

Российский национальный юниорский водный конкурс

**Определение наличия микропластика в донных
отложениях реки Ушайки**

Автор: Егрэнцова Алина,

МБОУ лицей при ТПУ г Томска, 10 класс

Научный руководитель: Усова Надежда Терентьевна,

к.т.н., учитель химии МБОУ лицей при ТПУ

Томск 2019

Аннотация

В настоящее время пластик является одним из самых широко используемых материалов во всех сферах жизнедеятельности человека. До недавнего времени считалось, что пластиковые отходы создают только неблагоприятный эстетический эффект. Однако, после того как пластик попадает в окружающую среду, под действием механического и химического воздействия он разбивается на более мелкие частицы. Таким образом, в течение нескольких лет макропластик превращается в микропластик, размеры которого варьируются от одного нанометра (1 нм) до пяти миллиметров (5 мм). В связи с низкой плотностью пластиков, синтетический мусор легко выносятся с водосборных территорий в озера и реки, и затем поступает в моря и мировой океан. Микрочастицы пластика имеют широкий спектр размерных групп и низкую плотность, в результате чего многие живые организмы воспринимают эти частицы как источник пищи, что создает серьезную экологическую проблему.

Основной целью работы было определение наличия микропластика в донных отложениях реки Ушайки, протекающей в черте города Томска.

В работе был проведен анализ существующих методик по определению микропластика и проведено апробирование самой простой методики, в которую были внесены некоторые изменения упрощающие проведение анализа. Результаты исследования проб донных отложений прибрежной зоны р. Ушайка показали, что в обоих исследуемых пробах присутствует микропластик.

В настоящее время пластик является одним из самых широко используемых материалов во всех сферах жизнедеятельности человека. Легкость, прочность, химическая стойкость, низкая себестоимость все эти физико-химические свойства являются большим преимуществом пластика перед другими материалами. Но эти же свойства пластика вызывают серьезную экологическую проблему, связанную с его утилизацией. Ежегодно в мире образуется более 3 млрд. т различных отходов, из которых порядка 11% составляют пластики. Лидером по объемам образования пластиковых отходов являются США: 77 кг на душу населения. В России данный показатель не превышает 25 кг [3].

На сегодняшний день в мире существуют следующие способы утилизации отходов:

- захоронение,
- компостирование,
- сжигание,
- вторичная переработка (рециклинг).

Из представленной ниже диаграммы (рис.1) видно, что основным способом утилизации всех видов отходов в большинстве стран мира является захоронение.

