

АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКА В АЗОВСКОЕ МОРЕ

¹Глушко А.Е., ^{1,2}Беспалова Л.А., ¹Беспалова Е.В.

¹ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону,

e-mail: arinaglushko01@gmail.com;

²ФГБУ «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов», Ростов-на-Дону, e-mail: bespalowaliudmila@yandex.ru

Цель настоящего исследования заключалась в определении источников поступления микропластика (МП) в Азовское море путем оценки его наличия в аэрозолях городов, расположенных по периметру Азовского моря, и в водах рек, впадающих в него. В ходе исследования было отобрано 10 проб атмосферных выпадений и 13 проб воды в устьевых областях рек. Частицы МП присутствовали во всех отобранных пробах. Среднее количество частиц МП в атмосферных выпадениях – 388 шт./м²/сут, максимум в г. Таганроге – 561 шт./м²/сут. Среднее количество частиц МП в устьевых областях рек – 8 шт./л, наибольшее количество в р. Дон – 14 шт./л. Обработка проб проводилась по модифицированному методу NOAA. Оценка МП осуществлялась с помощью бинокулярной микроскопии с использованием стереомикроскопа Микромед МС-1 вар. 2С Digital, растровой электронной микроскопии на микроскопе VEGA II LMU, а также инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, на спектрометре JASCO FT/IR-6800. В ходе исследования были обнаружены частицы МП различных цветов, преимущественно полупрозрачные фрагменты, пленки и волокна. Размер большинства частиц МП не превышал 1,5 мм. МП, обнаруженный в ходе исследования, в основном состоял из полипропилена, акрила, полиамида (нейлона), термопластичных полимеров, полиэтилена, полизистера и полистирола.

Ключевые слова: Азовское море, микропластик, антропогенное воздействие, загрязнение воздуха, аэрозоли, реки

ANALYSIS OF THE SOURCES OF MICROPLASTICS IN THE AZOV SEA

¹Glushko A.E., ^{1,2}Bespalova L.A., ¹Bespalova E.V.

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: arinaglushko01@gmail.com;

*²Russian Research Institute for Integrated Water Management and Protection, Rostov-on-Don,
e-mail: bespalowaliudmila@yandex.ru*

The aim of this study was to determine the sources of microplastics (MP) in the Sea of Azov by assessing its presence in aerosols from towns along the perimeter of the Sea of Azov and in the waters of rivers flowing into it. During the study, 10 samples of aerosols and 13 water samples in the river mouth areas were taken. MP particles were present in all samples taken. Average number of MP particles in aerosols is 387,6 pcs./m²/day, maximum in Taganrog city is 561 pcs./m²/day. Average number of MP particles in river mouths - 8 pcs./l, maximum in Don river - 14 pcs./l. Samples were processed using modified NOAA method. MP was assessed by binocular microscopy using a stereomicroscope Micromed MC-1 Var. 2C Digital, scanning electron microscopy on a VEGA II LMU microscope, and Fourier transform infrared spectroscopy, on a JASCO FT/IR-6800 spectrometer. MP particles of different colours, predominantly translucent fragments, films and fibres were detected during the study. Most of the MP particles did not exceed 1.5 mm. The MP particles detected during the survey mainly consisted of polypropylene, acrylic, polyamide (nylon), thermoplastic polymers, polyethylene, polyester and polystyrene.

