

---

---

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

---

---

УДК 550.4.08

**МИКРОПЛАСТИК В МОРСКОЙ СРЕДЕ:  
ОБЗОР МЕТОДОВ ОТБОРА, ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ ВОДЫ,  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И БЕРЕГОВЫХ НАНОСОВ**

© 2018 г. М. Б. Зобков, Е. Е. Есюкова

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия  
e-mail: duet@onego.ru*

Поступила в редакцию 15.12.2015 г., после доработки 03.07.2016 г.

Представлено краткое описание основных подходов, методов, методик, касающихся процесса отбора и анализа проб микропластика в морской среде.

DOI: 10.7868/S0030157418010148

Важная современная экологическая проблема, которая практически не освещена в отечественной научной печати: загрязнение морской среды микропластиком. Основной сложностью при проведении количественных оценок такого загрязнения является отсутствие стандартизированных методик отбора и анализа проб воды, донных и береговых отложений.

Пластик на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных материалов и используется практически во всех областях промышленности. Его физико-химические свойства, обеспечивающие прочность, легкость и долговечность в сочетании с низкой себестоимостью делают этот материал практически незаменимым при производстве широкого круга изделий бытового назначения, в строительстве и на производстве.

Общемировой выпуск пластика по разным оценкам составляет порядка 275–299 млн т/год [13, 26, 29, 37], в то время как масштабы утилизации и переработки пластиков несоизмеримо ниже.

Попавшие в природные условия пластиковые изделия постепенно разрушаются, порождая огромное количество макро-, микро- и наночастиц, которые и несут наибольшую опасность для окружающей среды. Плотность пластиков близка к плотности воды, поэтому синтетический мусор легко выносится с водосборной территории в озера и реки, а через них поступает в моря и Мировой океан [5, 37, 45]. Микрочастицы пластика имеют широкий спектр размерных групп и низкую плотность, в результате чего многие живые организмы воспринимают их как источник пищи [2, 4, 19]. Поскольку пластик не разлагается их ферментативной системой, само по себе проглатывание

пластика представляет угрозу для них и может вызывать летальный исход [9, 14, 16, 35]. Однако наибольшее беспокойство вызывает тот факт, что частицы микропластика способны адсорбировать на своей поверхности многие загрязняющие вещества [3, 12, 17, 27, 38], становясь тем самым их вторичным источником. Загрязняющие вещества, продвигаясь вверх по пищевой цепи, могут концентрироваться как в высших хищниках, так и в организме человека [25, 32].

Кроме вторичного микропластика, образовавшегося в результате разложения предметов и крупных пластиковых обломков, выделяют и первичный, попавший в водные объекты в исходном виде [18, 25]. Это пластиковые гранулы, или пеллеты, применяющиеся в производстве в качестве сырья для изготовления пластиковых листов и готовых изделий, а также микрогранулы (микросферы, наносферы, микрокапсулы, нанокapsулы) [28, 44], применяющиеся в косметической промышленности [15, 18, 44]. В настоящее время еще окончательно не сформировано определение, какого размера частицы относить к микропластику, но большинство ученых [20, 45] сходятся в том, что это частицы размером от 0.5 до 5 мм по наибольшему измерению. В некоторых работах предлагается использовать более низкий предел, порядка 0.3 мм [10], что обусловлено широким применением зоопланктонных сетей с размером ячеек около 333 мкм для отбора проб воды [18]; продолжается и дискуссия по поводу максимального размера частиц для использования термина “микропластик” [32]. Выделение частиц размером от 0.5 до 5 мм в особую группу не случайно и вызвано значительными техническими сложностями, имеющимися при анализе частиц размером менее 0.5 мм [20]; в данном

обзоре мы будем придерживаться именно этого размерного диапазона при определении частиц микропластика. Нерешенным остается также вопрос, какие именно синтетические вещества относить к микропластику. Для большинства полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и др., этот вопрос решен, но с другими материалами антропогенного происхождения, такими как алкидные смолы или вискоза, он пока остается открытым.

Первые сообщения об обнаружении микропластика при отборе проб планктона относятся к началу 70 гг. прошлого века [6, 7], однако только сейчас проблема микропластика в мировом океане начала активно подниматься в зарубежной научной литературе [5, 11, 15, 25, 40]. Поскольку микропластик представляет собой очень неоднородную группу частиц и значительно различается по размеру, форме, цвету, плотности и может состоять из широкого круга синтетических полимеров, одной из основных проблем при оценке его количества в окружающей среде остаются надежные способы отбора проб, пробоподготовки и обнаружения. Практически всеми исследователями поднимается вопрос о разработке стандартизованных методик; несмотря на то что первые шаги в этом направлении уже сделаны [33], в целом на сегодняшний день эта проблема остается нерешенной.