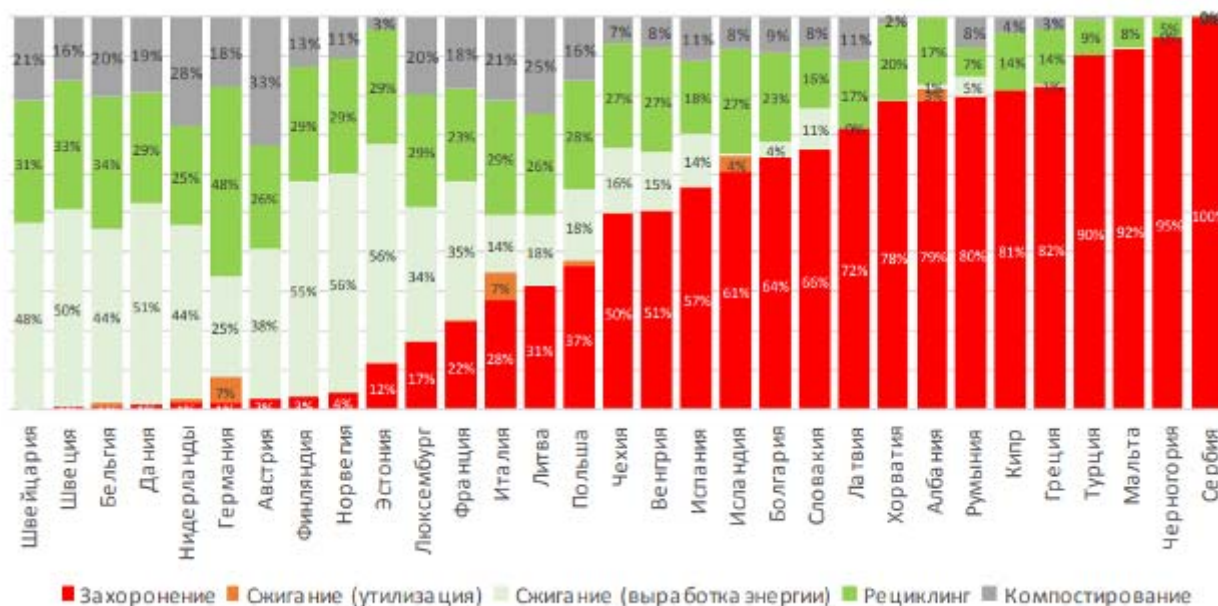


Рис. 1. Структура обращения с отходами в Европе в 2016 г. [1]

С экологической точки зрения идеальным вариантом утилизации пластика была бы вторичная переработка, но как показывает статистика, этот способ пока еще в мире развит слабо. Почти 90% образуемых в России пластиковых отходов вывозится на

свалки или сжигаются и только 12% в год перерабатываются [3]. Хорошо известно, что пластик один из самых трудно разлагаемых в почве видов отхода. Скорость его разложения составляет более 200 лет.

Несмотря на то, что объем мирового рынка пластиковых отходов значительно меньше объема бумажных, они занимают первое место по скорости накопления в структуре ТБО (рис.2).

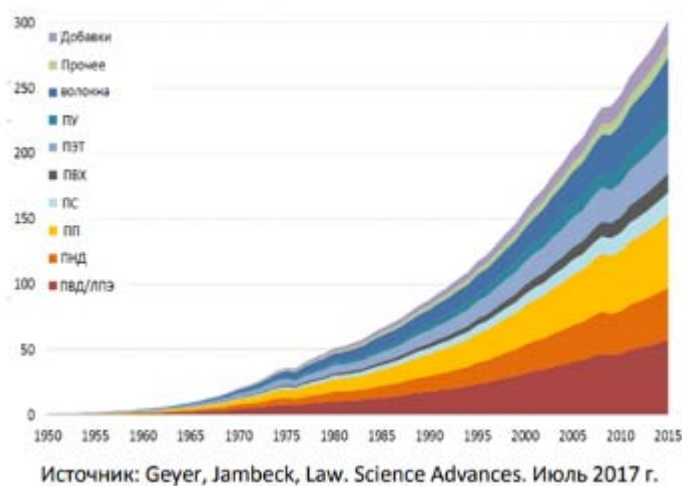


Рис. 2. Динамика образования пластиковых отходов в мире по видам материалов [1].

При этом не стоит забывать, что огромная часть производства пластика приходится на одноразовые изделия (в основном это упаковочный материал) или изделия с коротким сроком службы. Таким образом, чем больше пластмассы мы используем, тем быстрее растут горы отходов, практически не разлагаемых в естественных условиях.

До недавнего времени считалось, что пластиковые отходы создают только неблагоприятный эстетический эффект. Однако, после того как пластик попадает в окружающую среду, под действием механического и химического воздействия он разбивается на более мелкие частицы. Происходит так называемая деструкция (от лат. Destructio - разрушение) полимеров – процесс, при котором происходит разрыв химических связей в макромолекулах, приводящий к уменьшению степени полимеризации или молекулярной массы полимера. Таким образом, в течение нескольких лет макропластик превращается в микропластик, размеры которого варьируются от одного нанометра (1 нм) до пяти миллиметров (5 мм) [4].

Различают первичный и вторичный микропластик. Первичный микропластик – это микрогранулы, которые изначально производятся мелких размеров. Их используют

в средствах гигиены и в косметике (ежегодно от этого источника в море попадает до 80 т пластика), а также пластиковые гранулы, применяющиеся в производстве в качестве сырья для изготовления пластиковых готовых изделий. Вторичный микропластик – это просто пластиковый мусор, который подвергся деструктивному разрушению.

В связи с низкой плотностью пластиков, синтетический мусор легко выносятся с водосборных территорий в озера и реки, и затем поступает в моря и мировой океан. Частицы пластика в морских водах распространены повсеместно – от глубоких океанских отложений до полярных ледяных шапок. В Мировой океан ежегодно поступает около 8 млн тонн пластика [4]. Пластиковый мусор интенсивно накапливается на дне водоемов. Например, дно Средиземного моря на глубине 2-3 км в некоторых местах покрыто 1,5-метровым слоем слежавшихся бутылок [5]. Содержание микропластика в некоторых глубоководных отложениях превышает его содержание на поверхности [4].

