075>
- Rubirola, A., Quintana, J., Boleda, M.R., Galceran, M.T., 2019. Analysis of 32 priority substances from EU water framework directive in wastewaters, surface and drinking waters with a fast sample treatment methodology. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 99, 16–32. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1571195>
- Sabater, S., Ginebreda, A., Barceló, D. (Eds.), 2012. The Llobregat, the Story of a Polluted Mediterranean River, The Handbook of Environmental Chemistry.

- Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30939-7>
- Sarkar, D.J., Das Sarkar, S., Das, B.K., Praharaj, J.K., Mahajan, D.K., Purokait, B., Mohanty, T.R., Mohanty, D., Gogoi, P., Kumar V, S., Behera, B.K., Manna, R.K., Samanta, S., 2021. Microplastics removal efficiency of drinking water treatment plant with pulse clarifier. *J. Hazard. Mater.* 413, 125347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125347>
- Sarkar, S., Diab, H., Thompson, J., 2023. Microplastic Pollution: Chemical Characterization and Impact on Wildlife. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 20, 1745. <https://doi.org/10.3390/ijerph20031745>
- Scheirs, J., Priddy, D.B. (Eds.), 2003. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470867213>
- Scherer, C., Weber, A., Stock, F., Vurusic, S., Egerci, H., Kochleus, C., Arendt, N., Foeldi, C., Dierkes, G., Wagner, M., Brennholt, N., Reifferscheid, G., 2020. Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. *Sci. Total Environ.* 738, 139866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139866>
- Schirinzi, G.F., Köck-Schulmeyer, M., Cabrera, M., González-Fernández, D., Hanke, G., Farré, M., Barceló, D., 2020. Riverine anthropogenic litter load to the Mediterranean Sea near the metropolitan area of Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 714, 136807. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136807>
- Schirinzi, G.F., Llorca, M., Seró, R., Moyano, E., Barceló, D., Abad, E., Farré, M., 2019. Trace analysis of polystyrene microplastics in natural waters. *Chemosphere* 236, 124321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.052>
- Schrank, I., Löder, M.G.J., Imhof, H.K., Moses, S.R., Heß, M., Schwaiger, J., Laforsch, C., 2022. Riverine microplastic contamination in southwest Germany: A large-scale survey. *Front. Earth Sci.* 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.794250>
- Seeley, M.E., Lynch, J.M., 2023. Previous successes and untapped potential of pyrolysis–GC/MS for the analysis of plastic pollution. *Anal. Bioanal. Chem.* 415, 2873–2890. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04671-1>
- Sefiloglu, F.Ö., Stratmann, C.N., Brits, M., van Velzen, M.J.M., Groenewoud, Q.,

- Vethaak, A.D., Dris, R., Gasperi, J., Lamoree, M.H., 2024. Comparative microplastic analysis in urban waters using μ -FTIR and Py-GC-MS: A case study in Amsterdam. *Environ. Pollut.* 351, 124088. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124088>
- Semon, W.L., Stahl, G.A., 1981. History of Vinyl Chloride Polymers. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* 15, 1263–1278. <https://doi.org/10.1080/00222338108066464>
- Shao, Y., Zhou, X., Liu, X., Wang, L., 2020. Pre-oxidization-induced change of physicochemical characteristics and removal behaviours in conventional drinking water treatment processes for polyethylene microplastics. *RSC Adv.* 10, 41488–41494. <https://doi.org/10.1039/D0RA07953G>
- Shen, M., Zeng, Z., Wen, X., Ren, X., Zeng, G., Zhang, Y., Xiao, R., 2021. Presence of microplastics in drinking water from freshwater sources: the investigation in Changsha, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 42313–42324. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13769-x>
- Shiber, J., 1979. Plastic pellets on the coast of Lebanon. *Mar. Pollut. Bull.* 10, 28–30. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(79\)90321-7](https://doi.org/10.1016/0025-326X(79)90321-7)
- Shiber, J.G., 1982. Plastic pellets on Spain's 'Costa del Sol' beaches. *Mar. Pollut. Bull.* 13, 409–412. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(82\)90014-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(82)90014-5)
- Shin, T., Hajima, O., Chuichi, W., 2011. Pyrograms and Thermograms of 163 High Polymers, and MS Data of the Major Pyrolyzates, in: *Pyrolysis & MS Data Book of Synthetic Polymers*. Elsevier, pp. 7–335. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53892-5.10002-1>
- Shruti, V.C., Kuttralam-Muniasamy, G., 2023. Blanks and bias in microplastic research: Implications for future quality assurance. *Trends Environ. Anal. Chem.* 38, e00203. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00203>
- Shruti, V.C., Pérez-Guevara, F., Kuttralam-Muniasamy, G., 2020. Metro station free drinking water fountain- A potential “microplastics hotspot” for human consumption. *Environ. Pollut.* 261. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114227>
- Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J., 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Res.* 142, 1–9.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>
- Sol, D., Laca, Amanda, Laca, Adriana, Díaz, M., 2020. Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments. *Sci. Total Environ.* 740, 140016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140016>
- Stock, F., Kochleus, C., Bänsch-Baltruschat, B., Brennholt, N., Reifferscheid, G., 2019. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *TrAC Trends Anal. Chem.* 113, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>
- Sukiene, V., von Goetz, N., Gerecke, A.C., Bakker, M.I., Delmaar, C.J.E., Hungerbühler, K., 2017. Direct and Air-Mediated Transfer of Labeled SVOCs from Indoor Sources to Dust. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3269–3277. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06051>
- Sun, J., Peng, Z., Zhu, Z.R., Fu, W., Dai, X., Ni, B.J., 2022. The atmospheric microplastics deposition contributes to microplastic pollution in urban waters. *Water Res.* 225, 119116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119116>
- Sykes, E.A., Dai, Q., Tsoi, K.M., Hwang, D.M., Chan, W.C.W., 2014. Nanoparticle exposure in animals can be visualized in the skin and analysed via skin biopsy. *Nat. Commun.* 5, 3796. <https://doi.org/10.1038/ncomms4796>
- Tagg, A.S., Harrison, J.P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E.L., Sinclair, C.J., Ojeda, J.J., 2017. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chem. Commun.* 53, 372–375. <https://doi.org/10.1039/C6CC08798A>
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* (80-.). 304, 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Tong, H., Jiang, Q., Hu, X., Zhong, X., 2020. Occurrence and identification of microplastics in tap water from China. *Chemosphere* 252, 126493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126493>
- Torres-Agullo, A., Zuri, G., Lacorte, S., 2024. Pyr-GC-Orbitrap-MS method for the target/untargeted analysis of microplastics in air. *J. Hazard. Mater.* 469, 133981. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133981>
- Valero, F., Barceló, A., Medina, M.E., Arbós, R., 2013. Barcelona, three years of

