

УДК 543

ВЫДЕЛЕНИЕ МИКРОПЛАСТИКА ИЗ РЕЧНОЙ ВОДЫ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СПИРАЛЬНОЙ КОЛОНКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ВОДА–МАСЛО

© 2025 г. М. С. Ермолин^{а, *}, А. И. Иванеев^а, Е. Ю. Савонина^а, Р. Х. Дженлода^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ermolin@geokhi.ru

Поступила в редакцию 01.11.2024 г.

После доработки 08.11.2024 г.

Принята к публикации 08.11.2024 г.

Определение содержания микропластика в природных водах является актуальной задачей при оценке степени загрязнения водоемов, выявлении источников загрязнения, а также при оценке потенциальных рисков для обитателей водных экосистем и потребителей воды. Решение такой задачи главным образом лежит в области аналитической химии, при этом важнейшую роль играют методы разделения частиц. В настоящей работе впервые показана возможность применения метода проточного выделения микропластика во вращающейся спиральной колонке с использованием системы вода–масло для оценки содержания микропластика в речной воде. Микропластик в выделенных образцах частиц определяли методом пиролитической газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (Пиро-ГХ-МС). В работе анализировали пробу воды из Москвы-реки. С помощью системы вода–кастовое масло из речной воды выделено 1.8 мг/л взвешенных частиц. Процедура разложения органического вещества (30 % H₂O₂) пробы позволила уменьшить массу выделенных частиц до 0.4 мг/л. Остаточная фракция изучена методом оптической микроскопии. По данным Пиро-ГХ-МС общее содержание микропластика в исследуемой пробе воды составило 109 мкг/л, что составляет 1.4 % от общего содержания взвешенных частиц в исследуемой пробе воды. Идентифицированы пять видов микропластика, а именно: полиэтилен, полипропилен, акрилонитрилбутадиенстирол, акрилбутадиеновый каучук и полиэтилентерефталат, среди которых основным видом является полиэтилен (97 мкг/л). Предложенный метод перспективен для оценки содержания микропластика в природных водах.

Ключевые слова: микропластик, масло, речная вода, выделение, вращающаяся спиральная колонка, пиролитическая газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

DOI: 10.31857/S0044450225030024 EDN: afcrsk

Производство пластика с каждым годом неизменно растет. Согласно литературным данным с 1950-х по 2015 г. ежегодное производство пластика увеличилось с 2 до 380 млн т [1] и продолжает увеличиваться примерно на 4 % в год [2]. Более того, предполагается, что к 2060 г. масса пластиковых отходов утроится [3]. В настоящее время пластик содержится практически во всех товарах повседневного использования, что неизбежно приводит к его попаданию в окружающую среду. Водные экосистемы являются одним из основных резервуаров для микропластика, попадающего в окружающую среду, ярким свидетельством чего может являться печально

известное Большое тихоокеанское мусорное пятно, 30 % которого, по оценкам, составляет микропластик [4]. Ежегодно в Мировой океан из прибрежных стран попадает порядка 4.8–12.7 млн т пластика [5], а также через реки – 1.1–2.4 млн т [6]. В результате механической фрагментации, термо-, фото- и биodeградации в условиях окружающей среды пластиковые отходы измельчаются до микро- и нанопластика [7]. Под микропластиком принято понимать твердые нерастворимые в воде частицы синтетических полимеров размером менее 5 мм [8]. К нанопластику разные источники относят частицы размером менее 1 мкм или менее 100 нм [8].

Впервые термин “микропластик” был использован в 2004 г. Томпсоном и соавт. [9], которые обнаружили мелкие частицы пластика в образцах донных отложений вдоль берегов Великобритании, а также в образцах планктона Северной Атлантики. С тех пор за последние 20 лет проблема загрязнения окружающей среды микропластиком не теряет актуальности [10], а количество статей, посвященных данной проблеме, растет с каждым годом.

Определение содержания микропластика в природных водах является важной задачей, решение которой необходимо для оценки степени загрязнения водоемов, выявления источников загрязнения, а также оценки потенциальных рисков для обитателей водных экосистем и потребителей воды. Решение такой задачи главным образом лежит в области аналитической химии [11–13], при этом методы разделения частиц, применяемые как на стадии пробоотбора, так и пробоподготовки микропластика, играют важнейшую роль. Подробно методы пробоотбора и пробоподготовки при оценке содержания микропластика в природных водах и донных отложениях описаны в работе [14].

В настоящее время наиболее распространенным методом отбора микропластика из природных вод является использование нейстонных сетей и сетей Манта с размером ячеек порядка 0.3 мм, предназначенных для отбора планктона, которые тралят с помощью лодок и собирают микропластик из приповерхностного слоя воды [15]. Принципиальным различием между нейстонной сетью и сетью Манта является глубина отбора пробы. Сеть Манта (благодаря “плавникам” или поплавкам) используется для отбора микропластика из приповерхностного слоя воды на глубине до 15–25 см, тогда как нейстонная сеть способна работать на глубине до 50 см [15]. В настоящее время сеть Манта наиболее часто используют для поверхностного отбора проб микропластика как из морских, так и пресных вод [15].

Использование нейстонных сетей рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США [16] и технической подгруппой по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза (EU Marine Strategy Framework Directive (MSFD)) [17]. Однако использование таких сетей приводит к серьезной недооценке содержания микропластика в природных водах вследствие потери микропластика размером менее 0.3 мм [18–20]. При этом планктонные сети с меньшим размером ячеек могут быстро забиваться взвешенными в воде частицами, что снижает эффективность пробоотбора [4, 21, 22].

Что касается стадии пробоподготовки, основной ее задачей является отделение

микропластика от всех мешающих компонентов природных вод, которые были отобраны вместе с микропластиком, таких как твердые минеральные частицы и частицы органической природы. В целом методы выделения микропластика принято делить на три группы:

- методы разделения частиц по размеру;
- методы разделения частиц по плотности;
- методы, основанные на разложении органического вещества пробы.