Keywords: Azov Sea, microplastics, anthropogenic impact, air pollution, aerosols, rivers

Микропластик (МП) является сравнительно новым антропогенным загрязнителем окружающей среды, уровень его концентраций повышается во всем мире. С 2010-х гг. исследования в области МП начали активно развиваться, в основном с целью определения наличия МП в водных средах, а реже – в воздушной среде [1, 2]. В некоторых исследованиях описывается МП, обнаруженный в воздухе, как в закрытых помещениях [3, 4], так и на открытой местности [5–7]. Согласно исследованию Д.К. Прата [8], синтетические ткани, шины из синтетической резины, эрозия и пыль с городских и домашних территорий являются наиболее распространенными источниками МП в воздухе. Кроме того, основ-

ными источниками МП в воде и воздухе являются строительные площадки, места сжигания отходов, частицы дорожного покрытия, свалки и промышленные стоки [1, 8]. Более 90% МП в морской среде происходят из наземных источников загрязнения, а речной сток играет важную роль в переносе МП из суши в морскую среду [9]. Ранее нами уже были проведены исследования по изучению микропластика в пляжах [10] и донных отложениях Азовского моря [11], которые показали сравнительно высокие концентрации МП в данном водном объекте. Настоящее исследование посвящено изучению основных источников поступления МП в Азовское море, а именно количественной оценке МП, поступающего

с речным стоком и в результате атмосферных выпадений в акваторию моря.

Материалы и методы исследования

Азовское море имеет площадь, равную 556 тыс. км², и является местом впадения крупных рек, в том числе Дона и Кубани, а также некоторых более мелких рек, расположенных на Керченском полуострове, Восточном и Северном Приазовье и в Таганрогском заливе. Реки, которые протекают через эти территории и впадают в Азовское море, проходят через урбанизированные и сельскохозяйственные зоны, а также рекреационные зоны, что в результате приводит к высокому уровню загрязнения данной акватории различными поллютантами. Однако загрязненность рек частицами МП до настоящего времени не исследовалась. В этой связи в данной работе впервые предпринята попытка количественной оценки поступления МП в Азовское море. С этой целью в устьевых областях рек Дон, Кубань, Протока, Бейсуг, Челбас, Ея, Мокрая Чумбурка, Миус, Мелек-Чесме, Мокрый Еланчик (рис. 1) были отобраны пробы воды для определения этого компонента.

Образцы аэрозолей в атмосфере были собраны в населенных пунктах с различной степенью антропогенной нагрузки, расположенных по периметру Азовского моря: г. Ростов-на-Дону, г. Таганрог, г. Приморско-Ахтарск, г. Керчь, г. Ейск, ст. Тамань, к. Сазанникская (рис. 1).

Настоящее исследование проводилось в сентябре-октябре 2020–2022 гг. Образцы поверхностной воды рек были отобраны объемом 1 л каждый, перенесены в стерильные стеклянные бутылки и доставлены в лабораторию для дальнейшего проведения анализа. Всего было отобрано 13 проб воды.

Для отбора атмосферных выпадений (аэрозолей) в указанных районах исследования были размещены стеклянные кюветы с дистиллированной водой. Время экспонирования составило 24 ч. С целью минимизации загрязнения проб все образцы были перевезены в стеклянной посуде. Общее количество отобранных проб аэрозолей составляет 10.

Для выделения микропластика (МП) из основного образца пробы был использован модифицированный метод NOAA, состоящий из нескольких этапов: фильтрации, удаления органических материалов, сушки и идентификации МП с помощью микроскопа с увеличением 20–40x [12, 13].

С целью предотвращения искусственного загрязнения исследуемых образцов

во время проведения анализа использовались лабораторные халаты из натурального хлопка, контейнеры и лабораторная посуда из стекла, фарфора и нержавеющей стали. Во время проведения исследования окна лаборатории оставались закрытыми.

С целью изучения процесса деградации обнаруженных МП частиц была отобрана определенная часть образцов, подвергшихся электронно-зондовому анализу на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan).

С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра JASCO FT/IR-6800 был проведен анализ типов полимеров, обнаруженных в репрезентативных образцах каждой группы микропластика. Полученные спектры были сравнены со спектральными библиотеками прибора.

Результаты исследования и их обсуждение

Все образцы воды устьевых областей Азовского моря содержали частицы микропластика в общем количестве 85 частиц (таблица). Содержание МП в воде рек изменялось в диапазоне от 7 до 14 частиц на 1 л (среднее значение 8 шт./л), в аэрозолях – в диапазоне от 255 до 561 шт. на единицу площади в сутки (среднее значение 388 шт./м²/сут).

