

Inspección de microplásticos en aguas de consumo en España y la Unión Europea

Inspeção de microplásticos na água potável na Espanha e na União Europeia

Microplastics control in drinking water in Spain and the UE

Rafael Marín Galvín¹

¹ Empresa Municipal de Aguas de Córdoba S.A. Córdoba, España.

Cita: Marín Galvín R. Inspección de microplásticos en aguas de consumo en España y la Unión Europea. Rev. Salud ambient. 2024 (1):125-138.

Recibido: 12 de enero de 2024. **Aceptado:** 27 de mayo de 2024. **Publicado:** 15 de junio de 2024.

Autor para correspondencia: Rafael Marín Galvín
Correo e: rmargal@emacsa.es

Financiación: La financiación de las investigaciones cuyos resultados se exponen han sido a cargo de las empresas que han aportado los mismos (LABAQUA, EUROFINS-IPROMA y AIGÜES DE BARCELONA) al encontrarse dentro del Grupo de Trabajo de Microplásticos de la Asociación Española de Abastecimientos de Aguas y Saneamiento (AEAS). La financiación para elaboración del trabajo ha sido a cargo de EMACSA.

Declaración de conflicto de intereses: No existe conflicto de intereses con relación a los resultados expuestos.

Declaraciones de autoría: Todos los autores contribuyeron al diseño del estudio y la redacción del artículo. Asimismo, todos los autores aprobaron la versión final.

Resumen

En el recientemente aprobado RD español 3/2023 sobre aguas de consumo humano, adaptación de la primitiva Directiva UE 2020/2184, se incluye en su artículo 19 la denominada Lista de Observación que engloba los denominados «contaminantes de preocupación emergente que se consideren un riesgo para la salud». Así, en el apartado 4 del Anexo IV del reseñado RD, se publica la Lista de Observación nacional con las referencias a 17b-Estradiol, nonilfenol, azitromicina y diclofenaco, indicándose literalmente además que «los microplásticos se incluirán en la lista cuando la Comisión Europea adopte una metodología normalizada para medir los microplásticos en el agua de consumo». Este artículo tiene un doble objetivo: (i) pasar revista a la última posición sobre el tema publicada por la UE en septiembre de 2022 desde el organismo que se ocupa de este tipo de cuestiones, el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea (conocido por sus siglas inglesas como JRC); (ii) en segundo lugar, se recogerán los más recientes resultados sobre MP en aguas españolas. En este sentido, los tipos de microplásticos (MP, en adelante) mayoritariamente encontrados fueron poliéster (PES), polipropileno (PP) y polietileno (PE), detectándose, asimismo, poliestireno, ABS y poliamida. Además, los MP reducían su concentración en una ETAP desde agua bruta a (0,96 MP/L) tras filtración por arena, carbón activo granular y ósmosis inversa en más del 93 % respecto al agua cruda de entrada a planta. Finalmente, las concentraciones de MP en aguas de consumo fueron muy bajas, entre 0 y 0,05 MP/L, con un promedio de 0,01 MP/L.

Palabras clave: agua de consumo; microplásticos (MP); nanoplasticos (NP); contaminantes de preocupación emergente; poliéster; polipropileno; polietileno; poliamida; poliestireno; ABS; TED-GC-MS; TGA-FTIR.

Resumo

No recentemente aprovado RD espanhol 3/2023 sobre água para consumo humano, adaptação da primitiva Diretiva da UE 2020/2184, o Artigo 19 inclui a chamada Lista de Observação, que inclui os chamados “poluentes de preocupação emergente que são considerados um risco para a saúde”. Assim, na secção 4 do Anexo IV do referido RD, é publicada a Lista Nacional de Observação com referências ao 17b-Estradiol, ao nonilfenol, à azitromicina e ao diclofenaco, indicando também literalmente que “os microplásticos serão incluídos na lista quando a Comissão Europeia adotar uma metodologia padronizada para medir microplásticos em água potável. Este artigo tem um duplo objetivo: (i) rever a última posição sobre o assunto publicada pela UE em setembro de 2022 pelo órgão que trata deste tipo de questões, o Centro Comum de Investigação da Comissão Europeia (conhecido pela sigla em inglês como JRC); (ii) em segundo lugar, serão recolhidos os resultados mais recentes sobre PM em águas espanholas. Nesse sentido, os tipos de PM mais encontrados foram poliéster (PES), polipropileno (PP) e polietileno (PE), sendo também detectados poliestireno, ABS e poliamida. Além disso, o PM reduziu sua concentração em uma ETAP de água bruta para (0,96 MP/L) após filtração através de

areia, carvão ativo granular e osmose reversa em mais de 93% em comparação com a água bruta de entrada na planta. Por fim, as concentrações de MP na água potável foram muito baixas, entre 0 e 0,05 MP/L, com média de 0,01 MP/L.

Palavras-chave: água potável; microplásticos (MP); nanoplásticos (NP); contaminantes de preocupação emergente; poliéster; polipropileno; polietileno; poliamida; poliestireno; ABS; TED-GC-MS; TGA-FTIR.

Abstract

In the recently approved Spanish RD 3/2023 on human consumption water (text transposed from the EU Directive 2020/2184) the so-called observation list is included in its article 19: there are the emerging concern pollutants taking into account their potential health risk for humans. More specifically, in Annex IV of the RD review, section 4, the national observation list is published with the reference to 17b—stradiol, nonilphenol, azithromycin and diclofenac; likewise, it is literally indicated that “microplastics will be included in the list when the European Commission adopts a standardized methodology to measure microplastics in drinking water”. For above, this article will review the position on the subject published by the EU in September 2022 from the agency that deals with this type of issues, the Common Research Center of the European Commission, known by its English acronym JRC. At the same time, we will also refer the situation in Spain. In this way, the main types of MP detected were polyester (PES), polypropylene (PP) and polyethylene (PE), while polystyrene, ABS and polyamide were also detected. At the same time, results at a DWTP were reduced >93% from raw water (0.96 MP/L) after use of sand filtration, granular activated carbon, and reverse osmosis. Finally, concentration found in drinking water was very low, between 0 and 0.05 MP/L, with an average of 0.01 MP/L.

Keywords: drinking water; microplastics (MP); nanoplastics (NP); observation list of priority substances; pollutant of emerging concern; polyester; polypropylene; polyethylene; polystyrene; ABS; polyamide; TED-GC-MS; TGA-FTIR.

BREVE INTRODUCCIÓN AL ORIGEN Y NATURALEZA DE LOS MICROPLÁSTICOS

Según estimaciones actuales entre 5 y 13 millones de toneladas de plásticos acceden al medio ambiente cada año. Los plásticos, cuyo destino final son los océanos, se acumulan en cuatro grandes zonas conformando cuatro grandes «islas de plásticos»: Atlántico Norte y Atlántico Sur, Océano Índico y la más grande, la situada en el Pacífico noroccidental. En este sentido, se estima que en 2019 se encontraban unos 2,3 millones de toneladas de MP en todos los océanos de nuestro planeta¹.

Se asocia el término *microplásticos* a restos de materiales plásticos de un tamaño <5 mm (según la nueva definición de ISO <1mm), tratándose de partículas de tipología como MP en origen o bien generadas por la desintegración de elementos plásticos más grandes. Proceden de productos de cuidado personal, basuras, desechos sólidos urbanos, pinturas, tintas de impresión, espráis, molduras de inyección, abrasivos, restos de neumáticos y otros. De todas las anteriores fuentes de MP al medio, neumáticos y textiles son las mayoritarias²⁻⁴.

Las fuentes emisivas a las aguas oceánicas son, mayoritariamente, las procedentes de flujos y arrastres desde la tierra, las fibras textiles sintéticas y los neumáticos de los automóviles.

Por otro lado, los MP propiamente dichos pueden ser de dos tipos: primarios, que son liberados de forma no intencionada desde diversos productos de uso

doméstico e industrial (cosméticos, pastas dentífricas, detergentes y otros); secundarios, procedentes de la degradación química y mecánica de basuras plásticas o de la degradación por el uso habitual de diversos productos tales como neumáticos, pinturas y prendas de vestir sintéticas.