- experience in brackish water desalination using EDR to improve quality. New O&M procedures to reduce low-value work and increase productivity. *Desalin. Water Treat.* 51, 1137–1142. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.714583>
- Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., Welshons, W. V., 2007. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.* 24, 139–177. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>
- Vermaire, J.C., Pomeroy, C., Herczegh, S.M., Haggart, O., Murphy, M., 2017. Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canada, and its tributaries. *FACETS* 2, 301–314. <https://doi.org/10.1139/facets-2016-0070>
- Vianello, A., Jensen, R.L., Liu, L., Vollertsen, J., 2019. Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. *Sci. Rep.* 9, 8670. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w>
- Viaroli, S., Lancia, M., Re, V., 2022. Microplastics contamination of groundwater: Current evidence and future perspectives. A review. *Sci. Total Environ.* 824, 153851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153851>
- Vilakati, B., Venkataraman, S., Nyoni, H., Mamba, B.B., Omine, K., Msagati, T.A.M., 2022. Qualitative characterisation and identification of microplastics in a freshwater dam at Gauteng Province, South Africa, using pyrolysis–gas chromatography–time of flight–mass spectrometry (Py–GC–ToF–MS). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 83452–83468. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21510-5>
- Wagner, M., Scherer, C., Alvarez-Muñoz, D., Brennholt, N., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Mozaz, S., Urbatzka, R., Vethaak, A.D., Winther-Nielsen, M., Reifferscheid, G., 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environ. Sci. Eur.* 26, 12. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7>
- Waldschläger, K., Schüttrumpf, H., 2019. Effects of Particle Properties on the Settling and Rise Velocities of Microplastics in Freshwater under Laboratory Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 53, 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06794>
- Wang, C., O'Connor, D., Wang, L., Wu, W.M., Luo, J., Hou, D., 2022. Microplastics in urban runoff: Global occurrence and fate. *Water Res.* 225, 119129.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119129>
- Wang, C., Zhao, J., Xing, B., 2021. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *J. Hazard. Mater.* 407, 124357. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124357>
- Wang, G., Lu, J., Tong, Y., Liu, Z., Zhou, H., Xiayihazi, N., 2020. Occurrence and pollution characteristics of microplastics in surface water of the Manas River Basin, China. *Sci. Total Environ.* 710, 136099. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136099>
- Wang, L., Zhang, J., Hou, S., Sun, H., 2017. A Simple Method for Quantifying Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Environmental Samples by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4, 530–534. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00454>
- Wang, Z., Lin, T., Chen, W., 2020. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Sci. Total Environ.* 700, 134520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520>
- Weber, F., Kerpen, J., Wolff, S., Langer, R., Eschweiler, V., 2021. Investigation of microplastics contamination in drinking water of a German city. *Sci. Total Environ.* 755, 143421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143421>
- Willans, M., Szczecinski, E., Rooke, C., Williams, S., Timalina, S., Vongsvivut, J., McIlwain, J., Naderi, G., Linge, K.L., Hackett, M.J., 2023. Development of a rapid detection protocol for microplastics using reflectance-FTIR spectroscopic imaging and multivariate classification. *Environ. Sci. Adv.* 2, 663–674. <https://doi.org/10.1039/D2VA00313A>
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environ. Pollut.* 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Wu, J., Zhang, Y., Tang, Y., 2022. Fragmentation of microplastics in the drinking water treatment process - A case study in Yangtze River region, China. *Sci. Total Environ.* 806, 150545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150545>
- Xu, J.-L., Thomas, K. V., Luo, Z., Gowen, A.A., 2019. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends Anal.*

- Chem. 119, 115629. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115629>
- Xu, Y., Ou, Q., Jiao, M., Liu, G., Van Der Hoek, J.P., 2022. Identification and Quantification of Nanoplastics in Surface Water and Groundwater by Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 56, 4988–4997. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07377>
- Yan, M., Nie, H., Xu, K., He, Y., Hu, Y., Huang, Y., Wang, J., 2019. Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. *Chemosphere* 217, 879–886. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.093>
- Zhang, Yongli, Diehl, A., Lewandowski, A., Gopalakrishnan, K., Baker, T., 2020. Removal efficiency of micro- and nanoplastics (180 nm–125 µm) during drinking water treatment. *Sci. Total Environ.* 720, 137383. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137383>
- Zhang, Yulan, Kang, S., Allen, S., Allen, D., Gao, T., Sillanpää, M., 2020. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Rev.* 203, 103118. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103118>