

Eiropas savienības Eiropas Jūrlietu un zivsaimniecības fonda Rīcības programmas zivsaimniecības attīstībai 2014.-2020.gadā prioritātes “Veicināt integrētās jūrlietu politikas īstenošanu” atbalstāmā pasākuma “Zināšanu uzlabošana jūras vides stāvokļa jomā” projekta Nr. 17-00-F06803-000001 ietvaros noslēgtā (iepirkuma identifikācijas Nr. VARAM 2016/54)

**Līguma Nr IL/106/2017
NOSLĒGUMA ZIŅOJUMS**



**LATVIJAS JŪRAS ŪDEŅU PIESĀRŅOJUMA AR
MIKROSKOPISKAJĀM PLASTIKĀTA DAĻIŅĀM (D10)
IZVĒRTĒJUMS. INDIKATORU UN ROBEŽVĒRTĪBU
IZSTRĀDĀŠANA**

Izpildes termiņš: 20.06.2022

Rīga, 2022

Saturs

Kopsavilkums	2
Ievads	3
1. Mikropiedraujuma daudzuma novērtēšana ūdens kolonnā.....	4
1.1. Paraugošanas vietu izvēle	4
1.2. Paraugu ievākšana.....	5
1.3. Paraugu apstrāde	6
1.4. Paraugu vizuālā analīze.....	8
1.5. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze	9
1.6. Paraugu piesārņošanas riska novērtēšana	9
1.7. Rezultāti	10
2. Mikropiedraujuma daudzuma novērtēšana sedimentos	17
3. Mikropiedraujuma daudzuma novērtēšana biotā	20
4. Indikatora izstrāde mikrodaļiņu piesārņojuma līmeņa novērtēšanai ūdens kolonnā	25

KOPSAVILKUMS

Eiropas Savienības Eiropas Jūrlietu un zivsaimniecības fonda projekta Nr. 17-00F06803-000001 ietvaros noslēgtā līgumdarba “Zināšanu uzlabošana jūras vides stāvokļa jomā (Līguma Nr. IL/106/2017) (turpmāk tekstā – Līgumdarbs) ietvaros tika veikts pētījums, lai celtu zināšanu kapacitāti un iegūtu nepieciešamo datu materiālu 10. Raksturlieluma “Jūras piedrazojuma īpašības un daudzums nekaitē piekrastes un jūras videi” vides stāvokļa novērtēšanai.

Pētījuma laikā padziļināti tika apskatīts mikropiedrazojuma sastāvs un izplatība Latvijas teritoriālo un EEZ ūdeņu virsējā slānī. Bez tam tika veikts pirmais pilotpētījums par mikroplastmasas sastopamību sedimentos un biotā. Pētījuma laikā tika konstatēts, ka mikroplastmasas daļiņas ir sastopamas visās apsekotajās Baltijas jūras un Rīgas līča stacijās. Kopumā tika konstatēts, ka Rīgas līcī mikrodaļiņu koncentrācija ir lielāka kā Baltijas jūrā. Pēc piedrazojuma veida visvairāk procentuāli paraugos bija novērojamas šķiedras, kuru sastāvu, metodes ierobežojumu dēļ, ir ļoti problemātiski identificēt. No daļiņām lielākā daļa bija no dažādiem polietilēna savienojumiem. Otrs izplatītākais polimēra veids bija polipropilēns. Bez tam tika identificētas polistirola, poliestera un neilona daļiņas. Kā arī 4,69 % daļiņu netika noteikts polimērs, jo tām netika atrasts piemērotas sakritības spektrs esošajās datubāzēs.