Los MP presentan diferentes formas, partículas esféricas, fibras, con formas irregulares, películas y esponjosas y su espectro de tamaño oscila entre menos del nm y el cm (ver figura 1)³. Pueden establecerse dos grandes grupos según tamaños: los nanoplásticos, entre menos del nm y hasta 1 mm (según autores) y los MP con tamaños de hasta 1 cm. En función de su tamaño pueden aplicarse diferentes técnicas analíticas para su identificación y cuantificación: técnicas específicas para identificación de partículas de NP, y espectroscopía IR y Raman para los MP. Además, tanto para NP como para MP se cuentan con técnicas de cromatografía de gases o líquidos acopladas con espectroscopía de masas, en conjunción con pirólisis o termoextracción-desorción que identifican compuestos, pero no informan de su forma ni de su tamaño.

APROXIMACIÓN A LOS EFECTOS SOBRE LA SALUD Y EL MEDIO ACUÁTICO DE LOS MP Y NP

Tanto MP como NP podrían presentar potenciales efectos sobre la salud del ser humano tanto por ingestión vía agua y alimentos como por inhalación (sin confirmación hasta la fecha). Así mismo, podrían actuar como vectores de compuestos orgánicos nocivos

Figura 1. Tamaño de microplásticos y nanoplásticos en relación a diferentes sustratos, y técnicas de control aplicables



adsorbidos sobre su superficie (por ejemplo, HAP, disolventes, compuestos fitosanitarios y otros orgánicos) introduciéndose dentro de microorganismos (bacterias y protozoos) por ingestión y pudiendo alcanzar otros niveles superiores de la cadena trófica desde estos⁴.

Por analogía con las nanopartículas y en función de su tamaño, concentración y niveles incorporados al sujeto, tipo de polímero, forma, aditivos adsorbidos, carga superficial, carácter de disrupción endocrina, mutagenicidad o toxicidad más o menos grave (es decir, compuestos clasificados como CMR) NP y MP podrían interactuar con los componentes de la sangre u otros órganos internos y generar potencialmente diversas patologías en el ser humano.

No obstante, para valorar realmente todos los efectos sobre la salud de MP y NP se requiere conocer varios apartados relevantes: (i) tipología, forma y polímero concreto, con los compuestos químicos o microorganismos sobre ellos adsorbidos; (ii) los niveles ambientales existentes; (iii) los niveles en el propio ser humano, sus pautas de internalización, traslocación y localización; (iv) las respuestas biológicas a exposiciones a corto plazo y a largo plazo, con sus dinámicas de acumulación asociadas, si existieran.

Muy poco de esto se conoce hasta la fecha. Es decir, sin metodologías contrastadas y de consenso sobre análisis y expresión de resultados de estos compuestos en aguas,

será muy difícil avanzar en el plano toxicológico a escala ambiental en general y en el de prevención de la salud humana en particular¹⁻⁴.

PROBLEMÁTICA GENERAL ASOCIADA A LA INSPECCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN AGUAS

Las primeras referencias a los MP datan de 2004⁵ y de 2006 en que se documentó su presencia en las costas de Singapur⁶. Posteriormente, y desde 2007 hasta el presente se ha incrementado el número de trabajos de investigación publicados al respecto, de forma que en 2021 ya se contó con un total de 3 272 artículos. Esto nos indica la creciente preocupación que han generado estos contaminantes de preocupación emergente (CPE). Así, existen numerosas referencias de ocurrencia de MP en mariscos⁷, anchoas y sardinas del Mediterráneo⁸, en hielos polares⁹, aguas residuales¹⁰, aguas de mar¹¹, aguas dulces¹² o aguas de bebida¹³.

Dicho lo anterior, uno de los principales problemas existentes en el campo del control de MP en aguas es la dispersión de métodos empleados para su determinación y cuantificación lo que dificulta comparar resultados. De este modo hay estudios en los que la determinación se realiza por espectrometría ya sea infrarroja¹⁴ o por espectrometría Raman¹⁵ (expresando resultados por número de fibras/volumen de agua) o por métodos termoanalíticos¹⁶ (con lo cual se obtiene masa total de MP/volumen de agua).

En cuanto a espectrometría, una de las técnicas más empleadas actualmente es la combinación de análisis IR por transformada de Fourier (FTIR) junto a otros métodos de análisis multivariante¹⁷⁻¹⁹. Por otro lado, hay otros trabajos que caracterizan MP utilizando una técnica conjunta de análisis termogravimétrico acoplado a FTIR²⁰.

Con respecto a los métodos termoanalíticos se ha empleado análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)²¹ o pirólisis o degradación térmica acoplada a cromatografía de gases-masas (Py-GC-MS)²²⁻²⁴. En este sentido, en un estudio de 2020²⁵ se hace una evaluación de métodos termoanalíticos comparando cuatro diferentes, TED-GC-MS, TGA-FTIR, TGA-MS y por último, el uso de un calorímetro de combustión a microescala (MCC), método poco utilizado para la detección de MP. Los autores encontraron que la TED-GC-MS es el método más adecuado para muestras con matriz desconocida y tipos y contenidos variables de MP; que la TGA-FTIR es un método robusto para muestras con matriz conocida y con tipos definidos de MP; y que la TGA-MS puede ofrecer una solución en el futuro para la detección de partículas de PVC. Finalmente, justificaron que la MCC (microcalorimetría) se puede utilizar como un método de cribado muy rápido y sencillo para la identificación de una carga potencial de MP de polímeros estándar en muestras desconocidas.

Paralelamente se han publicado un gran número de artículos con la evolución del conocimiento sobre MP a lo largo del tiempo. Así en 2011²⁶ se reportó una propuesta con cinco objetivos entre los que se encontraban resumir las propiedades, nomenclatura y fuentes de MP, discutir cuáles son las rutas por la que llegan los MP al medio marino, evaluar los métodos por los que se han detectado estos MP, evaluar las tendencias espaciales y temporales de la abundancia de MP y discutir su impacto medioambiental. Posteriormente, en 2014²⁷ se concluyó que los MP representaban una preocupación como contaminante emergente (CPE) del agua dulce de los que se requeriría estudiar su riesgo asociado.

Como muestra de lo complejo del análisis de MP en aguas, unas investigaciones llevadas a cabo en 2017 compararon diferentes métodos de detección llegando a la interesante conclusión que un método solo no cumpliría con todos los requisitos para proporcionar un conjunto completo de datos que puedan servir para la identificación y cuantificación de MP en aguas. Además, en orden a homogenizar resultados, en 2021²⁹ se propuso una nomenclatura que facilitase las comparaciones entre estudios para evitar sobreestimar o subestimar los niveles globales de MP en aguas. También facilitaría la interpretación de metadatos en evaluaciones futuras. Esta nomenclatura informaría sobre el tamaño de malla o filtro utilizado en el muestreo, la densidad de la solución de flotación utilizada para separar los MP y el límite de detección durante el proceso del análisis.

En cuanto a las investigaciones centradas en aguas potables encontramos una revisión llevada a cabo en 2019³⁰ en la que se puso de manifiesto la presencia limitada de MP en aguas potables. En este artículo se evaluaban 50 estudios, pero se cuestionaba la calidad de estos ya que no existieron métodos estándar de muestreo, extracción e identificación de MP. Según los autores solo 4 de los 50 estudios recibieron puntuaciones positivas para todos los criterios de calidad propuestos.

Como más información al respecto, en un artículo de 2022³¹ se estudió la presencia y distribución de MP en sistemas de abastecimiento de aguas, tanto en el agua como en las incrustaciones de las tuberías, poniendo de manifiesto la fuerte adsorción de MP en las paredes internas de aquellas, lo que indicaba que la estabilidad de la incrustación puede desempeñar un papel relevante en la mejora de la calidad y seguridad sanitaria y toxicológica del agua.

Por otro lado, en otro estudio publicado en 2022³² se presentó la incidencia de MP en una planta de tratamiento de aguas potables en China concluyendo que existía una fragmentación de MP en diferentes pasos de la potabilización, si bien con porcentajes de eliminación muy altos a lo largo de la línea de tratamiento, debiendo prestar especial atención a dicho fraccionamiento.