Тем не менее, многими учеными в настоящее время прилагаются значительные усилия по разработке и апробации методов отбора и подготовки проб воды, донных и береговых отложений, а также разработке методики обнаружения микропластика в них. Известные на настоящий момент лабораторные методы анализа микропластика в морской среде по программе исследования морского мусора NOAA [33] имеют ряд недостатков и носят исключительно рекомендательный характер, поэтому при реализации мониторинговых программ требуется выбор конкретных решений в зависимости от поставленных в них задач.

Проблема присутствия и анализа микропластика в морской среде до настоящего времени не поднималась в отечественных научных изданиях. Для расширения аудитории, заинтересованной в исследовании проблемы загрязнения морской среды микропластиком, а также удобства поиска необходимых источников информации авторами представлена серия переводов зарубежных научных статей, касающихся процесса отбора и анализа проб микропластика в морской среде, а также методик и стандартов испытания полимеров. Данная серия переводов размещена на сайте Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН (<http://ioran.ocean.ru/index.php/news/anonsy/item/337-anons-publikatsii>) и содержит полный перевод лабораторных методов

анализа микропластика в морской среде [33] с нашими критическими замечаниями, обсуждение способов измерения удельной плотности не ячеистых пластиков [22, 34], методику определения пластиков в пробах воды с нашими доработками и полное библиографическое описание найденных нами источников. По мере выхода новых методических обзоров данный перечень предполагается пополнять, в том числе в состав предлагаемых нами материалов будет включена авторская методика отбора и обработки проб микропластика в воде, донных отложениях и береговых наносах, основанная на нашем и передовом зарубежном опыте.

Ниже приведено краткое описание основных подходов, методов, методик, касающихся процесса отбора и анализа проб микропластика в морской среде.

Для отбора проб на содержание пластиковых частиц различных размерных групп требуются разные типы оборудования [42; 34] и применение различных аналитических методов в лаборатории [20; 39]. Размер частиц также определяет степень их влияния на жизнь океанских сообществ и пути миграции в океане.

Отбор проб микропластика в морской среде может производиться: (1) из поверхностного слоя, (2) из водного столба, (3) путем сбора донных отложений либо (4) береговых наносов. Пробы могут быть: (1) выборочными, (2) полнообъемными или (3) концентрированными.

**Выборочный отбор** в полевых условиях состоит в сборе частиц, которые определяются как пластик невооруженным глазом, как правило, с поверхности песка. Этот метод часто применяется при исследовании пластиковых гранул, он хорошо подходит для этих объектов в связи с их сферической формой и относительно крупным размером — порядка нескольких миллиметров, что позволяет легко их идентифицировать на поверхности песка. Однако, когда частицы микропластика перемешаны с другим мусором или не имеют четко выраженной формы (неровные, рваные, угловатые), существует большая вероятность пропустить их при таком отборе.

При **отборе полнообъемных проб** концентрирование пластика в них не проводится. Такая методика отбора наиболее популярна при исследовании донных отложений и редко применяется при отборе воды в связи с малой концентрацией пластика в ней. Отбор полнообъемных проб наиболее предпочтителен, когда микропластик не может быть визуально определен: в случаях, когда его частицы смешаны с донными отложениями, либо когда частицы слишком малы для их фильтрации на месте отбора или определения невооруженным глазом.

**Концентрирование проб** наиболее часто применяется при отборе проб воды и, в ряде случаев, донных отложений. При этом объем исходной пробы уменьшается, и для дальнейшего анализа сохраняется только небольшая ее часть, содержащая микропластик. Пробы донных отложений и песка могут быть просеяны прямо в месте отбора: на пляже или борту судна, в то время как пробы воды концентрируются, как правило, фильтрацией больших ее объемов с помощью планктонных сетей. Полнообъемные и концентрированные пробы требуют дальнейшей обработки в лаборатории.

Согласно определению NOAA [33] можно использовать следующие методики выделения частиц микропластика из проб окружающей среды в зависимости от их размера: (1) нанофильтрация потока или фракционирование – для частиц менее 1 мкм; (2) стандартный фильтр – для частиц размером от 0.2 до 1 мкм; (3) фитопланктонная нейстон-сеть – 50–80 мкм (*Phyto-P net*); (4) зоопланктонная нейстон-сеть (*Zoo-P net*) – 330 мкм; (5) 5 мм – сито, просеивание. Поскольку результаты, полученные из проб, подвергавшихся просеиванию, и из планктонных сетей очень сложно сравнить, предлагается в качестве обязательного этапа в любом типе работ использовать просеивание на ситах с ячейей 500 мкм и обрабатывать оставшиеся на сите и прошедшие через него частицы отдельно [20]. Это позволит сравнивать данные исследований, использующих плотностное разделение и фильтрацию, с данными, полученными в ходе анализа более крупных фрагментов (от 0.5 до 5 мм) с помощью сит.