Зачастую легкий пластик плавает в толще воды на глубине до нескольких метров и течение выносит его в так называемые мертвые зоны, где образуются огромные «мусорные острова». В настоящее время известно 5 гигантских мусорных скоплений в Мировом океане: по два – в Тихом и Атлантическом океанах и одно в Индийском океане. Суммарная площадь всех мусорных пятен превышает площадь США.

Микрочастицы пластика имеют широкий спектр размерных групп и низкую плотность, в результате чего многие живые организмы воспринимают эти частицы как источник пищи [6]. Сначала он поедается зоопланктонными организмами, которыми, в свою очередь, питаются рыбы. Двустворчатые моллюски также отфильтровывают пластик, перенося его далее по пищевой цепи. В результате пластик оказывается в организмах практически всех водных обитателей. Поскольку пластик не разлагается ферментативной системой живых организмов, то его проглатывание само по себе представляет угрозу для них и может вызывать летальный исход [6]. В итоге все эти «дары моря» попадают на стол потребителя. Например, ученые обнаружили пластиковый мусор в 21 из 76 рыб, купленных на рынках Индонезии, и в 6 из 64 рыб, купленных на рынках в Калифорнии (США). Еще больше калифорнийских рыб, а также 4 из 12 устриц носили в себе текстильные волокна [4]. Ученые бельгийского университета установили, что люди, регулярно употребляющие морепродукты, каждый год проглатывают до 11 тысяч мельчайших кусочков пластика. Часть из них остается в организме и вызывает целый ряд рисков для здоровья. Дело в том, что на поверхности

пластика хорошо адсорбируются токсичные вещества из воды. Соответственно, чем дольше пластик находится в воде, тем больше токсинов оседает на его поверхности.

Актуальность исследования

Несмотря на то, что первые сообщения об обнаружении микропластика относятся к началу прошлого века, проблема микропластика в мировом океане начала изучаться сравнительно недавно и практически не освещена в отечественной научной литературе. На сегодняшний день отсутствуют стандартизированные методики отбора, подготовки и анализа проб воды, донных и береговых отложений на наличие в них микропластика.

Цель работы: определение наличия микропластика в донных отложениях реки Ушайки, протекающей в черте города Томска.

Задачи:

1. Провести анализ существующих методик по определению микропластика;
2. Апробировать методику по определению микропластика;
3. Провести отбор проб донных отложений прибрежной зоны р. Ушайки и исследовать их на наличие микропластика.

На первом этапе работы были изучены методики по определению микропластика, предложенные в методическом пособии Зобкова М.Б. и Есюковой Е.Е. [6]. Данное руководство является одним из первых документов на русском языке, предлагающих пошаговые методики анализа микропластика в морской среде. По сути, пособие включает три методики. Первые две [7,8] это перевод на русский язык методик авторов Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C. [7] и Hidalgo-Ruz, V., L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel [8] с некоторыми поправками и пояснениями переводчиков. Последняя третья методика «Метод анализа микропластика в пробах воды для проекта MARBLE» является разработкой авторов данного руководства.

Процесс анализа проб различного состава несколько различается в представленных выше методиках, но обязательно включает в себя следующие стадии: просеивание, сушка, жидкое окисление в перекиси водорода, плотностное разделение (флотация) и визуальная сортировка с помощью микроскопа. Нами была выбрана самая простая первая методика [7], но было решено заменить раствор для плотностного разделения. 5М раствор NaCl (1.15 г/мл), предлагаемый по методике имеет на наш взгляд достаточно низкую плотность, а 5.4М раствор метавольфрамата лития (1.6 г/мл) не встречается в качестве реактива в школьной лаборатории. Поэтому мы решили использовать раствор ZnCl₂, имеющий плотность 1.7 г/см³.

Качественное и количественное определение первичного микропластика

Апробирование методики проводили на примере определения первичного микропластика входящего в состав омолаживающего крем-скраба для лица фирмы «Добрые травы» (см. приложение рис.1). Микропластик добавляют в скрабы как дешёвый абразивный компонент вместо натуральных абразивов, например абрикосовых косточек. В состав исследуемого нами скраба входил Polyethylene (Полиэтилен, или PE). Масса крем-скраба в тубике составила 55 г.

