

LATVIJAS UNIVERSITĀTES

ĶĪMIJAS FAKULTĀTES

**NOGULUMU PARAUGU APSTRĀDES UN ANALĪZES METOŽU IZVĒRTĒJUMS  
MIKROPLASTMASAS PIESĀRŅŪMA NOTEIKŠANAI BALTIJAS JŪRĀ UN RĪGAS  
LĪCĪ**

MAĢISTRA DARBS

Autore: Sintija Bušmane

Studenta apliecības Nr.: sb15046

Darba vadītāji: Dr.ģeogr. Juris Aigars (DU LHEI)

Dr. chem. Arturs Vīksna (LU)

Zinātniskā konsultante: Dr. biol. Inta Dimante-Deimantoviča (DU LHEI)

Rīga,

2023

## ANOTĀCIJA

**Apstrādes un analīžu metožu apskats un pielietojums mikroplastmasas noteikšanā Baltijas jūras un Rīgas līča sedimentos.** Bušmane S., darba vadītāji prof. A. Vīksna, Dr.ģeogr. Aigars J., zinātniskā konsultante Dimante-Deimantoviča I.

Maģistra darbs, 80 lappuses, 53 attēli, 15 tabulas, 41 literatūras avoti, 12 pielikumi, latviešu valodā.

Darbā pievērsta uzmanība sālsūdens ekosistēmas nogulumiem, Baltijas jūrai un Rīgas līcim - veikts literatūras apskats un analīze saistībā ar mikroplastmasas piesārņojumu, kā arī par plastmasas polimēru identificēšanas metodēm, mikro-FTIR un Ramana spektroskopiju, ATR-FTIR un Nīlas sarkano krāsvielu. Eksperimentālajā daļā veikta paraugu attīrīšana un apstrāde, eksperiments ar reaģentiem alternatīviem, videi draudzīgiem materiāliem, lai izvērtētu iespēju nomainīt līdz šim lietotu ķīmisko reaģentu pret dabai saudzīgāku reaģentu. Daļiņu izmēri fiksēti tabulās, veikta mikroplastmasas polimēra tipa identificēšana, izmantojot mikro-FTIR, Ramana un ATR-FTIR metodes.

Atslēgas vārdi: BALTIJAS JŪRA, RĪGAS LĪCIS, NOGULUMI, MIKRO-FTIR, RAMANS, NĪLAS SARKANĀ KRĀSVIELA, MIKROPLASTMASA

## ABSTRACT

**Evaluation of treatment and analysis methods for the detection of microplastic contamination in the Baltic Sea and the Gulf of Riga sediment samples.** Bušmane S., supervisors prof. A. Vīksna, Dr. geogr. Aigars J., scientific advisor Dimante-Deimantoviča I.

Master Thesis, 80 pages, 53 figures, 15 tables, 41 literature references, 12 appendices, in Latvian.

An overview and analysis of the literature were made related to microplastic contamination in the saltwater ecosystem, sediments of the Baltic Sea and the Gulf of Riga. Analysis and overview of polymer identification methods, micro-FTIR and Raman spectroscopy, ATR-FTIR and Nile Red were made. In the experimental part sample purification and treatment were carried out, an experiment with alternative, environment-friendly materials for reagents to assess the possibility of replacing a chemical reagent previously used for a more natural reagent. Particle sizes were summarized in tables, microplastic identification was done using micro-FTIR, Raman and ATR-FTIR methods.

Key words: BALTIC SEA, GULF OF RIGA, SEDIMENTS, MICRO-FTIR, RAMAN, NILE RED, MICROPLASTIC

## **APZĪMĒJUMU (SAĪSINĀJUMU) SARAKSTS**

**PP** – polipropilēns

**PE** - polietilēns

**LDPE** – zema blīvuma polietilēns

**HDPE** – augsta blīvuma polietilēns

**PVH** – polivinilhlorīds

**PET** – polietilēntereftalāts

**PMMA** – polimetilmetakrilāts

**UV** – ultravioletais starojums

**PS** – polistirols

**PA** – poliamīds

**PAN** – poliakrilnitrils

**PEST** – poliesters

**PHB** – polihidroksi-sviestskābe

**EEA** – Etilēna/etilakrilāta kopolimērs

**SDS** – nātrija dodecilsulfāts

**ABS** – akrilnitrila butadiēna stirols

**SAN** – akrilnitrila polistirols

# SATURS

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT .....	3
APZĪMĒJUMU (SAĪSINĀJUMU) SARAKSTS.....	4
SATURS.....	5
IEVADS .....	7
LITERATŪRAS APSKATS .....	10
1.1. Mikroplastmasa .....	10
1.2. Mikroplastmasas piesārņojums sālsūdens nogulumos un šī piesārņojuma noteikšanas metodes.....	13
1.2.1. Nīlas sarkanā krāsviela .....	13
1.2.2. Mikroplastmasas analīze ar gaismas mikroskopu.....	16
1.2.3. Ramana spektrometrija .....	18
1.2.4. mikro-FTIR metode .....	22
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	25
2.1. Izmantotie trauki, aparātūra, vielas un šķīdumu pagatavošana .....	25
2.2. Laboratorijas vides tīrības un kvalitātes nodrošināšana .....	29
2.3. Nogulumu paraugu ievākšana, pētītās teritorijas apraksts.....	30
2.3.1. Pētītās teritorijas apraksts .....	30
2.3.2. Ievākšanas metodes apraksts .....	31
2.4. Noguluma paraugu apstrāde .....	33
2.5. Virsmas aktīvo vielu eksperiments, izmantojot alternatīvu SDS līdzeklim .....	37

2.6.	$\mu$ Raman iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā .....	38
2.7.	Mikro-FTIR ( <i>Agilent 620</i> ) iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā.....	40
2.8.	Mikro-FTIR ( <i>Nicolet iN10</i> ) iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā.....	42
2.9.	Nīlas sarkanā krāsviela .....	43
2.10.	Gaismas mikroskops un ATR-FTIR .....	45
2.11.	Kontroles paraugi (atgūstamības tests) .....	46
2.12.	Paraugu apstrādes un analīzes laika patēriņš .....	46
3.	REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS .....	50
3.1.	Ramana spektrometrija .....	50
3.2.	Mikro-FTIR ( <i>Agilent 620</i> ).....	53
3.3.	Mikro-FTIR ( <i>Nicolet iN10</i> ) .....	61
3.4.	Virsmas aktīvo vielu eksperiments, izmantojot alternatīvu SDS līdzeklim .....	65
3.5.	Kontroles paraugi jeb atgūstamības tests .....	68
3.6.	Apkopojums (kopsavilkums).....	69
	SECINĀJUMI .....	72
	PATEICĪBAS .....	73
	IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	74
	PIELIKUMI.....	80

## IEVADS

Šobrīd cilvēku sadzīve nav iedomājama bez izstrādājumiem, kas ir izgatavoti no plastmasas (dažāda veida polimēru savienojumiem). Daži piemēri – cietas un vieglas dzērienu pudeles, izgatavotas no polietilēntereftalāta (PET), elastīgas dārza šļūtenes, izgatavotas no polivinilhlorīda (PVC), termo - izolējoši pārtikas trauki, izgatavoti no polistirola (PS), triecienizturīgi logi, izgatavoti no polimetilmetakrilāta (PMMA). Plastmasas pieprasījums ir novērojams daudzās nozarēs – vislielākais pieprasījums ir iepakojuma materiāliem (39,1%), celtniecības nozarē (21,3%), autotransporta nozarē (8,6%), elektronikā (6,5%), mājlietās (4,4%), lauksaimniecībā (3,1%) u.c.<sup>[1]</sup>. Līdz ar plastmasas izmantošanu aug arī vides piesārņojuma risks. Šiem priekšmetiem, vai to daļām, nonākot ekosistēmas vidē, tie nemineralizējas, bet sadalās mazākās daļiņās. Daļiņas, kas ir mazākas par 5 mm tiek sauktas par mikroplastmasu. Atkarībā no mikroplastmasas izcelsmes avotiem, tās iedala divās kategorijās: primārā un sekundārā mikroplastmasa<sup>[2]</sup>.

Mikroplastmasas daļiņas ir atrastas dažādās vides ekosistēmās, okeānos, jūrās, saldūdeņos (ezeros, upēs). 21. gadsimta sākumā tika secināts, ka okeānos plastmasas piesārņojums no visiem veidiem ir 4 – 14 miljonu tonnu gadā. Salīdzinoši nesens uzsākti pētījumi par ietekmi uz cilvēku veselību ieelpojot gaisā esošo mikroplastmasu. Pētījuma gaitā iegūti provizoriski rezultāti, kas liecina, ka mikroplastmasas daļiņām nokļūstot cilvēku elpošanas sistēmā, tās izraisa iekaisumu veicinošu un kancerogēnu iedarbību atkarībā no daļiņu koncentrācijas, veida un izmēra<sup>[3]</sup>. Mikroplastmasas mazā izmēra dēļ, barošanās procesā, to uzņem bentosa, planktona kā arī citi ūdens organismi. Mikroplastmasa nonāk arī cilvēku barības ķēdē, jo pārtikā tiek izmantotas zivis, putni un cita veida organismi, kas pirms tam apēduši mikroplastmasu<sup>[4]</sup>. Lai labāk izprastu mikroplastmasas piesārņojuma līmeni un ietekmi uz Zemes ekosistēmu ir nepieciešams veikt detalizēti kvalitatīvus un kvantitatīvus mikroplastmasas pētījumus dažādās vides matricās, tai skaitā sālsūdeņos.

Balstoties uz vides piesārņojuma paaugstināšanos, 2021. gadā 27. maijā, tika pieņemts likums par plastmasu saturošu izstrādājumu patēriņa samazināšanu, kas sevī ietver konkrētu vienreizlietojamo plastmasu saturošu izstrādājumu ražošanas samazinājumu, tādējādi cenšoties samazināt kaitējumu videi, ūdenim, kā arī cilvēku veselībai<sup>[5]</sup>. Viens no Eiropas plastmasas

stratēģijas mērķiem ir līdz 2030. gadam nodrošināt, ka visi ES tirgū izmantotie plastmasas iepakojumi ir otrreiz pārstrādājami<sup>[6]</sup>. Tagad plaši tiek ieviesti depozīta punkti, kur iespējams nodot polietilēntereftalāta (PET) pudeles, daudzās pasaules valstīs ieviesta atkritumu šķirošana, lai atdalītu plastmasas atkritumus, lai veiktu to otrreizēju pārstrādi un samazinātu vides piesārņojumu.

Lai novērtētu ieviesto pasākumu, kuru mērķis ir samazināt mikroplastmasas piesārņojuma līmeni vidē, efektivitāti, ir nepieciešams veikt vides stāvokļa uzraudzības monitoringu. Šobrīd vēl nav panākts kopīgs un starptautiski akceptēts redzējums par šādā monitoringā izmantojamām metodēm, kurām būtu jābūt tehniski relatīvi viegli īstenojamām un ar pēc iespējas zemākām izmaksām. Vienlaicīgi, metožu rezultātiem jābūt atkārtojamiem un savstarpēji salīdzināmiem.

Maģistra darba mērķis – aprobēt šobrīd citos (Latvijas, Eiropas) reģionos izmantotās nogulumos akumulēto mikroplastmasas daļiņu analīžu metodes izmantošanai Rīgas līcī un Baltijas jūrā, izstrādāt optimālo metožu kopumu jūras monitoringa vajadzībām.

Maģistra darba uzdevumi:

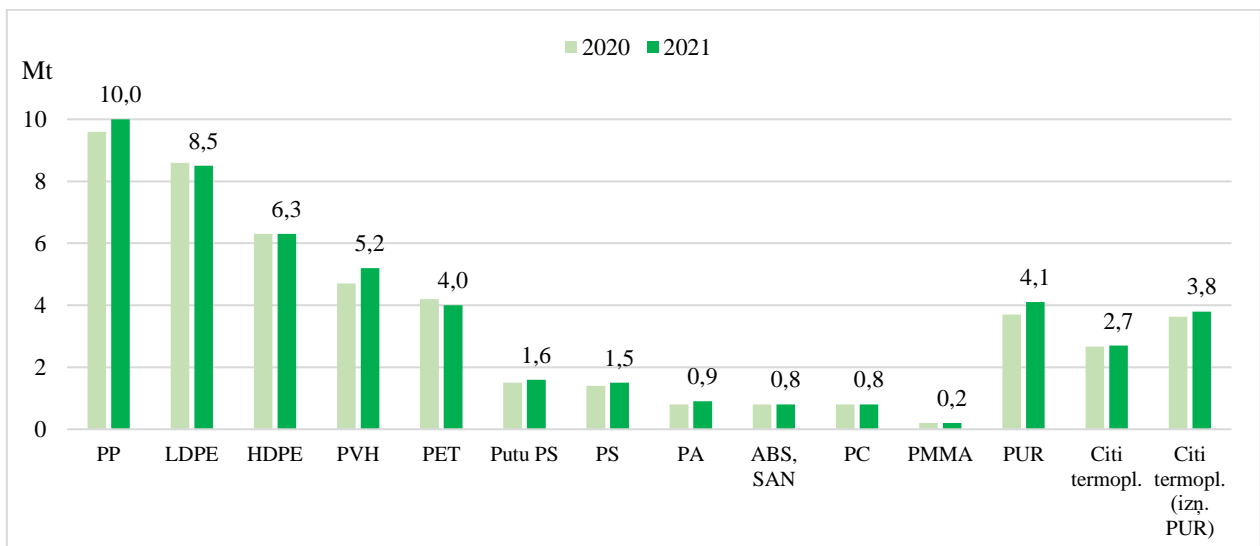
- Apkopot literatūru par mikroplastmasas piesārņojumu sālsūdeņos un to nogulumos;
- Apkopot literatūru par mikroplastmasas noteikšanas metodēm sālsūdens paraugos;
- Mehāniski un ķīmiski attīrīt un apstrādāt nogulumu paraugus, izmantojot dažādas fizikāli – ķīmiskas metodes, reaģentus (piemēram, oksidācija ar ūdeņraža peroksīdu, Fentona reakcija utml);
- Veikt eksperimentu ar reaģentiem alternatīviem materiāliem, lai nodrošinātu videi saudzīgāku pieeju mikroplastmasas paraugu apstrādē;
- Vizuālās analīzes veikšana apstrādātajiem paraugiem, kvantificēšana, izmantojot mikroskopijas metodes;
- Plastmasas daļiņu kvalitatīvā analīze, identificēšana, izmantojot, Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas, Ramana spektroskopijas metodes, kā arī iegūto datu analīze un savstarpēja salīdzināšana;
- Izdarīt secinājumus par nogulumu paraugu piesārņotību ar mikroplastmasas polimēriem, Rīgas līcī un Baltijas jūrā;
- Izvērtēt optimālāko metodi mikroplastmasas noteikšanai jūras monitoringa programmā.

Darbs izstrādāts sadarbībā ar Latvijas Hidroekoloģijas institūtu (LHEI), laikā posmā 2022. g. novembris – 2023.g. jūnijs

# LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1.Mikroplastmasa

Plastmasas materiālu pielietojums ir liels un tiek izmantots praktiski visās tautsaimniecības nozarēs. Plastmasas materiāli tiek iedalīti – bioplastmasa, inženierplastmasa, fluoropolimēri, poliolefīni, PS, poliuretāns (PUR), PVH, termoplastmasa u.c. 1.1.attēlā ir salīdzināts, plastmasas ražošanas pieprasījums pēc materiālu tiem, 2020.gadā un 2021. gadā. Attēlā redzams, ka 2021.gadā PP, PVH, PS un PUR ir saražoti vairāk, kā 2020.gadā<sup>[1]</sup>.



*1.1.att.* Plastmasas saražoto materiālu daudzuma salīdzinājums Eiropā starp 2020.gadu (gaiši zaļie stabiņi) un 2021.gadu (tumši zaļie stabiņi): PP – polipropilēns, LDPE – zema blīvuma polietilēns, HDPE – augsta blīvuma polietilēns, PVH – polivinilhlorīds, PET – polietilēntereftalāts, Putu PS – putu polistirols, PS – polistirols, PA – poliamīds, ABS,SAN – akrilnitrila butadiēna stīrols, akrilnitrila polistirols, PC – polikarbonāts, PMMA – polimetilmetakrilāts, PUR – poliuretāns<sup>[1]</sup>.

Aplūkojot, 1.1.attēlu ir redzami pieprasītākie plastmasas materiāli Eiropā, kā arī to saražotie kopējie daudzumi - 48,9 megatonnas 2020.gadā un 50,4 megatonnas 2021.gadā. Šo datu aprēķinā nav ņemti vērā plastmasas materiālu daudzumi, kas nodoti otrreizējai pārstrādei. Izmantoto segmentu laukā visvairāk plastmasa tika izmantota iepakojumu ražošanā (39,1%), celtniecībā (21,3%), elektronikas nozarē (6,5%) u.c.<sup>[1]</sup>. Pasaulē saražotais plastmasas daudzums 2020. gadā

bija 375,5 megatonnas, 2021.gadā - 390,7 megatonnas. 2021. gadā tika saražots par 1,5 megatonnām plastmasas izstrādājumu vairāk nekā 2020. gadā<sup>[1]</sup>.

Ievērojama daļa no saražotās plastmasas izstrādājumiem (PET pudeles, vienreizējie trauki, plastmasas maisiņi u.c.) nonāk vidē atkritumu veidā. Nonākot dabā, plastmasas atkritumi sadalās ļoti lēni un to sadalīšanās rezultātā veidojas mikroplastmasa.

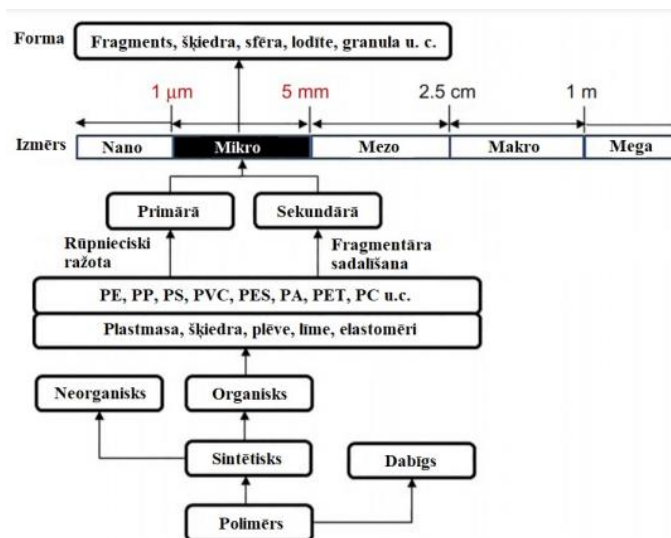
Mikroplastmasa ir mazas plastmasas daļiņas, izmērā no viena mikrometra ( $\mu\text{m}$ ) līdz pieciem milimetriem (mm). Plastmasa tiek iedalīta gan pēc izmēriem, gan pēc veidiem. Pēc veidiem tiek iedalītas primārā un sekundārā plastmasa. Pēc izmēriem – nano-, mikro-, mezo-, makro-, megaplastmasa (*1.2. att.*). 1.2. attēlā shematiski attēlots plastmasas sadalījums, sākot no polimēra, kas ir liela izmēra veidojums, līdz mazākas formas veidojumiem, kas ir mikroplastmasa. Primārā mikroplastmasa ir mazas daļiņas, kuras jau sākotnēji ir tikušas saražotas izmēros, kas atbilst mikroplastmasas izmēra intervālam.

Primārās mikroplastmasa piemēri:

- mikroskopiskas lodītes, kas atrodas personīgajos higiēnas un kosmētikas līdzekļos;
- plastmasas granulas – rūpnieciskā ražošanā;
- plastmasas šķiedras – sintētiskie tekstilizstrādājumi (neilons);
- riepu daļiņas un putekļi;
- ceļu marķējumi u.c.

Primārā mikroplastmasa vidē nonāk dažādos veidos – caur notekūdeņu sistēmām, netiešas izplūdes veidā ražošanas vai transportēšanas laikā, dažādu audumu (apģērba šķiedras) mazgāšanas procesu laikā.

Sekundārās plastmasas izcelsme ir lielu fragmentu degradācija, dažādu fizikāli – ķīmisku procesu ietekmē, piemēram, ūdens, vēja, saules ultravioletā (UV) starojuma<sup>[7]</sup>.



1.2.att. Shēma, kurā attēlots plastmasas iedalījums, pēc formas (veida), izmēra, izcelsmes, kā arī norādīti biežāk ražotie un sastopamie polimēri<sup>[8]</sup>



1.3.att. Biežāk atrasto mikroplastmasas daļiņu formas: a – šķiedras, b – fragments, c - lodīte [Foto: Marta Barone]

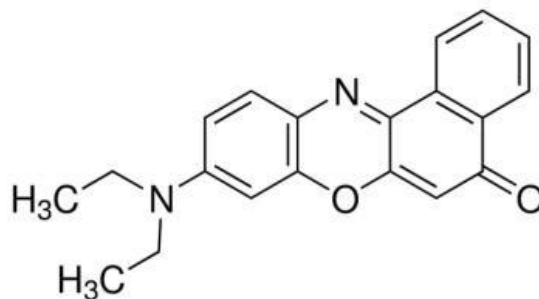
Mikroplastmasas daļiņas vizuāli klasificē arī pēc to formas. 1.3. attēlā attēlotas biežāk atrastās mikroplastmasas formas paraugos, tās ir, šķiedras (a), fragmenti (b) un lodītes (c).

Nonākot vidē, mikroplastmasa var noārdīties abiotisku vai biotisku procesu rezultātā, kas var iedarboties vai nu vienlaicīgi, vai secīgi. Tomēr šie mehānismi nav atkarīgi tikai no vides apstākļiem, bet arī no plastmasas materiāla fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām. Piemēram, PUR vieglāk bioloģiski noārdās to esteru saišu dēļ. Gan abiotiskos, gan bioloģiskos degradācijas mehānismus var ietekmēt polimēra sastāva sarežģītība un struktūra<sup>[7]</sup>.

## 1.2. Mikroplastmasas piesārņojums salsūdens nogulumos un šī piesārņojuma noteikšanas metodes

### 1.2.1. Nīlas sarkanā krāsviela

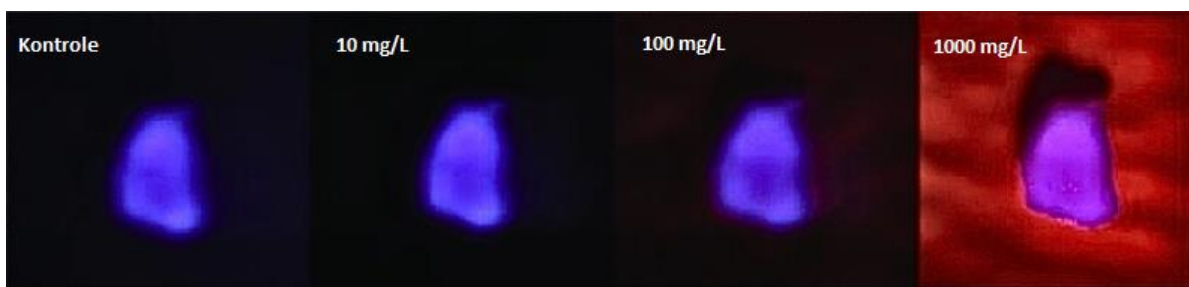
Nīlas sarkanais ir organiskais heterotetracikliskais savienojums (*skatīt 1.4. attēlu*). Ķīmiskā savienojuma formula –  $C_{20}H_{18}N_2O_2$ , molmasa – 318,4 g/mol<sup>[9]</sup>. Neitrālās vielas fluorescences ķīmiskās īpašības nosaka tā vides polaritāte, kur krāsviela ir pievienota. Nīlas sarkanā krāsviela, krāsu maina atkarībā no šķīduma koncentrācijas (*skatīt 1.5. attēlu*). Nīlas sarkanais palielina sarkanās nobīdes gan absorbcijas, gan emisijas viļņu garumā, jo ir palielināta šķīdinātāja polaritāte. Nīlas sarkanā krāsviela ir stabila krāsviela, kas saglabā krāsu pat augstās temperatūrās un dažādos sāļuma līmeņos salsūdenī. Nīlas sarkanā krāsviela tiek izmantota kā marķieris mikroplastmasas daļiņu iekrāsošanai, lai tās varētu vieglāk un ātrāk vizuāli kvantificēt (*skatīt 1.6.attēlu*). Metode, kurā tiek izmantota Nīlas sarkanā krāsviela, ir lēta, vienkārši lietojama, bet lai arī efektīva, metode nav pilnīgi precīza un var būt jutīga pret dažādiem traucējošiem faktoriem, piemēram, citu organisko vielu klātbūtni paraugā<sup>[10]</sup>.



1.4.att.Nīlas sarkanā (Nile red) krāsvielas ķīmiskā struktūra<sup>[10]</sup>



1.5.att.Nīlas sarkanā krāsu maiņa atkarībā no šķīduma koncentrācijas<sup>[11]</sup>



**1.6.att.Ar Nīlas sarkano krāsvielu iekrāsotās polipropilēna (PP) daļiņas identificēšana, izmantojot mikroskopu<sup>[11]</sup>**

1.5.attēlā ir parādīts pie kādām šķīduma koncentrācijām mainās Nīlas sarkanās krāsvielas krāsa. Kā kontroles paraugs tika ņemta caurspīdīga Petri plate, kurā mikroplastmasas daļiņas ir neiekrāsotas. Nākamajās platēs tās ir iekrāsotas ar krāsvielu dažādās šķīduma koncentrācijās. 1.6.attēlā ir redzams, ka līdzīgi kā 1.5.attēlā, pirmais kontroles parauga attēls ir miglains, taču pieaugot Nīlas sarkanās krāsvielas koncentrācijai attēls kļūst skaidrāks, parādot, ka pie 1000 mg/L koncentrācijas attēls ir visskaidrākais<sup>[11]</sup>.