IEVADS

Eiropas Savienības Eiropas Jūrlietu un zivsaimniecības fonda projekta Nr. 17-00F06803-000001 ietvaros noslēgtā līgumdarba “Zināšanu uzlabošana jūras vides stāvokļa jomā (Līguma Nr. IL/106/2017) (turpmāk tekstā – Līgumdarbs) ietvaros tika veikts pētījums, lai celtu zināšanu kapacitāti un iegūtu nepieciešamo datu materiālu 10. Raksturlieluma “Jūras piedrazojuma īpašības un daudzums nekaitē piekrastes un jūras videi” vides stāvokļa novērtēšanai. Pētījums galvenokārt fokusējās uz 10. Raksturlieluma kritēriju: D10C2 (primārais kritērijs) – Mikropiedrazojuma sastāvs, daudzums un telpiskais sadalījums piekrastē, vertikālā ūdens slāņa augšējā daļā un jūras gultnes nogulā ir tādā līmenī, kas neapdraud piekrastes un jūras vidi.

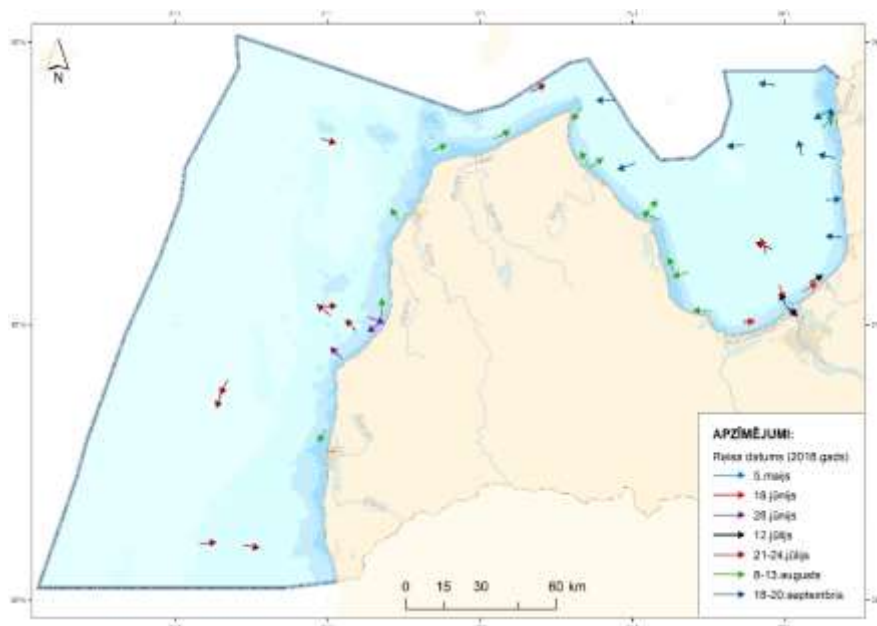
Mikropiedrazojumu jūrā veido daļiņas, kuru garākās dimensijas ass ir mazāka par 5 mm. To ķīmiskais sastāvs joprojām ir izpētes jautājumu augšgalā. Lielākā daļa pētījumu, metodisko iespēju veicināti, ir bijuši fokusēti uz mikroplastmasu. Mikroplastmasa tiek iedalīta divās grupās – primārās un sekundārās izcelsmes daļiņas. Primārā mikroplastmasa tiek ražota un nokļūst vidē mikroskopiskos izmēros, turpretim sekundārā mikroplastmasa rodas fizikālu, bioloģisku un ķīmisku procesu iedarbības rezultātā, fragmentējoties lielākiem plastmasas objektiem. Salīdzinoši maz informācijas ir par citiem mikropiedrazojuma veidiem, piemēram, riepu dilšanas laikā radītajām gumijas daļiņām, kas arī nonāk un izplatās vidē. Tomēr, neskatoties uz samērā lielo pētījumu skaitu, informācija par mikroplastmasas sastāvu, izplatību un ietekmi ir fragmentāra un nepilnīga. Viens no šādas situācijas iemesliem ir vienotas paraugu ņemšanas, paraugu apstrādes un analīžu metodikas trūkums, kā rezultātā ir grūti salīdzināt dažādu pētījumu laikā iegūtos datus. Attiecīgi, lai novērstu informācijas trūkumu, bija nepieciešams veikt padziļinātu pētījumu Latvijas teritoriālajos un EEZ ūdeņos.