Методы разделения частиц по размеру, такие как просеивание (от 38 мкм до 4.75 мм) и фильтрация (от 0.45 до 20 мкм), всегда используют при пробоподготовке микропластика [23, 24]. Следует отметить, что применение на стадии пробоотбора нейстонных сетей, по сути, также является методом разделения частиц по размеру. Данная группа методов главным образом направлена на уменьшение объема отобранных образцов для дальнейшего разделения частиц по плотности и разложения органического вещества пробы. Необходимо отметить, что основным ограничением при разделении частиц по размеру является потеря фракции микропластика с размером меньше, чем размер ячеек/пор.

Для отделения микропластика от взвешенных минеральных частиц используют методы разделения частиц по плотности [21, 22]. Разделение проводят в насыщенных растворах солей, в которых более плотные минеральные частицы (в среднем 2.65 г/см^3) оседают, а менее плотный микропластик (обычно $0.9\text{--}1.4 \text{ г/см}^3$) всплывает и концентрируется на поверхности суспензии. Для этого чаще всего используют растворы NaCl, CaCl₂, NaI, NaBr, ZnBr₂, ZnCl₂ [9, 25–28]. Эффективность разделения микропластика увеличивается с ростом плотности раствора [29, 30]. Например, эффективность выделения микропластика наибольшая в случае применения растворов NaI и ZnBr₂ ($1.6\text{--}1.7 \text{ г/см}^3$). Методы разделения частиц по плотности имеют важное ограничение, поскольку выделяемая фракция помимо микропластика содержит частицы органической природы, которые также имеют низкую плотность.

Помимо минеральных частиц, природные воды содержат частицы органического вещества (например, фито- и зоопланктон, остатки водных организмов, микроорганизмов и т.д.), которые затрудняют идентификацию микропластика. Для удаления органического вещества из проб воды используют методы разложения, чаще всего окислительное и щелочное разложение и в меньшей степени кислотное и ферментативное [30]. Для окислительного разложения наиболее предпочтительными реагентами являются H₂O₂ (30–35 %) [28, 31–33], реагент Фентона [16, 34] и NaClO [35]. Окислительное разложение эффективно для удаления органического вещества

растительного происхождения. Для удаления органического вещества животного происхождения наиболее эффективным является щелочное разложение (10 %-ный раствор KOH). Концентрированные кислоты (65 %-ную HNO₃ и 37 %-ную HCl) также используют для разложения органического вещества как растительного [35, 36], так и животного [37–39] происхождения, что, однако, может приводить к серьезной деградации микропластика [30]. Ферментативное разложение является достаточно “мягким” методом разложения органического вещества, не вызывающим деградацию микропластика [40–43]. Однако процедура ферментативного разложения является более сложной по сравнению с другими методами с точки зрения контроля условий разложения (например, температуры и pH).

Вследствие гетерогенности проб природных вод и недостаточной эффективности описанных выше взаимодополняющих методов только их совместное применение позволяет выделять микропластик из проб природной воды. Перспективным методом выделения микропластика из природных вод является извлечение в масляную фазу [44, 45]. В основе данного метода лежит способность микропластика переходить из водной фазы (полярной) в масляную (неполярную) за счет его гидрофобности. Показана высокая эффективность данного метода при выделении в статических условиях микропластика различного химического состава, размера и формы из природных вод с использованием рапсового и касторового масел (96 %) [44–46]. Помимо высокой эффективности, метод выделения в масляную фазу является экспрессным, недорогим и экологически безопасным и поэтому заслуживает дальнейшего развития.

При определении содержания микропластика в природных водах важным вопросом является представительность отбираемой пробы воды. По оценкам, содержание микропластика (размером более 0.3 мкм) в поверхностных водах может варьироваться в диапазоне от 1×10^{-3} до 10 частиц/л [47]. С этой точки зрения важным этапом является концентрирование микропластика при его выделении. К сожалению, выделение микропластика в масляную фазу в статических условиях не позволяет достигать высокой степени концентрирования микропластика вследствие ограниченного объема водной пробы. Однако выделение микропластика в динамическом (проточном) режиме может позволить достичь высокой степени его концентрирования в масляной фазе.

Метод жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) является перспективным инструментом для динамического выделения микропластика с использованием

двухфазных жидкостных систем вода–масло. Метод основан на удерживании одной фазы (неподвижной) двухфазной жидкостной системы во вращающейся спиральной колонке (ВСК) под действием центробежных сил и непрерывном прокачивании другой (подвижной) фазы через колонку [48]. Это позволяет прокачивать через колонку необходимые объемы подвижной фазы и достигать высокой степени концентрирования разделяемых компонентов. С начала 1970-х гг. ЖХСНФ использовали для разделения органических и биоорганических веществ [49]; кроме того, ЖХСНФ успешно применяли для выделения и концентрирования микроэлементов из нефти [50].

Недавно продемонстрирована возможность использования ЖХСНФ для проточного выделения и концентрирования микропластика из проб воды с использованием систем вода–масло [51]. Изучено поведение и параметры удерживания двухфазных систем вода–масло в ВСК. Показано, что ряд растительных масел (касторовое, оливковое, рапсовое, соевое, льняное, кунжутное и подсолнечное) применимы для проточного выделения микропластика из проб воды с использованием ВСК. На примере микрочастиц полиэтилена разного размера (40–63, 63–100 и 100–250 мкм) показана высокая степень извлечения микропластика (около 100 %) с использованием систем на основе касторового и рапсового масел из модельных пресных и морских вод. Однако до настоящего времени разработанный метод не использовали для выделения микропластика из реальных проб природных вод.

Цель настоящей работы – разработка методики проточного выделения микропластика из природной речной воды в ВСК с использованием двухфазных систем вода–масло и его последующего анализа методом пиролитической газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (Пиро-ГХ-МС). В работе анализировали пробу воды из Москвы-реки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Использовали пробу речной воды, отобранную в Москве-реке на Андреевской набережной у пристани Ленинские горы. Пробу воды отбирали в августе 2024 г. в предварительно подготовленную стеклянную банку объемом 3 л. Банку закрывали алюминиевой фольгой и крышкой во избежание попадания пластика с крышки в отобранную пробу воды. Пробу воды сразу доставили в лабораторию для выделения микропластика.

