

## СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРОПЛАСТИКА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

*Ю.И. Юрасов, П.С. Пляка, А.С. Пащенко, Э.М. Данилина,  
М.И. Толстунов, А.В. Назаренко, А.В. Юдин, А.И. Ермолаев*

Федеральный исследовательский центр  
Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону  
yucomp@ya.ru

**Аннотация.** В работе описаны физико-химические методы для количественного и качественного анализа микропластика, включая оптическую спектроскопию, электронную микроскопию, инфракрасную спектроскопию, рамановскую спектроскопию, термогравиметрический анализ / дифференциальную сканирующую калориметрию. Также дается характеристика типам деградации полимерных материалов под действием различных внешних условий.

**Ключевые слова:** микропластик, загрязнение, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, рамановская спектроскопия, термогравиметрический анализ / дифференциальная сканирующая калориметрия.

Микропластик – частицы полимерных материалов размером меньше 5 миллиметров. Традиционно его разделяют на два типа – первичный и вторичный. Первичный – это гранулы в составе косметических средств и бытовой химии, вторичный – образуется при разрушении (деградации) полимерного мусора.

Важной задачей в качественном и количественном анализе вод является подбор правильной методики, которая может быть применена природоохранными организациями в потоковых измерениях, так как содержание отходов полимерных материалов с каждым годом растет [1, 2].

Для выявления путей попадания микропластика в окружающую среду, возможности разработки методик определения и его распространения, а также построения прогнозных моделей оценки экологического состояния различных объектов (поверхностные и сточные воды) необходимо понимать, какие процессы влияют на разложение пластика.

Различают несколько типов деградации полимерных материалов под действием условий окружающей среды:

- фотодegradация под действием ультрафиолетового излучения;
- окисление кислородом из воздуха, в том числе под действием температуры (оксидация);
- деградация полимеров при действии воды и водных растворов (гидролиз);

- деградация под воздействием высоких температур (термолиз);
- механодеградация;
- биодegradация.

После выявления путей попадания микропластика в окружающую среду и процедуры получения микропластика из пробы материала (поверхностные или сточные воды), визуального разделения (при возможности) и его сушки необходимо произвести процедуру взвешивания. В каждой работе, где приводится количественная характеристика вещества, используется процедура взвешивания.

В отдельных работах по аналитической химии [3–5] описано использование весов неавтоматического действия (лабораторных) специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76–1–2011 (рис. 1), действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г. НПВ 210:

- 1)  $\pm 0,5$  мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включительно,
- 2)  $\pm 1,0$  мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включительно,
- 3)  $\pm 1,5$  мг при взвешивании в интервале от 200 до 210 г включительно.

Исследование МП методами оптической спектроскопии при помощи стандартных спектрофотометров и спектрофлуориметров без предварительного окрашивания проб ограничено редкими



Рис. 1. Весы серии ВЛ-С лабораторные специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011

случаями окрашенного недавно образовавшегося МП. Также показано, что метод спектрофлуориметрии с окрашиванием проб МП различными красителями является перспективным, прежде всего с сольвато-хромным красителем Nile Red (нильский красный), спектр флуоресценции которого сильно изменчив в зависимости от типа пластика, на который он осажден. Методы лазер-

ной флуоресценции с тонким анализом спектров свечения и их временных характеристик является также перспективным. Однако подобных серийных приборов пока нет, а используются только исследовательские установки.

Для качественного анализа МП очень распространен метод ИК-спектроскопии нарушенного полного отражения. При использовании данного метода частицы помещают на поверхность призмы, обычно алмазной. Пример таких спектров приведен на рисунке 2.

Для качественно-количественного анализа МП хорошие результаты дает метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) с матрицей в фокальной плоскости. В этом методе объединены ИК-спектрометр, ИК-микроскоп и ИК-фотоприемная матрица. Качественный анализ можно объединить с количественным за счет пространственного разрешения исследуемой пробы ( $\mu$ -FTIR). Метод отражательной ИКФС с матрицей в фокальной плоскости дает преимущества в скорости и стоимости анализа, но он еще недоработан.