*1.1.tabula*

**Mikroplastmasas pētījumi dažādās vietās, izmantojot Nīlas sarkano krāsvielu (PA – polamīds, PE – polietilēns, PARA – poliariilamīds, PP – polipropilēns, PS – polistirols, PVH – polivinilhlorīds, PET – polietilēntereftalāts, AC - akrils)**

Nr.p.k.	Vieta	Ievākšanas metode	Apstrādes un analīzes metodes	Konstatētie polimēri
1	Terra Nova līcis	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Žāvēšana (80°C), atdalīšana pēc blīvuma (NaCl, $\rho=1,22$ (g/mL)), filtrēšana, Nīlas sarkanā krāsvielā, mikroskopija un mikro-FTIR	PA,PE, PARA, PP, PS <sup>[12]</sup>
2	Vanuatu salas apkārtnē	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Atdalīšana pēc blīvuma (NaCl, $\rho=1,20$ (g/mL)), filtrācija, Nīlas sarkanā krāsvielā, mikroskopija un FTIR-ATR	PS, PP, PE <sup>[13]</sup>

Nr.p.k.	Vieta	Ievākšanas metode	Apstrādes un analīzes metodes	Konstatētie polimēri
3	Longailenda (ASV)	Kauss ( <i>Smith MacIntyre grab sampler</i> )	Atdalīšana pēc blīvuma (NaCl, $\rho=1,20$ (g/mL)), filtrācija, Nīlas sarkanā krāsviela (0,025 g/L acetona), mikroskopija un FTIR-ATR	PVH, PE, PS, PET <sup>[14]</sup>
4	Kontinentālais šelfs: ZR no Džounsas krasta, kanjoniem Ķeltu jūrā, Dodžera krasta Ziemeļjūrā (Apvienotā Karaliste)	Nogulumu urbis (33 cm garums, 5 cm diametrs)	Atdalīšana pēc blīvuma ( $ZnCl_2$ , $\rho=1,37$ (g/mL)), Nīlas sarkanā krāsviela (10 $\mu$ g/mL, 30 minūtes istabas temperatūrā), mikroskopija un FTIR-ATR	PA, PET, PP, PS, PE <sup>[15]</sup>
5	Vidusjūras ziemeļaustrumu krasta līnija	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> , 0-5 cm)	Žāvēšana (45°C, 5 dienas), atdalīšana pēc blīvuma ( $ZnCl_2$ , $\rho=1,37$ (g/mL), nostādināšanas periods 10 min – 4 h), filtrēšana, oksidēšana (30% $H_2O_2$ , 65°C, 3 dienas), filtrēšana (GF/C filtri, žāvēšana istabas temperatūrā), Nīlas sarkanā krāsviela (1 mg/mL, 30 minūtes istabas temperatūrā), mikroskopija un ATR-FTIR	PE, PP, PET, AC <sup>[16]</sup>

1.1.tabulā ir redzami pētījumi ar Nīlas sarkanās krāsvielas izmantošanu mikroplastmasas noteikšanā, tiek konstatēts, ka ievākšanas metodēs nebija nozīmīgi paraugu sadalīt frakcijās, tie bija sajaukti kopā, viendabīgā masā. Apstrādes metodes pirmais solis trijos no pieciem pētījumiem ir vienāds – atdalīšana pēc blīvuma, lai atdalītu mikroplastmasas daļiņas no pārējās parauga matricas. Pēc tam tiek veikta iekrāsošana ar Nīlas sarkano krāsvielu, lai veiktu vizuālo identifikāciju un kvantificēšanas (skaitīšanas) procesu. Polimēru identifikācijai tika izmantotas dažādas iekārtas – optiskā fototermālā infrasarkanā spektrometrija (O-PTIR) aprīkota ar mIRage

infrasarkano mikroskopu, pārējās trīs metodēs tika izmanta gaismas mikroskopija kombinācijā ar Furjē pārveidojumu pavājinātu pilnīga atstarojuma infrasarkanu spektroskopiju (ATR-FTIR). Literatūras meklēšanas laikā novērots, ka Nīlas sarkanās krāsvielas metode tiek salīdzinoši maz izmantota nogulumu pētījumos, kā arī vienā pētījumā tika minēts, ka Nīlas sarkanā krāsvielas spēj iekrāsot daļiņas izmēru intervālā no 3  $\mu\text{m}$  līdz 5 mm<sup>[3]</sup>.

Metodes priekšrocības:

- 1) Augsta adsorbcija uz mikroplastmasas virsmas;
- 2) Salīdzinoši lēta un vienkārša kā “skrīninga” metode;
- 3) Laba afinitāte;
- 4) Nav toksiska.

Metodes trūkumi:

- 1) Metodi var izmantot tikai vizuāli mikroplastmasas kopējā skaita noteikšanai;
- 2) Polimēru identifikācijai metode jākombinē ar identificēšanas iekārtu (ATR-FTIR, mikro-FTIR u.c.);
- 3) Paraugu apstrāde – ilgstošs process.

### **1.2.2. Mikroplastmasas analīze ar gaismas mikroskopu**

Mikroplastmasas analīze ar gaismas mikroskopu ir ilgstošs process mikroplastmasu daļiņu analīzē un kvantificēšanā, tomēr tā ir parocīga un viegli izmantojama, ja nav pieejamas citas noteikšanas metodes un iekārtas. 1.2. tabulā ir norādītas dažas no vairākām metodēm, kurās par mikroplastmasas daļiņu fiksēšanu ir izmantota gaismas mikroskopija, savukārt analīzes, detektēšanas metode cita.

**Mikroskopijas metodes pielietojums mikroplastmasas daļiņu fiksācijā (PA – polamīds, PP – polipropilēns, AC – akrils, HDPE – augsta blīvuma polietilēns, PVH – polivinilhlorīds, PS – polistirols, PET – polietilēntereftalāts, PEST – poliesters, PEA – polietilakrilāts, PE – polietilēns, PUR - poliuretāns)**

Nr.p.k.	Vieta	Ievākšanas metode	Apstrādes un analīzes metodes	Konstatētie polimēri
1	Īrijas šelfa nogulumi (Meijo apgabals, Bleksodas līcis)	Nogulumu urbis	Atdalīšana pēc blīvuma (Nātrija polivolframāta šķīdums, $\rho = 1,65$ (g/mL)), mikroskopija un ATR-FTIR	PA, PP, AC <sup>[17]</sup>
2	Dienvidu Dzeltenā jūra (Ķīna)	Nogulumu urbis	Fentona (0.05 M FeSO <sub>4</sub> , 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) reakcija ūdens vannā, atdalīšana pēc blīvuma (NaI, $\rho=1,60$ (g/mL)), filtrācija, paskābināšana (85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), mikroskopija un ATR-FTIR	HDPE, PP, PVH, PS, PET <sup>[18]</sup>
3	Klusā okeāna rietumu daļa	Nogulumu urbis	Žāvēšana (70°C), oksidēšana (10% KOH), atdalīšana pēc blīvuma (NaCl, $\rho=1,20$ (g/mL)), filtrācija, mikroskopija un mikro-FTIR	PEST, PET, PEA, PP <sup>[19]</sup>
4	Varnemunde, (Vācija), Gotlandes ieplaka	Nogulumu urbis	Nātrija polivolframāta ūdens šķīdums ( $\rho=1,80$ (g/mL)), filtrēšana, petri plate, mikroskopija, mikro-FTIR	PE, PP, PVH, PET <sup>[20]</sup>
5	Vidusjūras ziemeļrietumu daļa (Toulon)	Kauss (ROV)	Atdalīšana pēc blīvuma (MgCl <sub>2</sub> , $\rho=1,31$ (g/mL)), filtrēšana, oksidēšana (30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), filtrēšana, mikroskops un Ramana spektrometrija	PUR, PVH <sup>[21]</sup>

Apskatītajā literatūrā par gaismas mikroskopijas metodi, parauga ievākšanas metodē nebija būtiski dalīt tos frakcijās, bet tika izmantoti homogenizēti paraugi. Trijos no pieciem pētījumiem, kā pirmais apstrādes process tika veikta atdalīšana pēc blīvuma, lai atdalītu mikroplastmasas daļiņas no nogulumu matricas. Tikai vienā no pētījumiem kā pirmā tika pielietota fentona reakcijas

metode, lai veiktu oksidācijas procesu. Kā nākamais solis tika veikta filtrācija, lai noskalotu izmantoto šķīdumu atdalīšanā pēc blīvuma, kā arī vienā metodē tika veikta paskābināšana ar ortofosforskābi. Ņemot vērā, ka gaismas mikroskopijas metode ir vizuālās analīzes metode, tad polimēra materiāla noteikšanai ir nepieciešama papildus iekārta. Kā redzams 1.2.tabulā, divos literatūras pētījumos polimēra identificēšanai tiek izmantota Furjē pārveidojumu pavājinātu pilnīga atstarojuma infrasarkanā spektroskopija (ATR-FTIR), divās metodēs tiek izmantota mikro Furjē pārveidojumu infrasarkanā spektroskopija (mikro-FTIR) un vienā metodē izmantota Ramana spektrometrija polimēru identifikācijai.

Gaismas mikroskopijas metodes priekšrocības:

- 1) Gaismas mikroskopi ir pieejami gan pētniekiem, gan pētniecības iestādēm;
- 2) Precīza analīzes metode mikroplastmasas daļiņu skaita noteikšanai noteiktā daļiņu izmēra robežās;
- 3) Spēja redzēt mikroplastmasas paraugus – formu, izmērus, krāsu;
- 4) Iespējams kombinēt ar citām metodēm, piemēram, fluorescences metodi;
- 5) Iespējams izmantot kombinācijā ar “karstās adatas metodi” (tā gan tiek uzskatīta par novecojušu metodi);
- 6) Nedestruktīva metode.

Gaismas mikroskopijas metodes trūkumi:

- 1) Vizualizācijas metode, nav iespējams identificēt polimēru materiālu;
- 2) Nav iespējams izmērīt ļoti mazas vai ļoti lielas daļiņas;
- 3) Paraugu apstrāde – ilgstošs process;
- 4) Ja nepieciešama tikai vizualizācija, tā ir salīdzinoši lēta metode, taču ar polimēru identifikāciju, kur jākombinē ar papildus iekārtu – ne tik lēta metode.

### **1.2.3. Ramana spektrometrija**

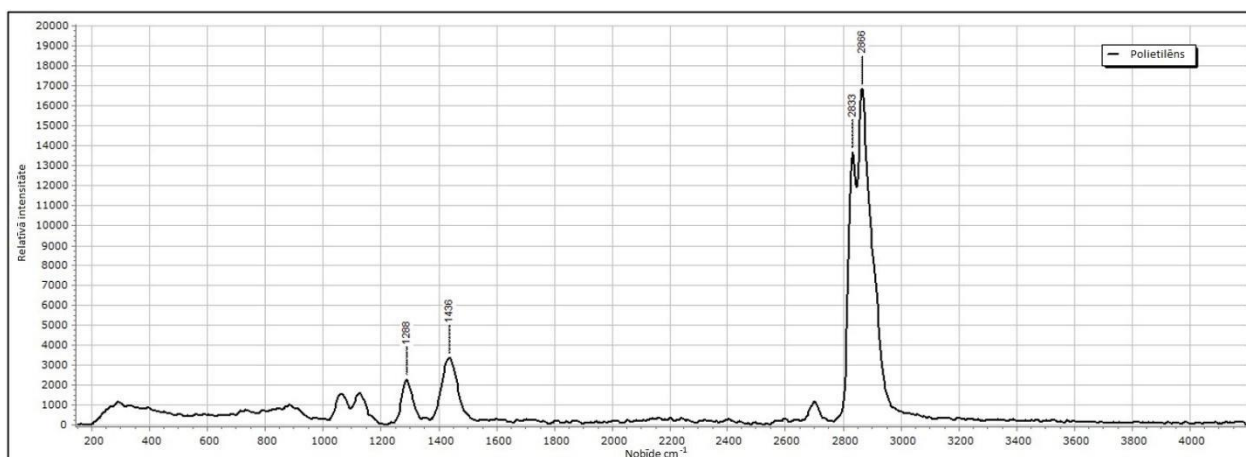
Ramana spektrometrija – ķīmiskās analīzes un vielas pētīšanas metode, kur tiek izmantots Ramana efekts jeb kombinētā gaismas izkliede. Darbības princips – caur analizējamo paraugu tiek laists cauri gaismas stars (visbiežāk tas ir lāzera stars) ar noteiktu viļņa garumu. Paraugā notiek

gaismas izkliede un gaisma tiek sakopota staru kūlī ar lēcas palīdzību, laižot caur īpašu gaismas filtru (interferences, akustisko). Gaismas filtrs atdala Releja izkliedes starus ar neizmainītu viļņu garumu. Ņemot vērā, ka Ramana staru intensitāte ir 0,001% no Releju staru intensitātes, tad pirms Ramana staru novirzīšanas uz detektoru, tie tiek pastiprināti. Parasti iegūto spektru reģistrē kā funkciju no viļņa garuma izmaiņas attiecībā pret ierosināto starojumu<sup>[22]</sup>.

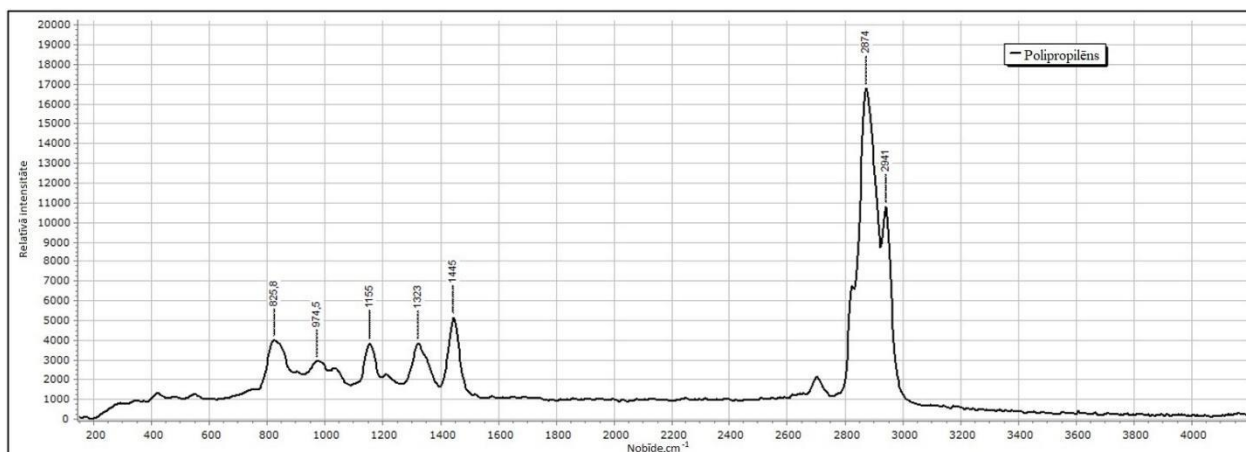
Ramana spektrometrija ir piemērota mazu ( $< 20 \mu\text{m}$ ) daļiņu analīzei, taču mīnuss - ilgs analīzes laiks, fluorescence un destruktīva metode, kas padara paraugu par tālāk neizmantojamu<sup>[21, 22]</sup>. Ramana spektrometrijas metodei ir plašs spektrālais pārklājums un augsta telpiskā izšķirtspēja, kas ļauj pārbaudīt izmēros mazas daļiņas<sup>[23]</sup>. Ramana spektrometriju izmanto salīdzinoši bieži un tā ir svarīga metode mikroplastmasas identificēšanā. Spēja izmantot vairākus lāzera viļņu garumus, lai izvairītos no fona traucējumiem padara šo metodi rezultatīvāku un efektīvāku<sup>[24]</sup>. Ramana signāls tiek savākts vibrācijas spektru apgabalā parasti  $\sim 50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  diapazonā. Izplatītākie vidējie IS spektrometrijas vibrācijas spektri aptver  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  diapazonu (vai  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  diapazonu). Tā kā Ramana mikroskopija piedāvā telpisku izšķirtspēju parasti ap  $1 \text{ mm}$ , tas ļauj novērtēt mikroplastmasas paraugus, kuru izmērs ir  $> 1 \text{ mm}$ . Turpretī IS mikroskopija nespēj identificēt daļiņas, kas mazākas par  $10 - 20 \text{ mm}$ <sup>[23]</sup>.

Ramana spektrometrijas analīžu rezultātos ir sagaidāmi raksturīgākie mikroplastmasas polimēru spektri –PE, PP (*skatīt 1.7.attēlu un 1.8.attēlu*) u.c. Polietilēna ķīmiskā savienojuma formula ir  $(-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$ , jo polimerizācija var sasniegt vairākus miljonus reižu. Ķēdes var būt dažāda garuma, vairāk vai mazāk sazarotas. Polietilēns parādās kā caurspīdīga (amorfa) vai balta (kristāliska forma) cieta viela ar izcilām izolācijas īpašībām, ķīmisko stabilitāti, daudzpusību un lētumu (cenas ziņā). Raksturīgākie signāli ir C – H saites stiepšanās (*stretching*) pie  $3000 \text{ cm}^{-1}$  frekvences, C – H saites liekšanās (*bending*) un locīšanās (*twisting*) pie  $1300 \text{ cm}^{-1}$  un  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , C – C saites stiepšanās (*stretching*) intervālā no  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  frekvences. Polipropilēna monomērs ir propilēns. Puskrīstālisks polimērs, kam raksturīga augsta stiepes izturība, zems blīvums, laba termiskā un berzes izturība. Raksturīgākie signāli ir  $\text{CH}_3$  saites deformācija, pie  $974 \text{ cm}^{-1}$ , intervālā no  $1153$  līdz  $1168 \text{ cm}^{-1}$  novērojams C – C saites stiepšanās (*stretching*),  $\text{CH}_2$  saites deformācijas signāli novēroti pie sekojošām frekvences vienībām –  $810, 1330$  un  $1460 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[25]</sup>.

Runājot, par attīstības perspektīvām, fluorescentai metodei ir laba perspektīva vismaz kā “skrīninga” metodei, lai noteiktu kopējo daļiņu skaitu, kā arī tā ir lēta un salīdzinoši vienkārša metode. Ramana spektrometrijas metodei šīs perspektīvas nav pārāk labas, jo instrumenta izmantošanas ierobežojošie faktori - nav iespējams analizēt šķiedras, metode ir destruktīva, laikietilpīga un paraugu attīrīšana jāveic līdz tādām posmam, kur daļa analizējamā parauga ir zudusi<sup>[26]</sup>.



1.7.att.Sagaidāmais polietilēna (PE) spektrs Ramana spektrometrijas metodei<sup>[25]</sup>



1.8.att.Sagaidāmais polipropilēna (PP) spektrs Ramana spektrometrijas metodei<sup>[25]</sup>

Ramana spektrometrija no pašiem sākumiem nav veidota, lai analizētu mikroplastmasu vai citus plastmasas objektus. Metode tikusi pielāgota un tiek izmantota daudzos pētījumos, ne tikai

ķīmisko vielu analizēšanā, bet arī mikroplastmasas pētījumos, kuru piemērus var aplūkot 1.3. tabulā.

1.3.tabula

**Mikroplastmasas pētījumi, izmantojot Ramana spektrometrijas identificēšanas metodi (PE – polietilēns, HDPE – augsta blīvuma polietilēns, LDPE – zema blīvuma polietilēns, PP – polipropilēns, PEST – poliesters, PAN – poliakrilnitrils, PUR – poliuretāns, PTFE – politetrafluoretilēns jeb teflons, PA – poliamīds, PS – polistirols, PET – polietilēntereftalāts, POM – poliformaldehīds, PC – polikarbonāts)**

Nr.p.k.	Vieta	Ievākšanas metode	Apstrādes un analīzes metodes	Konstatētie polimēri
1	Baltijas jūras nogulumi (Gotlandes, Gdaņskas, Bornholmas baseini)	Nogulumu urbis (diametrs 100 mm, garums 200 mm)	Atdalīšana pēc blīvuma ( $ZnCl_2$ , $\rho = 1,60$ (g/mL)), filtrācija, oksidēšana ( $H_2O_2$ ), mikroskopija un Ramana spektrometrija	PE, HDPE, LDPE, PP, polimēru maisījums <sup>[27]</sup>
2	Kanādas arhipelāgs	Nogulumu urbis (1 - 5 cm)	Sijāšana (caur sietiem 500 $\mu m$ un 20 $\mu m$ , atdalīšana pēc blīvuma ( $CaCl_2$ , $\rho = 1,40$ (g/mL)), filtrācija, mikro-Ramana spektrometrija	PEST, PAN, PUR <sup>[28]</sup>
3	Bohai līcis (Ķīna)	Nogulumu Urbis (0-10 cm)	Atdalīšana pēc blīvuma ( $NaI$ , $\rho = 1,20$ (g/mL)), oksidācija (30% $H_2O_2$ ), filtrēšana, Ramana spektrometrija	PP, PE, PTFE, PA, PS, PET <sup>[29]</sup>
4	Austrumķīnas jūra	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Žāvēšana (50°C), atdalīšana pēc blīvuma ( $ZnCl_2$ , $\rho = 1,60$ (g/mL)), filtrēšana, oksidēšana (30% $H_2O_2$ ), filtrēšana, Ramana spektrometrija	PE, PP, PA, PET, PS <sup>[30]</sup>
5	Beibu līcis	Kauss ( <i>Petersen</i> )	Žāvēšana (60°C), oksidēšana (30% $H_2O_2$ ), atdalīšana pēc blīvuma ( $HCKO_2$ , $\rho = 1,50$ (g/mL)), filtrēšana, mikro-Ramana spektrometrija	PE, PP, PVH, PET, PS, POM, neilons, PC <sup>[31]</sup>

Apskatītajos literatūras avotos saistībā ar Ramana metodi, ievākšanas metodē nebija būtiski dalīt ievāktos paraugus frakcijās, tika izmantoti homogenizēti paraugi, taču ir minēts, ka ņemti nogulumu virsas paraugi. Divos literatūras pētījumos kā pirmais apstrādes process tika veikta atdalīšana pēc blīvuma, lai atdalītu mikroplastmasas daļiņas no nogulumu matricas. Tikai vienā no pētījumiem kā pirmā tika pielietota sijāšanas metode, lai sadalītu paraugos esošo mikroplastmasu lielajā un mazajā frakcijā. Attiecīgi kā nākamie soļi divās literatūras apskatītajās metodēs tika veikta: filtrācija, lai noskalotu šķīdumu, kas veidojas pēc blīvuma atdalīšanas; oksidēšana, lai atbrīvotos no organisko vielu piemaisījumiem. Vienā no literatūrā apskatītajām metodēm ir izmantota kombinēta metode – mikroskopija kā vizualizācijas, un Ramana spektrometrija kā identificēšanas metode. Savukārt, pārējās četrās metodēs izmantota Ramana spektrometrija un mikro-Ramana spektrometrija

Ramana spektrometrijas metodes priekšrocības:

- 1) Mazu daļiņu (fragmentu) analīzes iespējas;
- 2) Ja aprīkots ar mikroskopu – sniedz vizualizāciju un identifikāciju vienlaikus;
- 3) Augsta izšķirtspēja, plašs spektrālais pārklājums.

Ramana spektrometrijas metodes trūkumi:

- 1) Ilgs analīzes laiks, destruktīva metode;
- 2) Paraugu apstrāde – ilgstošs process;
- 3) Fluorescence – traucē parauga daļiņas identifikācijā;
- 4) Nav iespējams analizēt plānas mikroplastmasas daļiņas - šķiedras.

#### **1.2.4. mikro-FTIR metode**

Mikro-FTIR ir salīdzinoši bieži izmantota identificēšanas metode mikroplastmasas pētījumos. 1.4. tabulā ir doti tikai daži piemēri no pētījumiem, kur izmantota mikro-FTIR metode.

**Mikro-FTIR kā mikroplastmasas identificēšanas metode (PE – polietilēns, PP – polipropilēns, PS – polistirols, PUR – poliuretāns, PVH – polivinilhlorīds, PET – polietilēntereftalāts, PA – poliamīds, AC – akrils, PAN – poliakrilnitrils, PMMA – polimetilmetakrilāts, EVA – etilēna vinilacetāts)**

Nr.p.k.	Vieta	Ievākšanas metode	Apstrādes un analīzes metodes	Konstatētie polimēri
1	Melnā jūra	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> ) un nogulumu Urbis (~5 cm virskārta)	Atdalīšana pēc blīvuma (NaCl, $\rho = 1,20$ (g/mL)), filtrācija, mikro-FTIR	PE, PP, PS, PUR, PVH, PET, AC, PA, PAN <sup>[32]</sup>
2	Venēcijas lagūna	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Atdalīšana pēc blīvuma (ZnCl <sub>2</sub> , $\rho = 1,70$ (g/mL)), oksidēšana (30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), Oleo-ekstrakcija (ar eļļu), mikro-FTIR	PE, PP, PS, PUR, PVH, PET <sup>[33]</sup>
3	Ziemeļjūra, tuvumā Vācijai, Amrum salai	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Atdalīts izmantojot iekārtu ( <i>Munich Plastic Sediment Seperator</i> ), mikro-FTIR	PP, PE, PVH, PS, PMMA, EVA <sup>[34]</sup>
4	Vācijas līcis	Kauss ( <i>Van Veen grab</i> )	Atdalīšana pēc blīvuma (ZnCl <sub>2</sub> , $\rho = 1,76$ (g/mL)), filtrācija, enzimatiskās reakcijas, atdalīšana pēc blīvuma (ZnCl <sub>2</sub> , $\rho = 1,70$ (g/mL)), filtrācija, žāvēšana, mikro-FTIR	PE, PMMA, PS, PVH <sup>[34]</sup>
5	Bohai jūra	Nerūsējoša tērauda kārba	Žāvēšana, oksidēšana (30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), atdalīšana pēc blīvuma (NaI vai NaCl, $\rho = 1,20$ (g/mL)), mikro-FTIR	PE, PET <sup>[35]</sup>
6	Ziemeļu dzeltenā jūra	Nerūsējoša tērauda kārba	Žāvēšana, oksidēšana (30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), atdalīšana pēc blīvuma (NaI vai NaCl, $\rho = 1,20$ (g/mL)), mikro-FTIR	PE, PET <sup>[36]</sup>

Apskatītajos literatūras avotos par mikro-FTIR metodi, ievākšanas metodē nebija būtiski dalīt ievāktos paraugus frakcijās, tika izmantoti homogenizēti paraugi. 1.4.tabulā redzamajos literatūras pētījumos izmantota atdalīšana pēc blīvuma, liecinot, ka tas ir svarīgs posms paraugu attīrīšanas procesā. Trijos no sešiem pētījumiem kā pirmais apstrādes process tika veikta atdalīšana pēc blīvuma, lai atdalītu mikroplastmasas daļiņas no nogulumu matricas, vienā no pētījumiem tika izmantota automatizēta iekārta atdalīšanai pēc blīvuma. Attiecīgi kā nākamie soļi bija - filtrācija, lai noskalotu izmantoto šķīdumu atdalīšanā pēc blīvuma, oksidēšana, lai atbrīvotos no organisko vielu piemaisījumiem. 1.4.tabulā norādītajos un apskatītajos pētījumos rezultātos atrasts PE.

Mikro-FTIR metodes priekšrocības:

- 1) Spēja identificēt mikroplastmasas polimērus;
- 2) Iespējams izmantot kā vizuālo metodi un saskaitīt mikroplastmasas daļiņas;
- 3) Nedestruktīva metode;
- 4) Paredzēta mazu ( $< 250 \mu\text{m}$ ) daļiņu analizēšanai.

Mikro-FTIR metodes trūkumi:

- 1) Paraugu apstrāde un analīze – ilgstošs process;
- 2) Detektora dzesēšanai nepieciešams šķidrās slāpekļis;
- 3) Liela izmēra ( $> 500 \mu\text{m}$ ) daļiņu analizēšana nav ērta, tās aizņem proporcionāli daudz vietu uz parauga filtra.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotie trauki, aparatūra, vielas un šķīdumu pagatavošana

#### Trauki:

- $250 \pm 2,0$  mL mērcilindrs (stikls), B klase, *SIMAX*;
- $800 \pm 50$  mL,  $150 \pm 10$  mL, vārglāzes, Boro 3.3, Vācija;
- $100 \pm 0,5$  mL mērcilindri (stikla), A klase, VWR (ISO/4788), Vācija;
- $100 \pm 2,5$  mL dalāmās piltuves, B klase, Vācija;
- $20 \pm 0,5$  mL stikla šļirce, *Fortuna optima*;
- $1000 \pm 0,4$  mL mērkolba, A klase, VWR 612 – 3819, Vācija;
- 50  $\mu$ m metāla filtri, GOST 3826 – 82, Krievija;
- Automātiskā mikropipete, 100 – 1000  $\mu$ L, *Transferpette S*, Nr. 19602853, Vācija;
- Metāla pincetes un lāpstiņas;
- Pulksteņstikli;
- Stiklašķiedras GF/F filtri (poru izmērs 0,7  $\mu$ m);
- Bunzena kolba;
- Filtra turētājs;
- Spiediena pudeles;
- Stikla flakoni (*CRIMP*) – Rotilabo, borsilikātstikla, 1 hidrolītiskā klase, biezums – 1,2 mm.