Выделение микропластика во вращающейся спиральной колонке с использованием системы вода–масло. Использовали планетарную

центрифугу, оснащенную ВСК (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия). Планетарная центрифуга имеет радиус вращения $r = 50$ мм и радиус обращения $R = 90$ мм. Максимальная скорость вращения ВСК составляет 1000 об/мин. Разделительная колонка представляет собой тefлоновую трубку (Vola, Германия) внутренним диаметром 1.6 мм и общим внутренним объемом 25 мл.

Для извлечения микропластика из речной воды в ВСК в качестве неподвижной фазы использовали касторовое масло, которое ранее показало высокие параметры удерживания [51]. Перед началом исследования колонку заполняли деионизованной водой, затем в колонку вводили 4 мл касторового масла, после чего дополнительно прокачивали 5 мл подвижной фазы для перемещения масла из подводящих путей в ВСК. Далее включали планетарную центрифугу и вращали ВСК при 600 об/мин в течение 5 мин без подачи подвижной фазы для распределения неподвижной (масляной) фазы внутри колонки. Затем через ВСК прокачивали 1.5 л речной воды со скоростью потока 5 мл/мин. При данной скорости потока обеспечивается стабильное удерживание введенного объема неподвижной фазы при скорости вращения ВСК 600 об/мин. После прокачивания речной воды ВСК останавливали и вытесняли масляную фазу, содержащую микропластик, промывали колонку этанолом, чтобы смыть остатки масла со стенок колонки. Смесь спирта и масла фильтровали через предварительно взвешенную нейлоновую сетку (10 мкм, Millipore, Франция), после чего дополнительно пропускали 10 мл этанола, чтобы смыть остатки масла с сетки. После высыхания сетку взвешивали и оценивали массу выделенных в масляную фазу частиц.

Оценку содержания взвешенных частиц в пробе речной воды и в элюате колонки проводили путем фильтрации аликвот объемом 150 мл через предварительно взвешенную целлюлозную мембрану с размером пор 0.45 мкм (Владипор, Россия). После высыхания фильтры взвешивали и определяли содержание органического вещества в исходной пробе речной воды и элюате колонки.

Разложение выделенного в масляную фазу органического вещества. Для разложения использовали 30 %-ный раствор H_2O_2 , который не вызывает деградацию микропластика [31]. Для разложения нейлоновую сетку (10 мкм, Millipore, Франция) с выделенными частицами помещали в стеклянную пробирку, добавляли 5 мл раствора H_2O_2 , после чего обрабатывали в УЗ-ванне (35 кГц, Сапфир, Россия) в течение 5 мин, чтобы перевести все осажденные на сетку частицы в раствор H_2O_2 . Затем сетку извлекали из пробирки, а суспензию выделенных частиц

нагревали до $70^\circ C$ [48] в течение 2 ч и оставляли на семь дней [31] для разложения органического вещества. Каждые два дня суспензию обрабатывали в УЗ-ванне (5 мин) для интенсификации процедуры разложения. На седьмой день суспензию еще раз обрабатывали в УЗ-ванне (5 мин) и фильтровали через нейлоновую сетку (10 мкм). Визуально оценивали полноту разложения органического вещества пробы, изначально имеющего буро-зеленый цвет; в ходе разложения происходило обесцвечивание пробы. После разложения взвешивали сетку для оценки массы частиц после процедуры разложения.

После взвешивания сетку с выделенными частицами вновь помещали в стеклянную пробирку, добавляли 1 мл этанола и обрабатывали в УЗ-ванне (5 мин), чтобы перевести частицы в этанол. Этанол выбрали в качестве дисперсионной среды вследствие доступности, хорошего смачивания частиц микропластика и эффективности перевода последнего во взвешенное состояние. Для получения наиболее концентрированной суспензии микропластика диспергирование проводили в минимально возможный объем этанола. Минимальный объем этанола, обеспечивающий полное погружение в него сетки с микропластиком для эффективного диспергирования последнего, составил 1 мл. В результате получили суспензию частиц микропластика в этаноле объемом 1 мл для дальнейшего изучения методом оптической микроскопии и анализа методом Пиро-ГХ-МС.

Изучение размера и морфологии выделенных частиц проводили методом оптической микроскопии. Суспензию выделенных частиц капали на предметное стекло и изучали на микроскопе Levenhuk 740T, оборудованном цифровой камерой D740T.

Анализ выделенных частиц микропластика методом Пиро-ГХ-МС. Для анализа проб выделенных частиц использовали хроматограф Маэстро ГХ с квадрупольным масс-селективным детектором Маэстро- α МС (ИНТЕРЛАБ, Россия) и пиролизер EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories, Япония). Температура интерфейса пиролизера составляла $300^\circ C$. Для хроматографического разделения продуктов термолитиза исследуемых образцов применяли стальную капиллярную колонку Ultra ALLOY (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан, $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$). Температура испарителя составляла $300^\circ C$, деление потока 1 : 50. Разделение проводили в режиме постоянного давления. Температура источника ионов масс-детектора – $250^\circ C$. Применяли электронную ионизацию с энергией 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току; диапазон масс m/z 29–350 а. е. м. Использовали программное повышение температуры: стартовую температуру ($40^\circ C$) удерживали

в течение 2 мин, затем поднимали температуру со скоростью 20°C/мин до 280°C и удерживали в течение 10 мин, далее поднимали температуру со скоростью 40°C/мин до 320°C и удерживали в течение 15 мин.

Для построения градуировочного графика использовали стандартный образец MPs-CaCO₃ (Frontier Laboratories, Япония), который представляет собой порошок, состоящий из 12 видов микропластика (полиэтилен, полипропилен, полистирол, акрилонитрилбутадиенстирол, стиролбутадиеновый каучук, полиметилметакрилат, поликарбонат, поливинилхлорид, полиуретан, полиэтилентерефталат, нейлон-6, нейлон-66) и карбоната кальция в качестве матрицы ($R^2 \geq 0.99$).