**Пробы с поверхности воды.** Сбор производится в основном нейстонными сетями. Основное преимущество сетей состоит в быстрой фильтрации большого объема воды и отборе только концентрированной пробы. Они позволяют проводить репрезентативный отбор с большой площади поверхности воды, отбирать частицы микропластика в миллиметровом диапазоне, одновременно проводить отбор микропластика и зоопланктона для сравнения их количества.

Наиболее значимыми характеристиками пробоотборных сетей являются размер ячеек и площадь входного отверстия. Однако параметры сетей, используемых для пробоотбора, указываются редко, и обычно исследователи ограничиваются указанием размера ячеек. Размер ячеек в зависимости от целей исследования может изменяться от десятков микрометров до нескольких миллиметров, при этом в среднем соответствует размеру ячеек зоопланктонных сетей. Площадь входного сечения нейстонных сетей может составлять до 2 м<sup>2</sup>. Длина сетей для поверхностных проб также сильно варьируется от одного до нескольких метров, но в основном используются сети длиной 3–4 м. При этом

толщина поверхностного слоя, отбираемого таким способом, составляет порядка 15–25 см. Сеть поддерживается на плаву с помощью специальных поплавков (*manta-trawl*) либо катамарана (*neuston catamaran*) и буксируется со скоростью 1–5 узлов. Использование *катамарана* позволяет проводить пробоотбор при значительном волнении, в то время как при применении *manta-trawl* эффективность пробоотбора значительно уменьшается из-за притапливания его входного отверстия волной. Поэтому применять последний инструмент лучше в тихих водах. Время буксировки может составлять от нескольких минут до нескольких часов, в зависимости от концентрации взвешенного вещества в воде.

Использование сетей с различным номиналом ячеек значительно затрудняет сравнение с другими исследованиями.

**Пробы из водного столба.** В основном используются сети для зоопланктона, Continuous plankton recorder (CPR) [43], лучевой трал для сбора бентосных организмов (*epibenthic sled*) [31], различные погружные помпы, в редких случаях – система забора заборной воды исследовательского судна. Для отбора полнообъемных проб также используются батометры. В различных исследованиях пробы воды отбирались из водной толщи различными способами с глубин от одного до нескольких сотен метров.

**Пробы береговых наносов.** В основном отбор проб производится в различных зонах пляжа, и выбор конкретного места может значительно влиять на результаты анализа. Отбор проб (или серия отборов) проводится: (1) со всей площади пляжа, (2) из нескольких отдельных зон, (3) вдоль створа из различных зон пляжа, (4) на линии максимального прилива/заплеска (в верхней части пляжа), (5) в канавах или траншеях позади пляжа.

Для отбора проб на содержание пластиковых гранул и фрагментов часто используются простые приспособления (пинцет, металлическая ложка или совок) или просто собирают частицы руками в специальный контейнер или пакет. Стратегия отбора также может быть разной. Отбор может осуществляться путем продвижения в одном направлении вдоль береговой линии, при этом материал собирается с помощью ложки или совка. Иногда сбор материала выполнялся с некоторой площади, задаваемой специальными рамками, в ряде случаев применялся стратифицированный отбор с использованием специальных трубок.

Единицы, в которых измеряется количество пробы, напрямую связаны с инструментами, используемыми для отбора проб. Там, где использовались рамки и трубки, концентрация рассчитывалась на соответствующую площадь (от нескольких см<sup>2</sup> до 5 м<sup>2</sup>), в других случаях концентрацию

пересчитывают на вес пробы, который может составлять от нескольких сотен граммов до 10 кг, или объем пробы, который варьируется от десятков миллилитров до нескольких литров.

Отбор может осуществляться как с поверхности пляжа, так и на некоторую глубину, достигающую нескольких десятков сантиметров, однако в большинстве случаев отбор осуществлялся в пределах верхних 5 см осадка. Поскольку микропластик может накапливаться в песке аналогичным с органическими частицами образом и захораниваться в более глубоких слоях, для его отбора желательнее применять стратифицированную методику, например, с использованием трубки.

**Пробы донных отложений.** Процедуры отбора проб донных отложений на содержание микропластика аналогичны операциям, выполняемым при отборе донных осадков для определения их химического состава и биологических проб. Отбор проб осуществляется с помощью дночерпателей (Экмана-Берджа, Ван Вина, Петерсона), донного трала или стратометра. Поскольку микропластик находится в среде в виде отдельных частиц, его распределение в донных отложениях может быть сильно неравномерным. Поэтому при использовании приспособлений точечного отбора, таких как дночерпатель или стратометр, обычно выполняется несколько итераций забора грунта для формирования одной пробы. Особенно это актуально, если используются пробоотборники небольшого объема.