#### Aparatūra:

- Laboratorijas svāri, *KERN 470 – 36*,  $\pm 0,01$  g, Sēr.Nr. 00335050, Vācija;
- Laminārās plūsmas skapis, *HAIER BIOMEDICA*, HR30 – IIA2, gaisa ieplūdes ātrums 0,55 m/s un izplūdes gaisa ātrums 0,31 m/s;
- Vakuumsūknis ar Vulfa drošības pudeli, Nr. 14882424, Vācija;
- Velkmes skapis, Nr. M699;
- Plītiņa, *IKA C – MAG*, Nr. HS75000, 230 V,  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ;
- Mikroskops ar fotokameru, *LEICA DM4000 B – HLED*, 2.5x liels palielinājums, Sēr. Nr. 0630363412, Vācija;

- Sildīšanas vanna ar kratīšanas funkciju, WSB – 45, WITEG,  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , intervāls apgriezieniem minūtē 20 – 250 rpm, temperatūras intervāls 5 -  $100^{\circ}\text{C}$ , vannas tilpums 45 L;
- Sublimācijas Liofilizators (*Freeze dryer*), Lyovac GT-2E series;
- Digitālais termometrs, Sēr. Nr. 19F15499, temperatūras intervāls -50 līdz  $+300^{\circ}\text{C}$ ,  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ;
- pH-metrs, WTW 3000, 220 V,  $\pm 0,01$  pH, Vācija;
- $\mu$ -Ramans, *Thermo SCIENTIFIC DXR2xi*, 10x liels palielinājums, Sēr. Nr. 1214920;
- $\mu$ -FTIR, *Cary 600 series FTIR spektrometrs, Agilent Technologies*, 15x liels palielinājums;
- $\mu$ -FTIR, *Nicolet iN10 Thermo SCIENTIFIC*;
- Spektrometrs FTIR ar ATR (*Attenuated Total Reflectance*), *Nicolet iS20*, maksimālā jauda 130W, *Thermo Fischer Scientific ASV*.

### **Vielas:**

- Dzelzs (II) sulfāta heptahidrāts ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Enola, 500 g, analītiski tīrs;
- Nātrija polivolfamāts ( $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$ ), 1 kg, *Sigma Aldrich*, Vācija;
- TRIS - (hidroksimetil)–aminometāns ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ), Carl ROTH, 500g, 99,3% tīrs, 08.2023;
- Nātrija acetāta trihidrāts ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Enola, analītiski tīrs, 1 kg, 11.2024;
- Nātrija hidroksīds, *Chempur*, Polija, analītiski tīrs, 1 kg, 11.2026;
- 30 % ūdeņraža peroksīds ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), *Chempur*, analītiski tīrs, 1L;
- 50% ūdeņraža peroksīds ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), *Roth*, analītiski tīrs, 1L;
- Etiķskābe ledus, Enola, analītiski tīrs, 1L, 02.2023;
- 37% hlorūdeņražskābe (HCl), Sēr. Nr. 7647-01-0, analītiski tīrs, 1L, Vācija;
- 96% sērskābe ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), *Roth*, Sēr. Nr. 7664-93-9, analītiski tīrs;
- Polistirola lodītes, *Sigma Aldrich*, Vācija, 100  $\mu\text{m}$ ;
- Enzīmi:
  - Proteāze no *Bacillus* sp., aktivitāte  $\geq 16$  U/g, *Sigma Aldrich*, Sēr. Nr. SLBZ2921;
  - *Viscozyme® L*, enzīmu maisījums, aktivitāte  $\geq 100$  FBGU/g, *Sigma Aldrich*, Sēr. Nr. SLCL2312;
  - *Cellulase*, enzīmu maisījums, *Sigma Aldrich*, Sēr. Nr. SLCL3049;
  - *Chitinase*, aktivitāte 1000 U, Vācija, Sēr. Nr. 2620 – 014;
- Milli-Q, 1.klases tīrības ūdens, IQ 7010, Millipak 0.22  $\mu\text{m}$ ,  $22^{\circ}\text{C}$  kopējā organiskā oglekļa daudzums ir 1,4 miljardās daļas (ppb) un elektrovadītspēja ir 18,2  $\text{M}\Omega$ ;

- Virsmas aktīvās vielas:
  - 20 % Nātrija dodecilsulfāts (SDS), *PanReacAppliChem ITW Reagents*), analītiski tīrs, 1L,
  - Virsmas aktīvā viela ar hidrofilo-lipofilo attiecību (HLB) 3,31;
  - Virsmas aktīvā viela ar hidrofilo-lipofilo attiecību (HLB) 15,47;
  - Tauku dedzinātājs (*FAT MANAGER*).

### **Šķīdumu pagatavošana:**

#### **TRIS buferšķīdums (pH = 8,2)**

Sākumā pagatavo A un B šķīduma daļas.

#### A šķīduma daļa – 0,2 M TRIS(hidroksimetil)aminometāna šķīdums

Vārglāzē uz laboratorijas svāriem nosvēra 24,2 gramus cietās vielas, kvantitatīvi pārnese 1L mērkolbā, pievienoja mazliet *Milli-Q* ūdeni, izšķīdināja. Šķīdumam pievienoja dejonizētu ūdeni līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu un samaisīja.

#### B šķīduma daļa – 0,2 M HCl

1L mērkolbā ielēja mazliet *Milli-Q* ūdeni, pa mazām porcijām pievienoja 16,6 mL 37% HCl, samaisīja. Pievienoja atlikušo dejonizēto ūdeni, līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu un samaisīja.

#### Buferšķīduma pagatavošana

1L mērkolbā pievienoja 250 mL no A šķīduma daļas un 109,5 mL B šķīduma daļas. Pievienoja *Milli-Q* ūdeni līdz atzīmei, mērkolbu noslēdza un samaisīja, apgriežot mērkolbu vairākas reizes. Šķīdumu filtrēja izmantojot GF/F stikla šķiedru filtrus. Filtrātu pārlēja 1L stikla pudelē. Buferšķīdumu pH pārbaudīja ar kalibrētu pH-metru.

### **30% / 50% ūdeņraža peroksīda šķīdums**

Peroksīda 30% šķīdums tika piegādāts gatavā veidā 1L pudelē, tādēļ ar cilindru nomērīja, cik daudz nepieciešams konkrētajai reakcijai un filtrēja. Tas jādara ātri, jo ūdeņraža peroksīds ir viegli gaistošs.

### **Acetāta buferšķīdums (pH = 4,8)**

No sākuma pagatavo A un B šķīduma daļas.

#### A šķīduma daļa – 0,2M etiķskābes šķīdums

Ar mērpipeti nomērīja 11 mL etiķskābes un pārnesa 1L mērkolbā, kur pievienoja dejonizētu ūdeni, uzpildīja līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu un samaisīja.

#### B šķīduma daļa – 0,2M nātrija acetāta šķīdums

Mazā vārglāzē uz laboratorijas svāriem nosvēra 27,2 gramus nātrija acetāta trihidrāta, kvantitatīvi pārnesa 1L mērkolbā, pievienoja nelielu daudzumu dejonizēta ūdens, izšķīdināja. Mērkolbā pievienoja atlikušo *Milli-Q* ūdeni līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu, samaisīja.

#### Buferšķīduma pagatavošana

1L mērkolbā pievienoja 200 mL A šķīduma daļas un 300 mL B šķīduma daļas, uzpildīja ar *Milli-Q* ūdeni līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu, samaisīja. Šķīdumu filtrēja, izmantojot GF/F stikla šķiedras filtrus, un filtrātu pārlēja 1L stikla pudelē. Buferšķīduma pH pārbaudīja ar kalibrētu pH-metru.

### **Fentona reakcijai nepieciešamie reaģenti – 0,1M dzelzs (II) sulfāts un nātrija hidroksīds**

#### 0,1M dzelzs(II) sulfāts (FeSO<sub>4</sub>)

Vārglāzē uz laboratorijas svāriem nosvēra 30 gramus dzelzs (II) sulfāta heptahidrāta, kuru kvantitatīvi pārnesa 1L mērkolbā, pievienoja *Milli-Q* ūdeni, apmēram 500 mL, izšķīdināja līdz ieguva viendabīgu šķīdumu. Pievienoja 12 mL koncentrētas sērskābes, samaisīja un ar *Milli-Q*

ūdeni uzpildīja līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu, samaisīja. Šķīdumu filtrēja, izmantojot GF/F stikla šķiedras filtrus un filtrātu pārlēja 1L stikla pudelē.

### 0,1M nātrija hidroksīds (NaOH)

Mazā vārglāzē uz laboratorijas svāriem nosvēra 8 gramus nātrija hidroksīda, kvantitatīvi pārnesa 1L mērkolbā, pievienoja *Milli-Q* ūdeni, aptuveni 500 mL, šķīdināja, līdz brīdim, kad nātrija hidroksīds izšķīda, tad uzpildīja ar *Milli-Q* ūdeni līdz atzīmei, noslēdza mērkolbu un samaisīja. Šķīdumu filtrēja, izmantojot GF/F stikla šķiedru filtrus. Filtrātu pārlēja 1L stikla pudelē<sup>[8]</sup>.

## **2.2. Laboratorijas vides tīrības un kvalitātes nodrošināšana**

Visiem traukiem un nepieciešamajiem instrumentiem jābūt mazgātiem trauku mašīnā vai ar rokām un pēc tam noskalotiem ar *Milli-Q* klases ūdeni vismaz trīs reizes pirms lietošanas un noslēgtiem ar foliju, lai izvairītos no vides (laboratorijas) gaisa daļiņu iekļūšanas traukos, kas traucētu paraugu apstrādi un piesārņotu paraugu. Visi izmantotie šķīdinātāji, paraugu skalošanai tika filtrēti caur GF/F stikla šķiedru filtru pirms lietošanas. Jāievēro drošības noteikumi, jālieto aizsargbrilles, kokvilnas materiāla halāts un nitrila cimdi. Visi paraugu apstrādes procesi (izņemot sildīšanas – kratīšanas procesus, kā arī Fentona reakcija) tika veikti laminārās plūsmas skapī, lai novērstu paraugu iespējamu piesārņojumu ar mikroplastmasu no laboratorijas gaisa. Apstrādājot paraugus laminārās plūsmas skapī tika ieviests fona paraugs atvērtas - Petrī plates veidā. Fona paraugs tika atvērts katru reizi, kad veikta parauga apstrāde, fiksēts datums un ekspozīcijas laiks. Pēc paraugu apstrādes Petrī plate tika skalota ar *Milli-Q* ūdeni, iegūto paraugu filtrēja uz GF/F stikla šķiedru filtra, kurš pirms filtrēšanas aplūkots gaismas mikroskopā. Fona paraugs izmantots tāpēc, lai izvērtētu piesārņotību, kas ienāk no apkārtējās vides vai izmantotās aparatūras, paraugu apstrādes laikā. Tā ir daļa no laboratorijas ikdienas rutīnas, tāpēc fona rezultāti šajā darbā nav iekļauti un sīkāk analizēti. Izmantotajai aparatūrai, kas bija no plastmasas materiāla un tika izmantoti paraugu ievākšanas laikā, noteica polimēra veidu, lai spētu izvērtēt iespējamo piesārņojumu, saskaroties ar paraugiem<sup>[8]</sup>.

## 2.3. Nogulumu paraugu ievākšana, pētītās teritorijas apraksts

### 2.3.1. Pētītās teritorijas apraksts

#### Baltijas jūra

Baltijas jūra ir viena no jaunākajām jūrām uz zemeslodes, kā arī viena no lielākajām iesālūdens teritorijām pasaulē, tās virsmas platība ir aptuveni 420 000 km<sup>2</sup>. Tā ir gandrīz noslēgta jūra Eiropas ziemeļu daļā, kuru ar Ziemeļjūru un Atlantijas okeānu savieno Dānijas šaurumi. Baltijas jūras krasta līnija ir izrobota, it sevišķi tās ziemeļu un dienvidaustrumu daļā (*skatīt 2.1. attēlu*). Ūdens apmaiņa ir ierobežota šaurumu dēļ, tāpēc jūras ūdens sāļums atšķiras starp dažādiem Baltijas jūras rajoniem. Vairāk nekā trešdaļa Baltijas jūras ir seklāka par 30 m, dodot tai nelielu kopējo ūdens tilpumu salīdzinājumā ar tās virsmas platību. Pēdējo 100 gadu laikā ļoti krasi mainās Baltijas jūras ekoloģiskais līdzsvars, mazinās pieejamie resursi, pārsniedzot atjaunošanās spējas<sup>[37]</sup>.



2.1.att. Baltijas jūras un Rīgas līča ģeogrāfiskais (kartes) attēlojums<sup>[38]</sup>

#### Rīgas līcis

Rīgas līcis (*skatīt 2.1. attēlu*) no Baltijas jūras nošķirts ar Kurzemes pussalu, Mozunda salu, taču savieno Irbes šaurums un Veinemari šaurums. Līcim ir ovāla izstiepta forma, lielākais dziļums centrālajā daļā sasniedz aptuveni 60 metrus, tā tilpums ir 424 km<sup>3</sup> un platība ~16 330 km<sup>2</sup>. Rīgas līcī ir novērojamas lielas temperatūras svārstības visa gada garumā. Rīgas līča rietumu daļā ir Roņu sala. Rīgas līcī sāļais ūdens ieplūst no Baltijas jūras, bet līcī ieplūst arī saldūdens – upes. Ūdeņu sajaukšanās līča dienvidu daļā pazemina ūdens sāļumu no 0,5 līdz 2 promilēm, lielākajā daļā līča ūdens sāļums ir aptuveni 5 – 7 promiles<sup>[37]</sup>.

2021.gadā ir veikts pētījums par mikroplastmasas piesārņojumu Baltijas jūras un Rīgas līča piekrastes teritorijā, iekļaujot tūristu iemīļotas pludmales un velotūrisma maršruta posmus, kas pastiprina slodzi uz piekrastes pludmalēm. Mikroplastmasas koncentrācija tika konstatēta visās piekrastes pludmalēs, gan intensīvi apmeklētās, gan maz apmeklētās pludmalēs. Izplatītākais daļiņu veids, kas tika konstatēts bija šķiedras (66%) un fragmenti tikai 31%. Polimēru tipi bija PE, PP, PS<sup>[39]</sup>.

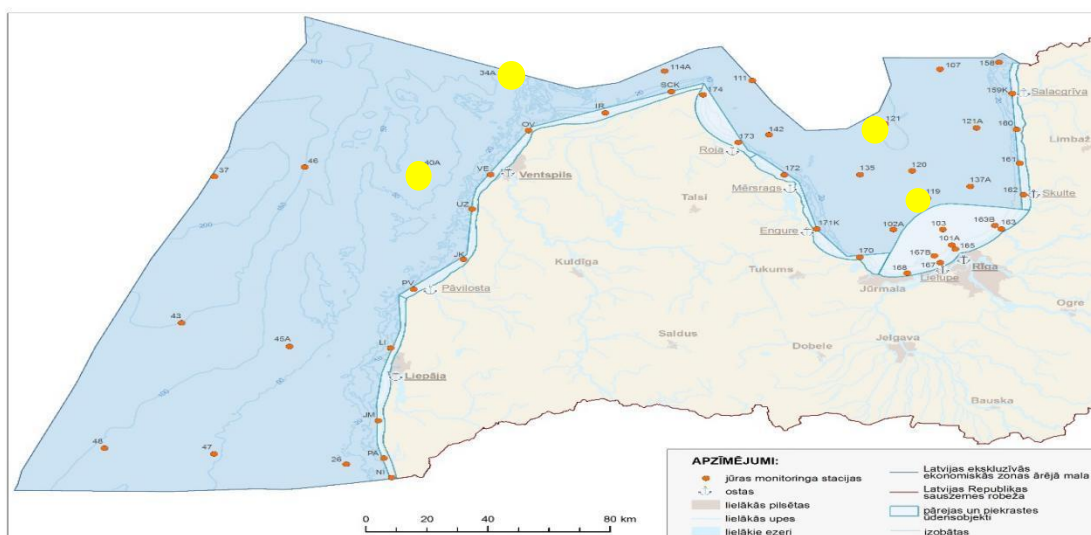
### **2.3.2. Ievākšanas metodes apraksts**

Paraugi ievākti, 2022. gada vasaras sezonā, 14.,16., un 17.jūnijā, nogulumu virsējā slānī (0 – 5 cm), izmantojot Kajaka tipa urbi (skatīt 2.2.attēlu). Paraugi tika ievākti divās Baltijas jūras monitoringa stacijās (40A un 34A) un divās Rīgas līča (119 un 121) monitoringa stacijās (*skatīt 2.3. attēlu un 2.1. tabulu*). Paraugu ņemšanas vietas izvēlētas tā, lai tās reprezentētu Austrumu Gotlandes baseina un Rīgas līča akumulācijas zonas nogulumus. Bez tam, tā kā tās ir monitoringa stacijas, tad ja nepieciešams ir/būs pieejama informācija par citiem parametriem un nākotnē, kad tiks uzsākta mikroplastmasas monitoringa programma, dati būs pieejami un izmantojami.

Paraugi, pēc ievākšanas, tika ievietoti jau iepriekš sagatavotās (skalotās, mazgātās un nosegtās ar foliju saskaņā ar vides tīrības noteikumiem) stikla burkā. Pēc parauga ievietošanas, burka tika nosegtas ar foliju un aiztaisītas ar metāla vāku. Paralēli paraugiem, tika izveidots un sagatavots viens lauku darbu tukšais paraugs – pašā paraugu vietā un paraugu ņemšanas laikā atvērta burka, kura aizvērta pēc paraugu ievākšanas, uzglabāta līdz tālākam apstrādes laikam. Tukšie paraugi tiek veidoti, lai būtu iespējams noteikt apkārtējās vides piesārņojumu paraugu ievākšanas laikā, kas varētu ietekmēt vēlāk arī pašu noguluma paraugu rezultātus<sup>[8]</sup>.



2.2.att. Kajaka tipa urbis paraugu ievākšanai (pa kreisi) un ievāktais nogulumu paraugs (pa labi) [Foto: Inta Dimante-Deimantoviča]



2.3.att. Karte ar staciju punktiem, kuros ievākti nogulumu paraugi (ar dzeltenas krāsas apli apzīmētas stacijas, kurās ievākti nogulumu paraugi)

### Baltijas jūras un Rīgas līča monitoringa staciju dati ar ievākto nogulumu paraugu skaitu

Stacija	Datums	Z.platums	A. garums	Dziļums, m	Atkārtojumi	Piezīmes
119	14.06.2022	57,30648	23,86867	45,3	3	-
40A	16.06.2022	57,40187	21,10531	65,4	3	-
34A	16.06.2022	57,81706	21,51405	53,0	1	Nebija piemērota grunts, lai paņemtu vairāk paraugu atkārtojumus
121	17.06.2022	57,61695	23,61396	56,1	3	-

#### 2.4. Noguluma paraugu apstrāde

Tukšo paraugu burkas, kas iegūtas paraugu ievākšanas laikā tika apstrādātas vienlaicīgi ar nogulumu paraugiem – tika ieliets 10 mL *Milli-Q* ūdens un 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, atstāts uz pusi dienas un filtrēts uz GF/F stikla šķiedru filtriem, kuri tiks izpefīti ar gaismas mikroskopu.

Papildus nogulumu paraugiem tika ieviesti četri laboratorijas tukšie paraugi, lai apstrādes beigās būtu iespējams novērtēt radušos piesārņojumu, ja tāds būs radies, paraugos.

Jūras un līča nogulumu apstrādei un attīrīšanai tika pielietots modificēts apstrādes un attīrīšanas protokols salīdzinājumā ar saldūdens nogulumu apstrādes un attīrīšanas protokolu<sup>[8, 40]</sup>.

Ievākto paraugu atkārtojumi tika apvienoti un homogenizēti viendabīgā masā, iegūstot četrus viendabīgus paraugus. No katra viena parauga tika ņemti 6 paralēlie paraugi (4 – nogulumu paraugi, 1 – kontroles) un 1 laboratorijas tukšais paraugs, kopā sniedzot 24 paraugus, kuriem veikts pilns apstrādes protokols.

#### Oksidēšana

10 mL slapjā parauga tika pārnesti 800 mL vārglāzē. Paraugam pievienoja 10 mL 30% ūdeņraža peroksīda, samaisīja novēroja reakcijas gaitu – reakcija notiek vai nenotiek. Ja reakcija notika un tika novērota putošanās, paraugs tika atstāts uz 24h istabas temperatūrā, lai reakcija noritētu līdz galam. Ja reakcija nenotika un netika novērota putošanās, tad paraugus ievietoja

sildītājā – kratītājā uz 24h, kur ūdens vannas temperatūra bija 50°C nepārsniedzot to un kratīšanās ātrums bija 100 rpm/min. Pēc tam paraugi izņemti, uz filtrēšanas iekārtas skaloti ar Milli-Q ūdeni, lai atbrīvotos no palikušā ūdeņraža peroksīda un ievietoti saldētavā uz 24h, -20°C. Nākamajā dienā paraugi tika ievietoti izsaldēšanas kamerā, kurā ir zemas temperatūras apstākļi un vakuuma apstākļi, lai veiktu paraugu žāvēšanu ar liofilizācijas metodi (*freeze dryer*)<sup>[7]</sup>.

Saldūdens apstrādes parauga protokolā tika izmantots izžāvēts paraugs un tika iesvērti aptuveni 2,50 gramu, taču šajā protokolā izmantoti slapji un tad žāvēti paraugi. Kā arī izmaiņas ir šķīdumu daudzumos, saldūdens protokolā bija 100 mL filtrēta Milli-Q ūdens un 53 mL 30% ūdeņraža peroksīda, šajā protokolā ir 10 mL slapjā parauga un 10 mL 30% ūdeņraža peroksīds, ūdeni nepievieno papildus, jo nogulumos pirms žāvēšanas ūdens vēl ir sastāvā.

### **Atdalīšana pēc blīvuma**

Izsaldēšanas – žāvēšanas procesā iegūtajiem sausajiem paraugiem veica atdalīšanu pēc blīvuma. Sausie paraugi vārglāzēs ar lāpstiņu tika sasmalcināti un pārnesti 100 mL dalāmajās piltuvēs, paraugu vārglāzi vairākas reizes skalojot ar nātrija polivolfamāta šķīdumu (*heavy liquid*), kura blīvums bija 1,75 g/mL. Dalāmo piltuvi uzpildīja līdz 100 mL atzīmei ar nātrija polivolfamāta ūdens šķīdumu un veica manuālu aerācijas (maisīšanas) procesu 5 minūtes. Pēc aerācijas procesa tika noņemts aizbāznis un, izmantojot šļirci, noskaloja palikušās daļiņas uz aizbāžņa un piltuves malām, dalāmo piltuvi noslēdza ar foliju. Dalāmā piltuve tika ievietota statīvā un atstāta uz 24h. Nākamajā dienā tika veikta parauga atdalīšana – šķīduma apakšējo slāni nodalīja vārglāzē nr.1 un augšējo slāni nodalīja vārglāzē nr.2. Augšējo šķīduma slāni, vārglāzi nr.2, filtrēja, skaloja ar *Milli-Q* un ieskaloja nelielā tilpumā (5 – 10 mL) TRIS buferšķīdumā, jaunā 800 mL vārglāzē nr.3 un saglabāja turpmākai apstrādei. Vārglāzes nr.1 saturu sagatavoja atkārtotam aerācijas, atdalīšanas procesam, pēc augstāk aprakstītās secības. Nākamajā dienā veica paraugu atdalīšanu, augšējo slāni filtrēja, skaloja ar Milli-Q un pievienoja vārglāzes nr.3 saturam, ieskalojot (5 – 10 mL) ar TRIS buferšķīdumu, sagatavojot enzimatiskai apstrādei. Apakšējais slānis tālākos procesos vairs netiek izmantots.

Saldūdens apstrādes protokolā tika izmantots nātrija polivolfamāta šķīdums (*heavy liquid*) ar blīvumu 1,90 g/mL un dalāmās piltuves tilpums bija lielāks, 400 mL, kamēr šajā protokolā bija

100 mL. Kā arī saldūdens protokolā nākamais solis bija apstrāde ar nātrija dodecilsulfātu (SDS), taču šajā protokolā seko enzimatiskās reakcijas.

### **Parauga apstrāde ar enzīmiem TRIS buferšķīdumā**

Sagatavots 300 mL TRIS buferšķīdums (pH = 8,2). Jaunajā vārglāzē (nr.3), kur jau ir neliels daudzums paraugs no atdalīšanas pēc blīvuma, tika pievienots atlikušais buferšķīduma nepieciešamais tilpums, nepārsniedzot parauga kopējo tilpumu 300 mL. Ar automatiskās mikropipetes palīdzību paraugiem pievienoja 500 µL proteāzes enzīma. Paraugus ievietoja sildīšanas vannā ar kratīšanas funkciju uz 48h, 50°C nepārsniedzot to un kratīšanās ātrums nav lielāks par 100 rpm/min.

Saldūdens apstrādes protokolā izmantoja divus enzīmus – proteāzi un alkalāzi. Netika novērotas izmaiņas pievienojot alkalāzi, tāpēc šajā apstrādes protokolā izmantoja tikai proteāzes enzīmu.

### **Parauga apstrāde ar enzīmiem nātrija acetāta buferšķīdumā**

Sagatavots 300 mL acetāta buferšķīdums (pH = 4,8). Tika veikta paraugu filtrēšana un skalošana ar Milli-Q, lai atbrīvotos no TRIS buferšķīduma. Paraugus filtrēja uz 50 mikronu metāla filtra, ar Milli-Q skaloja paraugu vārglāzi vismaz 3 reizes, taču pēc filtrēšanas paraugs no filtra ar šļirces palīdzību tika ieskalots tajā pašā parauga vārglāzē. Ar mikropipetes palīdzību paraugiem pievienoja 500 µL celulāzes enzīmu un 100 µL hitināzes enzīmu. Paraugi ievietoti sildīšanas vannā ar kratīšanas funkciju uz 48h, 37°C nepārsniedzot to un kratīšanās ātrums nav lielāks par 100 rpm/min.

Sagatavots 300 mL acetāta buferšķīdums (pH = 4,8). Tika veikta paraugu filtrēšana un skalošana ar Milli-Q, lai atbrīvotos no iepriekšējā acetāta buferšķīduma. Paraugus filtrēja uz 50 mikronu metāla filtra, ar Milli-Q skaloja paraugu vārglāzi vismaz 3 reizes, un pēc filtrēšanas paraugs no filtra ar šļirces palīdzību tika ieskalots tajā pašā parauga vārglāzē. Ar mikropipetes palīdzību paraugiem pievienoja 500 µL viskozīma enzīma. Paraugi ievietoti sildīšanas vannā ar kratīšanas funkciju uz 48h, 50°C nepārsniedzot to un kratīšanās ātrums nav lielāks par 100 rpm/min.

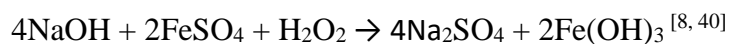
Saldūdens apstrādes protokolā visi trīs enzīmi – celulāze, hitināze, viskozīms – tika pievienoti vienlaikus un 50°C, 100 rpm/min, 48h, taču šajā apstrādes protokolā ievācot informāciju no literatūras, enzīmi – celullāze un hitināze – vislabāk veic savu funkciju 35 – 37°C, kā arī celullāzei 50°C ir lielāka iespējamība veidot sabiezējumus, kas veicinātu parauga piesārņošanu. Šos divus enzīmus pievienoja pirmos, izturēja 48h, 37°C 100rpm/min un pēc tam atsevišķi pievienoja viskozīma enzīmu un paaugstināja ūdens vannas temperatūru – 50°C, 100rpm/min, 48h.

### **Fentona reakcijas metode**

Sagatavoja 200 mL Milli-Q. Paraugus filtrēja uz 50 mikronu metāla filtra no acetāta buferšķīduma, parauga vārglāzi vairākas reizes skaloja ar Milli-Q. Izmantojot Milli-Q, metāla spiediena flakonu, iegūto uz filtra ieskaloja tajā pašā vārglāzē. Pievienoja Milli-Q ūdeni līdz 200 mL atzīmei.