Пробы суспензии выделенных частиц в этаноле объемом 200 мкм добавляли в нержавеющей стальной микрососуд порциями по 50 мкл по мере испарения этанола. Микрососуд помещали в интерфейс пиролитической установки и обдували гелием в течение 1 мин для полного удаления воздуха. Далее образец подвергали одноступенчатому пиролизу при 600°C. Образующиеся продукты пиролиза микропластика переносились через обогреваемый интерфейс в испаритель хроматографа. Зарегистрированные хроматографические пики компонентов анализируемой смеси обрабатывали с помощью программы Maestro Analytic 1.0. Полученные масс-спектры сравнивали с масс-спектрами библиотеки NIST. Для идентификации микропластиков применяли программу F-Search MPs.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение микропластика в масляную фазу из речной воды. В результате прокачивания 1.5 л речной воды через ВСК в масляную фазу извлекли 2.7 мг частиц. Таким образом, с помощью системы вода–касторовое масло из речной воды выделили 1.8 мг/л взвешенных частиц. Выделенные частицы имели буро-зеленый цвет, что свидетельствовало о наличии среди них частиц органической природы. Поскольку проба воды была отобрана в августе в период “цветения”, она содержала достаточно большое количество взвешенных органических частиц.

Оценили содержание взвешенных частиц в речной воде до пропускания через ВСК и в элюате колонки, которое составило 8.0 и 6.7 мг/л соответственно. Таким образом, в ходе эксперимента в ВСК в масляной фазе удержалось 1.3 мг/л взвешенных частиц, что составило около 16 % от их общего содержания в исходной пробе воды (8.0 мг/л). Таким образом, большинство органических частиц (около 84 %) не удерживается в ВСК.

Разложение органического вещества пробы микропластика. Для разложения органического вещества использовали 30 %-ный раствор H₂O₂, который не вызывает деградации микропластика в течение семи дней [31]. Кроме того, для разложения не использовали температуру выше 70°C, чтобы избежать деградации микропластика [52].

После процедуры разложения органического вещества пробы микропластика масса неразложившихся частиц составила 0.6 мг, что соответствует относительному содержанию в пробе воды 0.4 мг/л. Таким образом, обработка пробы выделенных в масляную фазу частиц 30 %-ным раствором H₂O₂ привела к разложению 2.1 мг органического вещества.

Визуально нейлоновая сетка с неразложившимся остатком не содержала частиц буро-зеленого цвета. На сетке невооруженным глазом были видны небольшие скопления белых и бесцветных частиц, которые, возможно, могут быть отнесены к микропластику.

Микрофотографии выделенных в масляную фазу частиц. Неразложившуюся часть выделенных в масляную фазу частиц изучали методом оптической микроскопии; оценивали цвет, размер и морфологию частиц.

Большинство выделенных частиц имеет неправильную форму, как правило, с неровными краями (рис. 1, 2). Некоторые частицы по своей форме напоминали пленки. Большинство частиц было бесцветным (рис. 1). В целом для микропластика характерно достаточно большое разнообразие цветов, включающее все цвета радуги, а также белый, черный и бесцветный [6], однако чаще всего встречается белый или бесцветный микропластик [53]. Более того, в результате процессов “старения” микропластик постепенно обесцвечивается [54]. С другой стороны, обработка выделенных частиц раствором пероксида водорода в течение семи дней также могла привести к обесцвечиванию микропластика.

Некоторые частицы были окрашены – имели темный оттенок (рис. 2). В целом размер выделенных частиц лежал в диапазоне от 10 до 366 мкм, при этом порядка 26 % частиц имели размер <50 мкм и порядка 50 % частиц – 50–100 мкм. Вероятно, в масляную фазу выделяются и более мелкие частицы (<10 мкм), однако при фильтрации через нейлоновую сетку данные частицы были потеряны. Для оценки содержания частиц размером <10 мкм необходимо использование фильтров с меньшим размером пор.

В исследуемом образце также присутствовали частицы, вероятно, имеющие биологическое происхождение (рис. 3). Данные частицы имели форму волокон. Важно отметить, что 30 %-ный H₂O₂ не обеспечивает полное разложение



Рис. 1. Микрофотографии бесцветных частиц, выделенных в масляную фазу из речной воды с использованием вращающейся спиральной колонки.