**Консервация, хранение проб и контроль качества.** Неправильное хранение проб может спровоцировать изменение их гранулометрического состава в результате частичного разрушения частиц пластика и, как следствие, невозможность их обнаружения доступными методами. Поэтому при хранении и транспортировке проб желательнее использовать процедуры, позволяющие сохранить микропластик в том виде, в котором он был извлечен из окружающей среды.

Основные способы хранения и консервации проб до лабораторного анализа: (1) в темноте (при возможности при температуре 4°C независимо от их материала), (2) замораживание (при температуре до -20°C) проб донных отложений или фильтров, (3) использование различных фиксационных растворов (этанол, DESS, 4–5% раствор формалина, 5–10% раствор HCl), (4) совмещение добавки фиксационного раствора с хранением при температуре 4°C, (5) высушивание при комнатной температуре и хранение в темноте (при анализе на борту судна).

Целесообразно заменять потенциальные источники пластикового загрязнения (пластиковую лабораторную посуду, пластиковые сита и приборы) на металлические либо стеклянные изделия,

однако в случае сетей и некоторых других инструментов такую замену произвести технически невозможно. При использовании пластиковой посуды для хранения проб применение холостых проб обязательно. Загрязнение проб может быть вызвано плохой очисткой воздуха в лаборатории, частицами синтетической рабочей одежды, плохой очисткой инструмента, неплотно закрытыми контейнерами с пробами, частицами краски, отколотыми с борта судна пробоотборниками или частицами пластиковых сетей, которые используются для отбора проб воды. Всегда необходимо использовать холостые пробы для контроля на предмет отсутствия загрязнения.

**Пробоподготовка.** Можно выделить четыре основных этапа такой подготовки: (1) плотностное разделение, (2) фильтрация, (3) просеивание, (4) очистка. Все они направлены на отделение частиц микропластика от основного материала пробы (воды, донных отложений или песка) и внешнего (органического) загрязнения.

**Плотностное разделение.** Удельная плотность большинства пластиков находится в пределах от 0.8 до 1.70 г/см<sup>3</sup> (максимальный диапазон – от < 0.05 г/см<sup>3</sup> (пенополистирол) вплоть до 2.1–2.3 г/см<sup>3</sup> (политетрафторэтилен/тефлон) [8]). Плотность песка и других отложений обычно составляет 2.65 г/см<sup>3</sup>. Это различие используется для отделения сравнительно легких пластиков от более тяжелых частиц грунта путем помещения пробы в насыщенный солевой раствор и его перемешивания в течение некоторого промежутка времени. После перемешивания песок и донные отложения быстро осаждаются, в то время как более легкие частицы (в т.ч. пластиковые) остаются во взвешенном состоянии или всплывают на поверхность раствора. Затем всплывшие на поверхность частицы собираются для дальнейшей обработки. В качестве раствора для флотирования используют: пресную или водопроводную воду, морскую воду, концентрированный раствор NaCl (с плотностью 1.2 г/см<sup>3</sup>), поливольфрамат натрия, метавольфрамат лития, хлорид цинка, иодид натрия и др. Легкие и вспененные пластики, плотность которых – менее 1 г/см<sup>3</sup>, можно отделять и с использованием пресной воды. К пластикам, которые всплывают в морской воде, относятся пенополистирол, полиэтилен высокого и низкого давления и полипропилен. Полистирол в твердой форме всплывает только в насыщенном солевом растворе NaCl. В растворе метавольфрамата натрия всплывают эластичный и жесткий поливинилхлорид (ПВХ), полиэтиленететрафталат (ПЭТ) и нейлон. Поскольку плотность некоторых пластиков достигает 1.7 г/см<sup>3</sup>, использование насыщенного раствора хлорида натрия и тем более пресной воды может вести к недооценке общего содержания микропластика. Для перемешивания

раствора применяются различные приборы: шейкеры, мешалки, центрифуги, флотаторы, сепараторы. В простейшем случае проба помещается в химический стакан и перемешивается стеклянной палочкой. Время перемешивания пробы с раствором является одним из основных параметров эксперимента. Оно может сильно различаться в зависимости от объема пробы и составлять от десятков секунд до нескольких часов. Время осаждения также сильно варьируется и составляет от нескольких минут до суток. Также целесообразно проводить повторную экстракцию из осадка, которая позволяет значительно повысить эффективность извлечения микропластика из пробы, но за счет увеличения времени анализа. Наиболее эффективным способом экстракции считается метод с использованием Мюнхенского сепаратора пластиковых частиц и донных отложений (Munich Plastic Sediment Separator, MPSS [21]).