Sagatavoto paraugu ielika ledusskapī un atdzesēja līdz šķīduma temperatūra bija intervālā no 15°C līdz 20°C. Fentona reakcija tika veikta velkmes skapī. Parauga vārglāzē ievietoja termometru, tad pievienoja 145 mL 50% ūdeņraža peroksīda, 65 mL 0,1 M nātrija hidroksīda un lēnām papildinām pievienoja 62 mL filtrētu dzelzs (II) sulfātu, lai izvairītos no pārāk augstas šķīduma temperatūras pieauguma, jo pieļaujamā šķīduma temperatūra bija 20 – 30°C. Sagatavoja ledus ūdens vannu, kurā varēja ievietot vārglāzi, kad šķīduma temperatūra tuvojas 24 – 26 grādiem, lai to atdzesētu un procesu uzrauga vismaz četras stundas, tādā veidā ar ledus vannu regulējot temperatūru. Pēc pirmajām četrām stundām, kad temperatūra ir stabilizējusies, atstāja reakcijai noritēt vēl vismaz 20 stundas.

Fentona reakcija ir oksidēšanās reakcija, kura tiek aktivizēta, izmantojot dzelzs (II) sulfātu, ūdeņraža peroksīda klātbūtnē:



### **Atdališana pēc blīvuma**

Sagatavoja filtrēšanas iekārtu. Vārglāzi ar paraugu filtrēja uz 50 mikronu metāla filtra. Vārglāzē ar nātrija polivolframāta ūdens šķīdumu (*heavy liquid*), kura blīvums - 1,75 g/mL,

ieskaloja iegūto no filtra, izmantojot šļirci. Vārglāzē ieskaloto šķīdumu pārnesa dalāmajā piltuvē, kur nātrija polivolframāta ūdens šķīdumu (*heavy liquid*) uzpildīja līdz 100 mL atzīmei. Veica manuālu aerāciju (maisīšanu) 5 minūtes, paraugu atstāja statīvā uz nakti.

Galvenā atšķirība saldūdens un šajā apstrādes protokolā ir nātrija polivolframāta (*heavy liquid*) ūdens šķīduma izmantotais blīvums. Saldūdens protokolā tas bija 1,70 g/mL, bet šajā protokolā – 1,75 g/mL.

### **Iztvaicēšana**

Uz 50 mikrometru metāla filtra filtrēja šķīduma augšējo slāni, filtrēšanas procesā dalāmo piltuvi skaloja ar *Milli-Q*, lai pilnīgi atbrīvotos no nātrija polivolframāta ūdens šķīduma (*heavy liquid*). Jaunā vārglāzē (nr.1), izmantojot etanolu ar spiediena pudeles palīdzību ieskaloja iegūto uz filtra, izmantojot pēc iespējas mazāku etanola tilpumu. Vārglāzi ar nelielo parauga – etanola šķīdumu ievietoja žāvēšanas skapī un ļāva šķīdumam iztvaicēties līdz aptuveni 10 mL lielam tilpumam, tad šķīdumu pārlēja stikla flakonā, kuru ievietoja atpakaļ žāvskapī, ļaujot šķīdumam iztvaicēties līdz 5 mL, tad CRIMP stikla flakons aizvērts ar gumijas aizbāzni un veic tālāku analizēšanas – identificēšanas procesu<sup>[8, 40]</sup>.

### **2.5. Virsmas aktīvo vielu eksperiments, izmantojot alternatīvu SDS līdzeklim**

Eksperimentālās daļas ietvaros tika veikts virsmas aktīvo vielu jeb salīdzināšanas eksperiments, lai izvērtētu un nodrošinātu videi saudzīgāku pieeju mikroplastmasas paraugu apstrādē. Uz doto brīdi plaši izmantots SDS virsmas aktīvās vielas līdzeklis mikroplastmasas paraugu apstrādes protokolos. Alternatīvais līdzeklis ir virsmas aktīvas vielas, kuras gatavotas uz dabiskas bāzes – augu eļļas, sīkāks līdzekļa sastāvs nav zināms. Virsmas aktīvo vielu līdzekļi bija trīs veidi – pirmais veids HLB 3,31 (F1); otrais – HLB 15,47 (F2); trešais – Tauku dedzinātājs (*FAT MANAGER*, F3), atšķiras ar krāsas toni un šķīduma blīvumu.

Nogulumu paraugi tika sadalīti pa sērijām, vienā sērijā iekļaujot astoņus paraugus – četrus kontroles paraugus un četrus nogulumu paraugus, kuri attiecīgi sadalīti ar konkrēto virsmas aktīvo vielu – SDS; HLB 3,31; HLB 15,47 un tauku dedzinātājs. Paraugi tika apstrādāti, izmantojot

saldūdens paraugu apstrādes protokolu. Trīs paraugu sērijas tika apstrādātas līdz enzimatisko reakciju solim (neieskaitot, skatīt 2.2.tabulu).

2.2.tabula

### Paraugu apstrādes posmi virsmas aktīvo vielu eksperimentam

Sērijas Nr.	Paraugu apstrādes posmi				
1.sērija	Parauga saldēšana un žāvēšana	Oksidēšana	Atdalīšana pēc blīvuma (1.)	Atdalīšana pēc blīvuma (2.)	Apstrāde ar SDS, F1, F2, F3
2.sērija					
3.sērija					

### 2.6. $\mu$ Raman iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā

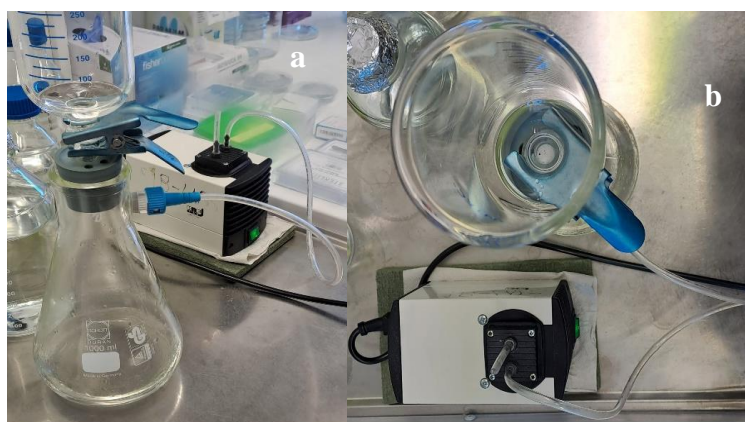
Apstrādāto nogulumu paraugu mērījumi ar  $\mu$ Raman iekārtu tika veikti Austrum-Somijas universitātē. 2.4.attēlā redzamā  $\mu$ -Raman iekārta ir pirmā no mikroplastmasas polimēru identificēšanas iekārtām, kas tika izmantota eksperimentālās daļas ietvaros. Pirms darba ar iekārtu tika veikta jau apstrādātu paraugu sagatavošana.



2.4.att. Mikroplastmasas polimēru identificēšanai izmantotā  $\mu$ -Raman iekārta [Foto: Sintija Bušmane]

Tika sagatavota filtrēšanas iekārtas sistēma (skatīt 2.5.attēlu a un b), kura tika izskalota ar Milli-Q, pēc tam 2.6.attēlā redzamais baltais alumīnija (III) oksīda ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) filtrs ar polietilēna gredzenu tika ievietots filtrēšanas iekārtas sistēmā starp turētājglāzi un filtra turētāju, uz tā tika filtrēts sagatavotais nogulumu paraugs etanolā. Nofiltrētais paraugs tika pārņemts un žāvēts Petri

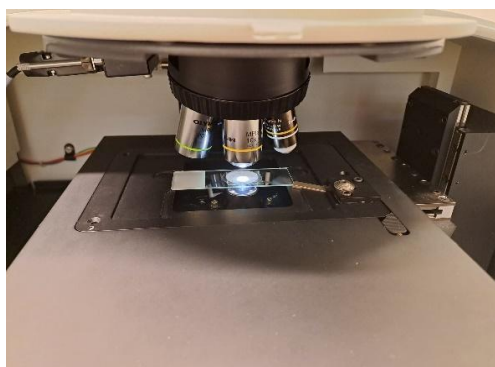
platē, līdz nākamās dienas rītam. Alumīnija (III) oksīda filtrs ar parauga saturu uzmanīgi tika piestiprināts pie priekšmetstikliņa un tika ievietots Raman iekārtā tālākam identifikācijas procesam (skatīt 2.7.att.). Pirms polimēru materiālu identificēšanas procesa uzsākšanas tika iegūta parauga saturs mape ar informāciju par to, kas atradās konkrētajā paraugā uz konkrētā filtra. Pirms automātiskās atlasēšanas veikšanas un polimēru identificēšanas procesa uzsākšanas tika iestatīti sekojoši parametri – lāzera jauda (28 mW), ekspozīcijas laiks (0,04 sec), skenējumu skaits (30), attēla pikseļu izmērs (0,5  $\mu\text{m}$ ),  $\mu$ -Raman konfokālais atvērums diametrs 50  $\mu\text{m}$ . Viena parauga automātiskās atlasēšanas process ilga aptuveni divas stundas (pie nosacījuma, ja nav pārāk blīvs paraugs ar daļiņām). Ja bija blīvs paraugs ar daļiņām, tad automātiskās atlasēšanas process tika dalīts vismaz divās daļās atkarībā no tā, cik blīvi daļiņas noklāj filtru. Paraugu analizēšana un identificēšana tika veikta, pie gaismas viļņa garuma 785 nm, izmantojot OMNIC programmu. Daļiņu identifikācijai un salīdzināšanai ar references bibliotēkām tika izmantotas 10 polimēru bibliotēkas.



2.5.att. Paraugiem izmantotā filtrēšanas iekārtas sistēma [Foto: Sintija Bušmane]



2.6.att. Paraugu filtrēšanai izmantotais alumīnija (III) oksīda filtrs ar apkārt filtram esošo polietilēna gredzenu [Foto: Sintija Bušmane]



**2.7.att. Alumīnija (III) oksīda filtra, ar parauga saturu, stiprinājums pie priekšmetstikliņa un novietojuma pozīcija Ramana iekārtā [Foto: Sintija Bušmane]**

### **2.7. Mikro-FTIR (*Agilent 620*) iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā**

Apstrādāto nogulumu paraugu mērījumi ar mikro-FTIR iekārtu tika veikti Alborgas universitātē (Dānija). 2.8.attēlā redzams paraugu analīzei izmantotā FPA- $\mu$ FTIR attēlveidošanas spektroskopijas iekārta ir nākamā no mikroplastmasas polimēru identificēšanas iekārtām, kas tika izmantota eksperimentālās daļas ietvaros. Pirms darba ar iekārtu tika veikta jau apstrādātu nogulumu paraugu sagatavošana. Mērījumi tika veikti, izmantojot Agilent 620 FTIR mikroskopu, kas aprīkots ar  $128 \times 128$  pikseļu MCT-FPA detektoru (Dzīvsudraba kadmija telurīda (*Mercury Cadmium Telluride*) — Fokālas plaknes bloku (*Focal plane array*)), kas savienots ar Cary 670 FTIR spektrometru. Tika izmantots 15x objektīvs. Šāds iestatījums ļāva izmērīt visu cinka selenīda virsmas (loga) laukumu ( $\varnothing 13 \text{ mm}$ ,  $78,5 \text{ mm}^2$ ) ar pikseļu izšķirtspēju  $5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^{[41]}$ .



**2.8.att. Paraugu analīzei izmantotā FPA- $\mu$ FTIR attēlveidošanas spektroskopijas iekārta [Foto: Sintija Bušmane]**

Iepriekš apstrādātie nogulumu paraugi tika izžāvēti, izmantojot iztvaicētāju. Izžāvētiem paraugiem tika pievienots zināms tilpums 50% etanola – paraugiem 3 mL, tukšajam paraugam 2 mL. Lai izvairītos no pārāk liela daļiņu blīvuma uz cinka selenīda virsmas (loga) tika ņemtas paraugu alikvotas. Alikvotas paņemšanai tika izmantota 100  $\mu$ L kapilārā stikla pipete ar kuras palīdzību paraugs tika pilināts uz kompresijas šūnā iestiprināta cinka selenīda (ZnSe –  $\varnothing$  13 mm, 2 mm biezumā) virsma (logs) (skatīt 2.9.att.)<sup>[41]</sup>. Paraugu pilināšana tika veikta pa maziem tilpumiem, sākot ar 500  $\mu$ L, tad paraugi apskatīti zem gaismas mikroskopa, lai konstatētu, cik blīvi daļiņas bija novietojušās uz cinka selenīda virsmas (loga). Pilināšana tika turpināta sasniedzot sekojošus tilpumus – 40A un 119.stacijas paraugi 1 mL, 121.stacijas un 34A paraugiem 1,5 mL, tukšajam paraugam 1 mL. Izpilīnot fiksēto alikvotas daudzumu, paraugi tika atstāti žāvēt līdz nākamās dienas rītam.



2.9.att. Cinka selenīda virsma (logs) iestiprināts kompresijas šūnā [Foto: Sintija Bušmane]

2.10.attēlā redzams kā izžāvētais paraugs tika sagatavots darbam ar iekārtu. Cinka selenīda virsma (logs) tika izņemts no kompresijas šūnas un pārņemts uz metāla parauga plati, kur tam blakus atradās tukša cinka selenīda virsma (logs) fona iegūšanas nolūkam. Parauga metāla plate tika ievietota iekārtā un nolaists aizsarglauks, lai pēc iespējas mazinātu iespējamo piesārņojumu no gaisa un telpas, un tika uzsākta parauga kartes (mapes) iegūšana. IS karte tika iegūta tiešās pārraides režīmā (*live FPA*) diapazonā no 3750 līdz 850  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[41]</sup>.



**2.10.att. Parauga sagatavošana darbam ar mikro-FTIR iekārtu [Foto: Sintija Bušmane]**

Iegūtajiem hiperspektrālajiem attēliem tika veikta automatizēta analīze mikroplastmasas polimēru identifikācijai ar vienkāršu programmatūru - siMPle. Pēc reģistrēto spektru konvertēšanas no caurlaidības (%T) uz absorbciju (ABS) un bāzu līnijas korekcijas veikšanas siMPle programmatūra ķīmiski identificē parauga daļiņas, salīdzinot katru IS kartes pikseli ar pēc pasūtījuma izveidotu bibliotēku. Tika iegūti kvantitatīvi dati par daļiņu daudzumu un detalizētu fizikāl-ķīmisko informāciju par katru daļiņu. (polimēra sastāvs, divdimensiju izmērs, aprēķinātais tilpums un masa<sup>[40]</sup>). Daļiņu identifikācijai un salīdzināšanai ar references bibliotēkām tika izmantotas 400 polimēru bibliotēkas.

## **2.8. Mikro-FTIR (Nicolet iN10) iekārtas izmantošana mikroplastmasas identifikācijā**

Nākamā metode polimēru identifikācijas noteikšanai ir atkārtoti mikro-FTIR metode, taču salīdzinot ar 2.7. apakšnodaļā aprakstīto, iekārtām ir atšķirības, pirmkārt, iekārtas ražotājs – Thermo SCIENTIFIC. Nākamā atšķirība ir paraugu analizēšana, iepriekšējā apakšnodaļā tika analizēta maza diametra cinka selenīda virsma (13 mm), taču šajā nodaļā tika analizēta lielāka virsma (47 mm), kas ir trīs reizes lielāka par cinka selenīda virsmu. Ņemot vērā, ka virsmas izmērs ir lielāks par cinka selenīda virsmu, tad attiecīgi nepieciešams ilgāks laiks, lai noanalizētu visa filtra virsmu. Eksperimentālās daļas ietvaros tika veikta polimēru identificēšana, izmantojot mikro-FTIR iekārtu (*skatīt 2.11.att.*) un programmu OMNIC. Jau iepriekš sagatavoti paraugi filtrēti uz alumīnija (III) oksīda filtriem (47 mm), atstāti istabas temperatūrā žāvēties uz nakti. Ņemot vērā, ka parauga filtrs ir salīdzinoši liela izmēra, diametrā, tad filtra analīze tika dalīta vismaz divās daļās (atkarībā no tā cik blīvi daļiņas atradās viena otrai), lai tiktu iegūts pārskatāms un reprezentatīvs rezultāts.

Viena filtra pilns analīzes laiks ir sešas līdz astoņas stundas, atkarībā no daļiņu daudzuma. Daļiņu identifikācijai un salīdzināšanai ar references bibliotēkām tika izmantotas 3 - 5 polimēru bibliotēkas.



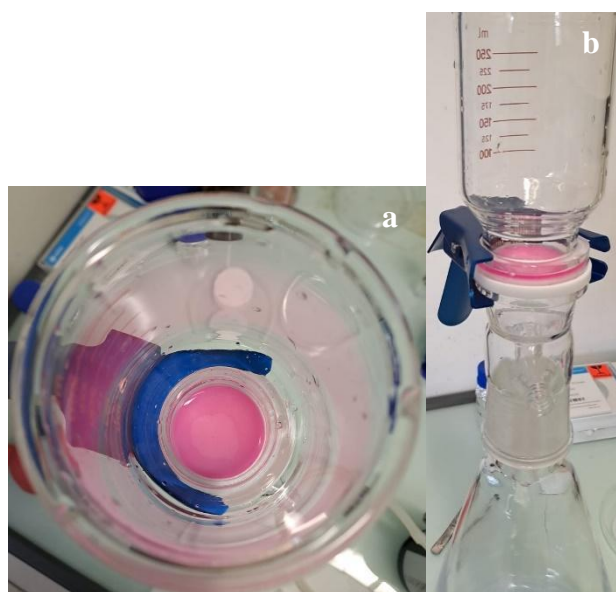
2.11.att. Mikroplastmasas identificēšanā, izmantotā mikro-FTIR iekārta Nicolet iN10<sup>[8]</sup>

## 2.9. Nīlas sarkanā krāsviela

Eksperimentālās daļas ietvaros tika veikta paraugu filtra iekrāsošana, izmantojot Nīlas sarkano krāsvielu, vieglākai mikroplastmasas daļiņu vizualizācijai. Parauga filtra iekrāsošanai tika izmantots Nīlas sarkanās krāsvielas šķīdums acetona ar koncentrāciju 1 mg/mL (*skatīt 2.12.att.*). Izmēģinājuma tests paraugu filtru iekrāsošanas metodei tika veikts ar zināmu polimēru materiālu, PP, PET un PS. Tests tika sagatavots, izmantojot tādas pašas uzglabāšanas apstākļus, kā nogulumu paraugiem – atradās 50% etanola šķīdumā, līdz filtrācijas procesam. Sagatavotais testa paraugs 50% etanola šķīdumā tika filtrēts uz alumīnija (III) oksīda filtra, pēc tam, izmantojot mikropipeti uz filtra, filtrēšanas sistēmā, tika veikta iekrāsošana ar Nīlas sarkano krāsvielu. Pilnīgai filtra nosegšanai ar Nīlas sarkano krāsvielu bija nepieciešami 600  $\mu$ l pagatavotā šķīduma. Pēc iekrāsošanas veikšanas paraugs tika atstāts 10 minūtes istabas temperatūrā, pēc tam filtrēts un kalots ar acetonu (*skatīt 2.13. a, b un 2.14.attēlu*). Paraugu filtri tika iekrāsoti pēc tam, kad tiem tika veikta mikro-FTIR analīze.



**2.12.att. Nīlas sarkanās krāsvielas acetona šķīdums ar koncentrāciju 1 mg/mL [Foto: Sintija Bušmane]**



**2.13.att. Filtrēšanas iekārtas sistēma paraugu filtru iekrāsošanai, izmantojot Nīlas sarkanās krāsvielu [Foto: Sintija Bušmane]**



**2.14.att. Testa paraugs ar zināmu polimēra veidu – PET - veicot iekrāsošanu ar Nīlas sarkano krāsvielu [Foto: Sintija Bušmane]**

### **2.10. Gaismas mikroskops un ATR-FTIR**

Eksperimentālās daļas ietvaros tika veikta polimēru identificēšana, izmantojot Thermo Fisher Scientific *Nicolet iS20* ATR-FTIR iekārtu (*skatīt 2.15.att.*) un programmu OMNIC. Jau iepriekš sagatavoti paraugi tika filtrēti uz stikla šķiedras GF/F filtriem un pēc tam žāvēti vismaz 10h. Paraugu filtri tika izpētīti zem gaismas mikroskopa, fragmentu daļiņas izlasītas atsevišķā platē un analizētas, izmantojot ATR-FTIR iekārtu.



**2.15.att. Mikroplastmasas identificēšanā, izmantotā ATR-FTIR iekārta Thermo Fisher Scientific *Nicolet iS20*<sup>[8]</sup>**

## 2.11. Kontroles paraugi (atgūstamības tests)

Eksperimentālās daļas ietvaros tika veikts kontroles (K) jeb atgūstamības tests ar polistirola lodītēm (diametrs – 100 μm) gan nogulumu paraugiem, gan eksperimentam ar alternatīviem reaģentiem.

Sākumā atlasītās polistirola lodītes tika sadalītas 4 nomarkētās vārglāzēs (lodīšu skaits: K1 (40A) – 101; K2 (34A) – 100; K3 (121) – 100; K4 (119) – 101)), kurām pēc tam tika veiktas apstrādes, pēc apstrādes protokola, kurš tika izmantots ar pašiem nogulumu paraugiem (skatīt augstāk 2.3. nogulumu apstrādes metodes), tādējādi, lai izvērtētu darba kvalitāti un zudumus darba laikā.

Vienīgā lodīšu skaitīšana tika veikta pēc pēdējā apstrādes procesa – ieskalošana etanolā. Eksperimentam ar alternatīviem reaģentiem lodīšu skaitīšana tika veikta pēc SDS apstrādes procesa<sup>[8, 40]</sup>.

## 2.12. Paraugu apstrādes un analīzes laika patēriņš

Kvalitatīvai un precīzai paraugu apstrādei ir nepieciešams daudz laika. 2.3.tabulā redzams, cik daudz laiks patērēts 24 paraugu apstrādei. Paraugi tika apstrādāti paralēli, kopā 24 paraugi. Visvairāk laiks patērēts paraugu apstrādē, it īpaši izturēšanas laiks, jo tad paraugi jāiztur noteiktu laiku (stundas), lai sasniegtu vēlamu un nepieciešamo rezultātu, kā arī, lai atbrīvotos no iespējamā parauga piemaisījuma, piemēram, organiskajām vielām.

*2.3.tabula*

**Patērētais laiks paraugu apstrādei**

<b>Apstrādes posms</b>	<b>Parauga apstrādes laiks, h</b>	<b>Izturēšanas laiks, h</b>
Oksidēšana	3	24
Paraugu saldēšana	2	24
Izsaldēšanas iekārta (Freeze dryer)	2	72
Atdalīšana pēc blīvuma (1.)	3	24

Apstrādes posms	Parauga apstrādes laiks, h	Izturēšanas laiks, h
Atdalīšana pēc blīvuma (2.)	3	24
Apstrāde ar TRIS buferi + 1.enzīmi	4	48
Apstrāde ar acetātbufferi + 2.enzīmi	4	48
Apstrāde ar acetātbufferi + 3.enzīmi	4	48
Fentona reakcija	7	24
Atdalīšana pēc blīvuma (3.)	3	24
Iztvaicēšana	3	336
PS lodīšu skaitīšana, sadalīšana pa paraugiem	3	-
<b>Kopā (24 paraugiem)</b>	<b>41</b>	<b>696</b>
<b>Visas stundas kopā</b>	<b>737</b>	<b>3,5 mēneši</b>

2.4.tabulā attēlots patērētais laiks jau sagatavotu paraugu filtrēšanai, sagatavošanai darbam ar iekārtu, kā arī patērētais laiks darbam ar Ramana spektrometru.

2.4.tabula

#### Patērētais laiks analizēšanai un identificēšanai

Apstrādes process	Apstrādes laiks, h	Darbs ar Ramana spektrometru, h
Paraugu filtrācija uz Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Filtra	8	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> filtra pārbaude	-	2
Filtru apskate, analizēšana, identificēšana	-	32
Atgūstamības tests ar zināmiem mikroplastmasas materiāliem (PE, PET)	7	7
Rezultātu apstrāde	32	-
<b>Kopā:</b>	<b>47</b>	<b>41</b>
<b>Visas stundas kopā (pieciem paraugiem):</b>	<b>88</b>	<b>11 dienas</b>

Kopā patērētais laiks piecu paraugu sagatavošanai darbam ar iekārtu divas dienas, patērētais laiks identificēšanai ar Ramana spektrometru piecas dienas. Datu un rezultātu apstrādei patērētas sešas dienas.

2.5.tabulā attēlots patērētais laiks jau sagatavotu paraugu filtrēšanai, sagatavošanai darbam ar iekārtu, kā arī patērētais laiks darbam ar mikro-FTIR (*Agilent 620*) iekārtu.

2.5.tabula

**Patērētais laiks analizēšanai un identificēšanai**

Apstrādes process	Apstrādes laiks, h	Darbs ar mikro-FTIR, h
Paraugu žāvēšana, uzpildīšana ar zināmu etanola tilpumu	8	-
Paraugu pilināšana uz ZnSe stikliņa, iegūstot noteiktu alikvotu, kas nepadara paraugu pārāk blīvu analizēšanas procesam	16	-
Mapju un neapstrādātu spektru iegūšana	-	24
Mapju un spektru apstrāde ar siMPLe programmu	-	16
Rezultātu apstrāde	40	-
<b>Kopā (pieciem paraugiem):</b>	120	40
<b>Visas stundas kopā:</b>	<b>104</b>	<b>13 dienas</b>

Kopā patērētais laiks piecu paraugu sagatavošanai darbam ar iekārtu trīs dienas, patērētais laiks identificēšanai ar mikro-FTIR iekārtu piecas dienas. Datu un rezultātu apstrādei patērētas piecas dienas.

2.6.tabulā attēlots patērētais laiks jau sagatavotu paraugu filtrēšanai, sagatavošanai darbam ar iekārtu, patērētais laiks darbam ar mikro-FTIR iekārtu (*Nicolet iN10*), kā arī Nīlas sarkanās krāsvielas iekrāsošanas mēģinājums.

**Patērētais laiks analizēšanai un identificēšanai**

Apstrādes process	Apstrādes laiks, h	Darbs ar mikro-FTIR, h
Apmācības	40	-
Paraugu filtrēšana uz Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> filtra	16	-
Testa materiāli ar Nīlas sarkano krāsvielu	32	-
Paraugu analizēšana, identificēšana	-	48
Rezultātu apstrāde	24	-
<b>Kopā (pieciem paraugiem):</b>	112	48
<b>Visas stundas kopā:</b>	160	20 dienas

Pirms darba uzsākšanas viena diena veltīta kopīgam darbam ar iekārtas speciālistu, apgūstot darbu ar iekārtu un programmatūru. Četras dienas veltītas citu iekārtu apskatei – atomspēku mikroskops (AFM), skenējošais elektronmikroskops (SEM/EDX), rentgenstaru difraktometrs (XRD), kurš tiek pielietots vecinātas mikroplastmasas izpētē. Kopā patērētais laiks piecu paraugu sagatavošanai darbam ar iekārtu ir divas dienas, patērētais laiks identificēšanai ar mikro-FTIR iekārtu ir sešas dienas. Testa materiālu sagatavošana un iekrāsošana ar Nīlas sarkano krāsvielu aizņēma četras dienas. Datu un rezultātu apstrādei patērētas trīs dienas.

### 3. REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS

Maģistra darbs tapis kā turpinājums diviem kursa darbiem, darba izstrādes laikā turpināts darbs pie paraugu apstrādes, virsmas aktīvo vielu eksperiments, paraugu analizēšana, identificēšana. Autores ieguldījums – maģistra darba eksperimentālās daļas laikā apstrādāti - 20 nogulumu paraugi, divi kuģa foni, 12 nogulumu paraugi virsmas aktīvās vielas eksperimentam, 16 kontroles paraugi ar polistirola lodītēm, četri tukšie paraugi. Veikta nogulumu paraugu daļiņu (>50 μm, >250 μm) skaitīšana, rezultātu analīze, veikts atkārtojuma tests Ramana spektrometrijas iekārtai, paraugu identifikācija ar Ramana iekārtu Somijā, paraugu identifikācija ar mikro-FTIR (*Agilent 620*) iekārtu, paraugu identifikācija ar mikro-FTIR (*Nicolet iN10*) iekārtu, paraugu filtru iekrāsošana ar Nīlas sarkano krāsvielu, paraugu identifikācija ar ATR-FTIR (*Nicolet iS20*), iegūto datu analīze un apstrāde.