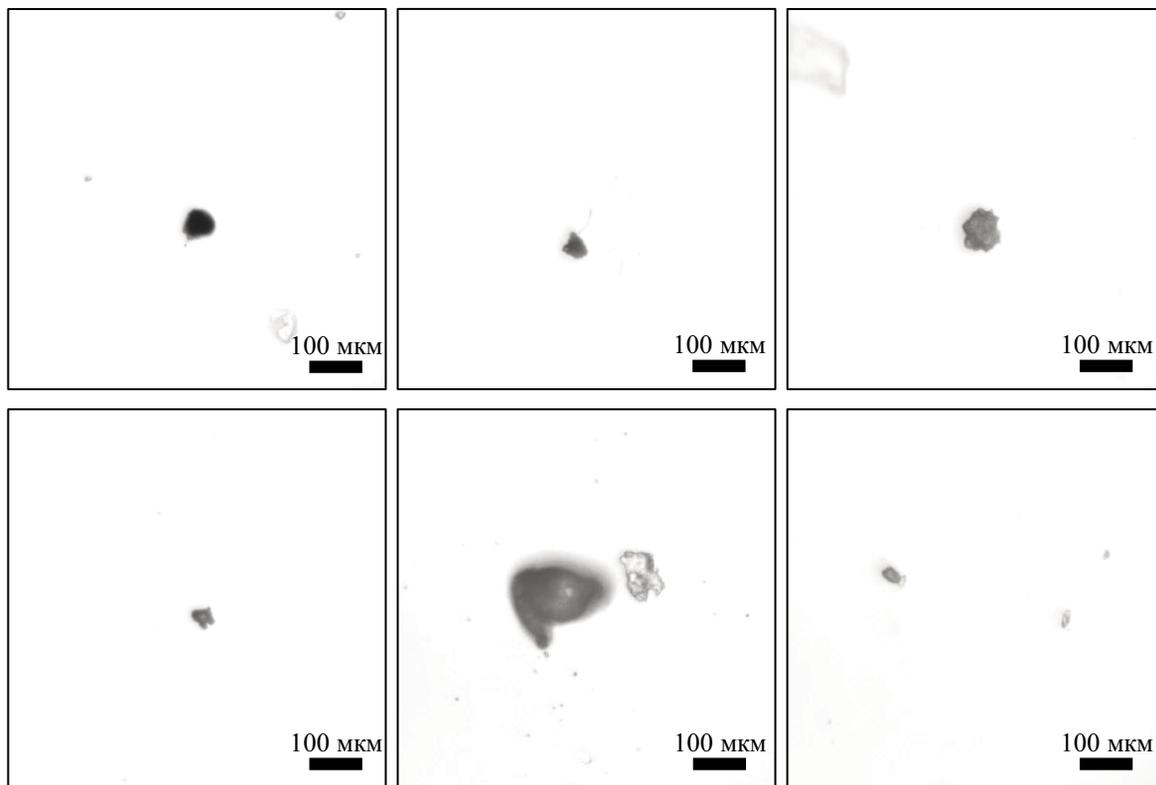


Рис. 2. Микрофотографии окрашенных частиц, выделенных в масляную фазу из речной воды с использованием вращающейся спиральной колонки.

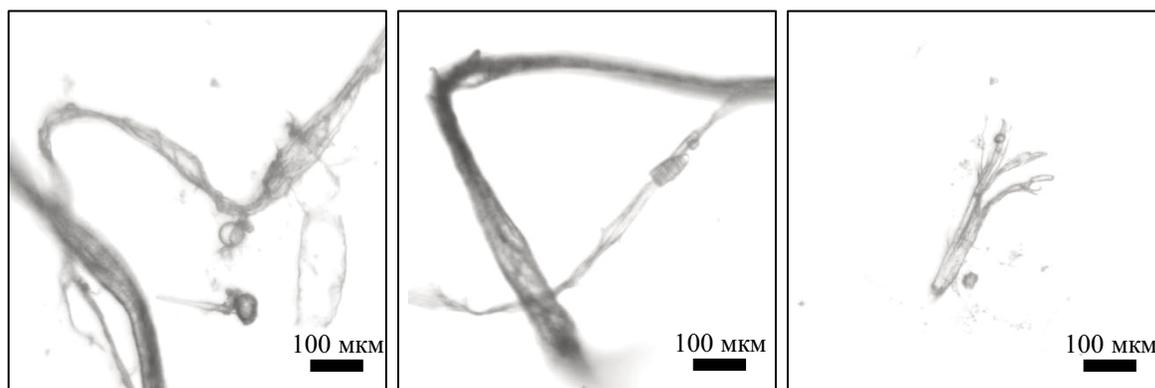


Рис. 3. Микрофотографии частиц-волокон, выделенных в масляную фазу из речной воды с использованием вращающейся спиральной колонки.

органического вещества. Например, H_2O_2 характеризуются низкой эффективностью разложения древесины [55]. Кроме того, H_2O_2 обладает низкой эффективностью разложения хитина и хитозана [56, 57], которые, например, входят в состав клеточной стенки грибов. Обнаруженные волокна также могут являться частицами мицелия плесневых грибов. Таким образом, выделенный образец частиц, вероятно, содержал неразложившиеся частицы биологического происхождения.

К сожалению, метод оптической микроскопии не позволяет достоверно идентифицировать микропластик, поэтому выделенные частицы анализировали методом Пиро-ГХ-МС.

Виды и содержание выделенного из речной воды микропластика. С помощью программы F-Search MPs в исследуемых пробах идентифицировали 11 видов микропластика (табл. 1). Принцип идентификации основан на оценке степени соответствия пирогамм исследуемых проб и пирогамм различных видов

Таблица 1. Содержание различных видов микропластика, выделенного из пробы Москвы-реки по данным Пиро-ГХ-МС ($n = 4$, $P = 0.95$)

Вид микропластика	Фактор соответствия, %	Предел обнаружения, мкг	Масса микропластика в анализируемой пробе*, мкг	Концентрация микропластика в речной воде, мкг/л
Полиэтилен	95	3.2	29 ± 5	97.3
Полипропилен	78	0.8	1.5 ± 0.2	5.0
Полистирол	60	0.2	0.37 ± 0.15	1.2
Акрилонитрилбутадиенстирол	94	0.15	0.35 ± 0.02	1.2
Стиролбутадиеновый каучук	76	0.5	1.2 ± 0.2	4.0
Полиметилметакрилат	16	0.1	<ПО**	–
Поликарбонат	43	0.08	<ПО	–
Поливинилхлорид	49	0.2	<ПО	–
Полиуретан	56	0.7	<ПО	–
Полиэтилентерефталат	97	0.09	0.50 ± 0.03	1.7
Нейлон-6	50	0.2	<ПО	–

*Масса микропластика в анализируемой пробе объемом 200 мкл, **предел обнаружения.

микропластика. Оказалось, что наибольший фактор соответствия пирогамм анализируемых проб наблюдается для полиэтилентерефталата (97 %), полиэтилена (95 %), акрилонитрилбутадиенстирола (94 %), полипропилена (78 %) и акрилбутадиенового каучука (76 %). Высокий фактор соответствия позволяет предположить с высокой степенью вероятности нахождение данных видов микропластика в анализируемых пробах. Таким образом, полученные результаты показывают наличие микрочастиц полиэтилентерефталата, полиэтилена, акрилонитрилбутадиенстирола, полипропилена и акрилбутадиенового каучука в исследуемой пробе воды из Москвы-реки.

Для других видов микропластика, а именно: полистирола (60 %), полиуретана (56 %), нейлона-6 (50 %), поливинилхлорида (49 %), поликарбоната (43 %), полиметилметакрилата (16 %) получили более низкие значения фактора соответствия (табл. 1). При таких значениях фактора соответствия невозможно однозначно утверждать о наличии данных видов микропластиков в анализируемых пробах. Низкие значения факторов соответствия могут быть связаны с низким содержанием данных микропластиков в анализируемых пробах. Поскольку пирогаммы микропластиков состоят из набора пиков различной интенсивности, при низком содержании микропластика часть пиков, обладающих меньшей интенсивностью, может не детектироваться, что приведет к снижению фактора соответствия.