Además, en un nuevo trabajo publicado también en 2022³³ se evaluaron métodos de extracción y muestreo de MP para agua potable. Este estudio comparaba un método de filtración en el laboratorio y un método de filtración en línea (es decir, agua filtrada en el sitio sin un paso intermedio de almacenamiento y/o transporte) en muestras provenientes de agua del grifo y de una planta de tratamiento de potabilización. Según los autores, este estudio demostraba las ventajas de utilizar la filtración en línea frente a la filtración en el laboratorio para mejorar la calidad de los resultados de cuantificación de MP, especialmente cuando se consideran las aguas potables tratadas.

Finalmente, en el apartado de la intercomparación de diferentes técnicas aplicadas, en 2019 se llevó a cabo un ejercicio con 12 laboratorios contrastados de todo el mundo³⁴. Los objetivos de este ejercicio fueron proporcionar una estimación del error para los procedimientos adoptados en cada laboratorio y encontrar el método más apropiado para medir la abundancia de MP en muestras de agua de mar. En el mismo sentido, en referencias de 2020 se encuentran datos de otro ejercicio en el que participaron otros 12 laboratorios empleando distintos métodos termoanalíticos y en que cada participante usó una combinación diferente de tratamiento de muestras, calibración y configuraciones instrumentales³⁵. Estos autores reportaron que los participantes que realizaron Py-GC-MS, TED-GC-MS y TGA-FTIR pudieron identificar

correctamente todos los polímeros y reportar resultados de cuantificación razonables en el rango de concentración investigado.

METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS APLICABLES SEGÚN ESTUDIOS DE LA UNIÓN EUROPEA

El artículo 13 (6) de la Directiva 2020/2184 sobre aguas de consumo que ha dado lugar al RD 3/2023 sobre el mismo tema en España, indica que como fecha tope el 12 de enero de 2024 la Comisión Europea adoptará *actos delegados* a fin de establecer la metodología aplicable para la medida de MP en aguas de consumo al incluirse estos en la Lista de Observación de los textos legislativos anteriores. No existe en la Unión Europea (UE) hasta la fecha ningún estándar útil ni consensuado para llevar a cabo el análisis y control de MP en aguas.

En este sentido y como conclusión general al tema, la UE plantea que es necesaria una metodología uniforme para seguir avanzando en el conocimiento de las concentraciones y dinámicas que experimentan los MP en las aguas. Por lo anterior, la UE ha expresado su posición sobre el tema en el 14º Encuentro de Expertos, en un exhaustivo trabajo de revisión publicado de septiembre de 2022^{4,36} desde el Centro Común de Investigación de la Comisión Europea, conocido por sus siglas inglesas JRC, que pasamos a comentar ahora.

La Tabla 1, extraída del documento arriba comentado, presenta un resumen sobre las técnicas analíticas disponibles para control de MP en aguas en función de todas las variables que afectan a este proceso: tamaño, forma, sensibilidad (límite de cuantificación), identificación de polímeros, preparación de la muestra, tiempo invertido en análisis, madurez y contraste de la metodología, existencia o no de estándar internacional aplicable, existencia de estudios realizados sobre aguas de consumo e inversiones económicas asociadas a cada técnica. Como introducción al tema, hay dos grandes grupos de metodologías, las de microscopía óptica y espectroscópicas, y las que usan cromatografía de gases acoplada a técnicas termo-analíticas.

1. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA Y ESPECTROSCOPIA

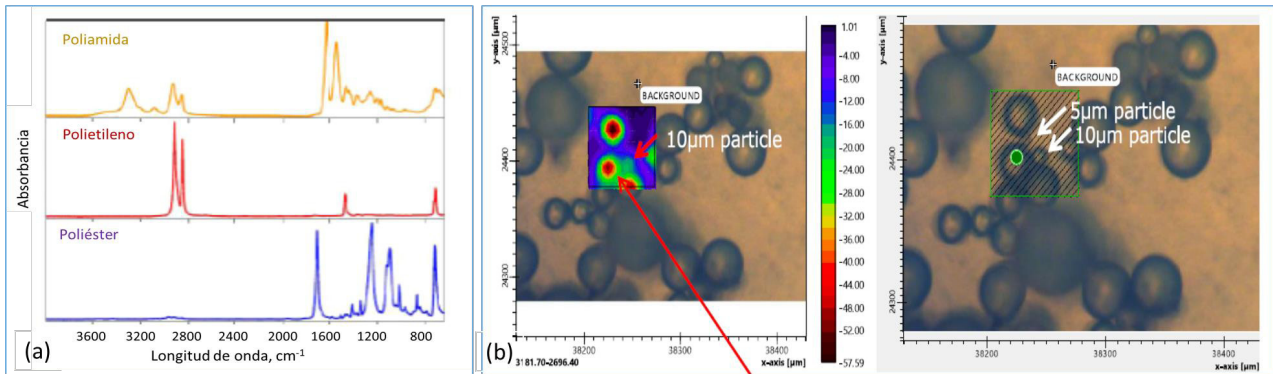
Microscopía IR: opciones A1 y A2

Mediante la obtención de espectros de absorción IR se pueden determinar partículas individuales o conseguir imágenes químicas de superposición, es decir, imágenes de la distribución de componentes utilizando la medición simultánea de espectros IR. Existen diferentes técnicas IR aplicables: óptica (QLC-IR), análisis mediante reflexión-transformada de Fourier (mFTIR) o FTIR con reflexión total atenuada (ATR-FTIR, menos empleada). La Figura 2-(a) recoge como ejemplo, espectros IR de varios materiales plásticos.

Tabla 1. Evaluación de las técnicas analíticas potencialmente aplicables para control de MP en aguas de consumo

Tipología general del método	Microscopía óptica y espectroscopía				Técnicas termoanalíticas y CG-EM	
	A1. mFTIR	A2. QCL-IR	B. Raman	C. Fluorescencia	D1. Py-CGEM	D2. TED-CGEM
¿Determina tamaño de partícula?	Sí		Sí	Sí	NO	NO
¿Determina forma?	Sí		Sí	Sí	NO	NO
Sensibilidad (Límite detección)	Equivalente a ng		Equivalente a <ng	Equivalente a <ng	0,1 – 4 µg	0,1 – 4 µg
¿Identifica polímeros?	Sí		Sí	NO	Sí	Sí
Rango de tamaño trabajo habitual	20 mg (4 ng)		10 mg (0,5 ng)	5 - 10 mg	Con filtrado 1 – 5 mg	Con filtrado 1 – 5 mg
Límite tamaño	5 mm	10 mm	1 mm	5 mm	>0,45 mm	>0,45 mm
Preparación de la muestra antes del análisis	Eliminación previa de partículas		Eliminación previa de partículas	Eliminación previa de partículas	Eliminación previa de orgánicos	Eliminación previa de orgánicos
Madurez del método	Optimización en curso		Optimización en curso	Optimización en curso	Optimización en curso	Pocas referencias
Tiempo de análisis	>4 h	≈1 h	>4 h	<1 h	1 - 2 h	1 - 2 h
¿Existe estándar internacional?	Esperable norma ISO en 2025			NO	Esperable norma ISO en 2025	
Existencia de estudios en agua consumo	Sí		Sí	NO	Sí	NO
Coste de Inversión en euros	100 000 – 200 000 €	250 000 – 300 000 €	100 000 – 200 000 €	25 000 – 30 000 €	90 000 €	>200 000 €

Figura 2. (a) Espectros IR de poliamida, polietileno y poliéster; (b) imágenes químicas de superposición IR de partículas de polimetilmetacrilato de dos tamaños: las partículas de 5 mm no se detectan



Fuente: referencia 42, elaboración propia.

En cuanto a las diferencias entre QCL-IR y mFTIR, se puede citar el ejemplo de que en la investigación de partículas de polimetilmetacrilato (PMMA) vía óptica se pueden detectar partículas de 10 mm y de 5 mm de tamaño mientras que de las partículas de 10 mm se pueden generar imágenes químicas de superposición, pero no de las partículas más pequeñas las cuáles no se podrían visualizar (ver Figura 2-(b)).