Содержание микропластика
в устьевых областях рек
(по данным съемки 2020 г.)

Река	Количество МП, шт./л	Объем стока км ³ /год (2020 г.)
Ея	7	1,37
Мелек-Чесме	8	0,001
Кубань	11	13
Бейсуг	8	0,2
Мокрая Чубурка	7	0,04
Дон	14	9,73
Миус	8	0,13
Протока	8	0,1
Мокрый Еланчик	7	–
Челбас	7	0,16

Самыми загрязненными микропластиком оказались устьевые области р. Дон (14 шт./л) и Кубань (11 шт./л), что обусловлено влиянием крупных промышленных центров: Ростова-на-Дону, Таганрога, Краснодара.

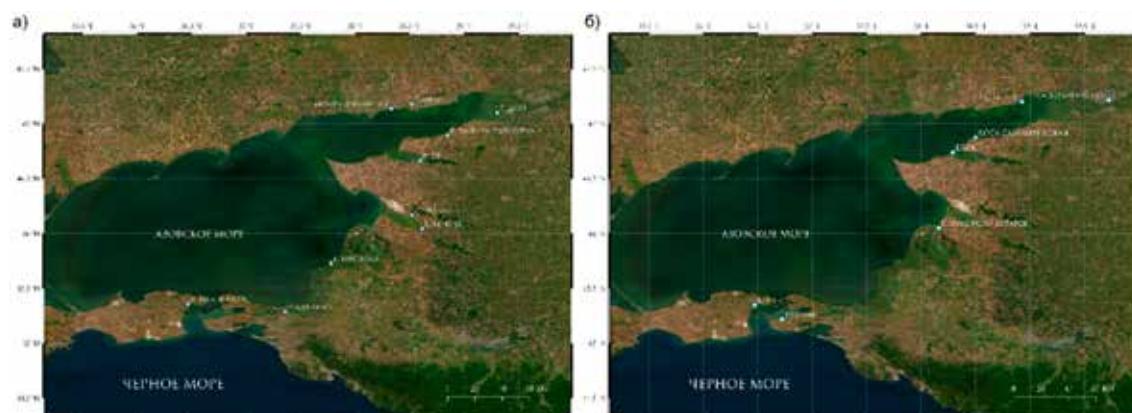


Рис. 1. Карта расположения станций отбора проб в устьевых областях рек (а), населенных пунктах (б) Азовского моря