#### 3.1. Ramana spektrometrija

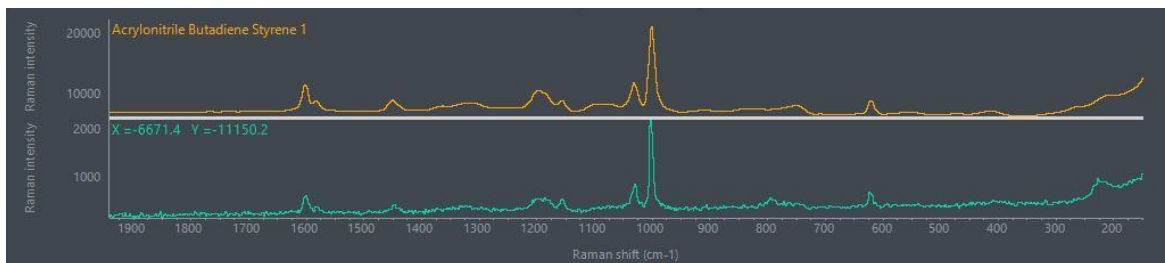
Kā viena no darbā izmantotajām polimēru veida identificēšanas metodēm bija Ramana spektrometrija. Rezultātu apstrādē tika ņemtas vērā tikai tās daļiņas, kuru sakritība ar references bibliotēku bija > 70%. Datu iegūšanai tika izmantota automātiskās atlasē pieeja (iekārta atzīmē un skaita daļiņas), nevis manuālās atlasē pieeja. Apstrādāto paraugu filtri tika analizēti divās daļās, izmantojot automātiskās atlasē pieeju, katrs analīzes laiks aizņēma divas – divas ar pusi stundas, tātad kopējais laiks viena filtra analīzei četras – piecas stundas. Šīs metodes ietvaros paraugu filtros tika konstatētas daļiņas, kas ir fragmenti, šķiedras netika konstatētas.

No četriem analizētiem paraugu un viena tukšā parauga filtriem, tika konstatētas kopā 1678 daļiņas paraugu filtros (skatīt 3.1.tabulā) un 173 daļiņas tukšā parauga filtrā. No visu piecu paraugu kopējo daļiņu skaita 30 tika atrastas plastmasas daļiņas, taču identificētas tikai trīs. To var skaidrot ar to, ka daļa no atrastajām 30 daļiņām tika identificētas, bet ar atbilstību, kas bija mazāka par 70%, tāpēc netika ņemti vērā šo daļiņu rezultāti. Kā arī parauga filtrs bija blīvs, daļiņai pārklājot vienu otru, veidojot lielākus fragmentus, ko iekārta uztvēra par vienu daļiņu, kā arī daļiņu blīvais novietojums uz filtra traucēja precīzāku katras atsevišķas daļiņas identificēšanu.

### Analizēto paraugu apkopojums

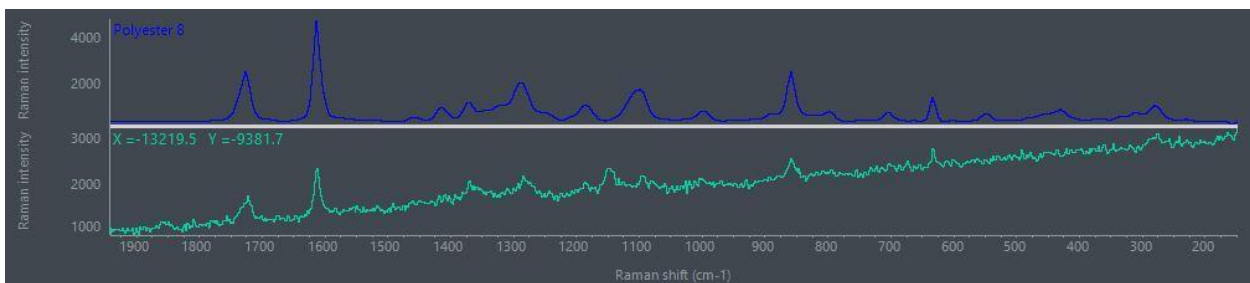
Parauga nosaukums	Daļiņu skaits	Atrasto plastmasas daļiņu skaits	Identificēto plastmasas daļiņu skaits	Polimēra tips	Atbilstība, %
34A	355	3	1	ABS	95
40A	323	0	0	-	-
121	336	6	1	PEST	76
119	320	4	1	PEST	83
Tukšais	173	17	0	-	-

Šīs metodes ietvaros nogulumu paraugos tika konstatēti sekojoši polimēru materiāli – akrilnitrila butadiēna stirols (ABS), un poliesters (PEST) un spektrālās atbilstības 95%, 76% un 83% (3.1.att., 1.tabula pielikumu sadaļā).



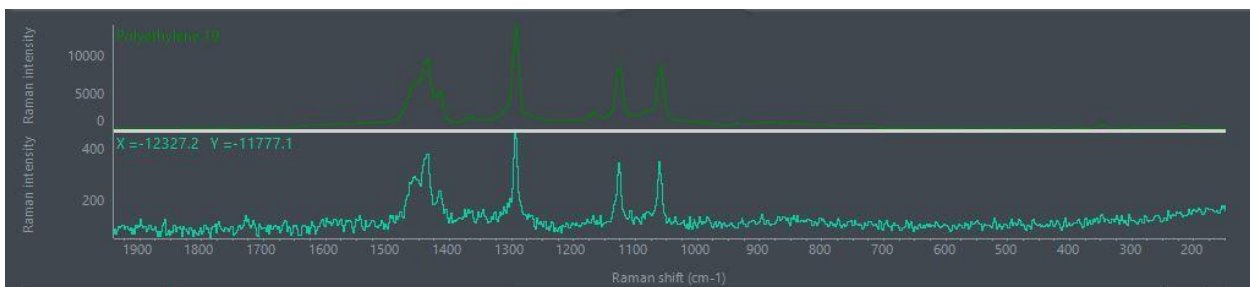
#### 3.1.att. Iegūtais parauga spektrs (zaļais) salīdzinājumā ar referenes bibliotēkas spektru (oranžais)

Akrilnitrila butadiēna stirolu izmanto mašīnu prototipu konstrukcijās, klaviatūras taustiņu izgatavošanā, cauruļu veidošanā u.c. Savukārt poliesters (*skatīt 3.2.att., 1.tabula pielikumu sadaļā*), ļoti pazīstams mikroplastmasas materiāls tiek plaši pielietots plastmasas pudeļu izgatavošanā, kanoē laivu sastāvā, hologrammās, filtros u.c.

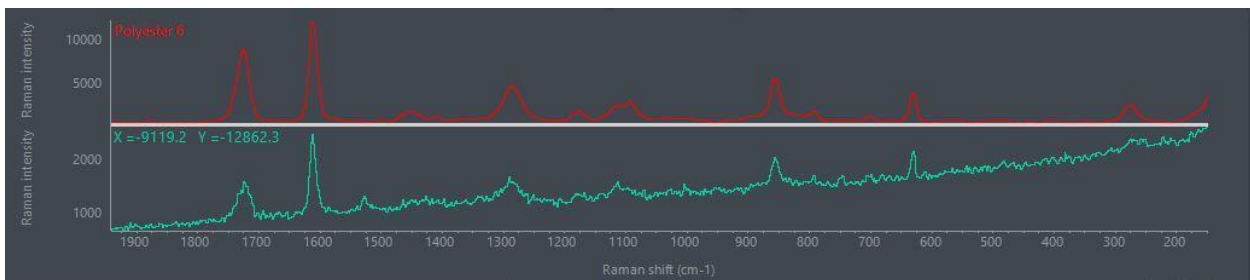


3.2.att. Iegūtais parauga spektrs (zaļais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (zilais)

Ekspierimenta laikā tika sagatavots un analizēts atgūstamības tests. Atgūstamības tests tika pagatavots no zināmiem mikroplastmasas materiāliem, lai pārbaudītu un pārliecinātos, ka iekārta spēj atpazīt un identificēt mikroplastmasu. Atgūstamības testā tika atrastas 172 mikroplastmasas daļiņas, no kurām tika identificētas 163 daļiņas. Atgūstamības testā tika identificēts polietilēns (PE) un poliesters (PEST) (skatīt 3.3.att. un 3.4.att.).



3.3.att. Iegūtais parauga spektrs (gaiši zaļais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (tumši zaļais)



3.4.att. Iegūtais parauga spektrs (gaiši zaļais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (sarkanais)

Atgūstamības testā tika izmantots PE un PEST materiālu maisījums, atlasītais daļiņu skaits bija 180 daļiņas. Testa paraugu filtrs bija blīvs ar daļiņām, tāpēc iespējams tika konstatētas 172 daļiņas un identificētas 163 daļiņas. Rezultātā iegūstot 91% materiāla atgūstamību, kā arī var konstatēt, ka iekārta darbojas labi, spēj atpazīt un identificēt mikroplastmasas polimēru materiālus.

### 3.2.Mikro-FTIR (Agilent 620)

Rezultātu apstrādē tika ņemtas vērā pārsvarā tās daļiņas, kuru sakritība ar references bibliotēku bija > 70%. Datu iegūšanai tika izmantota automātiskās atlasē pieeja, nevis manuālās atlasē pieeja. Tā kā tika analizēta cinka selenīda virsma (logs), bija iespējams noanalizēt visu virsmu uzreiz, izmantojot automātiskās atlasē pieeju, katrs analīzes laiks aizņēma četras – četras ar pusi stundas. Mikro-FTIR metodes ietvaros paraugu filtros, lai noteiktu analizēto daļiņu - vai tā ir fragments vai šķiedra - veikts garuma un platuma attiecības aprēķins. Ja iegūtā attiecība ir lielāka par pieci, tad tā ir šķiedra, ja mazāka – fragments<sup>[42]</sup>.

No četriem analizētiem paraugu un viena tukšā parauga filtriem, tika konstatētas kopā 457 daļiņas paraugu filtros un 26 daļiņas tukšā parauga filtrā, no tām tika atrastas un identificētas 159 plastmasas daļiņas. No atrastajām un identificētajām 159 daļiņām, 144 (86,8%) daļiņas ir fragmenti un 15 (13,2%) daļiņas – šķiedras.

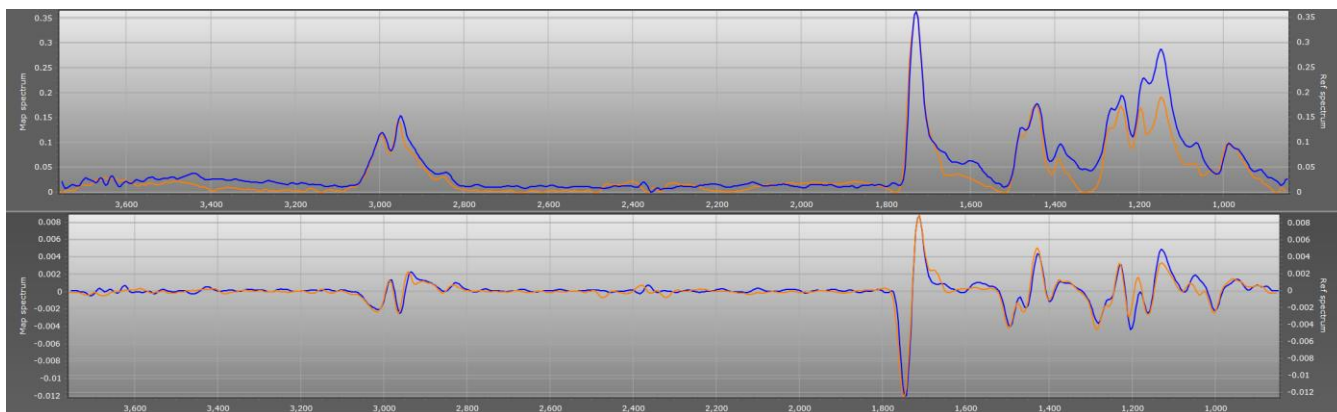
3.2.tabula

#### Analizēto paraugu apkopojums

Parauga nosaukums	Daļiņu skaits	Atrasto plastmasas daļiņu skaits	Identificēto plastmasas daļiņu skaits	Polimēra tips	Atbilstība, %
34A	47	43	43	Akrila krāsa, Epoksīdsveķi, PA, PE, PEST, PHB, PP, PVH	>70%
40A	90	49	49	Akrila krāsa, EVA, PA, PAN, PE, PEST, PHB, PP, PS, PUR, PVH	>70%

Parauga nosaukums	Daļiņu skaits	Atrasto plastmasas daļiņu skaits	Identificēto plastmasas daļiņu skaits	Polimēra tips
121	294	15	15	Akrila krāsa, PA, PEEK, PEST, PP
119	26	26	26	Akrila krāsa, PAN, PE, PP, PS
Tukšais	26	26	26	ABS, PA, PE, PEST, PP, PUR

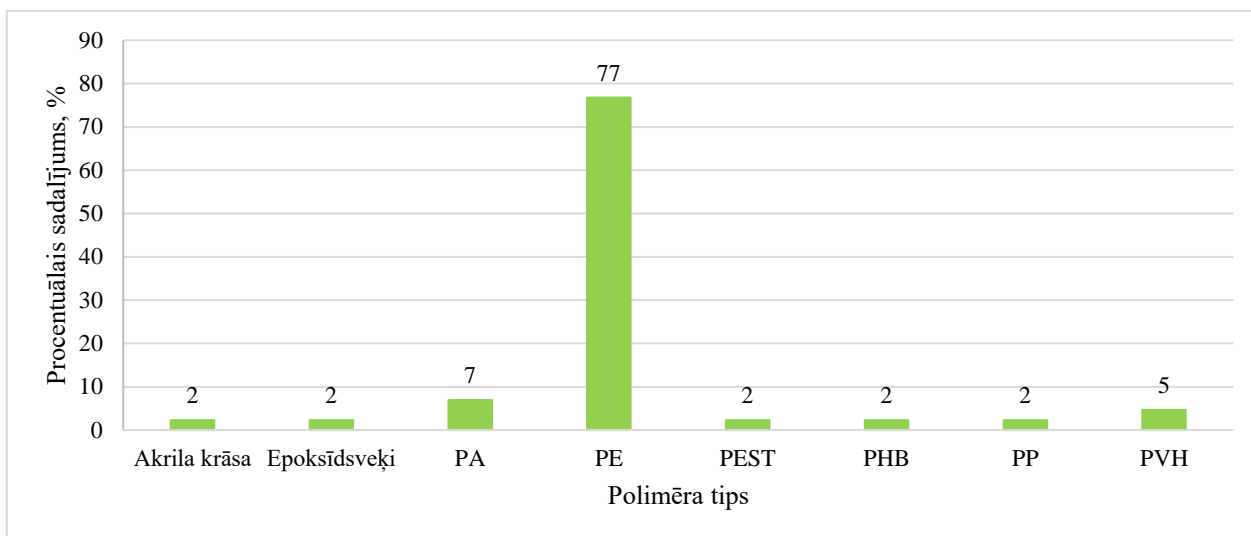
34A nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.1 (2.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 92,10  $\mu\text{m}$  un platumu 58,50  $\mu\text{m}$ , garuma/platuma attiecība 1,6, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija akrils (3.5.att.). Akrila materiāls tiek izmantots skaistumkopšanas nozarē, krāsā, drošības barjeru veidošanā, apavos, medicīnas iekārtās un mēbelēs. Akrilam ir labi piemērotas īpašības kā plastmasas materiālam – izturīgums, cietība – taču vienlaicīgi to ir iespējams labi modelēt pēc vajadzībām.



**3.5.att.1.tabulas nr.1 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar referenes bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Akrils, atbilstība 90%**

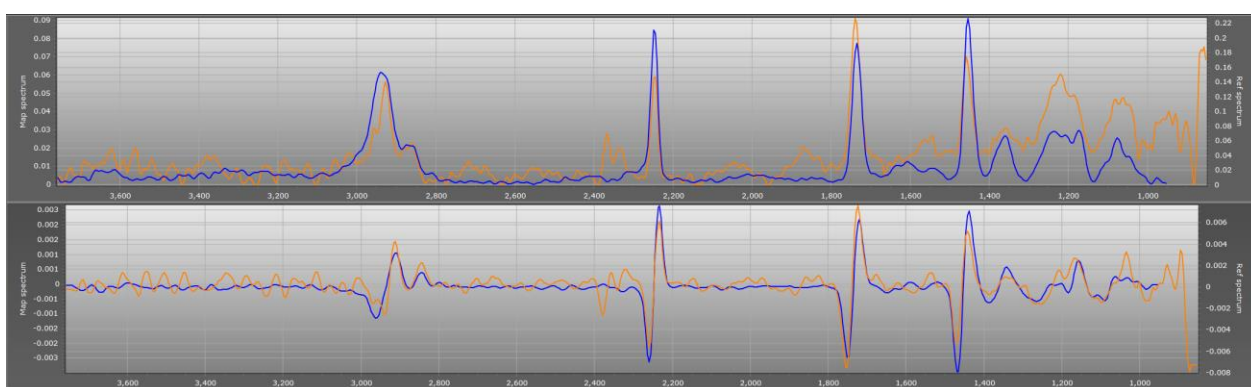
Nogulumu paraugā tika konstatētas 47 daļiņas un identificētas 43 daļiņas. 3.6.attēlā redzama diagramma, kurā attēloti šajā nogulumu paraugā izplatītākie materiāli – akrils (3%), polietilēns (77%), polivinilhlorīds (5%) u.c. No identificētajām 43 daļiņām paraugā pēc attiecības aprēķina

konstatēti 38 fragmenti un 5 šķiedras. Pārējās četras daļiņas tika identificētas, taču to sliktās atbilstības dēļ, netika ņemtas vērā datu analīzē.



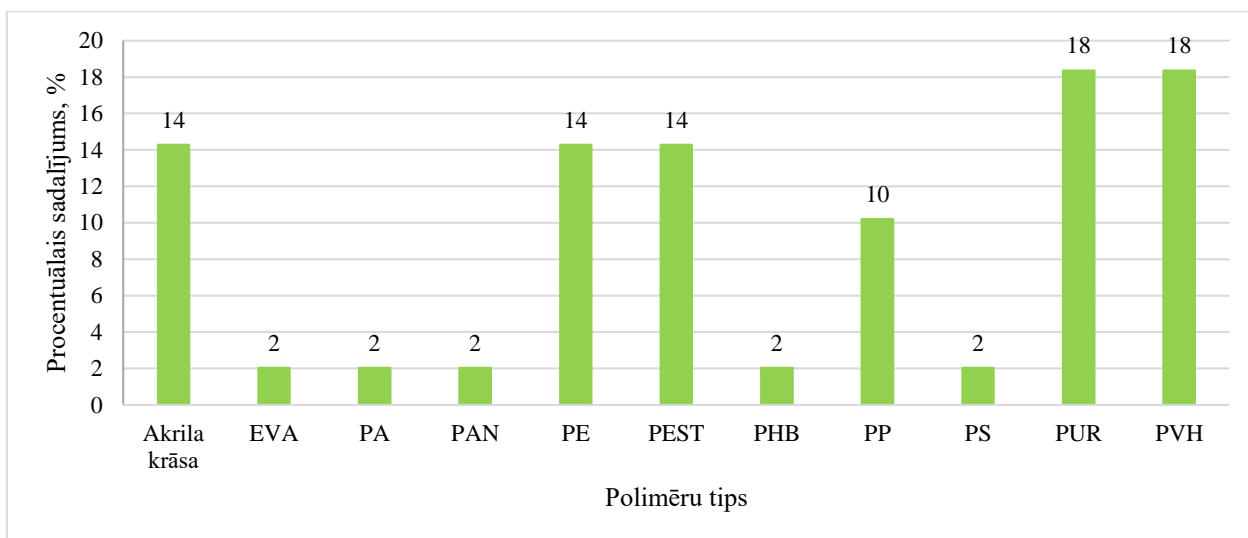
### 3.6.att. Izplatītākie polimēru materiāli 34A (jūra) nogulumu paraugā

40A nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.9 (3.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 220,30 μm un platumu 51,20 μm, garuma/platuma attiecība 4,3, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija poliakrilnitrils (3.7.att.). Poliakrilnitrila materiāls tiek izmantots apģērbu ražošanas industrijā, iepakojumu izgatavošana, elektropreču rūpniecībā u.c.



3.7.att. 2.tabulas nr.9 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar referenes bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Poliakrilnitrils, atbilstība 94%

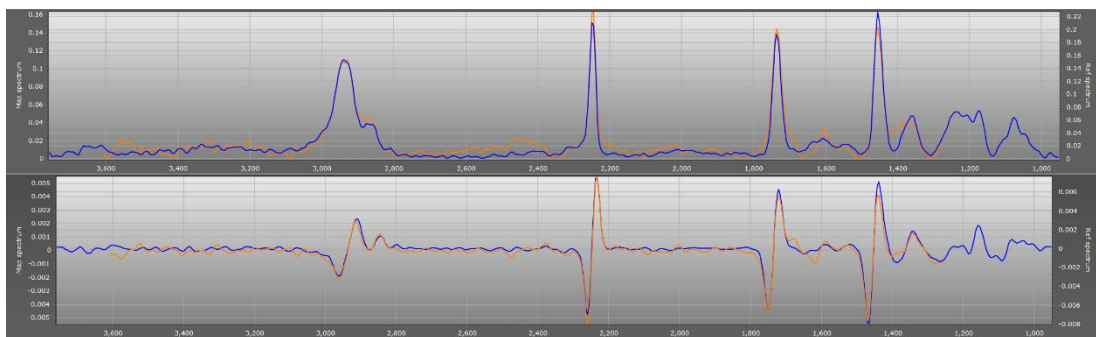
40A nogulumu paraugā tika konstatētas 90 daļiņas un identificētas 49 daļiņas. 3.8.attēlā redzama diagramma, kurā attēloti šajā nogulumu paraugā izplatītākie materiāli – polivinilhlorīds (19%), poliuretāns (19%), polistirols (2%), etilvinilacetāts (2%) u.c. No identificētajām 49 daļiņām paraugā pēc attiecības aprēķina konstatēti 48 fragmenti un 1 šķiedra.



### 3.8.att. Izplatītākie polimēru materiāli 40A (jūra) nogulumu paraugā

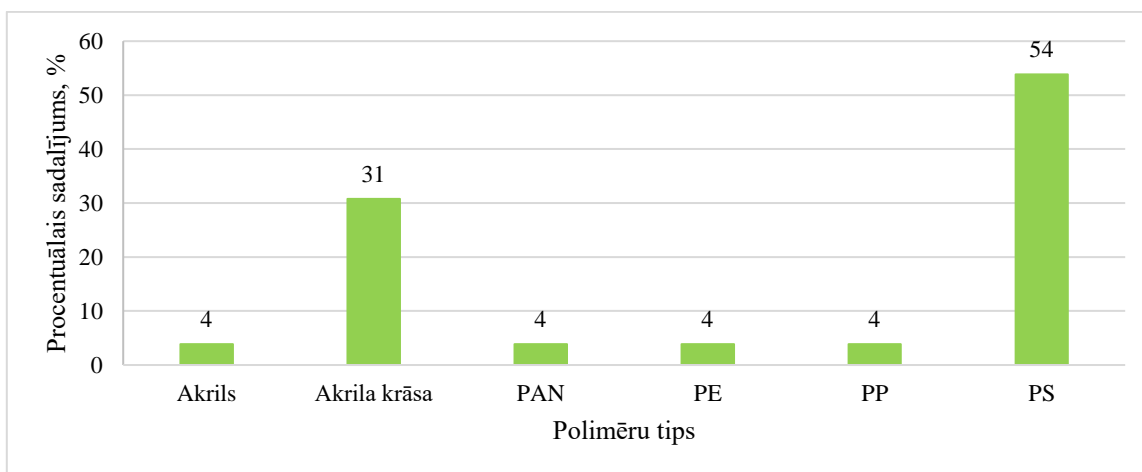
Identificēto daļiņu daudzums salīdzinājumā ar konstatēto daļiņu daudzumu skaidrojams, ka pārbaudot iegūtos spektrus ar referenes bibliotēkas spektriem, neskatoties uz to labo atbilstību, tika novērota signālsmaiļu nesakritība, līdz ar to šāda veida spektri netika ņemti vērā datu analīzē.

119.stacijas nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.9 (4.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 123,00 μm un platumu 18,20 μm, garuma/platuma attiecība 6,8, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir šķiedra un identificētais materiāls bija poliakrilnitrils (3.9. att.). Lai arī iegūtā spektra un referenes bibliotēkas spektra atbilstība ir tikai 67%, rezultāts ir vērā ņemams, jo pirmās trīs signāla smailes, kas ir būtiskākās sakrīt gan iegūtajā, gan referenes spektrā. Poliakrilnitrila materiāls tiek izmantots apģērbu ražošanas industrijā, iepakojumu izgatavošana, elektropreču rūpniecībā u.c.



**3.9.att.3.tabulas nr.9 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar referenes bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Poliakrilnitrils, atbilstība 67%**

119.stacijas nogulumu paraugā tika konstatētas un identificētas 26 daļiņas. 3.10.attēlā redzama diagramma, kurā attēloti šajā nogulumu paraugā izplatītākie materiāli – polistirols (54%), akrila krāsa (30%), poliakrilnitrils (4%) u.c. Un no identificētajām 26 daļiņām paraugā pēc attiecības aprēķina konstatēti 25 fragmenti un 1 šķiedra.

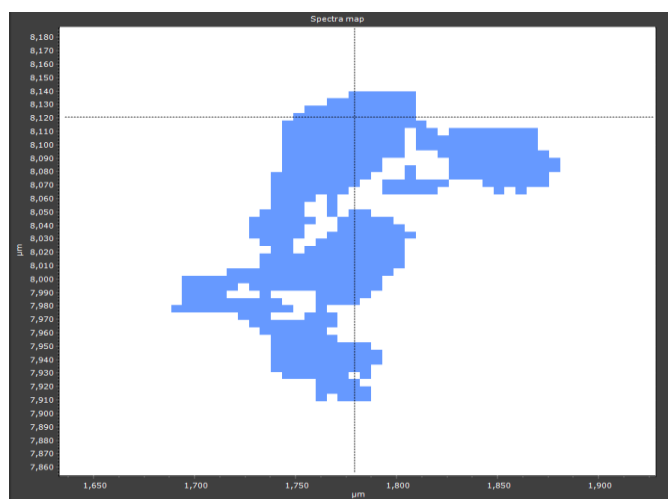


**3.10.att.Izplatītākie polimēru materiāli 119.stacijas (līcis) nogulumu paraugā**

121.stacijas nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.9 (5.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 234,10 μm un platumu 81,30 μm, garuma/platuma attiecība 2,9, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija poliēterēterketons (3.11. un 3.12.att.). Poliēterēterketona materiāls tiek izmantots kā izolators elektroniskajās iekārtās, lai samazinātu uzkaršanas procesu, poliēterēterketons ir dārgs termoplastmasas polimērs ar augstu temperatūras izturību u.c.