**Фильтрование.** Получившийся на стадии плотностного разделения раствор, содержащий всплывшие на поверхность частицы пластика, фильтруют, обычно с использованием вакуума. Для этого используют стекловолоконные, поликарбонатные мембранные, бумажные, нитроцеллюлозные, а также специально разработанные для применения в ИК-Фурье спектроскопии кремниевые фильтры. Размер пор варьируется от 1 до 1.6 мкм. Фильтры с размером пор 2 мкм используются редко. Иногда применяют пропускание рабочего раствора со всплывшими частицами через мелкоячеистую сетку.

Фильтрацию применяют и для выделения микропластика из полнообъемных проб воды. В этом случае используют фильтры диаметром до 15 см и с размером пор до 47 мкм.

Допускается сбор частиц микропластика с поверхности раствора с помощью пинцета. Для отделения крупных частиц пробы перед фильтрацией могут быть просеяны через сито с размером ячеек 500 мкм [20]. Важным моментом является процесс перемещения всплывших частиц с поверхности раствора на фильтры и сита. Для предотвращения потери части анализируемого материала, связанной с прилипанием частиц к стенкам сосуда, рекомендуется проводить повторную промывку емкости прямо на фильтр.

**Просеивание.** Микропластик может быть выделен из проб путем просеивания последних через сита с различным размером ячеек. Материал, оставшийся на ситах, подвергается дальнейшей сортировке, а прошедший через сито остаток удаляется. Применение сит с ячейей различного размера позволяет разделить частицы микропластика на несколько размерных групп. Обычно используется каскад из нескольких сит (от одного до шести)

размером от 0.038 до 4.75 мм. В качестве материала сит обычно используется нержавеющая сталь или медь.

Высушивание фильтров и просеянного материала проводят при комнатной температуре, либо в сушильных шкафах. Температура в сушильных шкафах в разных методиках сильно различается (от 60 до 90°C), но стандарт [24] устанавливает условия для подготовки образцов пластика перед исследованием и рекомендует устанавливать температуру не выше  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ , с продолжительностью сушки в течение 24 часов с последующим приведением температуры к нормальным условиям в эксикаторе. Это условие устанавливается для предотвращения изменений в составе и физико-химических свойствах пластика.

**Очистка проб от органического материала.** Количество природного органического вещества (водоросли, зоо- и фитопланктон, остатки панцирей и оболочек морских организмов) в пробах может значительно превышать объем аналита. Частицы пластика подвержены обрастанию некоторыми формами бурых водорослей и бактериальной пленкой, которые могут вносить погрешность в определение некоторых физических характеристик, например, удельной плотности. Для устранения влияния биоматериала проводят его растворение в щелочах, кислотах, окислителях либо разложение с помощью ферментов. Иногда используется ультразвуковая промывка частиц пластика в дистиллированной или деионизованной воде с целью удаления возможного поверхностного загрязнения песком или илом.

Для анализа разных размерных групп пластиков важно применять соответствующие им методики идентификации. Сейчас широко используются визуальные методы обнаружения, пиролизная газовая хроматография с масс-спектрометрией и др., однако наиболее качественные результаты идентификации показывают спектрометрические методики.

**Идентификация микропластика.** Визуальное исследование (невооруженным глазом или с использованием микроскопа) и сортировка сконцентрированных проб часто являются первым шагом при отделении пластика от органических остатков и других непластиковых отходов, таких как стекло или смола. При визуальном исследовании без применения микроскопа принадлежность частицы к пластикам обычно определяется по таким субъективным характеристикам, как блеск, яркость или необычный цвет, форма, структура, эластичность или твердость, определяемая с помощью пинцета.

Частицы микропластика размером более 1 мм под микроскопом могут быть визуальным образом отделены в соответствии со следующими правилами [36]:

1) Клеточная структура и другие органические формы у частиц отсутствуют.

2) Волокна должны иметь равномерную окраску и толщину по всей длине.

3) Частицы должны иметь чистый и равномерный цвет.

4) Если они прозрачны или имеют белый цвет, то их необходимо рассматривать под большим увеличением с использованием флуоресцентного микроскопа.

В ряде случаев предлагается не учитывать частицы белой, прозрачной и черной окраски, поскольку они интерферируют с биологическим материалом и другими веществами, которые могут быть ошибочно определены как пластик. Такой подход сознательно занижает конечный результат и должен применяться с осторожностью.

Целесообразно использовать пиролизную газовую хроматографию с масс-спектрометрией (пиролизная ГХ–МС, PyroGC–MS), ИК-Фурье спектрометрию.