Сырое просеивание

Весь скраб последовательно наносили на руки и растирали, затем смывали в ёмкости с водой. Полученную водную суспензию пропускали через капроновое сито, диаметр ячейки которого составлял 0.3 мм (см. приложение рис.2).

Плотностное разделение

Оставшиеся на сите нерастворенные фрагменты подвергали плотностному разделению вначале в 5М растворе NaCl (1.15 г/мл), а затем в насыщенном при комнатной температуре растворе ZnCl₂ (1.7 г/ мл). Для этого нерастворенные частицы пластика количественно перенесли в плотностной разделитель, состоящий из стеклянной воронки (100 мм в диаметре) с надетой снизу резиновой трубкой, пережатой зажимом (см. приложение рис.3). В воронку был налит соответствующий раствор. При этом частицы пластика, имеющие удельную плотность от 0.8 до 1.5 г/см³, включая полиэтилен (0.91-0.97 г/см³), полипропилен (0.94 г/см³), поливинилхлорид (1.4 г/см³) и полистирол (1.05 г/см³) должны подвергаться флотации. Всплывшие частицы полиэтилена сливали через сито и хорошо промывали водой. Было установлено, что в растворе ZnCl₂ процесс флотации происходит гораздо быстрее и качественнее.

Окисление перекисью водорода

Далее пластик с сита количественно переносили в стакан, в который добавляли 20 мл 0,05 М раствора FeSO₄ и 20 мл 30% раствора H₂O₂ для проведения реакции окисления оставшихся органических веществ. При этом пластик остается незатронутым. Дело в том, что смесь растворов H₂O₂ и соли Fe (II), известная как реактив Фентона, широко используется для окисления различных органических веществ. В разбавленных растворах процесс окисления органических веществ протекает медленно, поэтому используют катализаторы: ионы металлов переменной валентности. Механизм окисления различных веществ перекисью водорода сложен. В реакциях в качестве промежуточных веществ образуются активные частицы (HO₂, OH),

обладающие более сильными, чем сама перекись водорода, окислительными свойствами: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \text{OH}^-$ [9]

Данная реакция является экзотермической поэтому согласно методике [6] реакционной смеси дали вначале отстояться при комнатной температуре в течение 5 минут, а затем нагревали на плите до 75°C в течение 30 минут. При этом следили за выделяющимся кислородом (см. приложение рис.4).

Анализ микропластика с помощью микроскопа

После проведения реакции окисления в стакан добавили дистиллированную воду и суспензию пропустили через сито диаметром 0,3 мм. Стакан дополнительно несколько раз ополаскивали водой и пропускали через сито. Высушенные частицы полиэтилена были собраны в стакан и высушены (см. приложение рис.5). Масса пластика составила 0,135 г (см. приложение рис.6). Таким образом, массовая доля пластика в скрабе составила 0,25%. Далее провели анализ микропластика с помощью микроскопа МБС-10 с максимальным увеличением 100X. На снимке (см. приложение рис.7) хорошо видны частицы полиэтилена различной формы и размеров (от 0,3 до 1 мм)

Определение наличия микропластика в донных отложениях реки Ушайки

Река Ушайка протекает через весь г. Томск и вбирает в себя как поверхностные стоки с городской территории, так и выпуски от различного рода объектов. Отбор проб донных отложений проводили в прибрежной зоне реки в осенний период 2018г. Отбор проб провели в двух местах: проба № 1- под мостом в районе Михайловской роши, проба № 2- под мостом в районе ул. Красноармейской (см. приложение рис. 8, 9, 10). Как видно из карты (рис.8) второе место отбора проб располагается гораздо ниже по течению и соответственно можно предположить, что пробы будут более загрязнены микропластиком.

Отобранные пробы представляли собой песчано-каменистую смесь (см. приложение рис.11). Сырую исходную пробу массой 400г оставляли до полного высыхания. Далее проводили просеивание через два сита. Первое сито имело диаметр ячейки 5 мм, а второе 0,3 мм. Оставшиеся на сите диаметром ячейки 0,3мм фрагменты подвергали плотностному разделению в растворе ZnCl_2 (см. приложение рис.12). Не осевшие частицы собирали на сите и хорошо промывали дистиллированной водой. Далее количественно все переносили в стакан и проводили окисление перекисью водорода (см. приложение рис.13). Затем непрореагировавшие фрагменты опять

пропускали через сито, промывали водой, высушивали и проводили анализ под микроскопом.