Все спектрометрические методы требуют создания спектральных библиотек, адаптированных к данному типу исследования. Стандартные библиотеки, пригодные для гладких тонких пластин, сложно применимы к МП, поскольку наблюдается существенное дополнительное рассеяние, переотражение, поглощение излучения, связанное с шероховатостью и разнообразием форм МП, что

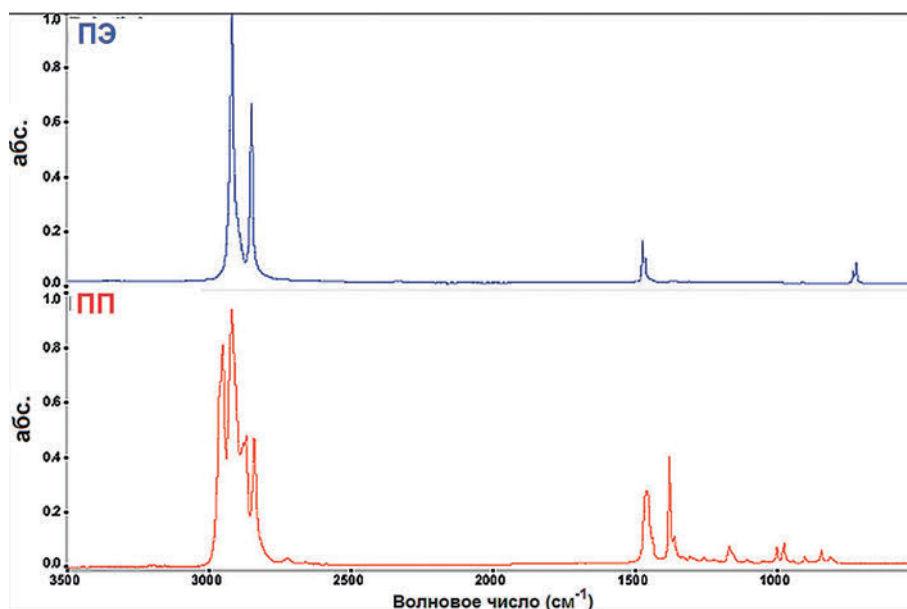


Рис. 2. ИК-спектры полиэтилена и полипропилена

в итоге сильно искажает ИК-спектры. Кроме того, данные виды исследования МП требуют весьма непростых математических методов обработки с использованием статистического анализа и элементов машинного обучения. Обычно это коммерческие продукты с непрозрачным алгоритмом работы, которые позволяют свести к минимуму субъективный фактор и определить тип пластика даже при незначительных и невыразительных

отличиях, которые наблюдаются в большинстве случаев.

Метод рамановской спектроскопии достаточно хорошо себя зарекомендовал в проведении анализа МП. Однако из-за высокой трудоемкости процесса получения спектров, которая состоит в ограничении количества объектов для быстрого исследования, его редко рассматривают как метод автоматического анализа. Улучшить результаты применения метода рамановской спектроскопии можно, если образцы микропластика предварительно очистить и исследовать при помощи других методик. Учитывая особенности метода рамановской спектроскопии, следует рассматривать его как качественный анализ состава частиц микропластика в отобранных пробах природных поверхностных и сточных вод.

На рисунке 3 приведены типичные спектры МП в пробах природных и сточных вод.

Для первичной количественной оценки хорошо подходят простые методы осмотра невооруженным глазом или с использованием оптических приборов: аналитических луп, специализированных увеличительных приспособлений, простых микроскопов типа МБР (микроскоп биологический рабочий) или МБС (микроскоп бинокулярный стереоскопический), использующих объективы с невысокими значениями оптического увеличения.

Для дальнейшего исследования отобранного материала можно использовать дополнительные методы, такие как различные цифровые, лазерные оптические и электронные микроскопы, термогравиметрию и сканирующую дифференциальную калориметрию.

Микропластик представляет собой фазу полимерного материала различного гранулометрического состава и по большинству физико-химических свойств должен быть аналогичен с исходными пластиками. Поэтому при использовании электронной микроскопии появляется дополнительно ряд сложностей, связанных с отсутствием проводимости МП, из-за чего могут возникнуть дефекты изображения (рис. 4).

Далее для идентификации пластиков используются различные характеристики, основанные на механических, химических, термических и других свойствах. Свойства полимеров (пластиков) очень широки и для разного вида требуемых задач возможно подобрать соответствующий полимерный материал. Данные вопросы широко