Установили содержание различных видов микропластика в анализируемых пробах (табл. 1). Для количественного определения микропластиков использовали площади пиков выделенных ионов характеристических пиролизатов [58]. Используемые ионы характеристических пиролизатов и времена их удерживания представлены в табл. 2. Показано, что полиэтилен является основным микропластиком в анализируемых пробах (объемом 200 мкл), где его содержание составляет 29 ± 5 мкг. Содержание остальных микропластиков в анализируемых пробах (200 мкл) уменьшается в следующем порядке, мкг: полипропилен (1.5 ± 0.2), стиролбутадиеновый каучук (1.2 ± 0.2), полиэтилентерефталат (0.50 ± 0.03), акрилонитрилбутадиенстирол (0.35 ± 0.02). Важно отметить, что содержание полипропилена, стиролбутадиенового каучука, полиэтилентерефталата и акрилонитрилбутадиенстирола, определенное по пикам ионов характеристических пиролизатов, находилось на уровне пределов определения. Содержание полистирола в анализируемых пробах составило 0.37 ± 0.15 мкг (фактор соответствия 60 %). Содержание остальных микропластиков (полиуретана, нейлона-6, поливинилхлорида, поликарбоната, полиметилметакрилата) лежало ниже пределов обнаружения, что объясняет их низкие факторы соответствия (табл. 1).

Возможные источники обнаруженных микропластиков и их содержание в речной воде. В целом полученные результаты по содержанию микропластика в воде Москвы-реки коррелируют

Таблица 2. Характеристические пиролизаты полимеров и их ионы

Пластик	Пиролизат	Ион, <i>m/z</i>	Время удерживания, мин
Полиэтилен	1,20-Генэйкозадиен	82	13.46
Полипропилен	2,4-Диметил-1-гептен	126	4.47
Полистирол	2,4,6-Трифенил-1-гексен	91	16.12
Акрилонитрилбутадиенстирол	2-Фенилэтил-4-фенилпент-4-еннитрил	170	14.58
Стиролбутадиеновый каучук	4-Фенилциклогексен	104	9.39
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат	100	2.67
Поликарбонат	4-Изопропенилфенол	134	9.08
Поливинилхлорид	Нафталин	128	8.18
Полиуретан	4,4'-Метилендианилин	198	14.34
Полиэтилентерефталат	Дифенилкетон	182	11.48
Нейлон-6	Капролактам	113	8.70

с данными по распространенности различных видов микропластика в окружающей среде [14]. Так, наиболее часто встречающимися в водных экосистемах микропластиками являются частицы полиэтилена > полипропилена > полистирола > поливинилхлорида > полиэтилентерефталата, что объясняется объемами их мирового производства [47]. Кроме того, сообщается [59, 60], что подавляющее количество микропластика в водах и донных отложениях — это полиэтилен и полипропилен.

Полиэтилен и полипропилен применяются при производстве упаковочных материалов, тары различного вида, косметических средств, водопроводных труб, рыболовных товаров, игрушек и т.д., что объясняет их широкое распространение в окружающей среде [6]. Стиролбутадиеновые каучуки применяют в шинной, резинотехнической, кабельной, обувной, пищевой (жевательные резинки) и других отраслях промышленности. Важно отметить, что износ автомобильных шин вносит значительный вклад в загрязнение окружающей среды микропластиком [61]. По оценкам [61], выбросы микропластика из автомобильных шин составляют в среднем на душу населения 0.81 кг/год. Такие огромные объемы микропластика попадают в городские водные системы с городскими стоками. Полиэтилентерефталат главным образом используется при производстве пластиковых бутылок и другой тары, а также синтетических тканей [6].

Акрилонитрилбутадиенстирол (АБС-пластик) является ударопрочным пластиком, который широко применяется при изготовлении всевозможных пластиковых изделий, например пластиковых деталей автомобилей, корпусов бытовой техники, мебели, канцелярских товаров, игрушек и т.д. [6].

Полученные результаты позволили оценить общее содержание микропластика в исследуемой пробе воды Москвы-реки, которое составило около 109 мкг/л, что составляет 6.1 % от общего количества частиц, выделенных в ВСК с использованием системы вода–масло (1.8 мг/л), и 1.4 % от общего содержания взвешенных частиц в исследуемой пробе речной воды (8.0 мг/л) (рис. 4). Большая часть выделенных частиц (78 мас. %) подверглась разложению раствором пероксида водорода, тогда как 22 % выделенных частиц остались неразложившимися.

Впервые показана возможность применения метода проточного выделения микропластика во вращающейся спиральной колонке с использованием системы вода–масло для оценки содержания микропластика в речной воде. Показано, что предложенный метод позволяет выделять и концентрировать микропластик из реальной речной воды. Помимо микропластика из речной воды в масляную фазу также

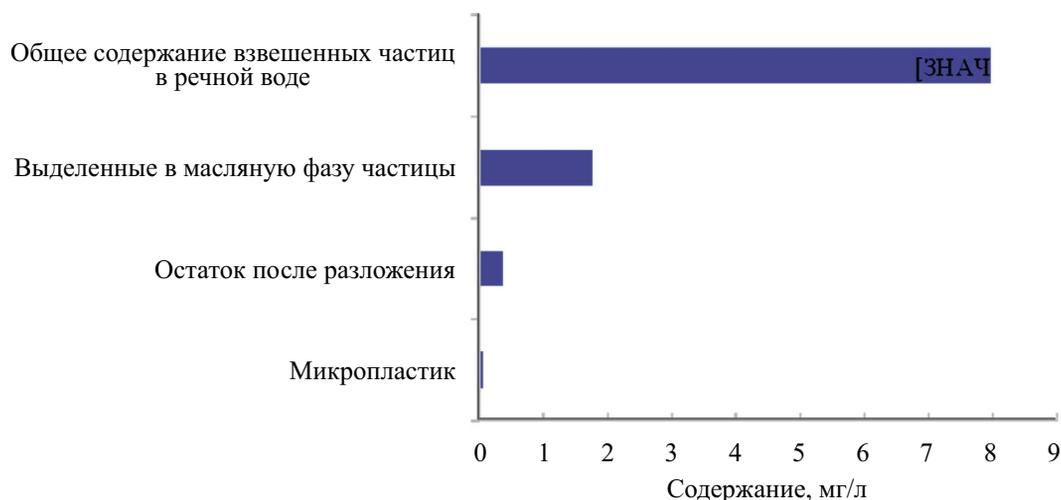


Рис. 4. Содержание в пробе воды Москвы-реки взвешенных частиц, выделенных в масляную фазу частиц, неразложившегося в 30 %-ном H_2O_2 остатка и микропластика.