Результаты исследования показали, что в обеих пробах присутствует микропластик. В пробе № 1 обнаружены только синтетические нити в незначительном количестве (см. приложение рис.14). На фотографии видны также оставшиеся фрагменты органических структур. Если учесть тот факт, что мы трижды добавляли реагенты для окисления и не все органические фрагменты при этом подверглись окислению, то было решено при анализе второй пробы, перед процессом окисления дополнительно провести визуальную сортировку фрагментов и видимые органические фрагменты удалить. Как мы и предполагали, во второй пробе количество микропластика оказалось гораздо больше. Были обнаружены частицы пластика круглой формы в количестве 10 штук размером от 0,3 до 0,5 мм (см. приложение рис.15). Скорее всего, это гранулы косметического средства. Помимо этого были обнаружены синтетические нити и фрагменты пластиков разной формы и цвета, имеющие размеры от 1 до 6 мм (см. приложение рис.16).

Таблица 1. Основные этапы проведения исследования микропластика в донных отложениях.

Основные этапы проведения анализа на наличие микропластика в донных отложениях, предложенные в методике авторов [7]	Основные этапы проведения анализа на наличие микропластика в донных отложениях, используемые нами в работе
<ol style="list-style-type: none"> 1. Высушивание пробы; 2. Размягчение сухой пробы добавлением 400 мл метафосфата калия (с концентрацией 5.5 г/л) к сухой пробе; 3. Сырое просеивание через 0.3 мм сито; 4. Определение общей массы твердых веществ с точностью 0.1 мг; 5. Плотностное разделение в растворе метавольфрамата лития (1.6 г/мл); 6. Определение общей массы твердых 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Высушивание и механическое размягчение сухой пробы; 2. Просеивание через два сита диаметром 5 мм и 0,3 мм; 3. Плотностное разделение (флотация) в растворе хлорида цинка (1.7 г/мл); 4. Промывание на сите и высушивание фрагментов пробы; 5. Визуальная сортировка с помощью микроскопа или увеличительного стекла с целью удаления видимых

частиц (микропластика и природного материала); 7. Жидкое окисление в перекиси водорода; 8. Повторное плотностное разделение; 9. Анализ микропластика с помощью микроскопа; 10. Гравиметрический анализ.	органических компонентов; 6. Окисление органических веществ перекисью водорода и промывание на сите оставшихся фрагментов; 7. Анализ микропластика с помощью микроскопа.
---	--

Как видно из представленной таблицы 1 в виду незначительного количества обнаруженного микропластика мы не стали проводить гравиметрический анализ, так как количество микропластика оказалось небольшим, а также исключили повторное плотностное разделение, т.к. считаем, что оставшиеся органические частицы повторно всплывут вместе с пластиком.

Выводы:

1. Анализ существующих методик показал, что процесс анализа проб различного состава несколько различается, но обязательно включает в себя следующие стадии: просеивание, сушка, жидкое окисление в перекиси водорода, плотностное разделение (флотация), визуальная сортировка с помощью микроскопа.
2. Апробирование самой простой методики показало, что на этапе сепарации вместо концентрированного раствора NaCl, удельная плотность которого сравнительно невелика, лучше использовать насыщенный раствор ZnCl₂.
3. Результаты исследования проб донных отложений прибрежной зоны р. Ушайки показали, что в обеих пробах присутствует микропластик. В пробе № 1 обнаружены только синтетические нити в незначительном количестве. В пробе № 2, находящейся ниже по течению реки, обнаружено значительно большее разнообразие микропластика: синтетические нити, фрагменты пластика разной формы и цвета, а также были обнаружены частицы пластика круглой формы в количестве 10 штук.