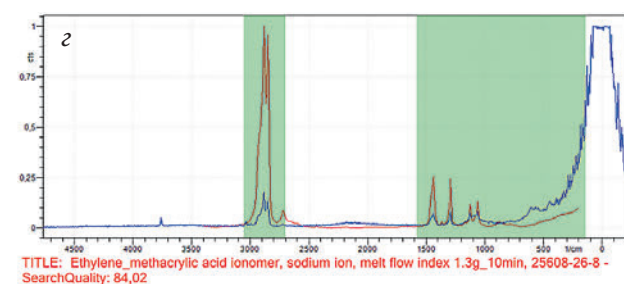
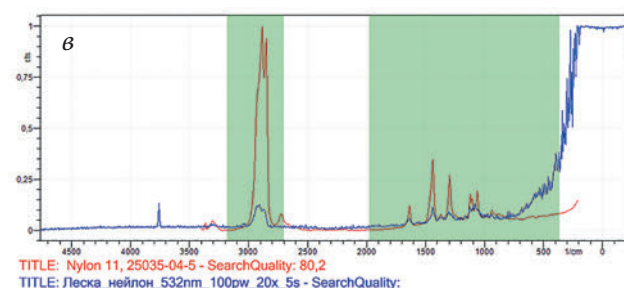
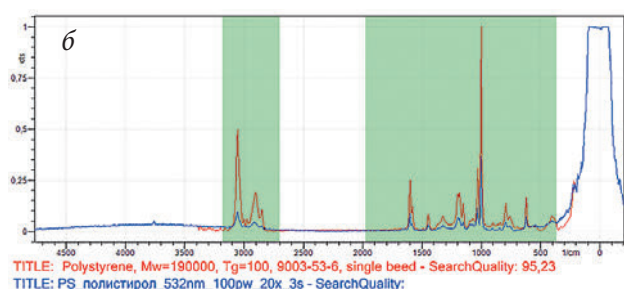
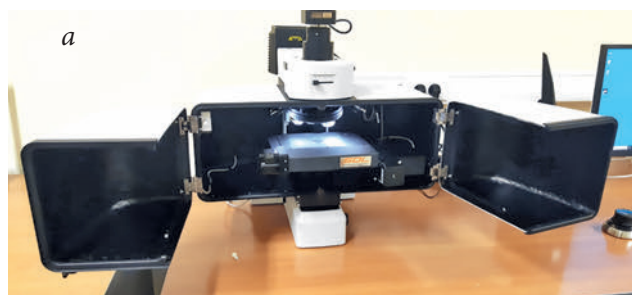


Рис. 3. Рамановский спектрометр ЮНЦ РАН, модель "RAMOS-S120" (SolInstruments): в открытом состоянии (а); рамановский спектр полистирола (б); рамановский спектр нейлона (в); рамановский спектр полиэтилена (г)

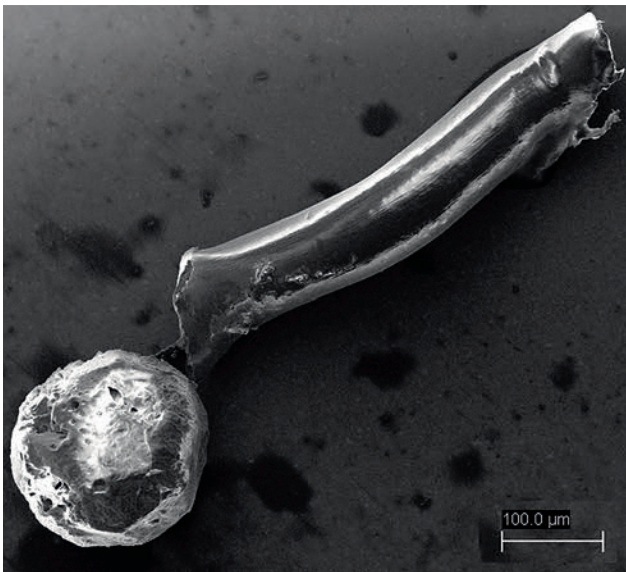


Рис. 4. Пример РЭМ-изображения непроводящих частиц микропластика: черные области – эффект зарядки; белые области – выход накопившихся электронов

обсуждаются в научной литературе (справочные пособия, учебники, статьи и т.д.) [1–5].

В качестве начальных исследований количественная оценка частиц МП в окружающей среде проводилась с помощью двух этапов ДСК-измерений. Разделены и определены пики [6], соответствующие превращениям полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата. Похожие результаты и техника анализа описаны для идентификации и количественной оценки частиц микропластика из полиэтилена, полистирола, полиэтилентерефталата [7]. В других работах [8] проводилась количественная и качественная оценка других часто встречающихся полимеров: полиэтилена винилацетата и полиэтилена низкой плотности, полиамида.

Таким образом, оценку содержания микропластика и идентификацию его типа необходимо осуществлять различными методами в совокупности для минимизации возможных ошибок.

*Работа выполнена в рамках научного проекта «Разработка методологии определения количественного и качественного содержания микропластика в природной поверхностной воде» и госзадания ЮНЦ РАН № госрегистрации 121100500084-2.*

#### Список литературы

1. Чубаренко И.П., Есюкова Е.Е., Хатмуллина Л.И., Лобчук О.И., Исаченко И.А., Буканова Т.В. Микропластик в морской среде. М.: Научный мир, 2021. 520 с.
2. Ластовина Т.А., Галушка С.С., Бескопыйный Е.Р., Клещенков А.В., Филатова Т.Б., Пляка П.С., Будник А.П. Загрязнение микропластиком природных водоемов: концентрации, риски и методы исследований // Труды ЮНЦ РАН. Т. 8: Моделирование и анализ опасных природных явлений в Азовском регионе. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2020. С. 237–255. DOI: 10.23885/1993-6621-2020-8-237-255.
3. Masura J., Baker J., Foster G., Courtney A. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments // NOAA Technical Memorandum. 2015. Vol. NOS-OR&R-48. P. 39.
4. Zhang S., Yang X., Gertsen H., Peters P., Salánki T., & Geissen V.A. A simple method for the extraction and identification

of light density microplastics from soil // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 616. P. 1056–1065.