Визуальные методы не рекомендуется применять отдельно от химических и спектроскопических (последние необходимо использовать для подтверждения результатов визуального определения), а для идентификации микропластика нижних размерных групп должен использоваться только спектрометрический метод (хотя этот метод очень трудоемок) [41]. Выбор репрезентативного способа обнаружения имеет первостепенное значение при оценке загрязнения микропластиком.

Частицы микропластика, встречающиеся в морской среде, можно характеризовать по нескольким критериям, таким как размер, форма, удельная плотность, цвет, химический состав, концентрация в воде. Поэтому процесс анализа микропластика может быть разделен на две основные составляющие: морфологическое описание с определением физико-химических характеристик частиц и количественный анализ с определением химического состава полимеров.

**Физико-химические характеристики.** Размер частиц является их основной характеристикой, за исключением химического состава. Под размером частицы обычно понимается её длина по наибольшему измерению. Определение размера может производиться напрямую, с помощью измерительных инструментов, например, микроскопа с градуированной размерной шкалой, цифрового микроскопа, штангенциркуля при визуальном анализе, либо опосредовано, путем использования набора сит с разделением пробы микропластика на размерные группы, или комбинированное использование сит и измерительных приборов. Выделяемые

в процессе анализа размерные группы частиц напрямую зависят от применяемых методик пробоотбора и сепарации и связаны с номинальными размерами используемых фильтров или сит.

Частицы микропластика различаются по форме, которая может быть сферической, неправильной, или же они могут представлять собой длинные волокна. Форма частиц зависит от степени разрушения и от времени нахождения в окружающей среде. Для морфологической характеристики поверхности пластиков используют сканирующую электронную микроскопию (SEM) и некоторые её разновидности, но до сих пор не разработано методики, позволяющей определить, в течение какого времени частица находилась в морской среде.

Количество категорий, использующихся для классификации частиц микропластика, зависит от цели исследования и очень сильно варьируется. Используется морфологическое описание микропластика, основанное на происхождении, типе, форме, цвете и (или) степени разрушения. Высокую значимость имеют справочные коллекции, описывающие характеристики найденных в море частиц.

Цвет является одной из основных характеристик пластика при использовании визуальной идентификации. Наиболее часто встречающимся цветом является белый или близкий к нему (выцветший желтый, кремовый). Цвет частиц может вносить неопределенность в процесс экстракции в случаях, когда пластик скрыт большим количеством биологических остатков. Частицы с яркими цветами с высокой вероятностью могут быть отобраны как пластик, в то время как с блеклыми могут быть легко пропущены, внося тем самым долю необъективности в процесс анализа. Цвет используется для оценки степени фоторазрушения и времени пребывания частицы на поверхности воды, степени обрастания и выветривания.

По ряду косвенных характеристик, таких как удельная плотность или цвет, можно ориентировочно идентифицировать полимер, из которого состоит частица. Но для принятия окончательного решения необходим химический анализ.

Для ориентировочной идентификации типа полимера могут быть использованы и такие субъективные характеристики, как цвет пламени или запахи дыма, выделяющегося при его горении.

Хотя пластики относятся к аморфным материалам, многие из них (ПНД, ПВД, ПП, ПЭТ и др.) обладают частичной кристаллической структурой и могут характеризоваться определенной температурой плавления, что может быть применено для ориентировочной оценки типа полимера. Температура плавления пластиковых гранул может быть

оценена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для определения удельной плотности целесообразен метод, предложенный Колбом и Колбом [30], способ измерения плотности не ячеистых пластиков титрометрическим методом [22] или аналогичным флотационным методом по [1], но стоит учесть, что данные методы предназначены для определения плотности только не ячеистых пластиков.

Использование косвенных характеристик, таких как плотность, цвет, или температура плавления может быть полезно для быстрого и недорогого определения типа полимера пластиковых гранул, поскольку эти характеристики описаны для них изготовителем. Однако этот подход не может быть использован для фрагментов пластика, поскольку их форма и цвет изменяются в более широких пределах, в том числе и из-за фрагментации и эрозии, и не могут быть однозначно ассоциированы с тем или иным типом пластика.

**Определение химического состава микропластика и типа полимера.** Для идентификации микропластика используются такие аналитические методики, как пиролизная ГХ–МС, Рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и некоторые её разновидности, ИК-Фурье спектроскопия.

Пиролизная ГХ–МС используется для оценки химического состава частиц микропластика путем анализа газообразных продуктов их термического разложения. Идентификация полимера производится по характерным пирограммам, путем их сравнения с эталонными пирограммами известных чистых образцов полимеров. Пиролизная ГХ–МС позволяет с достаточной точностью определять типы полимеров, однако в применении к анализу микропластика имеет существенный недостаток – частицы должны быть размещены вручную в пиролизной трубке. Поскольку вручную можно манипулировать только сравнительно крупными частицами, это приводит к ограничению минимального размера анализируемого микропластика. Кроме того, метод позволяет анализировать только одну частицу за цикл, и поэтому плохо подходит для обработки большого количества образцов.