выделяются частицы биологической природы, однако их доля относительно исходного содержания в речной воде невелика (около 16 %). При этом большая часть выделенных в масляную фазу органических частиц (78 %) успешно разлагается 30 %-ным H_2O_2 , а оставшаяся неразложившаяся часть частиц не мешает определению в ней микропластика методом Пиро-ГХ-МС. Таким образом, предложенный метод является перспективным для оценки содержания микропластика в природных водах, позволяет извлекать и концентрировать микропластик из речной воды в ВСК, оставляя большую часть частиц природного органического вещества в элюате колонки, что продемонстрировано на примере речной воды с высоким содержанием взвешенного органического вещества.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Михаилу Игоревичу Толстуну (Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону) за помощь в обработке результатов Пиро-ГХ-МС-анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23–13–00263). Работа выполнена в рамках госзадания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Sci. Adv.* 2017. P. 3.
2. *The Lancet Planetary Health*. Microplastics and human health – An urgent problem // *Lancet Planet. Health.* 2017. V. 1. Article e254.
3. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal // *Palgrave Commun.* 2019. V. 5. P. 1.
4. Vivekanand A.C., Mohapatra S., Tyagi V.K. Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives // *Chemosphere.* 2021. V. 282. Article 131151.
5. Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science.* 2015. V. 347. P. 768.
6. Yuan Z., Nag R., Cummins E. Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – From marine to food systems // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 823. Article 153730.
7. Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D., Brennholt N., Bourrain X., Buchinger S. et al. Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know // *Environ. Sci. Eur.* 2014. V. 26. P. 1.
8. Bergmann M., Gutow L., Klages M. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer, 2015. 447 p.
9. Thompson R.C., Olson Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A.E. Lost at sea: Where is all the plastic? // *Science.* 2004. V. 304. P. 838.
10. Thompson R.C. Courtene-Jones W., Boucher J., Pahl S., Raubenheimer K., Koelmans A.A. Twenty years of microplastic pollution research-what have we learned? // *Science.* 2024. V. 386. № 6720. Article ead12746.
11. Ivleva N.P., Primpke S., Lynch J.M. Advances in chemical analysis of micro- and nanoplastics // *Anal. Bioanal. Chem.* 2023. V. 415. № 15. P. 2869.

12. *Ivleva N.P.* Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 19. P. 11886.
13. *Kuznetsova O.V., Shtykov S.N., Timerbaev A.R.* Mass Spectrometry Insight for Assessing the Destiny of Plastics in Seawater // *Polymers.* 2023. V. 15. № 6. P. 1523.
14. *Ермолин М.С.* Оценка содержания микропластика в природных водах и донных отложениях: пробоотбор и пробоподготовка // *Журн. аналит. химии.* 2024. Т. 79. № 5. С. 500 (*Ermoлин M.S.* Assessment of the microplastics content in natural waters and sediments: Sampling and sample preparation // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 5. P. 500.)
15. *Pasquier G., Doyen P., Kazour M., Dehaut A., Diop M., Duflos G., Amara R.* Manta net: The golden method for sampling surface water microplastics in aquatic environments // *Front. Environ. Sci.* 2022. V. 10. Article 811112.
16. *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. 39 p.
17. European Commission. MSDF Guidance on Monitoring Marine Litter. Luxembourg, 2013. 128 p.
18. *Vermaire J.C., Pomeroy C., Herczegh S.M., Haggart O., Murphy M.* Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canada, and its tributaries // *FACETS.* 2017. V. 2. P. 301.
19. *Lindeque P.K., Cole M., Coppock R.L., Lewis C.N., Miller R.Z., Watts A.J.R. et al.* Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size. Elsevier, 2020. V. 265. P. 114721.
20. *Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B.* Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris // *Environ. Chem.* 2015. V. 12. P. 592.
21. *Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 110. P. 150.
22. *Stock F., Kochleus C., Bänisch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G.* Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 84.
23. *Wang W., Wang J.* Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 195.
24. *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.
25. *Claessens M., De Meester S., Van Landuyt L., De Clerck K., Janssen C.R.* Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. V. 62. P. 2199.
26. *Sánchez-Nieva J., Perales J.A., González-Leal J.M., Rojo-Nieto E.* A new analytical technique for the extraction and quantification of microplastics in marine sediments focused on easy implementation and repeatability // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. P. 6371.
27. *Coppock R.L., Cole M., Lindeque P.K., Queirós A.M., Galloway T.S.* A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments // *Environ. Pollut.* 2017. V. 230. P. 829.
28. *Imhof H.K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N.P., Laforst C.* A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments // *Limnol. Oceanogr. Methods.* 2012. V. 10. P. 524.
29. *Quinn B., Murphy F., Ewins C.* Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. P. 1491.
30. *Monteiro S.S., Pinto da Costa J.* Methods for the extraction of microplastics in complex solid, water and biota samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 33. Article e00151.
31. *Nuelle M.T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E.* A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments // *Environ. Pollut.* 2014. V. 184. P. 161.
32. *Stolte A., Forster S., Gerdt G., Schubert H.* Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 99. P. 216.
33. *Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C., Christie-Oleza J.A.* Lost, but found with Nile Red: A novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 µm) in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 13641.
34. *Rodrigues M.O., Gonçalves A.M.M., Gonçalves F.J.M., Nogueira H., Marques J.C., Abrantes N.* Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems // *Ecol. Indic.* 2018. V. 89. P. 488.
35. *Pfeiffer F., Fischer E.K.* Various digestion protocols within microplastic sample processing – Evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8. Article 572424.
36. *Duan J., Han J., Zhou H., Lau Y.L., An W., Wei P. et al.* Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 707. Article 136030.