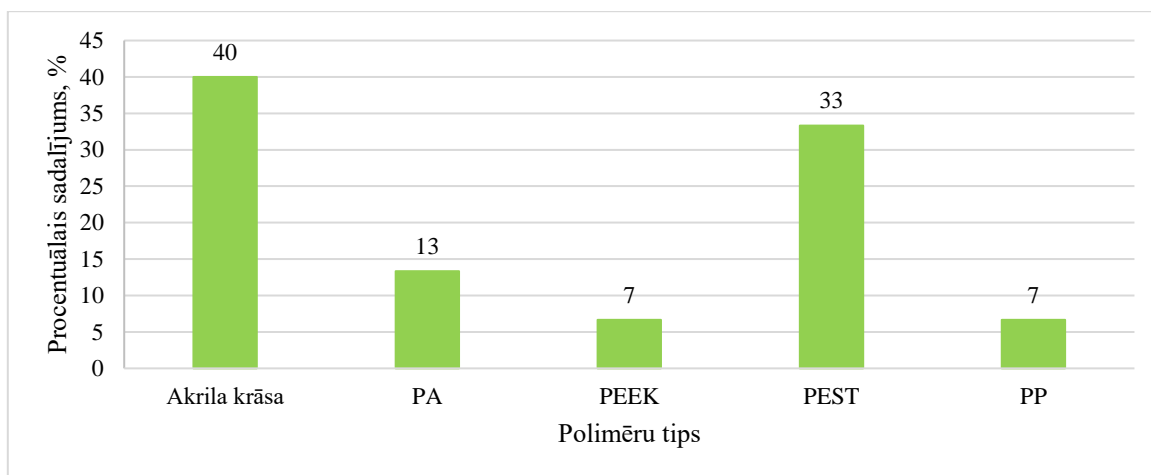


**3.11.att.4.tabulas nr.9 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (zila), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Poliēterēterketons, atbilstība 79%**



**3.12.att.4.tabulas nr.9 daļiņas attēlojums pikseļos**

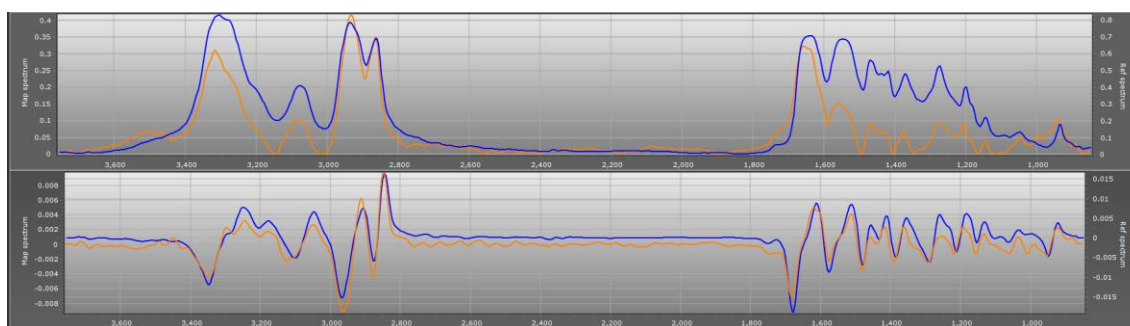
121.stacijas nogulumu paraugā tika konstatētas 294 daļiņas un identificētas 15 daļiņas. 3.13.attēlā redzama diagramma, kurā attēloti šajā nogulumu paraugā izplatītākie materiāli – akrila krāsa (40%), poliesters (33%), poliēterēterketons (7%) u.c. Un no identificētajām 26 daļiņām paraugā pēc attiecības aprēķina konstatēti 9 fragmenti un 6 šķiedras.



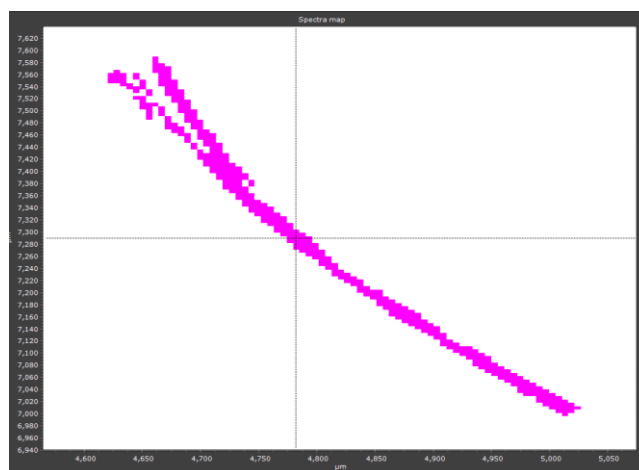
### 3.13.att. Izplatītākie polimēru materiāli 121.stacijas (līcis) nogulumu paraugā

121.stacijas nogulumu paraugiem ir tāda pati situācija kā 40A nogulumu parauga gadījumā, ka 279 iegūtie spektri neatbilda references bibliotēkas spektriem, signālsmailem netika atrasta pietiekami laba atbilstība, lai spektri un iegūtais polimēra tipa rezultāts būtu vērā ņemams.

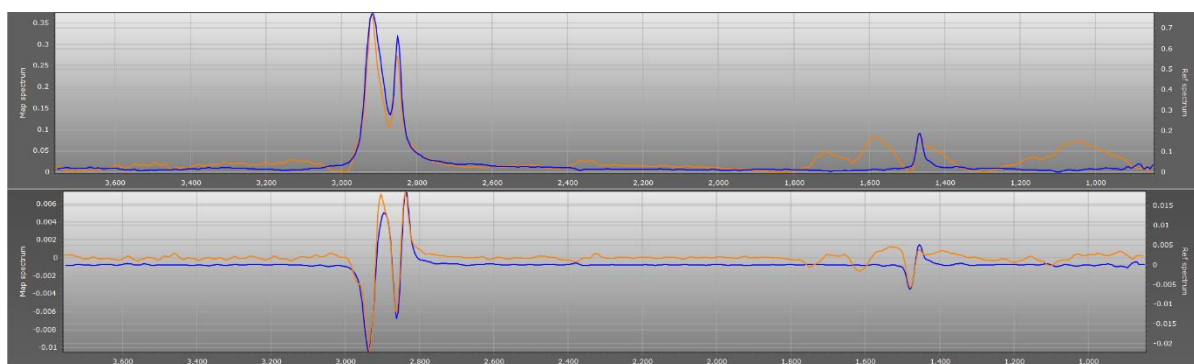
Tukšajā paraugā tika noteikta daļiņas nr.3, nr.5, nr.8 (6.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumiem 690,00 μm, 39,00 μm, 81,20 μm un platumiem 23,10 μm, 23,70 μm, 29,40 μm, garuma/platuma attiecības 29,87, 1,6 un 2,8, kas liecina, ka noteiktā viena daļiņa ir šķiedra, divas daļiņas ir fragmenti un identificētie materiāli bija poliamīds, polietilēns un poliesters (3.14., 3.15., 3.16. un 3.17.att.). Poliamīda materiāls tiek izmantots tekstila industrijā, virtuves piederumu ražošanā u.c. Polietilēns ir plaši pielietots iepakojuma maisiņu ražošanā, dzeramo pudeļu izgatavošanā u.c. Poliesters – pudeļu ražošana, līmlentēs, šķidro kristālu displejos u.c.



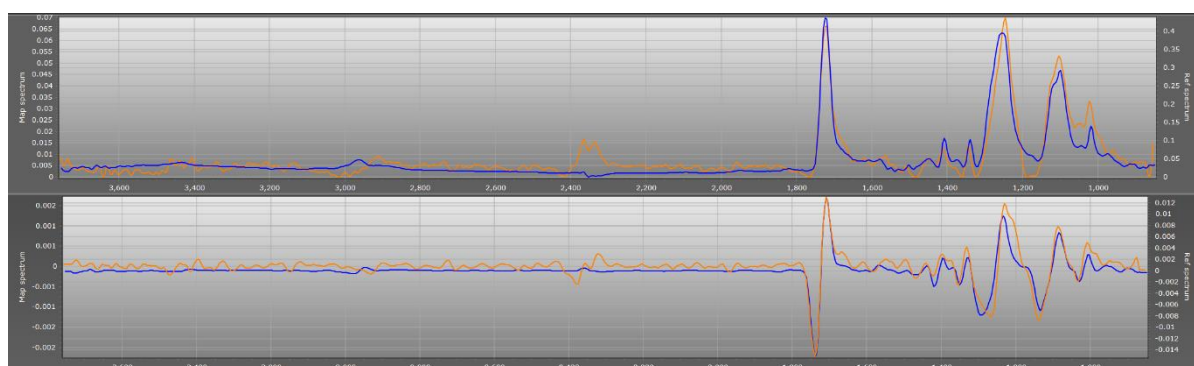
3.14.att.5.tabulas nr.3 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Poliamīds, atbilstība 76%



3.15.att.5.tabulas nr.3 daļiņas attēlojums pikseļos

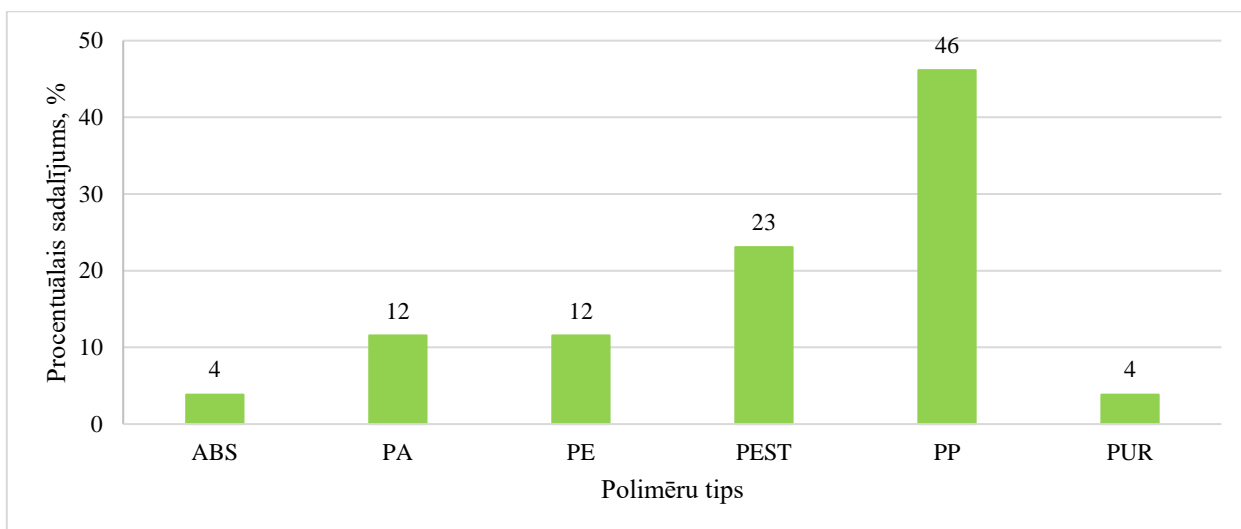


3.16.att.5.tabulas nr.5 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Polietilēns, atbilstība 83%



3.17.att.5.tabulas nr.8 daļiņas mikro-FTIR spektrs (oranžais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (zilais), kā arī pirmā atvasinājuma spektrs. Poliesters, atbilstība 88%

Tukšajā paraugā tika konstatētas identificētas 26 daļiņas. 3.18.attēlā redzama diagramma, kurā attēloti šajā nogulumu paraugā izplatītākie materiāli – polipropilēns (46%), poliesters (23%), polietilēns (12%), poliamīds (11%), akrilonitrila butadiēna stirols (4%) un poliuretāns (4%). Un no identificētajām 26 daļiņām paraugā pēc attiecības aprēķina konstatēti 24 fragmenti un 2 šķiedras.



### 3.18.att.Izplatītākie polimēru materiāli tukšajā paraugā

Ņemot vērā, ka tukšais paraugs tika gatavots ar mērķi, lai izvērtētu apkārtējas vides piesārņojumu paraugu apstrādes un analizēšanas laikā, tad var konstatēt, ka izplatītākie polimēru veidi ir poliesters (23%), polipropilēns (46%), polietilēns (12%) un poliamīds (11%). Izvērtējot iegūtos nogulumu paraugu rezultātus, augstāk minēto polimēru materiālu attiecība ir mazāka kā tukšajā paraugā, tāpēc sekojoši polimēru materiāli – polipropilēns, polietilēns, poliesters un poliamīds – tiek uztverti kā apkārtējās vides piesārņojums un rezultātos vērā neņemams, izņemot 34A nogulumu paraugu, jo tur polietilēna attiecība ir 77%, kas krietni pārsniedz tukšā parauga attiecību.

### 3.3.Mikro-FTIR (Nicolet iN10)

Rezultātu apstrādē tika ņemtas vērā tās daļiņas, kuru sakritība ar references bibliotēku bija >70%. Datu iegūšanai tika izmantota kombinēta pieeja, gan automātiskās atlases, gan manuālās atlases pieeja. Tā kā tika analizēta alumīnija (III) oksīda filtrs ar diametru 47 mm, analīzes laiks variēja no sešām līdz astoņām stundām, atkarībā no daļiņu daudzuma. Mikro-FTIR metodes

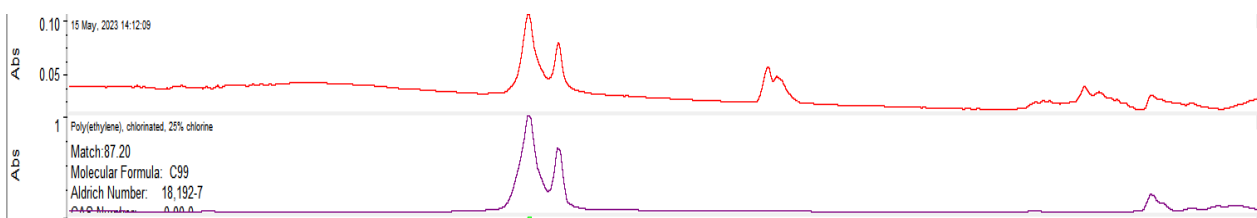
ietvaros paraugu filtros, lai noteiktu analizēto daļiņu - vai tā ir fragments vai šķiedra - veikts garuma un platuma attiecības aprēķins. Ja iegūtā attiecība ir lielāka par pieci, tad tā ir šķiedra, ja mazāka – fragments<sup>[42]</sup>.

3.3.tabula

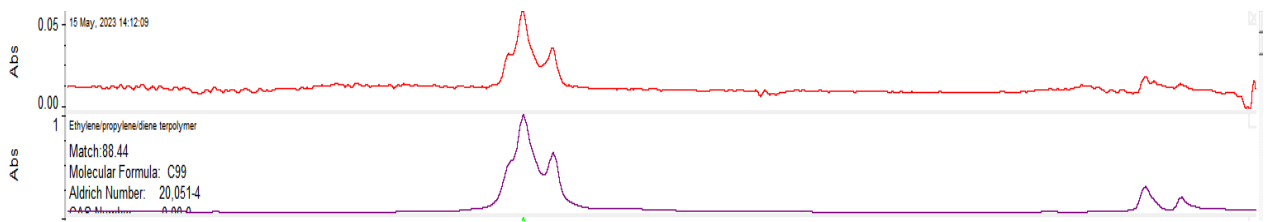
### Analizēto paraugu apkopojums

Parauga nosaukums	Daļiņu skaits	Atrasto plastmasas daļiņu skaits	Identificēto plastmasas daļiņu skaits	Polimēra tips	Atbilstība, %
34A	95	21	21	PE, EEA	>70%
40A	323	8	8	PE, EEA	>70%
121	105	-	-	-	-
119	88	8	8	PE, EEA	>70%
Tukšais	50	-	-	-	-

119.stacijas nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.1 (7.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 77,50 μm un platumu 40,80 μm, garuma/platuma attiecība 1,9, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija polietilēns (3.19.attēls). 119.stacijas nogulumu paraugā tika konstatēti tikai divi polimēri – polietilēns (PE) un etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA, skatīt 3.20.att.). EEA kopolimērs tiek izmantots elastīga iepakojuma ražošanā, lamināta caurlītēs, garšvielu iepakojumos, kā arī aizsargpārklājumā metālu virsmām. Kopolimēra pamata īpašības – augsta izturība, termiskā stabilitāte, elastība u.c.



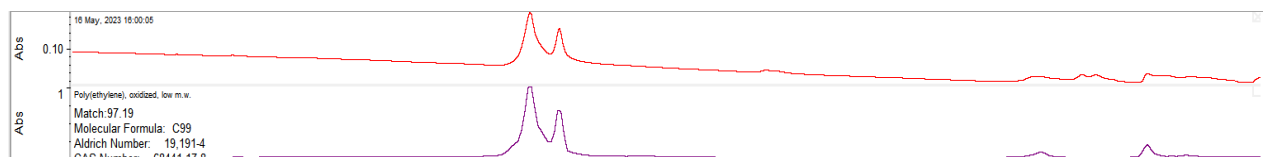
3.19.att.6.tabulas nr.1 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violetais). Polietilēns, atbilstība 87%



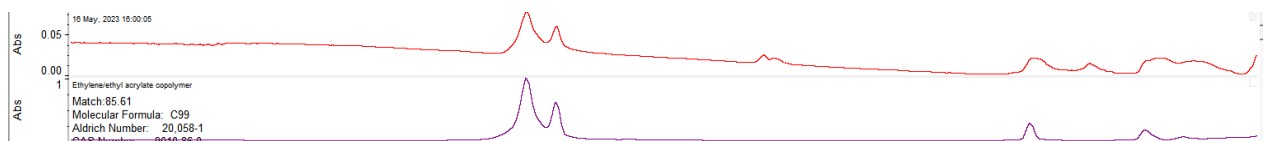
**3.20.att.6.tabulas nr.2 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violets). Etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA), atbilstība 88%**

119. stacijas nogulumu paraugā tika identificētas 8 mikroplastmasas daļiņas, no kurām piecas tika identificētas kā polietilēns (62%) un trīs daļiņas kā etilēna/etilakrilāta kopolimērs (38%). No identificētajām 8 daļiņām, tika konstatēts, ka septiņas no mikroplastmasas daļiņām ir fragmenti un tikai viena ir šķiedra. Mazais identificēto daļiņu daudzums skaidrojams ar to, ka identificēšanas procesā tikai izmantotas tikai piecas references bibliotēkas, kas ir par maz, lai iegūtu labas sakrītības spektrus.

40A nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.1 (8.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 231,50 μm un platumu 96,60 μm, garuma/platuma attiecība 2,4, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija polietilēns (3.21.att.). 40A nogulumu paraugā tika konstatēti tikai divi polimēri – polietilēns (PE) un etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA, skatīt 3.22.att.).



**3.21.att.7.tabulas nr.1 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violets). Polietilēns (PE), atbilstība 97%**

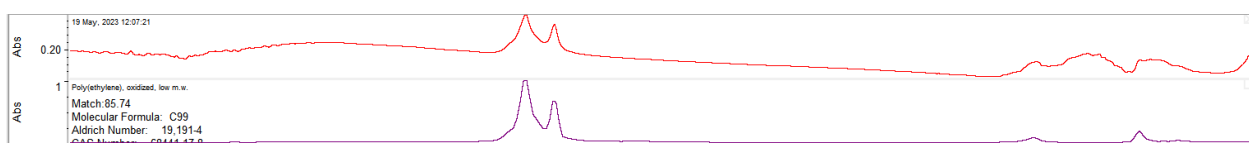


**3.22.att.7.tabulas nr.7 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violets). Etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA), atbilstība 87%**

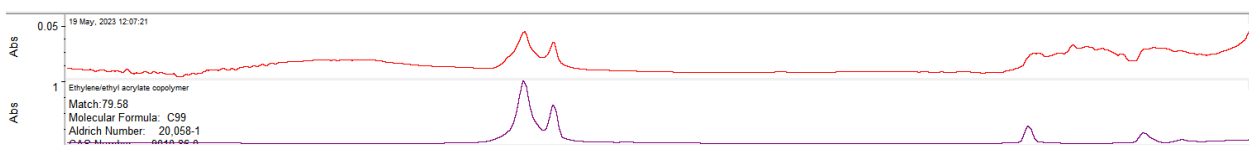
40A nogulumu paraugā tika identificētas 8 mikroplastmasas daļiņas, no kurām septiņas tika identificētas kā polietilēns (87%) un viena daļiņa kā etilēna/etilakrilāta kopolimērs (13%). Visas identificētās daļiņas bija fragmenti. Mazais identificēto daļiņu daudzums skaidrojams ar to, ka identificēšanas procesā tikai izmantotas tikai piecas references bibliotēkas, kas ir par maz, lai iegūtu labas sakritības spektrus.

121.stacijas paraugos tika atrastas 105 daļiņas, taču neviena netika identificēta, jo iegūti sliktas kvalitātes spektri, kā arī to atbilstība bija krietni zem 70%. Tāpat arī laboratorijas tukšajā paraugā, tika atrastas 50 daļiņas, taču netika neviena identificēta, sliktās atbilstības dēļ.

34A nogulumu paraugā tika noteikta daļiņa nr.1 (9.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) ar garumu 101,60 μm un platumu 89,20 μm, garuma/platuma attiecība 1,1, kas liecina, ka noteiktā daļiņa ir fragments un identificētais materiāls bija polietilēns (3.23.att.). 34A nogulumu paraugā tika konstatēti tikai divi polimēri – polietilēns (PE) un etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA, *skatīt* 3.24.att.).



**3.23.att.8.tabulas nr.1 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violets). Polietilēns (PE), atbilstība 86%**



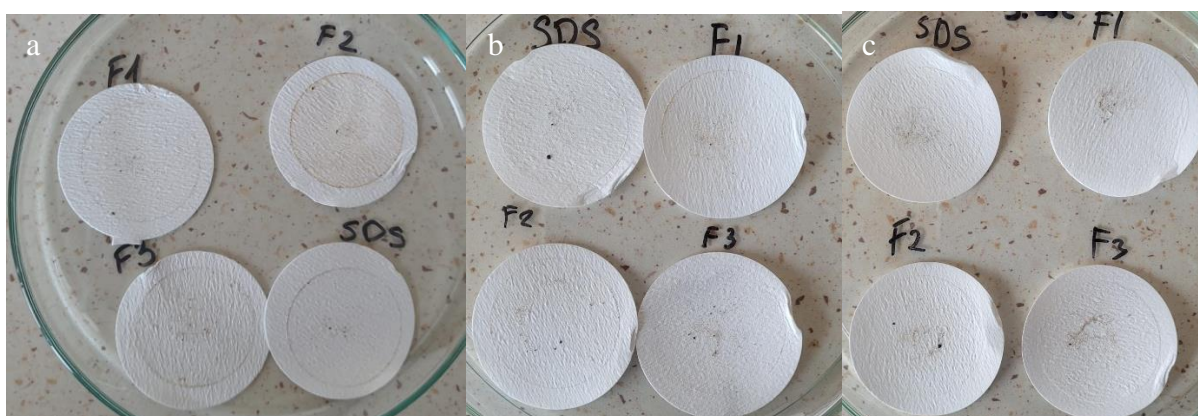
**3.24.att.7.tabulas nr.10 daļiņas mikro-FTIR spektrs (sarkanais) salīdzinājumā ar references bibliotēkas spektru (violets). Etilēna/etilakrilāta kopolimērs (EEA), atbilstība 87%**

34A nogulumu paraugā tika identificētas 21 mikroplastmasas daļiņas, no kurām 15 tika identificētas kā polietilēns (71%) un sešas daļiņas kā etilēna/etilakrilāta kopolimērs (29%). Visas identificētās daļiņas bija fragmenti. Mazais identificēto daļiņu daudzums skaidrojams ar to, ka

identificēšanas procesā tikai izmantotas tikai piecas references bibliotēkas, kas ir par maz, lai iegūtu labas sakritības spektrus.

### 3.4. Virsmas aktīvo vielu eksperiments, izmantojot alternatīvu SDS līdzeklim

Darba eksperimentālajā daļā tika izmantoti trīs veidu virsmas aktīvie līdzekļi – pirmais veids HLB 3,31 (F1); otrais – HLB 15,47 (F2); trešais – Tauku dedzinātājs (*FAT MANAGER*, F3), atšķiras ar krāsas toni un šķīduma blīvumu. Nogulumu paraugi apstrādāti līdz enzimatisko reakciju solim, pēc tam filtrēti uz GF/F filtra un aplūkoti gaismas mikroskopā (*skatīt 3.25.att.*), analizēti ar ATR-FTIR.



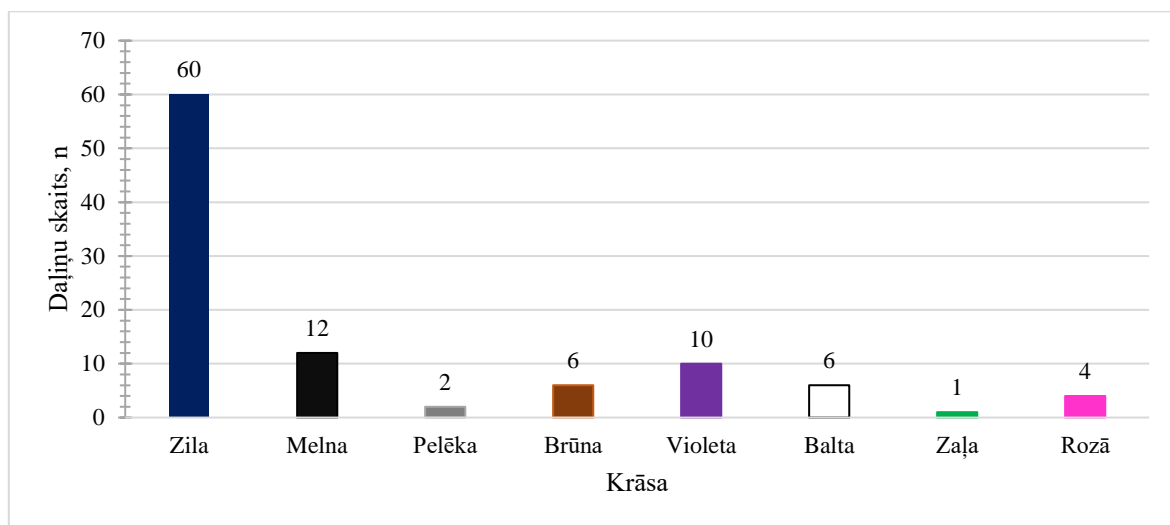
3.25.att. Virsmas aktīvo vielu eksperiments ar alternatīviem reaģentiem (a – pirmā sērija, b – otrā sērija, c – trešā sērija, F1 – HLB 3,31, F2 – HLB 15,47, F3 – Tauku dedzinātājs (*FAT MANAGER*))

Vizuāli nav novērotas būtiskas atšķirības starp videi draudzīgo virsmas aktīvo vielu līdzekli un SDS.

Izmantojot gaismas mikroskopu tika izpētīti filtri, saskaitītas daļiņas un secināts, ka filtri satur daudz šķiedru, dažādās krāsās un tikai nedaudz fragmentu daļiņu. Fragmentu daļiņas tika izlasītas un analizētas ar ATR-FTIR, taču iegūtie rezultāti neuzrādīja plastmasas polimērus un to atbilstība ar references bibliotēkām bija krietni mazāka par 70%.