Рамановская спектроскопия (*Raman scattering*) – спектроскопия комбинационного рассеяния – эффективный метод химического анализа. В отличие от ИК-спектроскопии, здесь используется неупругое, с изменением длины волн, рассеяние излучения на молекулах вещества. Достоинством данной технологии является отсутствие необходимости в пробоподготовке, возможность проводить измерения непосредственно в воде и применять стеклянные или кварцевые кюветы для проведения

измерений. При объединении этого метода с микроскопическим анализом можно получить более мощный инструмент для исследования микропластика – Рамановскую микроспектроскопию, которая также представляет информацию о кристаллической структуре полимера. Рамановская микроспектроскопия позволяет проводить определение типа полимера для сверхмалых частиц пластика размером вплоть до нескольких микрометров.

В настоящее время наиболее распространена идентификация микропластика с применением ИК-спектроскопии. В этом методе проводится сравнение ИК-спектра поглощения или пропускания образца со спектрами известных синтетических веществ. Для этого применяются различные спектрометрические приборы: инфракрасный спектрометр, ИК-Фурье спектрометр и ИК-спектрометр для работы в ближней области спектра. С их помощью может быть определен широкий круг полимеров, например, таких, как ПП, ПЭ и полиэстер. Однако при исследовании частиц микропластика на обычном ИК-спектрометре возникают технические трудности, связанные с малым размером частиц. Решить эту проблему позволяют технологии микро ИК-Фурье спектроскопии, а также измерение спектров в условиях нарушенного полного отражения (*attenuated total reflectance, ATR*). В ряде случаев реализация этих подходов может быть достигнута путем приобретения дополнительного оборудования: специального микроскопа или ATR-FTIR ячейки, которое доступно для многих современных ИК-Фурье спектрометров. Комбинация этих двух подходов – микро ATR-FT-IR анализ, кроме измерения спектров частиц, позволяет проводить еще визуализацию и картирование проб, а также позволяет автоматизировать определение типа полимера. Однако этот анализ является очень дорогостоящим, длительным и требует работы высококвалифицированных специалистов, но он наиболее приемлем для идентификации частиц микропластика, характеризуется высокой надежностью и воспроизводимостью. В связи с трудоемкостью спектрометрических анализов зачастую ими проводится определение не всего материала, полученного из пробы, а только некоторой его части.

Для повышения эффективности мониторинговых программ необходимо помнить, что выбор подходящего способа отбора и идентификации микропластика имеет решающее значение для оценки данного вида загрязнения [41]. При планировании мониторинговых исследований важно по возможности придерживаться наиболее жестких требований к отбору, подготовке и анализу проб, с сохранением максимального количества информации, которая оставляет возможность сравнения результатов, полученных разными исследовательскими

группами, для оценки величины проблемы в общемировом масштабе. При разработке новых методических подходов нужно помнить, что пластики являются промышленными материалами, методы диагностики которых уже широко известны. Эти методы с некоторыми изменениями могут быть усовершенствованы и реализованы для анализа микропластика. В некоторых стандартах [23] описываются методики пробоподготовки, которые также могут быть адаптированы для использования в этой области.

Мы надеемся, что подготовленный нами материал поможет другим исследователям в решении задач оценки количества и динамики микропластика в морской среде и определении его роли в загрязнении Мирового океана.