1. MIKROPIEDRAZOJUMA DAUDZUMA NOVĒRTĒŠANA ŪDENS KOLONNĀ

1.1. PARAUGOŠANAS VIETU IZVĒLE

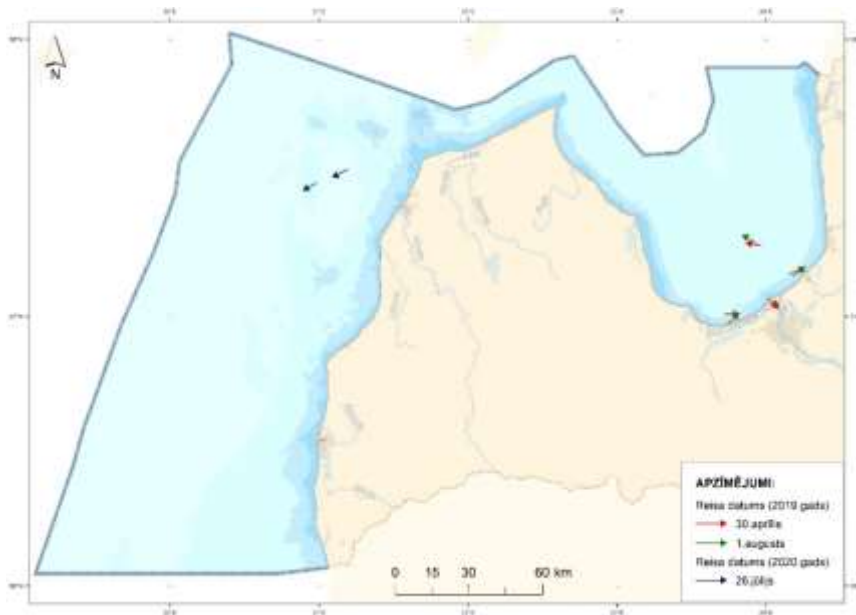
Paraugu ieguves vietas tika paredzētas pēc iespējas atšķirīgas, lai būtu iespējams objektīvi novērtēt mikrodaļiņu telpisko izplatību. Paraugu ņemšanas vietas tika izvēlētas potenciālo piesārņojuma ieneses vietu – upju, ostu un atpūtas vietu – tuvumā slodzes un tās ietekmes novērtēšanai, kā arī tālāk jūrā, lai pēc iespējas reprezentatīvāk pārklātu Latvijas jūras ūdeņus. Lai noskaidrotu Latvijas jūras ūdeņu piesārņojumu ar mikroskopiskajām plastikāta daļiņām, jūras ūdeņu virsējā slāņa paraugi tika ievākti 2018., 2019. un 2020. gadā.

2018. gadā, laika periodā no maija līdz septembrim, tika ievākti 46 ūdens virskārtas paraugi – 29 Rīgas līča transektos un 16 Baltijas jūras atklātajā daļā transektos Latvijas teritoriālajos un EEZ ūdeņos ([1.1. attēls](#)).



1.1. attēls. Ūdens virskārtas mikroplastmasas paraugu ņemšanas transekti Rīgas līcī un Baltijas jūras atklātajā daļā 2018. gadā

Savukārt 2019. gada pavasarī (aprīlī) un vasarā (augustā) Rīgas līča dienvidu daļā tika ievākti astoņi paraugi mikroplastmasas analīzei, attiecīgi – četri pavasarī un četri vasarā ([1.2. attēls](#)). 2019. gada paraugu ievākšanas laikā tika reģistrēts arī caurplūdušā ūdens apjoms, izmantojot plūsmas mērītāju. Šo paraugu mikroplastmasas daudzuma un sastāva analīzes papildinās esošo informāciju par mikroplastmasas daudzumu un sastāvu Rīgas līča dienvidu daļā, jo šajos transektos pirmie paraugi tika ievākti 2018. gadā. 2020. gada jūlijā tika ievākti divi ūdens virskārtas mikroplastmasas paraugi Baltijas jūras atklātajā daļā, kas papildinās paraugu ņemšanas transektu telpisko nosegumu.