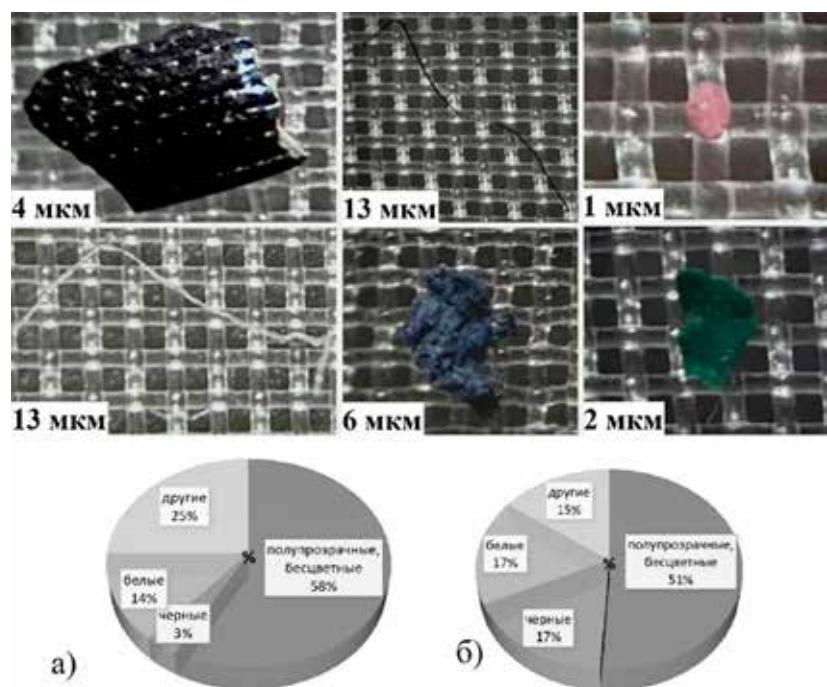


Рис. 2. Морфология и цвет обнаруженных частиц – в устьевых областях рек Азовского моря (а), в аэрозолях прибрежных городов (б) % (фото со стереомикроскопа Микромед МС-1 var. 2C Digital)

Высокий уровень концентрации микропластика зафиксирован в аэрозолях Ростова-на-Дону (540 шт./м²/сут), Таганрога (561 шт./м²/сут), наименьший – в районе к. Сазальникская – 153 шт./м²/сут (удалена от промышленных центров).

Обнаруженные частицы микропластика характеризуются определенными морфологическими особенностями. Среди идентифицированных частиц наиболее распространенной формой микропластика являются нитевидные волокна, которые со-

ставляют более 50 % от общего количества обнаруженных частиц, а также пленки и ломаные фрагменты пластика различной толщины (рис. 2). Первичный пластик в виде гранул обнаружен не был. Исследуемые частицы МП обладают разнообразной цветовой гаммой. Обнаруженный в водах рек Дон, Кубань и Протока МП наиболее разнообразен по цвету и морфологическим особенностям, что можно объяснить высоким уровнем его концентрации в данных водных объектах.

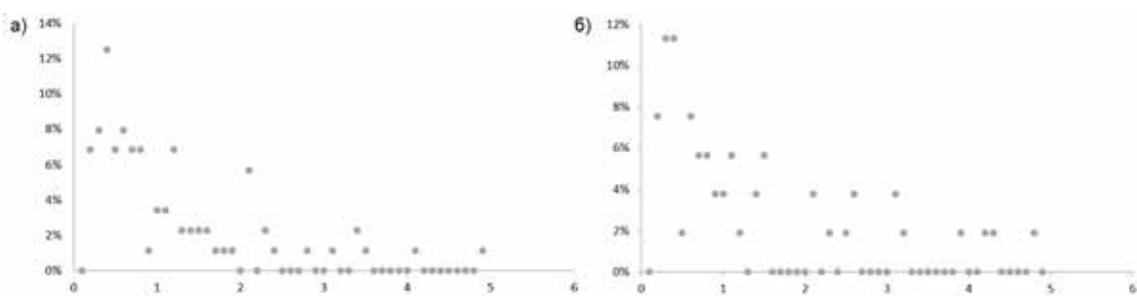


Рис. 3. Распределение частиц микропластика по крупности в устьевых областях рек Азовского моря (а), в аэрозолях прибрежных городов (б) %