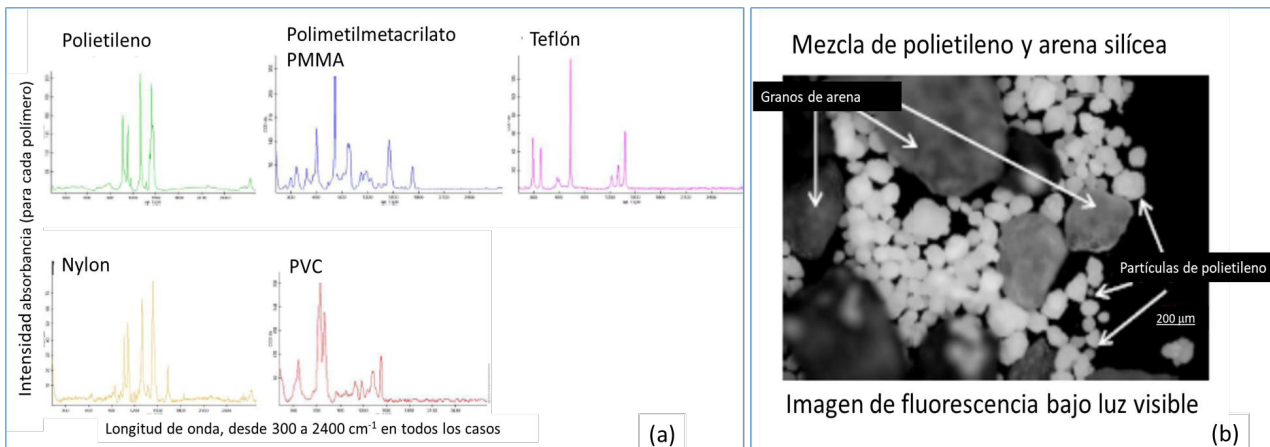
Como conclusión general, con IR pueden cuantificarse MP como número de partículas, con un tamaño mínimo de 5 mm (incluso de >1 mm) si bien es difícil y laboriosa la determinación de partículas inferiores a 20 mm. Esta técnica se demuestra como método válido de resolución potente y con costes medios-altos de inversión. Pueden asimilarse tamaños de partícula de 20 mm a una masa de 4 ng (4x10⁻³ mg).

Finalmente, se espera poder contar con un estándar internacional (bajo norma ISO) para 2025.

Microscopía Raman: opción B

En esta técnica el tamaño mínimo de trabajo es de 1 mm pudiendo cuantificarse el número de unidades habitualmente para mayores de 10 mm, lo que expresado en masa puede equivaler a 0,5 ng (5x10⁻⁴ mg). Presenta el inconveniente de que la presencia de alto contenido en micropartículas distintas a los MP, así como de aditivos y colorantes asociados, pueden enmascarar la señal. También se trata de una técnica robusta que requiere una inversión económica media-alta. Así mismo se espera contar con un estándar internacional para 2025. La Figura 3(a) presenta diversos espectros Raman para varios polímeros de fibras de MP.

Figura 3. (a) Espectros Raman para varios polímeros de partículas de MP; (b) imagen de fluorescencia en una mezcla de partículas de polietileno (granos pequeños blancos) y arena (granos grandes oscuros)



Fuente: ref42, elaboración propia.

Fluorescencia: opción C

Se trata de una técnica simple, rápida y de bajo coste capaz para llevar a cabo barridos (*screening*) de matrices conteniendo MP que pueden distinguirse de otros materiales sólidos similares distintos. Desde el punto de vista analítico no presenta problemas de falsos positivos/negativos.

La fluorescencia es una técnica eficaz para partículas pequeñas en un entorno de pocas interferencias, con tamaños de hasta de 5-10 mm, pero de cuestionable eficacia para muestras reales de creciente complejidad. Además, sin el empleo de técnicas ópticas no informa sobre la tipología de los MP detectados. La figura 3(b) muestra una imagen de fluorescencia de una mezcla entre polietileno y arena silíceo.

2. TÉCNICAS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA CON TÉCNICAS TERMO-ANALÍTICAS

Pirólisis y cromatografía de gases-espectrometría masas

La estrategia seguida en este caso pasa por la descomposición térmica de los polímeros de MP existentes en la muestra y en la posterior separación vía cromatografía de gases. Finalmente, cada pico cromatográfico se identifica mediante espectrometría de masas.

Con esta técnica, de coste medio-bajo, se pueden identificar partículas de hasta 1-5 mm, incluso llegando a los 0,45 mm. La equivalencia en masa para la sensibilidad del método es de 0,1 a 4 mg. La Figura 4 muestra la obtención de un pico de caprolactama (precursor del nylon) en CG-EM tras pirólisis y su posterior resolución.

Además, también se espera para 2025 la elaboración de un estándar ISO sobre la técnica.

Termo extracción-desorción y cromatografía de gases-masas

En cuanto a esta técnica es de implantación y uso reciente, lo que implica una limitada disponibilidad en el mercado, siendo de fácil manejo aunque de alto coste económico. El procedimiento pasa por una extracción térmica de compuestos, con posterior adsorción en fase sólida, seguida de una desorción vía térmica de compuestos que finalmente se separan mediante cromatografía de gases y se identifican mediante espectrometría de masas.

La sensibilidad analítica de esta técnica se equipara a la de la pirólisis y cromatografía de gases-masas y también puede esperarse que cuente con un estándar ISO para 2025.

Como dato final, las técnicas termo-analíticas son capaces de minimizar la interferencia en los análisis provocada por la presencia de compuestos orgánicos diferentes a los polímeros constituyentes de los MP.

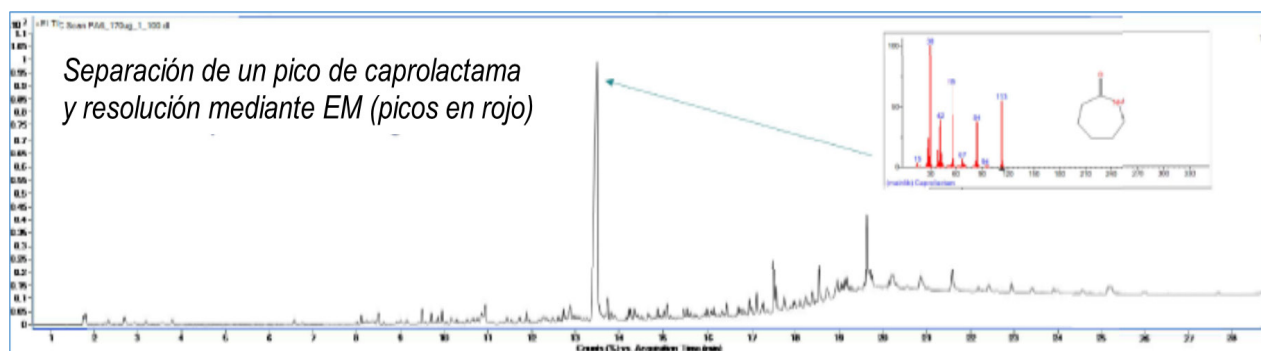
SITUACIÓN ACTUAL SOBRE INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS DE MP EN AGUAS DE CONSUMO EN EL ÁMBITO EUROPEO

1. SITUACIÓN EN LA UE

Haciendo uso del estudio de la JRC¹, en primer lugar, puede indicarse que la mayoría de las referencias bibliográficas disponibles sobre los análisis de MP en aguas se refieren a empleo de técnicas de IR (24 %), técnicas de microscopía óptica (21 %) y Raman (18 %). Las técnicas de fluorescencia y de análisis termo-analítico-CG-EM son menos usadas.

En cuanto a los resultados de cuantificación de MP en aguas de consumo, los valores oscilan entre máximos de 440 fibras/L y mínimos del orden de 10^{-4} fibras/L.

Figura 4. Separación mediante CG de MP tras pirólisis e identificación mediante EM



Fuente: ref42, elaboración propia.