1.2. attēls. Ūdens virskārtas mikroplastmasas paraugu ņemšanas stacijas Rīgas līcī un Baltijas jūras atklātajā daļā 2019. un 2020. gadā

1.2. PARAUGU IEVĀKŠANA

Paraugu ievākšanai tika izmantoti divi kuģi – Valsts vides dienesta zvejas kontroles un jūras monitoringa kuģis MARE un Tallinas Tehnoloģiju universitātes zinātniskās izpētes kuģis SALME. Paraugu ņemšanas laikā kuģu kustības virziens piekrastes stacijās bija paralēls vai perpendikulārs krastam; atsevišķās stacijās paraugi tika ņemti gan paralēli, gan perpendikulāri krastam, lai novērtētu vai kustības virziens ietekmē daļiņu daudzumu paraugā.

Šobrīd joprojām nav vienotas standartizētas metodes paraugu ievākšanai ūdens kolonnā. Paraugi dažādās vietās tiek ievākti gan ar dažādiem rīkiem, gan ar zooplanktona tīklu, gan ar speciāli konstruētu sūkni (aprīkotu ar filtriem), gan ar specifiski mikrodaļiņu ievākšanai izstrādātu MANTA tīklu. Šī pētījuma vajadzībām paraugi tika ievākti ar mikroplastmasas paraugu ievākšanas tīklu MANTA (izgatavotājs "Hydrobios", tīkla acs izmērs ir 300 μm), veicot tralēšanu divas jūras jūdzes garā transektā ar ātrumu divi mezgli (divas jūras jūdzes stundā). Tīkls tika nostiprināts kuģa labajā vai kreisajā pusē aptuveni septiņu metru attālumā, lai izslēgtu parauga kvalitātes pazemināšanu ūdens savīļņošanas ietekmē.

2018. gada jūlijā un augustā paraugu ņemšanas laikā tika novērota aļģu masveida ziedēšana, kā rezultātā bija apgrūtināta paraugu ievākšana – atsevišķās stacijās MANTA tīkls piepildījās ar aļģēm un sāka grīmt, līdz ar to nebija iespējams turpināt parauga ņemšanu un transekta garums un parauga ņemšanas laiks neatbilst noteiktajam standartam – attiecīgi divas jūras jūdzes vienas stundas laikā.

1.3. PARAUGU APSTRĀDE

Arī paraugu apstrādē eksistē vairākas paralēli izmantotas paraugu apstrādes shēmas, kur katrai ir savi plusi un trūkumi. Tāpēc pētījuma ietvaros tika strādāts arī pie paraugu apstrādes etapu efektivitātes un piemērotības izvērtēšanas.

Sākotnēji paraugu attīrīšanai no organiskiem piemaisījumiem tika izmantota vienkārša, tomēr laikietilpīga metode – organiskā materiāla nograušana ar H_2O_2 (ūdeņraža peroksīds). Lai paaugstinātu paraugu analīzes efektivitāti, tika apskatītas paraugu apstrādes optimizēšanas iespējas, izmantojot parauga proporcionālu dalīšanu un uzlabojot paraugu attīrīšanas soļus.