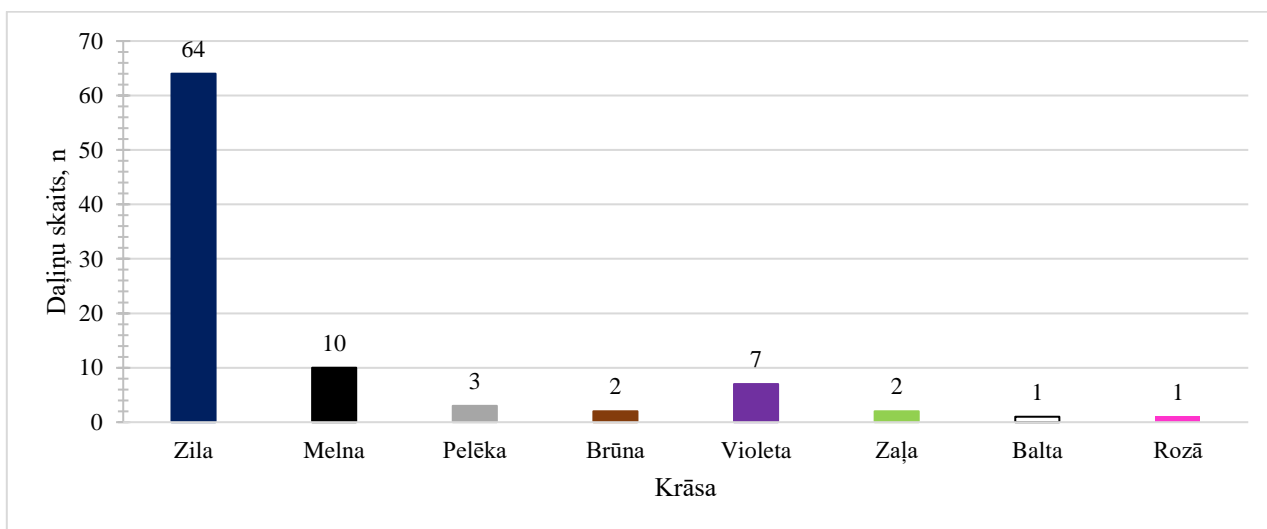
Virsmas aktīvo vielu eksperimenta paraugu filtriem tika veikta apskate ar gaismas mikroskopu, fiksēti daļiņu izmēri (10., 11., un 12.tabulā, kas atrodas pielikumu sadaļā) un krāsas. Paraugu filtros praktiski visas daļiņas bija šķiedras, tikai pāris fragmenti. Sērijas tika apvienotas

pēc izmantotā virsmas aktīvā līdzekļa. Pirmais izmantotais virsmas aktīvās vielas līdzeklis bija HLB 3,31 (F1), šī līdzekļa paraugu filtros konstatētas šķiedras garumā no 291  $\mu\text{m}$  līdz 6823,3  $\mu\text{m}$ , tāpat konstatēs astoņas daļiņu krāsas – zila, melna, brūna, pelēka, violeta, balta, zaļa, rozā (*skatīt 3.26.att.*).



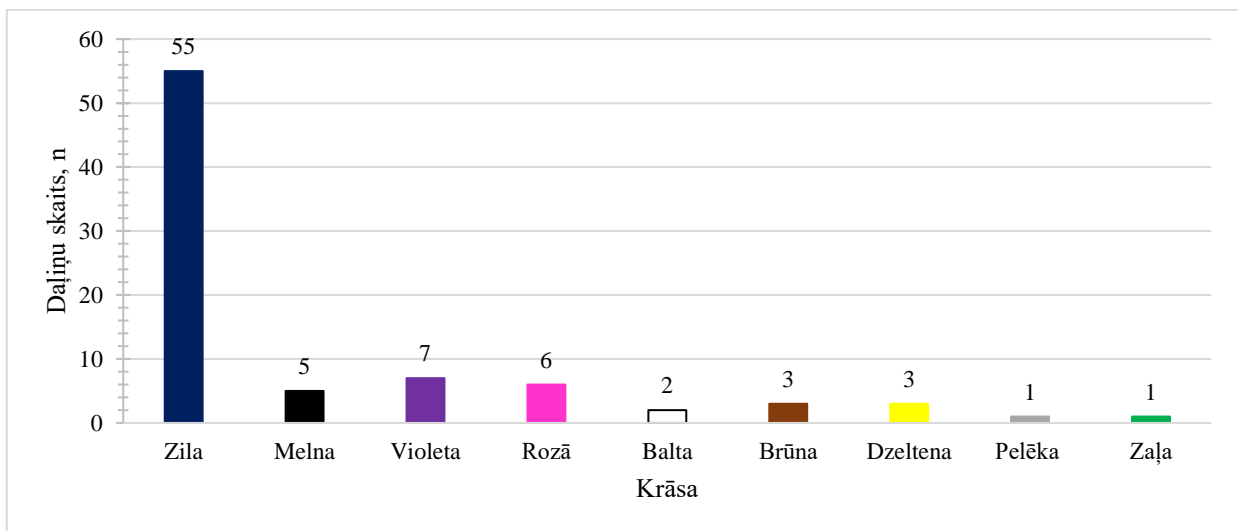
**3.26.att.HLB 3,31 (F1) paraugu filtros atrasto daļiņu krāsas un skaits**

Otrais izmantotais virsmas aktīvās vielas līdzeklis bija HLB 15,47, šī līdzekļa paraugu filtros konstatētas šķiedras garumā no 421,24  $\mu\text{m}$  līdz 6017  $\mu\text{m}$ , tāpat konstatētas astoņas daļiņu krāsas – zila, melna, brūna, pelēka, violeta, balta, zaļa, rozā (*skatīt 3.27.att.*).



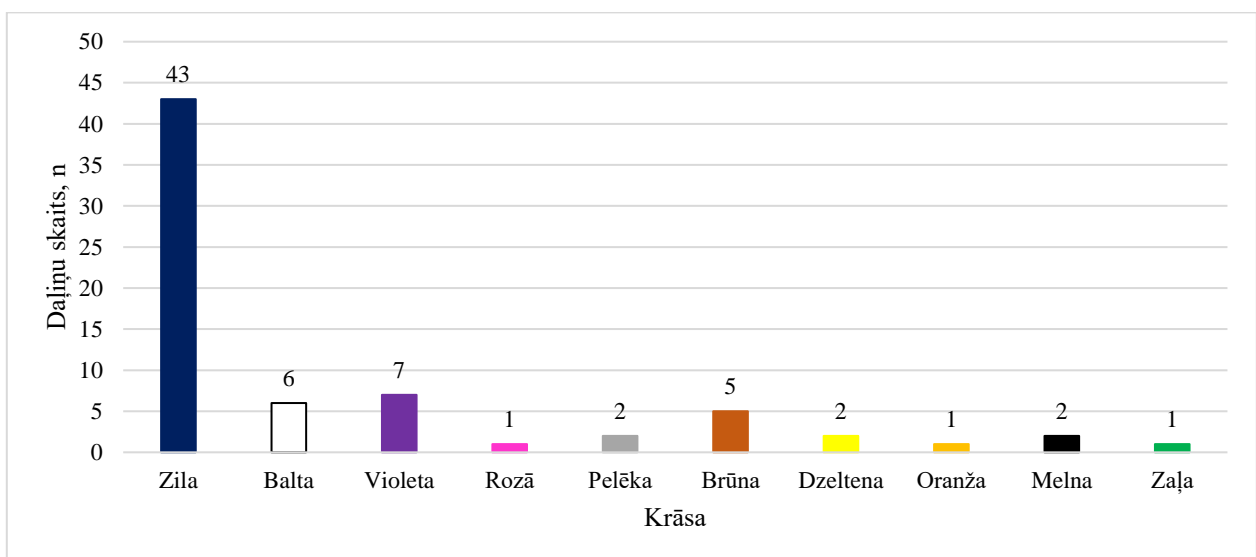
**3.27.att.HLB 15,47 paraugu filtros atrasto daļiņu krāsas un skaits**

Trešais izmantotais virsmas aktīvās vielas līdzeklis bija tauku dedzinātājs (*FAT MANAGER*), šī līdzekļa paraugu filtros konstatētas šķiedras garumā no 277  $\mu\text{m}$  līdz 6574,6  $\mu\text{m}$ , tāpat konstatētas četras daļiņu krāsas – zila, melna, violeta, rozā (*skatīt 3.28.att.*).



3.28.att. **Tauku dedzinātāja (*FAT MANAGER*, F3) paraugu filtros atrasto daļiņu krāsas un skaits**

Trešais izmantotais virsmas aktīvās vielas līdzeklis bija nātrija dodecilsulfāts (SDS), šī līdzekļa paraugu filtros konstatētas šķiedras garumā no 283,2  $\mu\text{m}$  līdz 5429,6  $\mu\text{m}$ , tāpat konstatētas deviņas daļiņu krāsas – zila, balta, violeta, rozā, pelēka, brūna, dzeltena, oranža un melna (*skatīt 3.29.att.*).

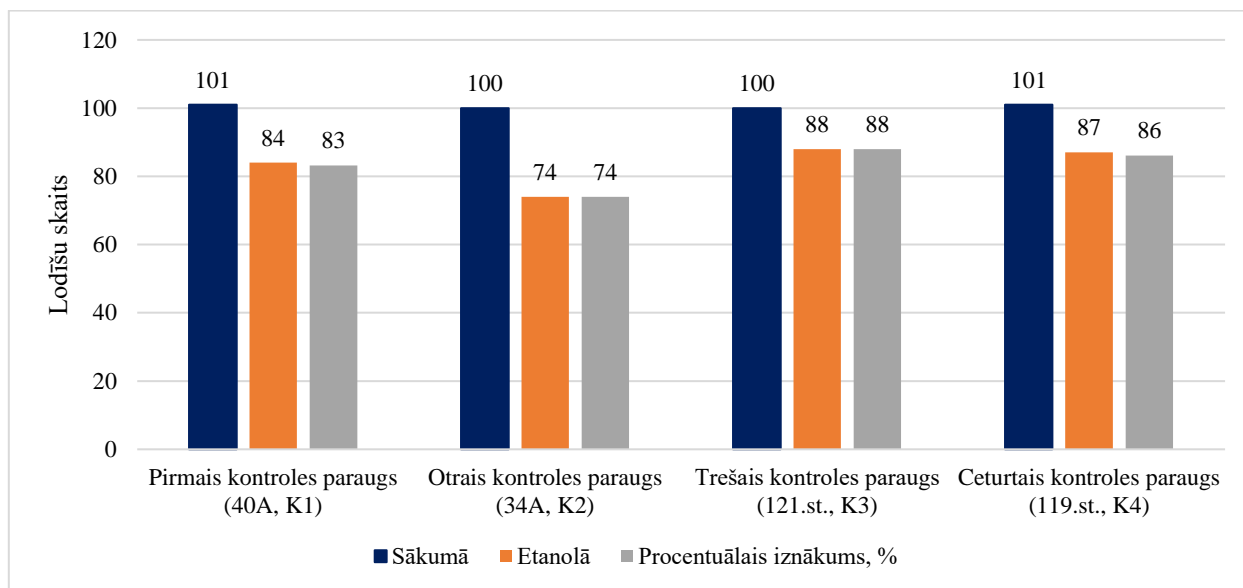


3.29.att. **Nātrija dodecilsulfāta (SDS) paraugu filtros atrasto daļiņu krāsas un skaits**

Aplūkojot virsmas aktīvās vielas līdzekļus (F1, F2 un F3) var secināt, ka tos var izmantot kā videi draudzīgāku līdzekli plastmasas paraugu apstrādē, salīdzinot ar SDS.

### 3.5. Kontroles paraugi jeb atgūstamības tests

Darba eksperimentālās daļas ietvaros tikai veiktas 16 kontroles ar polistirola lodītēm, lai būtu iespējams novērtēt darba kvalitāti un zudumus. 3.30. attēlā ir apkopoti dati par lodīšu skaitu, sākumā un beigās. Tāpat arī 3.4. tabulā ir apkopoti dati par lodīšu skaitu virsmas aktīvo vielu eksperimentā.



#### 3.30.att. Kontroles paraugu iegūtie rezultāti

Zudumi varēja rasties paraugu filtrēšanas laikā, jo tika izmantots vakuumsūkņis, lai nofiltrētu un noskalotu paraugu no reaģentu paliekām<sup>[40]</sup>. Iegūtie zudumi paraugu apstrādes laikā ir mazi un atgūstamība laba. Tā kā zudumi ir mazi, tas ir labi un nozīmē, ka darbs veikts kvalitatīvi.

3.4. tabulā attēloti kontroles paraugu iegūtie rezultāti virsmas aktīvo vielu eksperimentā. Ar visu to, ka paraugu apstrādē tika izmantots filtrēšanas process ar vakuumsūkni, ir novērojami mazi zudumi apstrādes procesa laikā un atgūstamība laba. Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka apstrādes process veikts kvalitatīvi un rezultāti derīgi. Alternatīvos virsmas aktīvos līdzekļus var izmantot paraugu apstrādes, attīrīšanas procesā.

## Kontroles paraugu iegūtie rezultāti

Apzīmējums		Sākumā	Pēc virsmas aktīvo vielu apstrādes procesa	Procentuālais iznākums, %	Vidēji sērijas atgūstamība, %
1.sērija	K1 – F1	100	91	91	85
	K2 – F2		82	82	
	K3 – F3		72	72	
	K4 – SDS		93	93	
2.sērija	K1 – F1		79	79	74
	K2 – F2		77	77	
	K3 – F3		70	70	
	K4 – SDS		70	70	
3.sērija	K1 – F1		90	90	87
	K2 – F2		83	83	
	K3 – F3		89	89	
	K4 – SDS		84	84	

## 3.6.Apkopojums (kopsavilkums)

Kopsavilkums par izmantotajām analīzes metodēm – Ramana spektrometrija, mikro-FTIR (*Agilent 620*), mikro-FTIR (*Nicolet iN10*), gaismas mikrosskopiju un ATR-FTIR (*Nicolet iS20*). 3.5.tabulā ir norādīts īss apkopojums ar parametriem, kas ir svarīgi paraugu analīzes un identificēšanas procesā.

### Apvienoti metožu svarīgākie parametri

Izmantotā iekārta	Paraugu sagatavošana iekārtai, h	Atlases metode	Darbs ar iekārtu, h	Nosakāmais daļiņu veids	References bibliotēku daudzums
Ramana spektrometrija	8	Automātiska	34	Fragments	10
Mikro-FTIR ( <i>Agilent 620</i> )	24	Automātiska	40	Fragments, šķiedras	400
Mikro-FTIR ( <i>Nicolet iN10</i> )	16	Kombinēta	48	Fragments, šķiedras	5

Viens no svarīgiem parametriem ir paraugu sagatavošana darbam ar iekārtu. Šim mērķim piemērotākā iekārta būs mikro-FTIR (*Agilent 620*), kaut arī paraugu sagatavošanas laiks šai iekārtai ir ilgāks kā pārējās divās iekārtās (Ramana un Mikro-FTIR (*Nicolet iN10*)). Tas skaidrojams ar to, ka izmantotā virsma bija maza – 13 mm, līdz ar to paraugs bija koncentrētāks un tam nepieciešams ilgāks žūšanas laiks. Divās (Ramana un Mikro-FTIR (*Nicolet iN10*)) no trijām iekārtām tika izmantoti alumīnija (III) oksīda filtri ar virsmas diametru 47 mm, savukārt Mikro-FTIR (*Agilent 620*) iekārtā izmantoja cinka selenīda virsmu (logu), kura virsmas diametrs bija 13 mm. Ērtāk, laika ziņā ātrāk, precīzāk pēc autores domām ir cinka selenīda virsma, kuras diametrs ir 13 mm, jo pārvietojot filtru, ar 47 mm diametru, ir cilvēciskā faktora ietekme, ka var pārvietot uz vietu, kura jau ir noanalizēta, rezultātā iegūstot dubultus rezultātus, bet pie mazākas virsmas, kas ir 13 mm, visa virsma tiek noanalizēta vienā reizē četrās stundās. Nākamais svarīgais parametrs ir darbs ar iekārtu. Tam tika izvēlēta automātiskās atlases opcija (iekārta atlasīja daļiņas), mēģinot izvairīties no cilvēciskā faktora ietekmes darbā ar iekārtu, kas rastos, ja daļiņu analīzes metode tiktu izvēlēta veikt manuāli (atlasot pa vienai daļiņai). Ramana spektrometram bija nepieciešamas trīs dienas, lai noanalizētu un identificētu sešus paraugus, kas laika ziņā šķiet mazāk par pārējām divām metodēm, taču Ramana spektrometram ir liels trūkums – nevar analizēt šķiedras, jo to platums ir par mazu, lai spētu detektēt. Pārējām divām iekārtām ir iespējams detektēt abu veidu daļiņas, gan šķiedras,

gan fragmentus, taču to rezultāti un precizitāte ir atkarīga no referenču bibliotēku skaita, kas pavisam noteikti labāks ir mikro-FTIR (*Agilent 620*) gadījumā.

Tāpēc par optimālāko metodes jūras monitoringa vajadzībām tiek izvēlēta mikro-FTIR (*Agilent 620*) metode – cinka selenīda virsma (logs), mikro-FTIR (*Agilent 620*) un 400 references bibliotēkas.

Pie mikro-FTIR (*Nicolet iN10*) metodes, papildus tika izmēģināta arī Nīlas sarkanā krāsviela. Iekrāsošana tika izmēģināta sākumā uz zināmiem polimēru materiāliem, pēc tam uz paraugu filtriem. Tika iekrāsoti zināmi polimēru materiāli – PP, PS un PET.

Apskatot 3.1. un 3.2. tabulas var novērot, ka daļiņu skaitā ir atšķirības. Izmantojot Ramana spektrometru daļiņu skaits ir krietni lielāks kā mikro-FTIR (*Agilent 620*) metodē, tas skaidrojams ar cilvēciskā faktora ietekmi, jo bija nepieciešams filtra analīzi dalīt vismaz divās daļās, līdz ar to pēc vienas daļas noanalizēšanas filtru nācās pārvietot, lai analizētu nākamo daļu un, iespējams, notika jau noanalizētas filtra daļas pārklāšanās.

## SECINĀJUMI

1. References bibliotēku skaitam ir būtiski liela nozīme mikroplastmasas polimēru identifikācijā.
2. Optimālākā metode ir mikro-FTIR, ņemot vērā, ka mērķis ir analizēt gan šķiedras, gan fragmentus, kā arī izvairīties no traucējošiem faktoriem, kā fluorescence un cilvēciskā faktora ietekme, kuru var novērst, izmantojot automatizētu daļiņu atlasu un analīzi.
3. Nīlas sarkanās krāsvielas metode nav selektīva un var būt jutīga pret dažādiem traucējošiem faktoriem, piemēram, citu organisku vielu klātbūtni paraugā. Tāpēc ir nepieciešams kombinēt metodes, lai iegūtu patiesākus rezultātus par mikroplastmasas daudzumu sālsūdens nogulumos.
4. ATR-FTIR daļiņu izmēra ierobežojums – daļiņām jābūt lielākām par 250 μm garumā un platumā vismaz 200 μm, lai spētu analizēt un identificēt, savukārt Ramana spektrometrs analizē mazākas daļiņas par 250 μm. Lai iegūtu plašāku informāciju par mikroplastmasas daudzumu paraugā, ir jākombinē abas metodes.
5. Finansiāli mikro-FTIR ir izdevīgāka iekārta kā Ramana spektrometrs, jo tam ir būtisks trūkums – fluorescence – nav iespējams rezultatīvi analizēt šķiedras, tikai fragmentus.
6. Dabiskas virsmas aktīvas vielas līdzekļus – HLB 3,31 (F1), HLB 15,47 (F2) un tauku dedzinātāju (*FAT MANAGER*, F3) - var izmantot kā videi draudzīgāku līdzekli plastmasas paraugu apstrādē.

## PATEICĪBAS

Vēlos pateikt lielu paldies darba vadītājam, profesoram Dr. chem. Arturam Vīksnam, par ieguldīto laiku darba lasīšanā, rediģēšanā un sniegtajiem vērtīgajiem padomiem.

Vēlos izteikt lielu pateicību darba vadītājam, Dr. ģeogr. Jurim Aigaram, par ieteikto tēmu maģistra darbam, sniegto atbalstu tā izstrādes procesā, vērtīgajām idejām un padomiem darba tapšanas laikā.

Liels paldies zinātniskajai konsultantei Dr. biol. Intai Dimantei-Deimantovičai, par darba konsultēšanu, veltīto laiku darba izstrādē, sniegtajiem padomiem un atbalstu.

Paldies arī Latvijas Universitātei par iespēju Erasmus+ programmas ietvaros veikt eksperimentālās daļas mērījumus Austrum-Somijas, Dānijas un Itālijas universitāšu laboratorijās.

Paldies Austrum-Somijas, Dānijas un Itālijas universitāšu laboratoriju pētniekiem un asistentiem par silto uzņemšanu, atbalstu, dalīšanos ar pieredzi un zināšanām, sagatavoto paraugu analizēšanā ar iekārtām un rezultātu apstrādē.

Paldies!

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] Plastics - the Facts 2022 • Plastics Europe <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (accessed Apr 20, 2023).
- [2] Mikroplastmasa: izcelsmes avoti, ietekme un risinājumi | Aktuāli | Eiropas Parlaments <https://www.europarl.europa.eu/news/lv/headlines/society/20181116STO19217/mikroplastmasa-izcelsmes-avoti-ietekme-un-risinajumi> (accessed Apr 11, 2023).
- [3] Shruti, V. C.; Pérez-Guevara, F.; Roy, P. D.; Kutralam-Muniasamy, G. Analyzing Microplastics with Nile Red: Emerging Trends, Challenges, and Prospects. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *423*, 127171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127171>.
- [4] Lombardi, G.; Russo, M.; Zjalic, D.; Lanza, T.; Simmons, M.; Moscato, U.; Ricciardi, W.; Chiara, C. Microplastics Inhalation and Their Effects on Human Health: A Systematic Review. *Eur. J. Public Health*, **2022**, *32*. <https://doi.org/10.1093/eurpub/ckac131.152>.
- [5] Plastmasu saturošu izstrādājumu patēriņa samazināšanas likums <https://likumi.lv/doc.php?id=323733> (accessed Jan 22, 2023).
- [6] Eiropas plastmasas stratēģija: kā samazināt plastmasas atkritumu apjomu | Aktuāli | Eiropas Parlaments <https://www.europarl.europa.eu/news/lv/headlines/society/20180830STO11347/eiropas-plastmasas-strategija-ka-samazinat-plastmasas-atkritumu-apjomu> (accessed Apr 10, 2023).
- [7] da Costa, J. P.; Duarte, A. C.; Rocha-Santos, T. A. P. Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier, 2017; Vol. 75, pp 1–24. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.004>.
- [8] Bušmane S. Mikroplastmasas kvantitatīvā noteikšana Velnezera ūdenī un nogulumos. Bakalaura darbs, Latvijas Universitāte: Rīga, 2021.
- [9] Nile Red Technicalgrade 7385-67-3 <http://www.sigmaaldrich.com/> (accessed Jan 22, 2023).

- [10] Kang, H.; Park, S.; Lee, B.; Ahn, J.; Kim, S. Modification of a Nile Red Staining Method for Microplastics Analysis: A Nile Red Plate Method. *Water*, **2020**, *12* (11), 3251. <https://doi.org/10.3390/w12113251>.
- [11] Sturm, M. T.; Horn, H.; Schuhen, K. The Potential of Fluorescent Dyes—Comparative Study of Nile Red and Three Derivatives for the Detection of Microplastics. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2021**, *413* (4), 1059–1071. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03066-w>.
- [12] Sfriso, A. A.; Tomio, Y.; Rosso, B.; Gambaro, A.; Sfriso, A.; Corami, F.; Rastelli, E.; Corinaldesi, C.; Mistri, M.; Munari, C. Microplastic Accumulation in Benthic Invertebrates in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Environ. Int.*, **2020**, *137*, 105587. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105587>.
- [13] Bakir, A.; Desender, M.; Wilkinson, T.; Van Hoytema, N.; Amos, R.; Airahui, S.; Graham, J.; Maes, T. Occurrence and Abundance of Meso and Microplastics in Sediment, Surface Waters, and Marine Biota from the South Pacific Region. *Mar. Pollut. Bull.*, **2020**, *160*, 111572. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111572>.
- [14] Cashman, M. A.; Ho, K. T.; Boving, T. B.; Russo, S.; Robinson, S.; Burgess, R. M. Comparison of Microplastic Isolation and Extraction Procedures from Marine Sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **2020**, *159*, 111507. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111507>.
- [15] Kukkola, A. T.; Senior, G.; Maes, T.; Silburn, B.; Bakir, A.; Kröger, S.; Mayes, A. G. A Large-Scale Study of Microplastic Abundance in Sediment Cores from the UK Continental Shelf and Slope. *Mar. Pollut. Bull.*, **2022**, *178*, 113554. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113554>.
- [16] Gedik, K.; Eryaşar, A. R.; Öztürk, R. Ç.; Mutlu, E.; Karaoğlu, K.; Şahin, A.; Özvarol, Y. The Broad-Scale Microplastic Distribution in Surface Water and Sediments along Northeastern Mediterranean Shoreline. *Sci. Total Environ.*, **2022**, *843*, 157038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157038>.

- [17] Martin, J.; Lusher, A.; Thompson, R. C.; Morley, A. The Deposition and Accumulation of Microplastics in Marine Sediments and Bottom Water from the Irish Continental Shelf. *Sci. Rep.*, **2017**, 7 (1), 10772. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11079-2>.
- [18] Lin, J.; Xu, X.-P.; Yue, B.-Y.; Li, Y.; Zhou, Q.-Z.; Xu, X.-M.; Liu, J.-Z.; Wang, Q.-Q.; Wang, J.-H. A Novel Thermoanalytical Method for Quantifying Microplastics in Marine Sediments. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 760, 144316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144316>.
- [19] Barrett, J.; Chase, Z.; Zhang, J.; Holl, M. M. B.; Willis, K.; Williams, A.; Hardesty, B. D.; Wilcox, C. Microplastic Pollution in Deep-Sea Sediments From the Great Australian Bight. *Front. Mar. Sci.*, **2020**, 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.576170>.
- [20] K ppler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K.-J.; Voit, B. Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? *Anal. Bioanal. Chem.*, **2016**, 408 (29), 8377–8391. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>.
- [21] Cutroneo, L.; Capello, M.; Domi, A.; Consani, S.; Lamare, P.; Coyle, P.; Bertin, V.; Dornic, D.; Reboa, A.; Geneselli, I.; et al. Microplastics in the Abyss: A First Investigation into Sediments at 2443-m Depth (Toulon, France). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2022**, 29 (6), 9375–9385. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17997-z>.
- [22] reserved, M.-T. I. I. all rights. Raman Spectroscopy [https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy.html](https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html) (accessed Jun 23, 2022).
- [23] Ribeiro-Claro, P.; Nolasco, M. M.; Araújo, C. Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier, 2017; Vol. 75, pp 119–151. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.001>.

- [24] Granite. Identification of Microplastics Using Raman Spectroscopy | Raman Database <https://www.edinst.com/identification-of-microplastics-using-raman-spectroscopy/> (accessed Jun 20, 2022).
- [25] Polymer Analysis using Raman Spectroscopy <https://physicsopenlab.org/2022/05/08/polymer-analysis-using-raman-spectroscopy/> (accessed Apr 10, 2023).
- [26] Portable Raman Microscopy for Identification of Microplastics <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=19941> (accessed Jun 23, 2022).
- [27] Esiukova, E.; Zobkov, M.; Chubarenko, I. Data on Microplastic Contamination of the Baltic Sea Bottom Sediment Samples in 2015–2016. *Data Brief*, **2020**, *28*. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104887>.
- [28] Adams, J. K.; Dean, B. Y.; Athey, S. N.; Jantunen, L. M.; Bernstein, S.; Stern, G.; Diamond, M. L.; Finkelstein, S. A. Anthropogenic Particles (Including Microfibers and Microplastics) in Marine Sediments of the Canadian Arctic. *Sci. Total Environ.*, **2021**, *784*, 147155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147155>.
- [29] Application of confocal laser Raman spectroscopy on marine sediment microplastics | SpringerLink <https://link.springer.com/article/10.1007/s00343-020-0129-z> (accessed Jan 15, 2023).
- [30] Liu, D.; Zheng, Y.; Chen, L.; Wen, D. Prevalence of Small-Sized Microplastics in Coastal Sediments Detected by Multipoint Confocal Micro-Raman Spectrum Scanning. *Sci. Total Environ.*, **2022**, *831*, 154741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154741>.
- [31] Xue, B.; Zhang, L.; Li, R.; Wang, Y.; Guo, J.; Yu, K.; Wang, S. Underestimated Microplastic Pollution Derived from Fishery Activities and “Hidden” in Deep Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54* (4), 2210–2217. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04850>.