Por otro lado, los trabajos que cuantifican masa de MP ofrecen resultados entre 7,2 mg/L y $5,2 \times 10^{-4}$ mg/L (es decir, 0,52 ng/L). Además, es relevante señalar que hasta la fecha no hay correlaciones significativas entre tamaño y distribución de tamaños de MP y su composición, no abundando las investigaciones en este campo. En todo caso se identifican cuatro formas principales de partículas de MP: fibras, fragmentos, esferas y películas, con diferente peso en los diferentes estudios disponibles.

Con relación a tipología de los MP detectados, el polietileno (PE) con un 23 % y el tereftalato de polietileno (PET) con un 17 % son mayoritarios, detectándose otros polímeros como se observa en la tabla 2. Hay que señalar que la concordancia de datos obtenidos en las muestras de blanco (sin presencia de MP) empleadas para los estudios es consistente.

Tabla 2. Detección de polímeros constituyentes de MP detectados en aguas de consumo

Polímero	Abreviatura	% artículos sobre total
Polietileno	PE	23
Tereftalato de polietileno	PET	17
Poliéster termoplástico	PEST	13
Polipropileno	PP	12
Poliestireno	PS	10
Policloruro de vinilo	PVC	9
Poliamida	PA	5
Otros	-	11

De la información disponible por la JRC se pueden concluir algunas cuestiones relevantes. En primer lugar, que los estudios sobre MP en aguas de consumo sólo alcanzan la veintena hasta 2022. Por otro lado, la técnica de pirólisis-CG-EM puede emplearse para identificación de polímeros con abstracción de tamaño pero no está tan contrastada para cuantificación de masa. Por su parte, las técnicas ópticas y espectroscópicas son aplicables para identificación y cuantificación siempre que el tamaño de las partículas sea >50 nm.

2. SITUACIÓN EN ESPAÑA

Comentamos ahora los resultados más relevantes de los tres estudios más significativos llevados a cabo en España hasta la fecha sobre presencia de MP en aguas de consumo.

2.1. Investigaciones y resultados obtenidos por LABAQUA

- TOMAS DE MUESTRAS

El primer estudio a reseñar es el realizado por LABAQUA^{3,4}. Como preámbulo ha de indicarse que debido a la baja concentración de MP que se han encontrado hasta la fecha en las aguas de consumo, y a la diversidad en el agua de estas partículas, es oportuno analizar un volumen considerable para obtener una muestra lo más representativa posible. Así, en función de las limitaciones en el manejo y transporte para muestras muy voluminosas, en este estudio se optó por realizar un muestreo de 4 litros de agua recogidos en envase de vidrio para todas las investigaciones.

- TÉCNICAS ANALÍTICAS

Una vez definido el volumen de agua a procesar, se dispone en la actualidad de numerosas técnicas de identificación de MP, que van desde la simple observación visual al análisis de la composición química, como ya se ha recogido en el apartado 4 de este trabajo.

La técnica analítica que usó LABAQUA para la identificación y cuantificación de MP es la termo extracción-desorción seguida de cromatografía de gases-espectrometría de masas (TED-GC-MS) de la que se han realizado algunos estudios, en los que se ha sometido a la muestra a un programa de temperatura en equipos de termogravimetría, atrapando en atmósfera inerte los gases generados sobre adsorbentes en fase sólida. Los productos de descomposición se han analizado posteriormente en un sistema de cromatografía de gases-masas (GC-MS)^{37,38}. En la columna cromatográfica los compuestos se separan según su tamaño y polaridad y se analizan mediante un detector selectivo de masas.

Este método proporciona un cromatograma para los productos generados durante la pirólisis con la información adicional de contar con espectros de masas, los cuales se comparan con una biblioteca de referencia conocida para identificar el polímero. Así, el conocimiento de los compuestos en los que se ha degradado el polímero inicial es sencilla pudiendo analizarse muestras con matrices complejas aplicando un pretratamiento simple.

La principal diferencia entre Pyr-MS y TED-MS es que en el caso de la termo-extracción el calentamiento se realiza en un equipo separado, el cual puede ser un equipo de termogravimetría³⁹ o un horno independiente, donde la muestra puede manipularse fácilmente y las condiciones experimentales (masa, calentamiento, atmosfera, flujo, etc.) pueden definirse y controlarse perfectamente, capturando los productos de

degradación en un adsorbente sólido ubicado a la salida de gases. En el adsorbente sólido queda atrapada una mezcla reproducible de los productos de descomposición térmica, pudiendo seleccionarse el tipo de compuestos a extraer si se lleva a cabo una correcta elección de la fase sólida utilizada en la extracción previa.

La técnica de TED-MS presenta numerosas ventajas frente a Pyr-MS como el hecho de que la cantidad de muestra que se puede procesar es mucho mayor, consiguiendo que las muestras analizadas sean mucho más representativas. Además, al utilizar el paso previo de la termo-extracción, los productos de alto peso molecular que podrían condensarse o formar carbón en la unidad de termo-desorción o en la columna cromatográfica no se introducen en el equipo, con lo que el mantenimiento es mucho menos exigente que en el caso de la pirólisis directa. Mediante este tipo de técnicas

se pueden identificar y cuantificar los MP, expresando los resultados como concentración (mg/L) de cada uno de los polímeros estudiados.

- DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el orden práctico, en un estudio interno de LABAQUA (2021) se analizaron las aguas brutas de entrada a una ETAP ubicada en el sur de España, así como el agua de uno de sus decantadores y el agua a la salida de la planta. Como resultados del estudio realizado los polímeros identificados fueron: Polietileno (PE), Poliestireno (PS), Polipropileno (PP), Poliamida (PA), Polietilén-tereftalato (PET) y Policloruro de vinilo (PVC). Se comprobó que en la gran mayoría de los casos las concentraciones fueron inferiores a los límites de cuantificación del método aplicado, incluso en el agua bruta de alimentación a la planta. La tabla 3 recoge los resultados obtenidos.

Tabla 3. Resultados de detección de MP en una ETAP (LABAQUA)

Polímeros	Agua bruta presa derivación	Decantador ETAP	Salida ETAP
	Concentración (µg/L)	Concentración (µg/L)	Concentración (µg/L)
PVC	<200	<200	<200
PS	<25	<25	<25
PA	<25	30	<25
PET	<100	<100	<100
PP	<25	<25	<25
PE	<25	30	<25

Como conclusiones más relevantes de las investigaciones de LABAQUA se encontraron cantidades muy bajas de Poliamida y Polietileno en el decantador chequeado de la ETAP no detectándose otros polímeros de los investigados. Además, los responsables de la estación de tratamiento comunicaron que se observaba una pequeña descamación en las paredes del decantador, pudiendo ser ésta la fuente del polietileno detectado, es decir, una fuente interna, no exterior a la planta.

Por otro lado, a la salida de la ETAP no se detectaron MP de los investigados, con lo que quedaría probado en este caso que el sistema que se utiliza en la potabilización del agua es eficaz para eliminar estos contaminantes. No obstante, cabe apuntar la posibilidad de que si incrementando los volúmenes de agua a analizar (>4L) se pudiera aumentar la sensibilidad, pudiendo de este modo detectar otros polímeros y mejorar la robustez del método propuesto.

2.2. Investigaciones y resultados obtenidos por EUROFINS-IPROMA

En este laboratorio se han analizado aguas de distintas procedencias, así como otras destinadas para un estudio específico de aguas de distintos orígenes y distintas matrices, aguas potables, continentales y residuales, con el fin de valorar la aplicabilidad de la técnica propuesta para ensayo de MP mediante ATR/FTIR para MP de un tamaño >500 µm, y la técnica de TD/MS para fragmentos de MP >0,3 µm de tamaño^{3,4}.

- TOMA DE MUESTRAS

El procedimiento de toma de muestra ha sido puntual (no en continuo) en todos los casos, tomando 2 litros de agua en los puntos de interés. En el caso de muestras de agua potable, se ha seguido el mismo protocolo de toma de muestra de cualquier otro contaminante químico en grifo de consumidor.