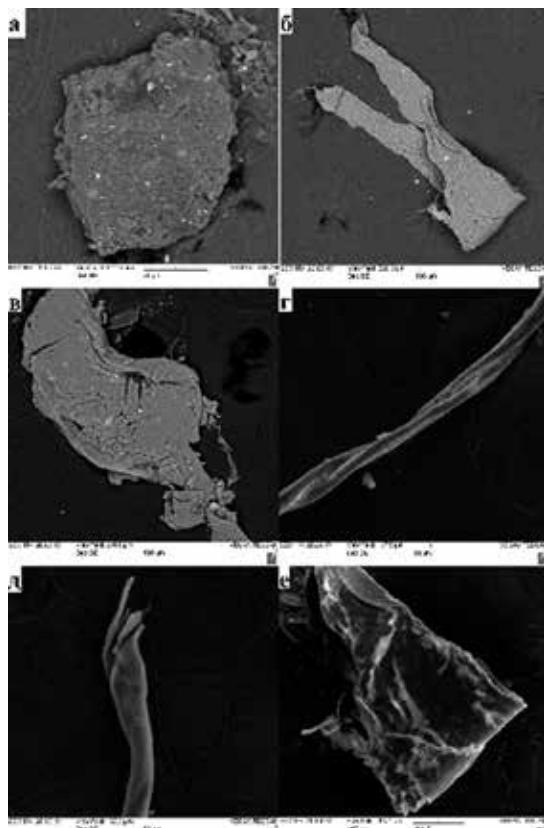


Рис. 4. Виды деградации частиц микропластика (фото с растрового электронного микроскопа VEGA II LMU производства фирмы Tescan):
расслаивание (а), расщепление (б, в),
растрескивание (г, д), расслаивание, набухание (е)

В рамках данного исследования был произведен расчет размера (длины) частиц МП при помощи статистических методов анализа данных. Расчет выполнен для всех образцов и получены основные статистические показатели: среднее арифметическое (\bar{x}), мода (M_o), медиана (M_e) и стандартное отклонение (σ). Средний размер (\bar{x}) частиц МП в воде рек, составляет 1,1 мм, при стандартном отклонении (σ) 0,7 мм. В аэрозо-

лях средний размер (\bar{x}) микропластиковых частиц равен 1,2 мм, а стандартное отклонение (σ) составляет 0,9 мм (данные представлены на рис. 3). Наиболее крупные частицы, размером 1,2–3,4 мм, были обнаружены в реках Дон и Протока, а микропластик размером 1,8–4,9 мм был обнаружен в аэрозолях г. Ростова-на-Дону и ст. Тамань.

Виды деградации пластмасс были изучены с использованием растрового электронного микроскопа (VEGA II LMU). Анализ типичных образцов обнаруженного микропластика позволил выделить несколько видов деградации частиц, таких как расслаивание, растрескивание, расщепление и другие (рис. 4).

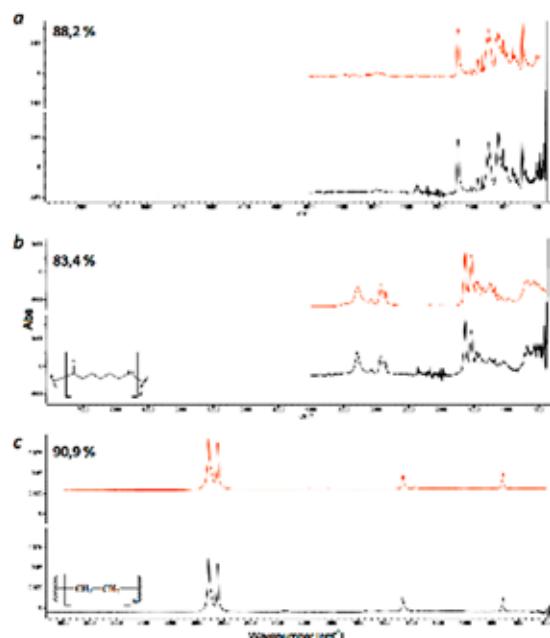


Рис. 5. Определение типа полимера с помощью м-FTIR. Состав идентифицированных частиц:
полиэтилен (а), полиэстер (б), полiamид (нейлон) (в).
Значения в процентах указывают на совпадение спектров с библиотекой прибора

Для определения типа полимера обнаруженных частиц МП, в данном исследовании был применен метод Фурье-преобразования инфракрасной спектроскопии (FTIR), который является широко применяемым аналитическим подходом для идентификации образцов МП во всем мире.

В связи с тем, что более 50% обнаруженных частиц представляют собой прозрачные волокна и пленки, первоочередной задачей являлось определение их состава, считая их аналогичными. Затем были изучены редкие экземпляры. Среди обнаруженных типов полимеров наиболее распространенными являются полиэтилен, полизстер, акрил и полистирол (рис. 5). Такой химический состав микропластика позволяет сделать вывод о возможных источниках его происхождения, таких как одежда из акрила и полиэстера, упаковка, одноразовая посуда, бутылки, пакеты, рыболовные канаты и сети, строительные материалы.