Paraugu proporcionāla dalīšana

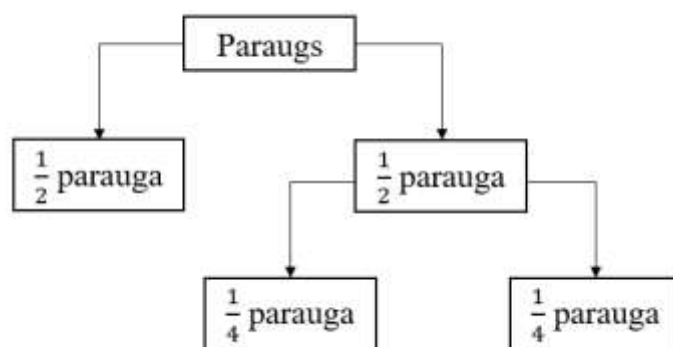
Ievāktie mikroplastmasas paraugi satur lielu daudzumu organiskā materiāla, kā rezultātā paraugu analīze prasa vairāk laika. Lai samazinātu paraugu apjomu, tika izmantots Folsoma paraugu dalītājs (angliski – *Folsom Plankton splitter*), kas oriģināli paredzēts planktona paraugu dalīšanai (1.3. attēls), ar mērķi apstrādāt un analizēt tikai daļu parauga.



1.3. attēls. *Folsoma paraugu dalītājs*

Folsoma paraugu dalītājs sastāv no cilindriskas formas trauka, kas ir nostiprināts uz horizontālas rotējošas ass. Tā iekšā vidū no atveres līdz $\frac{1}{4}$ daļai perimetra novietota starpsiena, kas nodrošina paraugu sadalīšanu. Lai sadalītu paraugu, nepieciešams cilindra atveri novietot virzienā uz augšu, ieliet paraugu līdz starpsienas sākumam un ar svārstveida kustībām homogenizēt paraugu. Kad paraugs ir pietiekoši saskalots, cilindra atveri ar ķīli lēnām virza uz leju, lai starpsiena sadalītu paraugu, un tas ietecētu divos cilindra apakšā esošajos traukos. Tādējādi paraugs tiek sadalīts uz pusi no oriģinālā tilpuma (vai vairāk, atkarībā no dalīšanas reižu skaita). Iegūtos datus ekstrapolē līdz pilna parauga apjomam pēc formulas 2^n , kur n ir dalīšanas reižu skaits.

Lai novērtētu, vai Folsoma paraugu dalīšanas metodika ir piemērojama mikroplastmasas paraugu apjoma optimizēšanai, paraugi tika dalīti vienā un divās alikvotās (1.4. attēls), kas katra tika atsevišķi apstrādāta un analizēta. Atsevišķi apstrādātās paraugu daļas tika savstarpēji salīdzinātas pēc mikroplastmasas daļiņu skaita tajās, tādējādi izvērtējot Folsoma paraugu dalītāja efektivitāti un nosakot, cik reizes dalot paraugu iegūtie rezultāti saglabā ticamību.

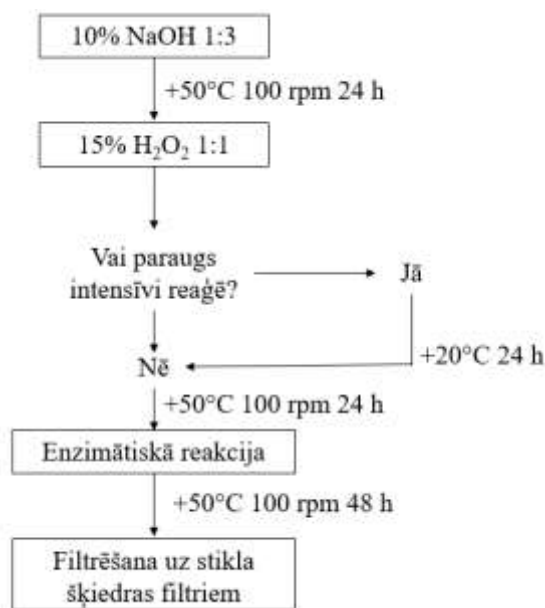


1.4. attēls. Mikroplastmasas paraugu dalīšana alikvotās ar Folsoma paraugu dalītāju

Mikroplastmasas paraugos bieži ir atrodami želejveida aļģu apkopojumi, kas apgrūtina precīzu paraugu sadalīšanu un rada nejaušas kļūdas, kuru rezultātā paraugā esošās plastmasas daļiņas netiek sadalītas vienmērīgi. Eksperimenta laikā tiek salīdzināts paraugu alikvotās esošo mikroplastmasas daļiņu skaits.