Las muestras se filtraron a través de una cascada de tamices de 4 mm, 2 mm, 1 mm y 500 µm de apertura de malla con el fin de separar los fragmentos de MP gruesos si los hubiere (figura 6(a)). En caso de detectarlos, estos son aislados con pinzas de precisión, posteriormente identificados por ATR/FTIR y pesados en una balanza de 0,001 mg de resolución para evaluar el contenido másico. En todo caso, se operaba con 1 L de agua recogida de los tamices la cual era filtrada en un filtro de cuarzo previamente acondicionado, para su análisis mediante TD/MS.

Hay que comentar que, de la totalidad de muestras procesadas, no se encontraron fragmentos de MP de tamaño superior a 0,5 mm, posiblemente por el filtro de rejilla para la retención de partículas gruesas y arenas del que están equipados los grifos domésticos.

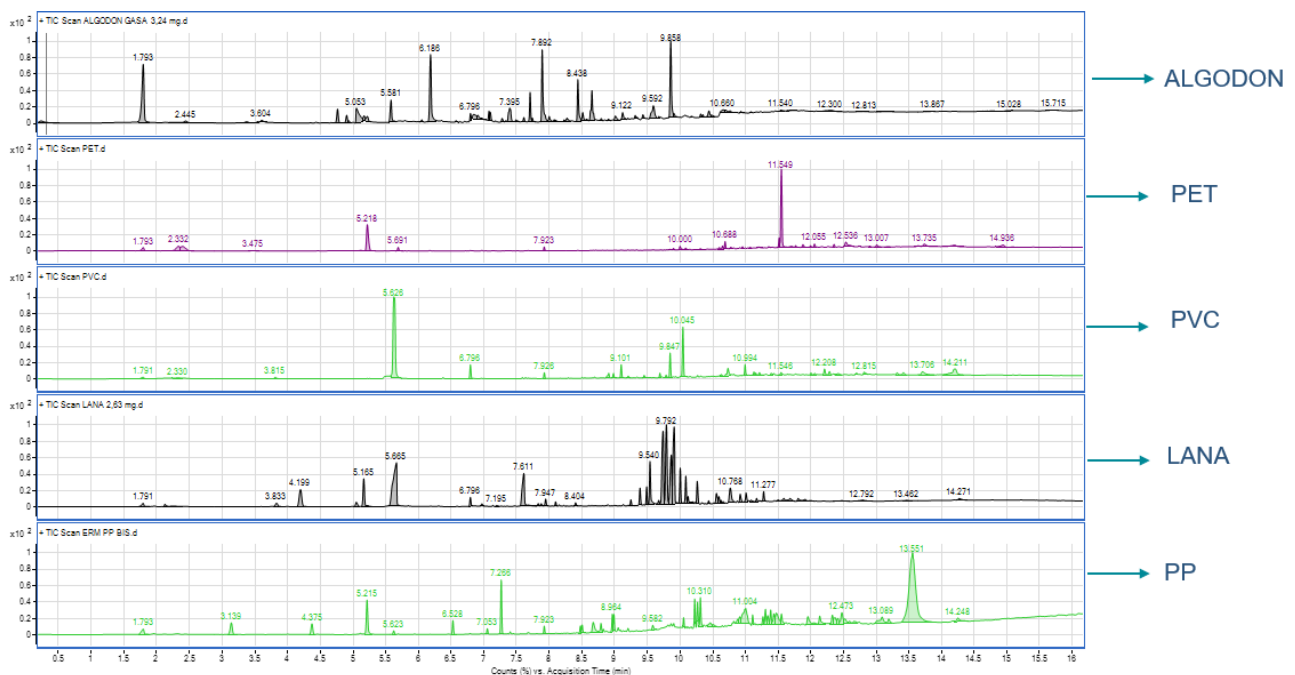
En el estudio llevado a cabo se efectuaron distintas tomas de muestras en distintos domicilios y distintas ciudades, hasta un total de 20 muestras. En todas ellas se recogieron 2 litros de agua del grifo y se analizaron por la técnica que se describe a continuación.

- TÉCNICAS ANALÍTICAS

No se ha requerido aplicar la técnica ATR/FTIR al no encontrar partículas gruesas de MP. Así, la identificación y cuantificación se ha efectuado mediante TD/MS, obteniendo directamente concentración por volumen de agua (µg/L). En concreto, los MP retenidos en el filtro (>0,3 µm) son calentados a 320°C de forma que sufran una degradación térmica con la ruptura de polímeros en monómeros o dímeros en el caso de algunos plásticos, siendo estos compuestos volátiles retenidos en una trampa fría a -20 °C, la cual posteriormente es calentada a 320 °C en forma balística, tras lo cual los compuestos son separados y secuenciados mediante CG/MS.

Cada plástico ofrece un perfil cromatográfico distinto, de forma que si se eligen iones característicos a los tiempos de retención de los compuestos seleccionados, se posibilita caracterizar y cuantificar los distintos tipos de plásticos (Figura 5).

Figura 5. Cromatogramas para diferentes plásticos y algodón como blanco



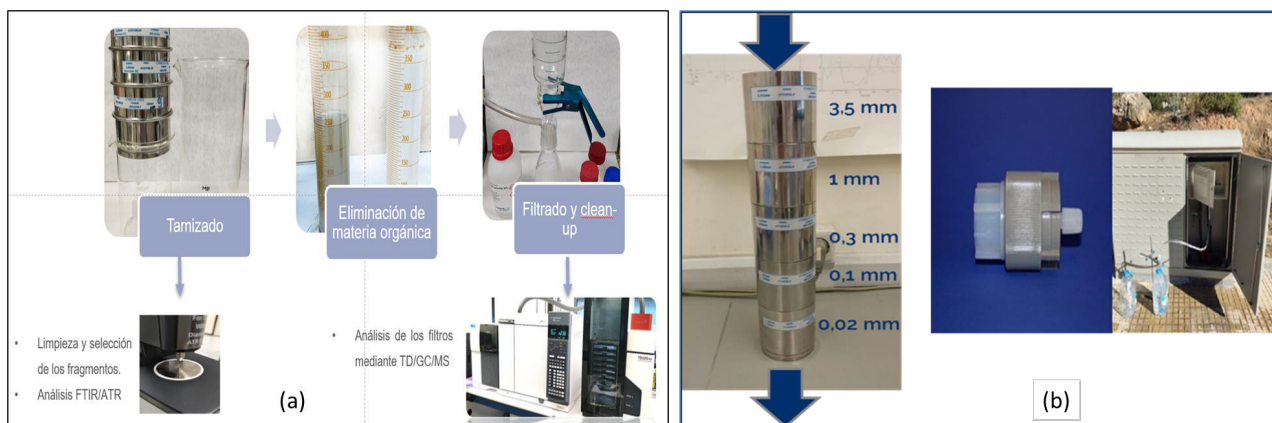
Fuente: ref3.

- DISCUSIÓN Y RESULTADOS

El estudio llevado a cabo se estructuró tomando 4 muestras de agua de grifo en distintos domicilios por población, y en 5 poblaciones distintas, de forma que se contara con un total de 20 muestras, las cuales podían proceder de distintas ETAP, discurriendo además por

distintas redes de distribución de aguas de consumo. Se analizaron los siguientes plásticos: polietileno (PE), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET) y poliuretano (PU), con límites de cuantificación para la técnica empleada de 100 µg/L para PE y de 5 µg/L para el resto de las especies plásticas analizadas.

Figura 6. (a) preparación de muestras en el estudio de EUROFINS; (b) sistema de filtrado para agua río (tamices), izqda., y sistema filtrado para agua de red (filtro compacto), dcha., en el estudio de Aigües de Barcelona



Fuente: ref4.

Los resultados obtenidos, demuestran una muy baja concentración o concentración no detectable en los polímeros plásticos analizados, como se observa en la Tabla 4. En el caso de ser positiva la detección se muestra la concentración y el tipo de plástico detectado entre paréntesis. Se puede observar que las concentraciones encontradas son muy pequeñas, siendo posible que el aporte de los MP al agua sea debido a las canalizaciones que liberan pequeños fragmentos por erosión. Dichas concentraciones es muy probable que no puedan ser detectadas por otras técnicas alternativas o por técnicas espectrofotométricas, pues deben de proceder de fragmentos muy pequeños según la masa encontrada, y es posible que esa masa corresponda a un solo fragmento en la muestra analizada.