Заключение

Проведенные исследования таких источников поступления МП в Азовское море, как реки и аэрозольные выпадения, показали, что частицы МП присутствуют в 100% исследуемых проб. Средняя концентрация МП в воде рек составила 8 шт./л. Самыми загрязненными микропластиком являются устьевые области р. Дон и Кубань. В аэрозолях среднее значение обнаруженного МП в пробах составило 388 шт./м²/сут. Наиболее загрязненными МП оказались аэрозоли Ростова-на-Дону, Таганрога. Морфологические и морфометрические характеристики обнаруженных МП частиц характеризуются высоким содержанием волокон (87%) и небольшим количеством пленок (13%) различного размера. Повсеместно преобладают частицы полупрозрачного цвета. Путем анализа типичных образцов обнаруженного МП определены следующие виды деградации: расслоение, набухание, растрескивание, расщепление. С помощью FT-IR идентифицированы шесть видов полимеров, обнаруженных в воде устьевых областей рек и аэрозолей Азовского моря, а именно: акрил, термопластичные полиме-

ры, полиамид (нейлон), полиэтилен, полистирол и полиэстер.

Список литературы

- Dris R., Gasperi J., Saad M., Mirande C., Tassin B. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Mar Pollut Bull.* 2016 Mar 15. No.104 (1–2). P. 290–3. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.
- Pandey D., Banerjee T., Badola N., Chauhan J.S. Evidences of microplastics in aerosols and street dust: a case study of Varanasi City, India. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2022. No. 29 (54). P. 82006–82013. DOI: 10.1007/s11356-022-21514-1.
- Abbasi S., Keshavarzi B., Moore F., Turner A., Kelly F.J., Dominguez A.O., Jaafarzadeh N. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. *Environ Pollut.* 2019. No. 244. P. 153–164. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.039.
- Akhbarizadeh R., Dobaradaran S., Amouei Torkmehalleh M., Saeedi R., Aibaghi R., Faraji Ghasemi F. Suspended fine particulate matter (PM2.5), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications. *Environ Res.* 2021. No. 192. P. 110339. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110339.
- Cai L., Wang J., Peng J., Tan Z., Zhan Z., Tan X., Chen Q. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2017. No. 24 (32). P. 24928–24935. DOI: 10.1007/s11356-017-0116-x.
- Enyoh C.E., Verla A.W., Verla E.N., Ibe F.C., Amaobi C.E. Airborne microplastics: a review study on method for analysis, occurrence, movement and risks. *Environ Monit Assess.* 2019. No. 191(11). P. 668. DOI: 10.1007/s10661-019-7842-0.
- Liu K., Wang X., Fang T., Xu P., Zhu L., Li D. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai. *Sci Total Environ.* 2019. No. 675. P. 462–471. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.110.
- Prata J.C. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environ Pollut.* 2018. No. 234. P. 115–126. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.11.043.
- Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015. No. 347. P. 768–771.
- Глушко А.Е., Беспалова Л.А. Микропластик в пляжевых отложениях Азовского моря: морфологические и морфометрические особенности // Экологическая безопасность прибрежной и щельевой зон моря. 2021. № 1. С. 99–110. DOI:10.22449/2413-5577-2021-1-99-110.
- Глушко А.Е., Беспалова Л.А., Беспалова Е.В., Карташева Т.Б. Загрязнение микропластиком донных отложений Азовского моря // Наука Юга России. 2021 Т. 17. № 2. С. 57–65. DOI: 10.7868/S25000640210206.
- 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. Silver Spring, NOAA Marine Debris Division. 2015. P. 31.
- Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов // Океанология. 2018. № 58 (1). С. 149–157. DOI: 10.7868/S0030157418010148.