- [32] Cincinelli, A.; Scopetani, C.; Chelazzi, D.; Martellini, T.; Pogojeva, M.; Slobodnik, J. Microplastics in the Black Sea Sediments. *Sci. Total Environ.*, **2021**, *760*, 143898. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143898>.
- [33] Corami, F.; Rosso, B.; Morabito, E.; Rensi, V.; Gambaro, A.; Barbante, C. Small Microplastics (<100 Mm), Plasticizers and Additives in Seawater and Sediments: Oleo-Extraction, Purification, Quantification, and Polymer Characterization Using Micro-FTIR. *Sci. Total Environ.*, **2021**, *797*, 148937. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148937>.
- [34] Primpke, S.; Lorenz, C.; Rascher-Friesenhausen, R.; Gerdt, G. An Automated Approach for Microplastics Analysis Using Focal Plane Array (FPA) FTIR Microscopy and Image Analysis. *Anal. Methods*, **2017**, *9* (9), 1499–1511. <https://doi.org/10.1039/C6AY02476A>.
- [35] Mintenig, S. M.; Kooi, M.; Erich, M. W.; Primpke, S.; Redondo- Hasselerharm, P. E.; Dekker, S. C.; Koelmans, A. A.; van Wezel, A. P. A Systems Approach to Understand Microplastic Occurrence and Variability in Dutch Riverine Surface Waters. *Water Res.*, **2020**, *176*, 115723. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115723>.
- [36] Jiang, Y.; Yang, F.; Hassan Kazmi, S. S. U.; Zhao, Y.; Chen, M.; Wang, J. A Review of Microplastic Pollution in Seawater, Sediments and Organisms of the Chinese Coastal and Marginal Seas. *Chemosphere*, **2022**, *286*, 131677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131677>.
- [37] Szaniawska, A. The Gulf of Riga. In *Baltic Crustaceans*; Szaniawska, A., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 23–24. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56354-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56354-1_5).
- [38] Baltic Sea <https://www.worldatlas.com/seas/baltic-sea.html> (accessed Jun 19, 2022).
- [39] Bebrīte, A. MIKRO- UN MEZOPLASTMASAS PIESĀRŅŅUMS BALTIJAS JŪRAS UN RĪGAS LĪČA LATVIJAS PIEKRASTES PLUDMALES ZONĀ.
- [40] Dimante-Deimantovica, I.; Suhareva, N.; Barone, M.; Putna-Nimane, I.; Aigars, J. Hide-and-Seek: Threshold Values and Contribution towards Better Understanding of Recovery Rate

in Microplastic Research. *MethodsX*, **2022**, 9, 101603.  
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101603>.

- [41] Simon-Sánchez, L.; Grelaud, M.; Lorenz, C.; Garcia-Orellana, J.; Vianello, A.; Liu, F.; Vollertsen, J.; Ziveri, P. Can a Sediment Core Reveal the Plastic Age? Microplastic Preservation in a Coastal Sedimentary Record. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56 (23), 16780–16788. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04264>.
- [42] Uurasjärvi, E.; Sainio, E.; Setälä, O.; Lehtiniemi, M.; Koistinen, A. Validation of an Imaging FTIR Spectroscopic Method for Analyzing Microplastics Ingestion by Finnish Lake Fish (*Perca Fluviatilis* and *Coregonus Albula*). *Environ. Pollut.*, **2021**, 288, 117780. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117780>.

## PIELIKUMI

1.tabula

**119.st., 121.st., 34A nogulumu paraugu daļiņu rezultāti Raman**

Nr.p.k.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$
1 (119.st.)	Šķiedra	341,1	124,4
2 (121.st.)	Šķiedra	56,6	17,8
3 (34A)	Šķiedra	1271,2	255,4

2.tabula

**34A nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Agilent 620)**

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	92,10	58,50	1,57	Akrils	90
2	Fragments	72,20	35,20	2,05	Epoksīdsveķi	82
3	Fragments	49,80	30,90	1,61	PA	78
4	Fragments	79,40	29,10	2,73	PA	75
5	Fragments	49,80	17,00	2,93	PA	73
6	Fragments	13,30	8,70	1,53	PE	96
7	Fragments	11,00	7,00	1,57	PE	96
8	Šķiedra	61,60	10,60	5,81	PE	96
9	Fragments	16,50	7,00	2,36	PE	95
10	Fragments	118,90	86,50	1,37	PE	94
11	Šķiedra	50,90	9,80	5,19	PE	94
12	Fragments	33,50	9,20	3,64	PE	93
13	Fragments	22,00	8,80	2,50	PE	92
14	Šķiedra	276,60	44,40	6,23	PE	91
15	Fragments	35,10	23,00	1,53	PE	89
16	Fragments	42,40	20,00	2,12	PE	88
17	Fragments	22,00	14,00	1,57	PE	87
18	Fragments	28,20	19,10	1,48	PE	87
19	Šķiedra	643,30	81,60	7,88	PE	86
20	Fragments	58,70	40,00	1,47	PE	86
21	Fragments	44,40	21,70	2,05	PE	86
22	Fragments	39,00	14,80	2,64	PE	86
23	Fragments	181,10	43,20	4,19	PE	85
24	Fragments	22,90	16,80	1,36	PE	84
25	Fragments	30,10	20,50	1,47	PE	84
26	Fragments	28,80	20,00	1,44	PE	84
27	Fragments	130,20	38,70	3,36	PE	82
28	Fragments	33,00	19,80	1,67	PE	81
29	Fragments	22,90	16,80	1,36	PE	81

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
30	Fragments	28,20	15,00	1,88	PE	81
31	Fragments	60,30	16,60	3,63	PE	81
32	Fragments	22,90	15,10	1,52	PE	80
33	Fragments	35,10	17,50	2,01	PE	80
34	Fragments	150,50	32,00	4,70	PE	79
35	Fragments	22,90	13,50	1,70	PE	76
36	Fragments	25,30	15,20	1,66	PE	76
37	Fragments	85,30	17,60	4,85	PE	76
38	Šķiedra	660,50	129,60	5,10	PE	97
39	Fragments	22,00	10,50	2,10	PEST	69
40	Fragments	25,30	15,20	1,66	PHB	67
32	Fragments	22,90	15,10	1,52	PE	80
33	Fragments	35,10	17,50	2,01	PE	80
34	Fragments	150,50	32,00	4,70	PE	79
35	Fragments	22,90	13,50	1,70	PE	76
36	Fragments	25,30	15,20	1,66	PE	76
37	Fragments	85,30	17,60	4,85	PE	76
38	Šķiedra	660,50	129,60	5,10	PE	97
39	Fragments	22,00	10,50	2,10	PEST	69
40	Fragments	25,30	15,20	1,66	PHB	67
41	Fragments	402,50	98,80	4,07	PP	96
42	Fragments	253,50	139,90	1,81	PVC	67
43	Fragments	108	48,50	2,23	PVC	66

3.tabula

## 40A nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Agilent 620)

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	100,80	51,20	1,97	Akrils	77
2	Fragments	153,70	63,70	2,41	Akrils	76
3	Fragments	39,60	25,30	1,57	Akrils	82
4	Fragments	66,00	52,50	1,26	Akrils	81
5	Fragments	44,80	33,50	1,34	Akrils	77
6	Fragments	99,60	27,10	3,68	Akrils	75
7	Fragments	22,90	15,10	1,52	Akrils	72
8	Fragments	114,70	26,90	4,26	EVA	69
9	Fragments	56,80	38,00	1,49	PA	80
10	Fragments	220,30	51,20	4,30	PAN	94
11	Fragments	66,60	35,30	1,89	PE	95
12	Fragments	40,70	16,10	2,53	PE	87
13	Fragments	25,30	12,20	2,07	PE	80
14	Fragments	21,10	14,60	1,45	PE	79
15	Fragments	22,90	13,50	1,70	PE	79
16	Fragments	25,30	9,10	2,78	PE	77

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
17	Fragments	13,30	8,70	1,53	PE	76
18	Fragments	255,70	83,90	3,05	PEST	88
19	Fragments	33,00	21,00	1,57	PEST	80
20	Fragments	52,70	37,30	1,41	PEST	75
21	Šķiedra	495,20	55,80	8,87	PEST	75
22	Fragments	56,20	15,80	3,56	PEST	73
23	Fragments	33,50	13,80	2,43	PEST	71
24	Fragments	90,40	24,30	1,97	PEST	69
25	Fragments	56,20	33,60	2,41	PHB	80
26	Fragments	72,20	45,90	3,72	PP	97
27	Fragments	145,60	97,10	1,67	PP	92
28	Fragments	28,20	16,40	1,57	PP	90
29	Fragments	202,70	90,40	1,50	PP	89
30	Fragments	17,80	13,00	1,72	PP	74
31	Fragments	108,80	66,20	2,24	PS	87
32	Fragments	71,60	31,20	1,37	PUR	75
33	Fragments	28,80	18,70	1,64	PUR	73
34	Fragments	63,80	18,70	2,29	PUR	71
35	Fragments	25,30	16,70	1,54	PUR	70
36	Fragments	28,20	17,80	3,41	PUR	68
37	Fragments	36,60	13,70	1,51	PUR	65
38	Fragments	21,10	9,10	1,58	PUR	65
39	Fragments	30,10	17,90	2,67	PUR	64
40	Fragments	16,50	9,30	2,32	PUR	61
41	Fragments	168,00	104,80	1,68	PVC	78
42	Fragments	98,30	69,30	1,77	PVC	72
43	Fragments	184,20	99,70	1,60	PVC	71
44	Fragments	122,90	74,90	1,42	PVC	71
45	Fragments	63,80	30,80	1,85	PVC	69
46	Fragments	72,50	36,10	1,64	PVC	68
47	Fragments	74,30	20,20	2,07	PVC	67
48	Fragments	88,30	21,80	2,01	PVC	67
49	Fragments	87,60	40,00	3,68	PVC	66

4.tabula

## 119.stacijas nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Agilent 620)

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	33,00	22,20	1,49	Akrils	80
2	Fragments	46,50	28,20	1,65	Akrila krāsa	77
3	Fragments	47,90	28,10	1,70	Akrila krāsa	77
4	Fragments	129,80	65,30	1,99	Akrila krāsa	76
5	Fragments	80,90	57,10	1,42	Akrila krāsa	756
6	Fragments	45,50	16,90	2,69	Akrila krāsa	75

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
7	Fragments	37,60	27,70	1,36	Akrila krāsa	72
8	Fragments	64,00	39,70	1,61	Akrila krāsa	71
9	Fragments	35,10	17,50	2,01	Akrila krāsa	68
10	Šķiedra	123,00	18,20	6,76	PAN	67
11	Fragments	21,10	14,60	1,45	PE	80
12	Fragments	73,00	32,20	2,27	PP	80
13	Fragments	209,30	71,00	2,95	PS	90
14	Fragments	55,80	34,50	1,62	PS	89
15	Fragments	60,90	29,10	2,09	PS	88
16	Fragments	39,00	17,80	2,19	PS	84
17	Fragments	41,60	27,80	1,50	PS	81
18	Fragments	60,50	34,40	1,76	PS	80
19	Fragments	44,80	27,50	1,63	PS	79
20	Fragments	28,20	17,80	1,58	PS	77
21	Fragments	104,90	36,70	2,86	PS	77
22	Fragments	44,40	33,00	1,35	PS	75
23	Fragments	35,10	17,50	2,01	PS	70
24	Fragments	22,90	15,10	1,52	PS	69
25	Fragments	22,90	15,10	1,52	PS	68
26	Fragments	30,10	15,40	1,95	PS	67

## 121.stacijas nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Agilent 620)

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	72,20	34,10	2,12	Akrila krāsa	80
2	Šķiedra	109,10	21,20	5,15	Akrila krāsa	77
3	Fragments	40,70	23,60	1,72	Akrila krāsa	77
4	Fragments	183,60	54,50	3,37	Akrila krāsa	76
5	Fragments	105,80	29,90	3,54	Akrila krāsa	76
6	Fragments	139,50	33,10	4,21	Akrila krāsa	75
7	Fragments	134,20	99,90	1,34	PA	72
8	Fragments	28,20	19,10	1,48	PA	71
9	Fragments	234,10	81,30	2,88	PEEK	68
10	Šķiedra	336,90	31,50	10,70	PEST	67
11	Šķiedra	140,40	14,80	9,49	PEST	80
12	Šķiedra	290,80	31,30	9,29	PEST	80
13	Šķiedra	89,30	14,20	6,29	PEST	90
14	Šķiedra	86,40	14,70	5,88	PEST	89
15	Fragments	30,10	20,50	1,47	PP	88

## Tukšā parauga daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Agilent 620)

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	51,70	29,10	1,78	ABS	82,80
2	Fragments	55,20	20,90	2,64	PA	71,80
3	Šķiedra	690,00	23,10	29,87	PA	76,20
4	Fragments	42,40	19,10	2,22	PA	78,10
5	Fragments	39,00	23,70	1,65	PE	82,50
6	Fragments	40,70	23,60	1,72	PE	85,60
7	Fragments	22,90	11,80	1,94	PE	82,20
8	Fragments	81,20	29,40	2,76	PEST	87,80
9	Fragments	62,30	40,80	1,53	PEST	73,30
10	Fragments	51,70	29,10	1,78	ABS	82,80
11	Fragments	55,20	20,90	2,64	PA	71,80
12	Fragments	50,30	28,30	1,78	PEST	83,50
13	Fragments	40,30	22,00	1,83	PEST	72,50
14	Šķiedra	262,30	16,30	16,09	PEST	77,10
15	Fragments	44,40	16,50	2,69	PEST	73,90
16	Fragments	30,10	21,80	1,38	PP	83,40
17	Fragments	89,20	38,90	2,29	PP	94,20
18	Fragments	83,80	39,50	2,12	PP	83,90
19	Fragments	39,60	25,30	1,57	PP	87,70
20	Fragments	13,30	11,60	1,15	PP	67,50
21	Fragments	258,80	106,40	2,43	PP	96,80
22	Fragments	27,50	9,80	2,81	PP	65,50
23	Fragments	110,10	53,50	2,06	PP	89,60
24	Fragments	17,80	8,70	2,05	PP	68,40
25	Fragments	21,10	16,50	1,28	PP	83,60
26	Fragments	28,20	13,70	2,06	PP	82,60

## 119.stacijas nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Nicolet iN10)

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	77,50	40,80	1,90	PE	80
2	Fragments	75,20	47,10	1,60	EEA	87
3	Fragments	95,20	50,10	1,90	EEA	78
4	Fragments	133,00	96,10	1,38	PE	87
5	Fragments	120,00	58,50	2,05	PE	77
6	Šķiedra	93,70	15,80	5,93	PE	75
7	Fragments	131,80	81,30	1,62	EEA	88
8	Fragments	134,60	33,90	3,97	PE	77

**40A nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Nicolet iN10)**

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	231,50	96,60	2,40	PE	93
2	Fragments	254,90	120,90	2,11	PE	83
3	Fragments	239,90	88,80	2,70	PE	82
4	Fragments	249,00	90,00	2,77	PE	80
5	Fragments	235,70	125,30	1,88	PE	86
6	Fragments	294,80	114,40	2,58	PE	76
7	Fragments	255,20	100,50	2,54	EEA	87
8	Fragments	291,90	133,00	2,19	PE	97

**34A nogulumu paraugu daļiņu rezultāti mikro-FTIR (Nicolet iN10)**

Nr.	Veids	Garums, $\mu\text{m}$	Platums, $\mu\text{m}$	Attiecība	Polimēra tips	Atbilstība, %
1	Fragments	101,60	89,20	1,1	PE	86
2	Fragments	157,80	98,50	1,6	PE	75
3	Fragments	142,20	109,70	1,3	PE	75
4	Fragments	205,80	123,80	1,7	PE	90
5	Fragments	134,10	93,80	1,4	PE	79
6	Fragments	122,30	102,30	1,2	PE	71
7	Fragments	111,90	84,30	1,3	PE	78
8	Fragments	143,10	60,10	2,4	PE	82
9	Fragments	144,40	62,30	2,3	PE	71
10	Fragments	355,50	123,20	2,9	EEA	80
11	Fragments	162,50	87,70	1,9	EEA	80
12	Fragments	122,80	61,00	2,0	EEA	74
13	Fragments	172,80	124,90	1,4	PE	90
14	Fragments	168,80	101,70	1,7	PE	74
15	Fragments	30,50	24,80	1,2	PE	84
16	Fragments	96,50	94,30	1,0	PE	84
17	Fragments	52,90	39,00	1,4	EEA	77
18	Fragments	424,40	272,70	1,6	EEA	79
19	Fragments	622,00	440,20	1,4	EEA	94
20	Fragments	393,20	120,40	3,3	PE	72
21	Fragments	417,40	196,20	2,1	PE	74

## Virsmas aktīvo vielu eksperiments HLB 3,31 (F1)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, μm
1	Šķiedra	zila	291
2	Šķiedra	melna	891
3	Šķiedra	melna	1816
4	Šķiedra	pelēka	846
5	Šķiedra	zila	1159
6	Šķiedra	zila	1008
7	Šķiedra	zila	855
8	Šķiedra	melna	1160
9	Šķiedra	zila	1269
10	Šķiedra	melna	661
11	Šķiedra	zila	537
12	Šķiedra	zila	1725
13	Šķiedra	brūna	3969
14	Šķiedra	violeta	1419
15	Šķiedra	zila	1608
16	Šķiedra	melna	867
17	Šķiedra	violeta	1152
18	Šķiedra	zila	1200
19	Fragments	melna	391
20	Fragments	brūna	515
21	Šķiedra	zila	2588
22	Šķiedra	zila	882
23	Šķiedra	melna	918
24	Šķiedra	violeta	1630
25	Šķiedra	violeta	1302
26	Šķiedra	zila	1355
27	Šķiedra	melna	3250
28	Šķiedra	zila	1122
29	Šķiedra	melna	1160
30	Šķiedra	melna	832
31	Šķiedra	melna	978
32	Šķiedra	zila	1335,9
33	Šķiedra	zila	663,3
34	Šķiedra	zila	1154,3
35	Šķiedra	zila	951,9
36	Šķiedra	zila	1461,5
37	Šķiedra	rozā	444,5
38	Šķiedra	zila	2015,4
39	Šķiedra	balta	1010,0
40	Šķiedra	zila	1170,6
41	Šķiedra	zila	626,0
42	Šķiedra	brūna	903,0

10.tabulas turpinājums (1)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
43	Šķiedra	violeta	465,5
44	Šķiedra	brūna	1228,8
45	Šķiedra	zila	416,6
46	Šķiedra	zila	1338,2
47	Šķiedra	violeta	635,3
48	Šķiedra	rozā	274,6
49	Šķiedra	rozā	467,8
50	Šķiedra	rozā	304,9
51	Šķiedra	balta	3358,3
52	Šķiedra	zila	819,2
53	Šķiedra	violeta	6823,6
54	Šķiedra	balta	1501,1
55	Šķiedra	zila	1233,5
56	Šķiedra	zila	635,3
57	Šķiedra	zila	1847,9
58	Šķiedra	balta	1482,5
59	Šķiedra	zila	835,5
60	Šķiedra	zila	772,65
61	Šķiedra	zila	404,95
62	Šķiedra	pelēka	465,45
63	Šķiedra	zila	481,74
64	Šķiedra	balta	791,27
65	Šķiedra	zila	416,58
66	Šķiedra	violeta	777,31
67	Šķiedra	zila	2192,3
68	Šķiedra	zila	605,09
69	Šķiedra	zila	484,07
70	Šķiedra	zila	726,11
71	Šķiedra	zila	612,07
72	Šķiedra	zila	360,73
73	Šķiedra	zila	1468,5
74	Šķiedra	zila	1985,2
75	Šķiedra	zila	737,74
76	Šķiedra	zila	1373,1
77	Šķiedra	brūna	1596,5
78	Šķiedra	violeta	565,53
79	Šķiedra	brūna	847,13
79	Šķiedra	brūna	847,13
80	Šķiedra	zila	986,76
81	Šķiedra	zila	1284,7
82	Šķiedra	zila	1240,4
83	Šķiedra	zila	493,38
84	Šķiedra	zila	1191,6

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
85	Šķiedra	zila	609,74
86	Šķiedra	zila	635,34
87	Šķiedra	zaļa	1131,1
88	Šķiedra	violeta	439,85
89	Šķiedra	zila	646,98
90	Šķiedra	zila	681,89
91	Šķiedra	zila	1871,1
92	Šķiedra	balta	2499,5
93	Šķiedra	zila	709,82
94	Šķiedra	zila	507,34
95	Šķiedra	melna	1058,9
96	Šķiedra	zila	532,94
97	Šķiedra	zila	1671
98	Šķiedra	zila	968,14
99	Šķiedra	zila	337,45
100	Šķiedra	zila	1640,7
101	Šķiedra	zila	416,58

11.tabula

## Virsmas aktīvo vielu eksperiments HLB 15,47 (F2)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
1	Šķiedra	zila	1296
2	Šķiedra	pelēka	1039
3	Šķiedra	melna	2869
4	Šķiedra	melna	1808
5	Šķiedra	zila	1838
6	Šķiedra	melna	3935
7	Šķiedra	zila	852
8	Šķiedra	brūna	1833
9	Šķiedra	zila	1737
10	Šķiedra	melna	941
11	Fragments	melna	745
12	Šķiedra	melna	1660
13	Šķiedra	melna	1660
14	Šķiedra	zila	1804
15	Šķiedra	zila	6017
16	Šķiedra	brūna	1030
17	Šķiedra	zila	1713
18	Šķiedra	melna	2070

11.tabulas turpinājums (1)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
19	Šķiedra	zila	1489,5
20	Šķiedra	zila	1312,6
21	Šķiedra	zila	1519,7
22	Šķiedra	zila	919,3
23	Šķiedra	zila	740,1
24	Šķiedra	balta	1917,7
25	Šķiedra	zila	775,0
26	Šķiedra	zila	1603,5
27	Šķiedra	zila	1682,6
28	Šķiedra	zila	647,0
29	Šķiedra	zila	1454,5
30	Šķiedra	zila	795,9
31	Šķiedra	zila	1650,0
32	Šķiedra	zila	891,3
33	Šķiedra	zila	658,6
34	Šķiedra	zila	975,1
35	Šķiedra	zila	1501,1
36	Šķiedra	zila	1575,6
37	Šķiedra	zila	1228,8
38	Šķiedra	zila	1224,1
39	Šķiedra	zila	784,3
40	Šķiedra	zila	3523,5
41	Šķiedra	zila	1191,6
42	Šķiedra	violeta	1021,7
43	Šķiedra	zila	684,2
44	Šķiedra	zila	2169,0
45	Šķiedra	melna	607,4
46	Šķiedra	zila	523,6
47	Šķiedra	zila	637,67
48	Šķiedra	pelēka	602,76
49	Šķiedra	zila	830,84
50	Šķiedra	zila	1007,7
51	Šķiedra	zila	502,69
52	Šķiedra	zila	1012,4
53	Šķiedra	zila	814,54
54	Šķiedra	zila	623,71
55	Šķiedra	zila	768
56	Šķiedra	zila	1054,3
57	Šķiedra	zila	737,74
58	Šķiedra	zila	768
59	Šķiedra	zila	658,62
60	Šķiedra	zila	456,15

11.tabulas turpinājums (2)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
61	Šķiedra	zila	1256,7
62	Šķiedra	zaļa	2499,5
63	Šķiedra	violeta	1298,6
64	Šķiedra	zila	665,6
65	Šķiedra	zila	432,87
66	Šķiedra	zila	221,09
67	Šķiedra	zila	933,24
68	Šķiedra	violeta	861,09
69	Šķiedra	melna	1014,7
70	Šķiedra	zila	1445,2
71	Šķiedra	zila	1796,7
72	Šķiedra	zila	602,76
73	Šķiedra	violeta	1570,9
74	Šķiedra	zila	2448,3
75	Šķiedra	zila	3523,5
76	Šķiedra	zila	449,16
77	Šķiedra	zila	870,4
78	Šķiedra	zila	1519,7
79	Šķiedra	zila	421,24
80	Šķiedra	pelēka	733,09
81	Šķiedra	rozā	197,82
82	Šķiedra	zila	998,4
83	Šķiedra	violeta	1617,5
84	Šķiedra	violeta	493,38
85	Šķiedra	zila	968,14
86	Šķiedra	zila	1792
87	Šķiedra	zaļa	1712,9
88	Šķiedra	zila	514,33
89	Šķiedra	violeta	728,44
90	Šķiedra	zila	823,85

12.tabula

## Virsmas aktīvo vielu eksperiments Tauku dedzinātājs (FAT MANAGER, F3)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, $\mu\text{m}$
1	Šķiedra	zila	2503,4
2	Fragments	dzeltēna	283,2
3	Šķiedra	brūna	3089,9

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, μm
4	Šķiedra	zila	634,6
5	Šķiedra	zila	381,0
6	Šķiedra	zila	1912,3
7	Šķiedra	brūna	2705,9
8	Šķiedra	zila	1663,3
9	Šķiedra	balta	846,4
10	Šķiedra	zila	2280,0
11	Šķiedra	zila	1763,3
12	Fragments	zila	320,4
13	Šķiedra	violeta	918,6
14	Šķiedra	zila	2387,1
15	Šķiedra	zila	1958,8
16	Šķiedra	violeta	3345,9
17	Šķiedra	dzeltēna	3523,5
18	Šķiedra	zila	1678,0
19	Šķiedra	balta	2383,1
20	Šķiedra	zaļa	1068,2
21	Šķiedra	rozā	516,7
22	Šķiedra	pelēka	1028,7
23	Šķiedra	violeta	553,9
24	Šķiedra	zila	435,2
25	Šķiedra	oranža	5429,6
26	Šķiedra	brūna	1224,1
27	Šķiedra	violeta	840,1
28	Šķiedra	zila	1058,9
29	Šķiedra	zila	733,1
30	Šķiedra	pelēka	623,7
31	Šķiedra	zila	1263,7
32	Šķiedra	zila	1489,5
33	Šķiedra	zila	390,98
34	Šķiedra	balta	505,02
35	Šķiedra	balta	2015,4
36	Šķiedra	zila	2469,2
37	Šķiedra	balta	1452,2
38	Šķiedra	zila	679,56
39	Šķiedra	zila	1733,8
40	Šķiedra	zila	451,49
41	Šķiedra	zila	1075,2
42	Šķiedra	zila	1254,4
43	Šķiedra	zila	1328,9
44	Šķiedra	zila	598,11
45	Šķiedra	zila	1382,4

## 12.tabulas turpinājums (2)

Nr.p.k.	Veids	Krāsa	Garums, μm
46	Šķiedra	violeta	532,94
47	Šķiedra	balta	3523,5
48	Šķiedra	zila	656,29
49	Šķiedra	zila	756,36
50	Šķiedra	brūna	1179,9
51	Šķiedra	zila	314,18
52	Šķiedra	zila	481,74
53	Šķiedra	zila	872,73
54	Šķiedra	melna	1582,5
55	Šķiedra	zila	1840,9
56	Šķiedra	zila	672,58
57	Šķiedra	melna	712,14
58	Šķiedra	zila	453,82
59	Šķiedra	zila	432,87
60	Šķiedra	violeta	1561,6
61	Šķiedra	zila	1738,5
62	Šķiedra	violeta	1857,16
63	Šķiedra	zila	1403,3
64	Šķiedra	zila	1684,9
65	Šķiedra	zila	863,42
66	Šķiedra	zila	774,98
67	Šķiedra	brūna	2166,7
68	Šķiedra	zila	1112,4
69	Šķiedra	zila	544,58
70	Šķiedra	zila	807,56

Maģistra darbs “Nogulumu paraugu apstrādes un analīžu metožu izvērtējums mikroplastmasas piesārņojuma noteikšanai Baltijas jūrā un Rīgas līcī” izstrādāts Latvijas Hidroekoloģijas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

*(paraksta atšifrējums)*

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, Dr. chem.: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)*

Vadītājs, pētnieks, Dr. ģeogr.: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)*

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ *(datums)*

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Ilze Gaile

*(personiskais paraksts)*

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ *(ieraksta sekretārs)*

*(datums)*

*(protokola Nr.)*

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_

*(personiskais paraksts)*

*(paraksta atšifrējums)*