5. Jin-Feng D.I.N.G., Jing-Xi L.I., Cheng-Jun S.U.N., Chang-Fei H.E., Jiang F.H., Feng-Lei G.A.O., & Zheng, L. Separation and identification of microplastics in digestive system of bivalves // Chinese journal of analytical chemistry. 2018. Vol. 46. № 5. P. 690–697.

6. Bitter H., Lackner S. Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC) // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 423. P. 129941.

7. Hernández Fernández, J., Cano, H., Guerra, Y., Puello Polo, E., Ríos-Rojas J.F., Vivas-Reyes R., Oviedo J. Identification and quantification of microplastics in effluents of wastewater treatment plant by differential scanning calorimetry (DSC) // Sustainability. 2022. Vol. 14. № 9. P. 4920.

8. Naeji N., Rafeei M., Azizi H., Hashemi M., & Eslami A. Data on the microplastics contamination in water and sediments along the Haraz River estuary, Iran // Data in Brief. 2020. Vol. 32. P. 106155.

## MODERN PHYSICO-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS OF MICROPLASTICS IN NATURAL AND WASTEWATER

---

*Yu.I. Yurasov, P.S. Plyaka, A.S. Pashchenko, M.I. Tolstunov, A.V. Nazarenko, A.V. Yudin, A.I. Ermolaev*

Federal Research Centre the Southern Scientific Centre  
of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don  
yucomp@ya.ru

---

**Abstract.** The paper describes physico-chemical analysis methods for quantitative and qualitative analysis of microplastics by optical spectroscopy, electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry. The paper also describes the types of degradation of polymer materials under the influence of environmental conditions.

**Keywords:** microplastic, contamination, electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis/ differential scanning calorimetry.

### References

1. Chubarenko I.P., Esyukova E.E., Khatmullina L.I., Lobchuk O.I., Isachenko I.A., Bukanova T.V. *Mikroplastik v morskoi srede*. [Microplastics in the marine environment]. Moscow: Scientific World, 2021. 520 p. (In Russian).
2. Lastovina T.A., Galushka S.S., Beskopylnyi E.P., Kleshchenkov A.V., Filatova T.B., Playaka P.S., Budnyk A.P. *Zagrjaznenie mikroplastikom prirodnyh vodoemov: koncentracii, riski i metody issledovaniy* [Microplastic pollution of natural waterbodies: concentrations, risks and research methods]. Studies of the SSC RAS. Editor-in-Chief Acad. G.G. Matishov. Issue VIII (2020): Modelling and analysis of natural hazards in the Sea of Azov Region. Managing editor of the Iss. Dr. (Geography) S.V. Berdnikov. Rostov-on-Don: SSC RAS Publ., 2020. P. 237–255. (In Russian). DOI: 10.23885/1993-6621-2020-8-237-255.
3. Masura J., Baker J., Foster G., Courtney A. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. *NOAA Technical Memorandum*. 2015. Vol. NOS-OR&R-48. P. 39.
4. Zhang S., Yang X., Gertsen H., Peters P., Salánki T., & Geissen V.A. A simple method for the extraction and identification of light density microplastics from soil. *Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 616. P. 1056–1065.
5. Jin-Feng D. I. N. G., Jing-Xi L. I., Cheng-Jun S. U. N., Chang-Fei H. E., Jiang F. H., Feng-Lei G.A.O., & Zheng L. Separation and identification of microplastics in digestive system of bivalves. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 46. № 5. P. 690–697.
6. Bitter H., Lackner S. Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC). *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 423. P. 129941.
7. Hernández Fernández, J., Cano, H., Guerra, Y., Puella Polo, E., Ríos-Rojas J.F., Vivas-Reyes R., Oviedo J. Identification and quantification of microplastics in effluents of wastewater treatment plant by differential scanning calorimetry (DSC). *Sustainability*. 2022. Vol. 14. No. 9. P. 4920.
8. Naeji N., Rafeei M., Azizi H., Hashemi M., & Eslami A. Data on the microplastics contamination in water and sediments along the Haraz River estuary, Iran. *Data in Brief*. 2020. Vol. 32. P. 106155.