Tabla 4. Resultados de presencia de plásticos en las muestras analizadas (EUROFINS-IPROMA)

Municipio	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
A	n/d	n/d	n/d	n/d
B	n/d	6 µg/L (PVC)	n/d	5 µg/L (PS)
C	n/d	n/d	n/d	n/d
D	7 µg/L (PVC)	n/d	n/d	n/d
E	n/d	n/d	8 µg/L (PS)	n/d

n/d: No detectado.

Como más información de interés, EUROFINS-IPROMA participa en el proyecto µNanoCare, proyecto Retos (RTC 2019-007261-5) financiado por el M.I.C.I.N.N. en que están asociados EUROFINS-IPROMA, FACSA e IMDEA AGUA elaborado al objeto de profundizar en el tema de la ocurrencia de MP en aguas.

2.3. Investigaciones y resultados de AIGÜES DE BARCELONA

Desde Aigües de Barcelona se han llevado a cabo estudios procesando diferentes matrices de agua de diferente complejidad: agua superficial de la cuenca del río Llobregat, agua a lo largo del proceso de potabilización llevado a cabo en la ETAP de Sant Joan Despí, y agua de consumo muestreada a lo largo de la red de abastecimiento de agua potable del Área Metropolitana de Barcelona^{3,4,40,41}.

- TOMAS DE MUESTRAS

El procedimiento de toma de muestras en este estudio se adecúa al tipo de matriz analizada. De esta forma, para las muestras de agua superficial del río Llobregat, se han muestreado 2,5 litros de muestra de cada punto. En este caso, la muestra se filtra a través de una cascada de tamices de 3,5 mm, 1 mm, 300 µm, 100 µm y 20 µm de apertura de malla (ver figura 6(b), izqda.). Dado que el agua superficial de este río contiene una alta concentración de materia particulada (tanto orgánica como inorgánica) se tiene que aplicar un pretratamiento, consistente en un proceso de «flotación/separación» con ZnCl₂ para separar los MP de la matriz. Una vez recogidos en los tamices, los MP se separan de estos y se trasvasan a un embudo de decantación con 100 mL de agua y 25 g de ZnCl₂. Posteriormente se desecha la matriz inorgánica (la fase inferior del embudo) y se filtra el restante en un filtro de 1 µm de PTFE (los filtros son también testados mediante los blancos).

En cuanto al muestreo a lo largo de la línea de proceso de la planta potabilizadora (ETAP de Sant Joan Despí) se muestrearon diferentes volúmenes dependiendo de la etapa del tratamiento. Así, se emplearon 2,5 L en agua a entrada de planta, 50 L en agua salida del filtro de arena,

y 100 L tanto en agua tras ósmosis inversa como en la salida de planta, operando con volúmenes crecientes de agua a medida que la complejidad de la matriz decrecía.

Para poder muestrear estos volúmenes, se usó una bomba sumergible la cual se conectó a la cascada de tamices previamente descrita. Dado que las muestras de la planta no contenían tanta materia particulada, no fue necesario aplicar el pretratamiento de «flotación/separación». Por último, se separaron los fragmentos de MP de los tamices con 100 mL de agua y se filtró el restante en un filtro de 1 µm de PTFE.

Para las muestras de agua potable a lo largo de la red de distribución de Barcelona, se ha llevado a cabo un procedimiento de toma de muestra diferente. Dado que las muestras de agua de distribución no contienen prácticamente materia particulada (y las concentraciones esperadas de MP son muy pequeñas) se ha procedido a filtrar 60L de muestra con un filtro de 1 µm, con la ayuda de un holder conectado directamente a los armarios de muestreo de la red de abastecimiento de agua (como se muestra en la Figura 6(b), dcha)).

- TÉCNICAS ANALÍTICAS

Con la ayuda de un estereomicroscopio Leica EZ4D se pueden detectar los «posibles» MP >20 µm, contándose y midiéndose. Posteriormente, se identificaron y se confirmaron con la ayuda de un FTIR Thermo Nicolet iN10. Actualmente se está finalizando la validación e implantación de una nueva técnica cromatográfica de análisis, que permitirá además cuantificar la masa/concentración de cada plástico.

- DISCUSIÓN Y RESULTADOS

A lo largo de la cuenca del río Llobregat se midieron concentraciones entre 0 y 3,6 MP/L, con un promedio de 1,6 MP/L. Los tipos de MP encontrados fueron mayoritariamente poliéster (PES), polipropileno (PP) y polietileno (PE) detectándose, así mismo poliestireno, ABS (acrilonitrilo-butadieno estireno) y poliamida.

En cuanto a los resultados obtenidos en la ETAP de San Joan Despí, se ha seguido la evolución de los MP en varios puntos clave: agua bruta, filtración sobre arena,

Tabla 5. Evolución de la concentración de MP con la distancia desde la ETAP y % de polietileno, polietileno tereftalato y silicona detectados

Punto de muestreo	Distancia en km desde la ETAP	% de PE en cada sector	MP/L	Fragmentos de PTFE/L	Fragmentos de silicona/L
1	1,17	13	-	-	-
2	2,23	n/d	0,02	-	-
3	2,53	n/d	-	0,02	-
4	2,59	n/d	-	-	-
5	2,92	7	0,02	-	-
6	3,12	14	0,02	0,05	0,07
7	4,14	58	0,05	-	-
8	4,14	n/d	0,05	0,08	-
9	4,14	58	-	-	-
10	4,80	7	0,02	0,03	-
11	5,56	29	-	-	-
12	6,55	n/d	-	-	0,13
13	8,20	98	-	-	-
14	8,75	57	-	0,03	-
15	8,94	17	-	-	-
16	9,18	44	-	-	-
17	9,64	74	0,02	-	-
18	10,80	57	-	0,03	-
19	10,80	47	-	-	-
20	11,60	71	-	-	-
21	12,50	93	0,02	-	-

n/d: No detectado.

filtración sobre carbón activo, agua tras ser sometida a ósmosis inversa, y agua potable enviada a red. Los resultados medios indicaban un valor en agua bruta de 0,96 MP/L, que pasaban a 0,14 MP/L tras filtros de arena, a 0,13 MP/L tras filtración por carbón activo granular, a 0,06 MP/L tras ósmosis inversa, quedando finalmente en 0,06 MP/L en agua de salida de ETAP. Se ha encontrado una tasa media de eliminación de los MP >93 % respecto al agua cruda de entrada a planta. La mayor eliminación tiene lugar durante la etapa del filtro de arena (78 %).

Con relación al muestreo del agua potable a lo largo de la red de distribución, se encontraron MP en 8 de las 21 muestras tomadas (38 %) con presencia mayoritaria de poliéster y polipropileno, además de una pequeña cantidad de poliamida. Sin embargo, la concentración encontrada fue muy baja, entre 0 y 0,05 MP/L, con un promedio de 0,01 MP/L. Además, no se encontró ninguna relación de la concentración obtenida de MP ni con la distancia a la ETAP (puntos entre 1 km y 12 km) ni con el porcentaje de polietileno en las tuberías de distribución de cada sector (tabla 5).

CONCLUSIONES

Se detecta la presencia de MP y NP en las aguas de consumo de la UE en concentraciones variables pero siempre muy bajas. En este sentido, los resultados de cuantificación de MP en aguas de consumo oscilan entre 440 fibras/L y 10^{-4} fibras/L.

Por otro lado, si los resultados se expresan en masa, los valores obtenidos varían entre 7,2 mg/L y $5,2 \times 10^{-4}$ mg/L (es decir, 0,52 ng/L). Además, no se constatan correlaciones significativas entre tamaño y distribución de tamaños de MP y su composición. En todo caso se identifican cuatro formas principales de partículas de MP: fibras, fragmentos, esferas y películas, con diferente peso en los diferentes estudios disponibles.

Con relación a tipología de los MP detectados, el polietileno (PE) con un 23 % y el tereftalato de polietileno (PET) con un 17 % son mayoritarios.