37. *Karami A., Golieskardi A., Choo C.K., Romano N., Ho Y.B., Salamatinia B.* A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 578. P. 485.
38. *Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Kamari A., Mouneyrac C., Amiard F., Poirier L., Lagarde F.* Quantification and characterization of microplastics in blue mussels (*Mytilus edulis*): Protocol setup and preliminary data on the contamination of the French Atlantic coast // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 6135.
39. *Naidoo T., Goordiyal K., Glassom D.* Are nitric acid (HNO_3) digestions efficient in isolating microplastics from juvenile fish? // *Water Air Soil Pollut.* 2017. V. 228. P. 1.
40. *Cole M., Webb H., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S.* Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 1.
41. *Courteney-Jones W., Quinn B., Murphy F., Gary S.F., Narayanaswamy B.E.* Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. P. 1437.
42. *Karlsson T.M., Vethaak A.D., Almroth B.C., Ariese F., van Velzen M., Hassellöv M., Leslie H.A.* Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 403.
43. *Löder M.G.J., Imhof H.K., Ladehoff M., Löschel L.A., Lorenz C., Mintenig S. et al.* Enzymatic purification of microplastics in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 14283.
44. *Crichton E.M., Noël M., Gies E.A., Ross P.S.* A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments // *Anal. Methods.* 2017. V. 9. P. 1419.
45. *Mani T., Frehland S., Kalberer A., Burkhardt-Holm P.* Using castor oil to separate microplastics from four different environmental matrices // *Anal. Methods.* 2019. V. 11. P. 1788.
46. *Crew A., Gregory-Eaves I., Ricciardi A.* Distribution, abundance, and diversity of microplastics in the upper St. Lawrence River // *Environ. Pollut.* 2020. V. 260. Article 113994.
47. *Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermsen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J.* Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality // *Water Res.* 2019. V. 155. P. 410.
48. *Марютина Т.А., Федотов П.С.* Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой в элементном анализе: от нефти до особо чистых веществ // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 201. (*Maryutina T.A., Fedotov P.S.* Countercurrent chromatography in elemental analysis: From oil to high-purity substances // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. I. 3. P. 239.)
49. *Mandava N.B., Ito Y.* Countercurrent Chromatography: Theory and Practice. New York, 1988. 841 p.
50. *Maryutina T.A., Soin A. V., Katasonova O.N.* Countercurrent chromatography for oil analysis: Retention features and kinetic effects // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 19. P. 4232.
51. *Ermolin M.S., Savonina E.Yu., Katasonova O.N., Ivaneev A.I., Maryutina T.A., Fedotov P.S.* Continuous-flow separation and preconcentration of microplastics from natural waters using countercurrent chromatography // *Talanta.* 2024. V. 278. Article 126504.
52. *Munno K., Helm P.A., Jackson D.A., Rochman C., Sims A.* Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 91.
53. *Pan Z., Guo H., Chen H., Wang S., Sun X., Zou Q. et al.* Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 650. P. 1913.
54. *Gewert B., Plassmann M.M., Macleod M.* Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment // *Environ. Sci.: Process Impacts.* 2015. V. 17. P. 1513.
55. *Prata J.C., da Costa J.P., Girão A.V., Lopes I., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 686. P. 131.
56. *Li K., Xing R., Liu S., Qin Y., Meng X., Li P.* Microwave-assisted degradation of chitosan for a possible use in inhibiting crop pathogenic fungi // *Int. J. Biol. Macromol.* 2012. V. 51. № 5. P. 767.
57. *Huang Q.Z., Zhuo L.H., Guo Y.C.* Heterogeneous degradation of chitosan with H_2O_2 catalysed by phosphotungstate // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. № 3. P. 500.
58. *Ishimura T., Iwai I., Matsui K., Mattonai M., Watanabe A., Robberson W. et al.* Qualitative and quantitative analysis of mixtures of microplastics in the presence of calcium carbonate by pyrolysis-GC/MS // *J Anal. Appl. Pyrolysis.* 2021. V. 157. Article 105188.
59. *Scherer C., Weber A., Stock F., Vurusic S., Egerci H., Kochleus C. et al.* Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 738. Article 139866.
60. *Ferreira M., Thompson J., Paris A., Rohindra D., Rico C.* Presence of microplastics in water, sediments and fish species in an urban coastal environment of Fiji, a Pacific small island developing state // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 153. Article 110991.
61. *Kole P.J., Löhr A.J., Van Belleghem F.G.A.J., Ragas A.M.J.* Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2017. V. 14. № 10. Article 1265.

SEPARATION OF MICROPLASTICS FROM RIVER WATER IN A ROTATING SPIRAL COLUMN USING A WATER-OIL SYSTEM

M. S. Ermolin^{a, *}, A. I. Ivaneev^a, E. Yu. Savonina^a, R. Kh. Dzhenloda^a

^a*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow, Russia*

**E-mail: ermolin@geokhi.ru*

Abstract. Determination of microplastic content in natural waters is an urgent task in assessing the degree of pollution of water bodies, identifying sources of pollution, as well as in assessing potential risks for inhabitants of aquatic ecosystems and water consumers. The solution of such a problem mainly lies in the field of analytical chemistry, with particle separation methods playing the most important role. The present work shows for the first time the possibility of applying the method of flowing microplastic separation in a rotating spiral column using a water-oil system to assess the content of microplastics in river water. Microplastics in the extracted particle samples were determined by pyrolysis gas chromatography with mass spectrometric detection (**Pyro-GC-MS**). A water sample from the Moskva River was analyzed. Using the water-castor oil system, 1.8 mg/L of suspended solids were separated from river water. The decomposition procedure of the organic matter (30 % H₂O₂) of the sample reduced the mass of extracted particles to 0.4 mg/L. The residual fraction was studied by optical microscopy. According to the Pyro-GC-MS data, the total content of microplastics in the studied water sample was 109 µg/L, which is 1.4 % of the total suspended solids in the studied water sample. Five types of microplastics, namely polyethylene, polypropylene, acrylonitrile butadiene styrene, acrylonitrile butadiene rubber and polyethylene terephthalate, among which polyethylene is the main type (97 µg/l), were identified. The proposed method is promising for estimation of microplastic content in natural waters.

Keywords: microplastic, oil, river water, extraction, rotating helical column, pyrolytic gas chromatography with mass spectrometric detection.