Исследования проводятся при поддержке гранта РНФ № 15-17-10020.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 15139–69
- Aloy A.B., Vallejo B.M. Jr., Juinio-Meñez M.A. Increased plastic litter cover affects the foraging activity of the sandy intertidal gastropod *Nassarius pullus* // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. V. 62. P. 1772–1779.
- Ashton K., Holmes L., Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. V. 60. P. 2050–2055.
- Boerger C.M., Lattin G.L., Moore S.L., Moore C.J. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. V. 60. P. 2275–2278.
- Browne M.A., Crump P., Niven S.J. et al. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 9175–9179.
- Carpenter E.J., Anderson S.J., Harvey G.R. et al. Polystyrene spherules in coastal waters // *Science*. 1972. V. 17. P. 749–750.
- Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso Sea surface // *Science*. 1972. V. 175. P. 1240–1241.
- Chubarenko I., Bagaiev A., Zobkov M., Esiukova E. On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 108. P. 105–112.
- Cole M., Webb H., Lindeque P.K. et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 4528. DOI: 10.1038/srep04528.
- Collignon A., Hecq J.-H., Glagani F. et al. Neustonic-microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea // *Mar. Pollut. Bull.* 2012. V. 64. P. 861–864.
- Depledge M.H., Galgani F., Panti C. et al. Plastic litter in the sea // *Mar. Environ. Res.* 2013. V. 92. P. 279–281.
- Endo S., Takizawa R., Okuda K. et al. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences // *Mar. Pollut. Bull.* 2005. V. 50. P. 1103–1114.
- Eriksen M., Maximenko N., Thiel M. et al. Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 68(1–2). P. 71–76.
- Farrell P., Nelson K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) // *Environmental Pollution*. 2013. V. 177. P. 1–3.
- Fendall L.S., Sewell M.A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastic in facial cleansers // *Mar. Pollut. Bull.* 2009. V. 58. P. 1228–1255.
- Foekema E.M., De Gruijter C., Mergia M.T. et al. Plastic in North Sea fish // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47(15). P. 8818–8824.
- Frias J.P.G.L., Sobral P., Ferreira A.M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. V. 60. P. 1988–1992.
- GESAMP. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment / Ed. Kershaw P.J. (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP. 2015. No. 90. 96 p.
- Graham E., Thompson J. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments // *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2009. V. 368. P. 22–29.
- Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 3060–3075.
- Imhof H.K., Schmid J., Niessner R. et al. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments // *Limnology and Oceanography: Methods*. 2012. V. 10. P. 524–537.
- ISO 1183–1:2012
- ISO 4611: 1999
- ISO 4611:1987
- Ivar do Sul J.A., Costa M.F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment // *Environmental Pollution*. 2014. V. 185. P. 352–364.
- Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science*. 2015. V. 347(6223). P. 768–771. DOI: 10.1126/science.1260352.
- Karapanagioti H.K., Klontza I. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches



- (Greece) // *Mar. Environ. Res.* 2008. V. 65. P. 283–290.
28. *Kershaw P.J., Leslie H.* (eds.). GESAMP Working group 40 – Sources, fate & effects of micro-plastics in the marine environment – a global assessment: Report of the Inception Meeting, 13–15<sup>th</sup> March 2012, UNESCO-IOC. 2012. Paris. 45 p.
  29. *Koelmans A.A.* ET&C perspectives // *Environ. Toxicol. Chem.* 2014. V. 33. P. 5–10.
  30. *Kolb K.E., Kolb D.K.* Method for separating or identifying plastics // *J. Chem. Educ.* 1991. V. 68. P. 348.
  31. *Lattin G.L., Moore C.J., Zellers A.F. et al.* A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore // *Mar. Pollut. Bull.* 2004. V. 49. P. 291–294.
  32. *Marine Anthropogenic Litter* / Eds. Bergmann M. et al. Springer, 2015. 447 p. ISBN 978-3-319-16509-7 ISBN 978-3-319-16510-3 (eBook) DOI 10.1007/978-3-319-16510-3.
  33. *Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C.* Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. 2015. 31 p.
  34. *Morét-Ferguson S., Law K.L., Proskurowski G. et al.* The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. V. 60. P. 1873–1878.
  35. *Murray F., Cowie P.R.* Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758) // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. V. 62. P. 1207–1217.
  36. *Norén F.* Small plastic particles in Coastal Swedish waters. KIMO report. 2007. 11 p.
  37. *Rilling M.C.* Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 6453–6454.
  38. *Rios L.M., Jones P.R., Moore C., Narayan U.V.* Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch" // *J. Environ. Monit.* 2010. V. 12. P. 2226–2236.
  39. *Rocha-Santos T., Duarte A.C.* A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2015. V. 65. P. 47–53.
  40. *Rochman C.M., Browne M.A., Halpern B.S. et al.* Policy: classify plastic waste as hazardous // *Nature.* 2013. V. 494. P. 169–171.
  41. *Song Y.K., Hong S.H., Jang M. et al.* A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastic in environmental samples // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 93(1–2). P. 202–209.
  42. *Song Y.K., Hong S.H., Jang M. et al.* Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. P. 9014–9021.
  43. *Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P. et al.* Lost at sea: where is all the plastic? // *Science.* 2004. V. 304. P. 838.
  44. UNEP. Plastic in Cosmetics. 2015. 33 p. ISBN: 978-92-807-3466-9.
  45. *Wright S.L., Thompson R.C., Galloway T.S.* The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review // *Environ. Pollut.* 2013. V. 178. P. 483–492.

## **Microplastics in the Marine Environment: Review of Methods of Selection, Preparation and Analysis of Samples of Water, Sediments and Coastal Sediments**

**M. B. Zobkov, E. E. Esiukova**

Brief description of the principal approaches, techniques, methods of the sampling and analysis process of microplastics in the marine environment is presented.