El problema de los MP es más de carácter ambiental que de salud pública con los datos disponibles actualmente. No obstante, aplicando el principio de prevención debe ser un tema al que hay que prestar interés.

En este sentido, debe potenciarse la investigación de compuestos potencialmente adsorbidos sobre los MP del agua los cuáles podrían potenciar su incidencia ambiental y sanitaria.

Con relación al análisis práctico de MP, no existen métodos analíticos generales consensuados para su

control y seguimiento al no contar con un marco común estandarizado y armonizado a escala internacional.

No obstante, las espectroscopías IR y Raman parecen ser las metodologías más adecuadas para monitorizar con un enfoque sanitario los MP en aguas de consumo.

En el caso de España se han utilizado tanto técnicas de CG-EM como de FTIR y Raman, identificándose polímeros de PVC, PS, PA, PE, PET, PP y PA, con concentraciones en aguas de consumo de pocos mg/L como masa, y de <1 fibra de MP/L como cuantificación. Además, la eliminación de posibles MP en las ETAP convencionales es sumamente eficiente.

Finalmente, en estudios sobre MP en aguas de salida de ETAP y diversos puntos de la red de distribución alejados hasta 12 km de la ETAP no se pudo concluir que existiese incremento de MP con el % de PE en el agua ni con el aumento de la distancia desde la potabilizadora.

BIBLIOGRAFÍA

- JRC. En: 14th Meeting of the EC Expert Group under the Drinking Water Directive (DWD). Bruselas: 2022.
- Marín Galvín R et al. El problema de los microplásticos en las aguas y su investigación. En: Actas del XXXV Congreso de AEAS. Valencia: 2019; 156-66.
- Marín Galvín R, Rosado Sanz A, Paraira Faus M, Llorca Porcel J, Sorolla Rosario D. y Cortada Cortés C. Microplásticos en aguas de consumo: Situación actual en España. *InfoEnviro*, 2022; 89:57-61.
- Marín Galvín R, Rosado Sanz A, Paraira Faus M, Llorca Porcel J, Sorolla Rosario D, Cortada Cortés C. El reto de los microplásticos en las aguas de consumo: Muestreos, estrategias de análisis y expresión de resultados. En: Actas del XXXVI Congreso de AEAS. Córdoba: 2023; 259-69.
- Thompson RC et al. Lost at sea: Where is all plastic. *Science*, 2004; 5672:838.
- Ng KL, Obbard JP. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 2006; 52:761-7.
- Dehaut A et al. Microplastics in seafood : Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 2016 ; 215:223-33.
- Pennino MG et al. Ingestion of microplastics and occurrence of parasite association in Mediterranean anchovy and sardine. *Marine Pollution Bulletin*, 2020 ; 158 :111399.
- Gonzalez-Aravena M. Microplásticos y nanoplásticos en los Polos. Detección y evaluación de su impacto en organismos marinos. En: Bioacumulación y transferencia de metales y contaminantes emergentes a través de las cadenas tróficas marinas. En: Ed. Mario Jaime/Pablo Hernández-Almaraz. Universidad de Alaska, Fairbanks, 2018. pp. 106-21.
- Funck M, Yildirima A, Nickela C, Schramc J, Schmidt TC, Tuerk T. Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC-MS. *Methods X*, 2020; 7:100778.

11. Everaert G et al. Risk assessment of microplastics in the ocean: Modelling approach and first conclusions. *Environmental Pollution*, 2018; 42 Part B:1930-8.
12. Talbot R, Chang H. Microplastics in freshwater: A global review of factors affecting spatial and temporal variations. *Environmental Pollution*, 2022; 292, Part B:118393.
13. Myszograj M. Microplastic in food and drinking water-environmental monitoring data. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 2020; 30 (4):201-209.
14. Prinmke S, Wirth M, Lorenz C, Gerdts G. Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018; 410:5131-41.
15. Wolff S, Kerpen J, Prediger J, Barkmann L, Müller L. Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal wastewater treatment plant using Raman microscopy. *Water Research X*, 2019; 2:10001.
16. Vilakati B, Sivasankar V, Nyoni H, Mamba BB, Omine K, Msagati T. AM. The Py-GC-TOF-MS analysis and characterization of microplastics (MPs) in a wastewater treatment plant in Gauteng Province, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021; 22:112478.
17. Tian M et al. Direct identification and visualization of real-world contaminating microplastics using Raman spectral mapping with multivariate curve resolution-alternating least squares. *Journal of Hazardous Materials*, 2022; 422:126892.
18. Smith JP, Holahan EC, Smith FC, Marrero V, Booksh KS. A novel multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) methodology for application in hyperspectral Raman imaging analysis. *Analyst*, 2019; 144 (18):5425-38.
19. Simon M, van Alst N, Vollertsen J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research*, 2018; 142:1-9.
20. Yu J et al. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. *Marine Pollution Bulletin*, 2019; 145:153-60.
21. Majewski M, Bitter H, Eiche E, Horn H. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment*, 2016; 568:507-11.
22. Hermabessiere L et al. Optimization, performance, and application of a pyrolysis-GC/MS method for the identification of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018; 410:6663-76.
23. Dümichen E, Eisentraut P, Bannick CG, Senz G, Braun U. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method *Chemosphere*, 2017; 174:572-84.
24. Mansa R, Zou S. Thermogravimetric analysis of microplastics: A mini review. *Environmental Advances*, 2021; 5:100117.
25. Goedecke C et al. Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the detection of microplastic in environmental samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020; 152:104961.
26. Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, (2011); 12:2588-97.
27. Wagner M et al. G. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*, 2014; 26:12.
28. Elert AM et al. Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution*, 2017; 231: 1256-64.
29. Shi W, Cui T, Wu H, LeBlanc GA, Wang F, An L. A proposed nomenclature for microplastic contaminants. *Marine Pollution Bulletin*, 2021; 172:112960.
30. Koelmans AA, Mohamed Nor NH, Hermesen E, Kooi M, Mintenig SM, De France F. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 2019; 155:410-22.
31. Chu X et al. Occurrence and distribution of microplastics in water supply systems: In water and pipe scales. *Science of The Total Environment*, 2022; 803:150004.
32. Wu J, Zhang Y, Tang Y. Fragmentation of microplastics in the drinking water treatment process - A case study in Yangtze River region, China. *Science of The Total Environment*, 2022; 806:150545.
33. Yuan C, Almuhtaran H, Mckie MJ, Andrews RC. Assessment of microplastic sampling and extraction methods for drinking waters. *Chemosphere*, 2022; 286:131881.
34. Isobe A et al. An interlaboratory comparison exercise for the determination of microplastics in standard sample bottles. *Marine pollution Bulletin*, 2019; 146: 831-7.
35. Becker R, Altmann K, Sommerfeld T, Braun U. Quantification of microplastics in a freshwater suspended organic matter using different thermoanalytical methods – outcome of an interlaboratory comparison. *J. of Anal. and Applied Pyrolysis*, 2020; 148:104829.
36. Gilliland D. Towards the adoption of a methodology for monitoring microplastic in drinking water. En: 14th Meeting of the EC Expert Group under the Drinking Water Directive. Bruselas: 2022.
37. Dümichen E et al. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Res.*, 2015; 85:451-7.
38. Dümichen E, Eisentraut P, Celina M, Braun U. Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. *J.Chromatogr. A.*, 2019; 1592:133-42.
39. Dümichen E, Braun U, Senz R, Fabian G, Sturm H. Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 2014; 1354:117-28.
40. Dalmau-Soler J, Ballesteros-Cano R, Boleda MR, Paraira M, Ferrer N, Lacorte S. Microplastics from headwaters to tap water: occurrence and removal in a drinking water treatment plant in Barcelona Metropolitan area (Catalonia, NE Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 2021; 28:59462-72.
41. Dalmau-Soler J, Ballesteros-Cano R, Ferrer N, Boleda MR, Lacorte S. Microplastics throughout a tap water supply network. *Water and Environmental Journal*, 2022; 26 (2):292-8.
42. Marín Galvín R. Control de microplásticos en aguas de consumo: estado del arte en la Unión Europea. *TecnoAqua*, 2023; 60:60-6.