Список используемой литературы

1. Салькова А. Еще есть люди, которые помнят мир без пластика. [Электронный ресурс] — режим доступа: https://www.gazeta.ru/science/2017/07/20_a_10795406.shtml
2. Волкова А. В. Рынок утилизации отходов. [Электронный ресурс] — режим доступа: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/Рынок%20утилизации%20отходов%202018.pdf>
3. Рынок переработки пластиковых отходов. [Электронный ресурс] — режим доступа: https://techart.ru/files/publications/8_12_Обзор.pdf
4. Масленников С.И., Щукина Г.Ф., Назарец Ю.П. Микропластик в океане – новые проблемы морского природопользования. Рыбное хозяйство» | № 3 | 2017 с.36-40 [Электронный ресурс] — режим доступа: https://www.academia.edu/33852555/MICROPLASTIC_IN_THE_OCEAN_THE_NEW_CHALLENGES_OF_MARINE_NATURE_MANAGEMENT
5. Что за зверь такой – микропластик, и почему мы решили изучать его на Байкале? / URL: <http://beregrossiyi.livejournal.com/1138.html>
6. Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов // Океанология. 2017. Т. 58. № 1. С. 149-157. DOI: 10.7868/S0030157418010148
7. 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 watersand sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.2015. 31.
8. Hidalgo-Ruz V., L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 3060-3075)
9. Перекись водорода – Большая Советская энциклопедия. [Электронный ресурс] — режим доступа: <http://www.xumuk.ru/bse/1990.html>



Рис. 1. Объект исследования



Рис.2. Микропластик на капроновом сите



Рис.3. Плотностное разделение



Рис.4. Окисление перекисью водорода

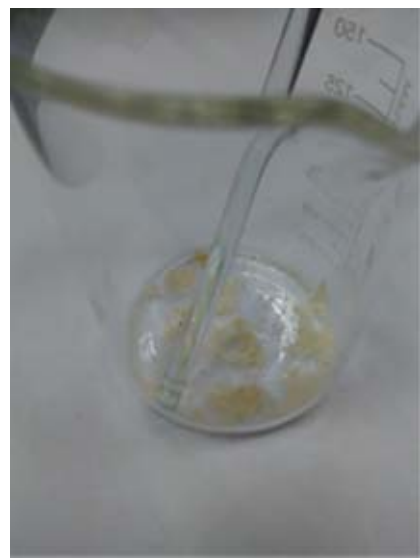


Рис.5. Частицы полиэтилена



Рис. 6. Результат взвешивания полиэтилена содержащегося в скрабе



Рис.7. Частицы полиэтилена под микроскопом (черная полоска соответствует 1 мм)

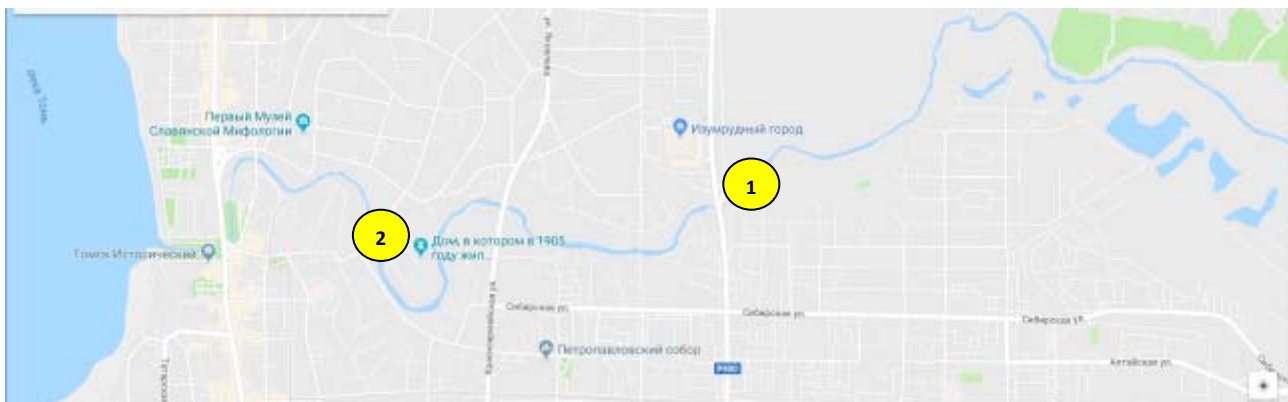


Рис.8. Места отбора проб донных отложений реки Ушайки.



Рис.9. Первое место отбора проб – под мостом в Михайловской роще.



Рис.10. Второе место отбора проб – под мостом в районе ул. Красноармейской.



Рис.11. Внешний вид сырой пробы



Рис.12. Плотностное разделение пробы



Рис.13. Процесс окисления пробы перекисью водорода.

Рис.14. Анализ под микроскопом фрагментов пробы № 1.

Рис.15. Анализ под микроскопом фрагментов пробы № 2.



Рис.16. Анализ под микроскопом фрагментов пластика пробы № 2.