Paraugu attīrīšanas no organiskā materiāla metodes pilnveidošana

Tā kā sākotnēji izmantotā paraugu attīrīšanas metode (H_2O_2) nebija pietiekoši efektīva, tika izvēlēts to uzlabot, papildinot ar NaOH (nātrija hidroksīds) šķīduma pievienošanu un bioloģiskās attīrīšanas metodēm. Eksperimentāli tika salīdzināta dažādu paraugu apstrādes soļu efektivitāte – izmantojot Folsoma paraugu dalītāju, paraugs tika sadalīts divās līdz trīs alikvotās un viena parauga ietvaros tā atsevišķās daļas tika apstrādātas izmantojot dažādas metodes. Tam sekoja atsevišķi apstrādāto paraugu daļu savstarpēja salīdzināšana pēc mikroplastmasas daļiņu skaita tajās, tādējādi izvērtējot, vai atšķirīgās organiskā materiāla nograušanas metodes ietekmē mikroplastmasas daļiņu daudzumu, un izvērtējot, kura ir efektīvākā apstrādes metode. Tika secināts, ka atšķirīgās organiskā materiāla nograušanas metodes neatstāj būtisku ietekmi uz mikroplastmasas daļiņu skaitu paraugos. Līdz ar to paraugu apstrādei tika izvēlēta metode, kas vispilnīgāk nograuj organisko materiālu – NaOH, H_2O_2 un enzimatisko reakciju kombinācija (1.5. attēls).



1.5. attēls. *Paraugu apstrādes metode*

Eksperimentāls iespējamo mikroplastmasas daļiņu zuduma novērtējums paraugu apstrādes gaitā (kvalitātes kontrole)

Lai novērtētu iespējamo mikroplastmasas daļiņu zudumu paraugu apstrādes laikā un apstrādes soļu ietekmi uz plastmasu, tika izveidoti četri kontroles paraugi, kurus veidoja 100 sarkanas standartizētas polistirola lodītes (diametrs 100 μm). Ar kvalitātes kontrolēm tika veiktas tās pašas darbības, kas ar paraugiem, starp katru apstrādes soli novērtējot konkrētajā apstrādes etapā saglabājušos un potenciāli zaudēto lodīšu skaitu, kā arī novērtējot to vizuālās izmaiņas, izdalot veselas (vizuāli neizmainījušās) un deformētas (vizuāli mainījušās) lodītes. Jāatzīmē, ka polistirola lodīšu “uzvedība” parauga apstrādes laikā var atšķirties no dabā ievāktajiem paraugiem, kas skaidrojams ar to formu un materiālam raksturīgajām īpašībām.

1.4. PARAUGU VIZUĀLĀ ANALĪZE

Paraugi tika analizēti izmantojot mikroskopu Leica DM400 B LED ar objektīva palielinājumu 2,5, tam pielāgoto kameru DFC 295 un datorprogrammu Leica Application Suite V4.1. Vizuāli tika noteikta katras daļiņas krāsa, izmērs un piederība kādai no sešām izdalītajām kategorijām (fragments, plēve, granula, lodīte, šķiedra, putuplasts,) (1.6. attēls). Daļiņu izmērs tika mērīts divās dimensijās – garākā ass un tai perpendikulārā. Ja nebija iespējams nomērīt daļiņas garumu, tas tika aptuveni novērtēts (piemēram, gadījumos, kad šķiedra ir sapinusies). Daļiņas pēc to izmēra tika iedalītas atbilstošā izmēra grupā: ≤1 mm (maza izmēra mikroplastmasa), 1≤5 mm (liela izmēra mikroplastmasa), 5≤20mm (mezoplastmasa), >20mm (makroplastmasa). Visu novēroto daļiņu veids, krāsa un izmērs tika reģistrēts datu izklājlappās.



1.6. attēls. Mikroplastmasas iedalījums pēc formas

1.5. PARAUGU ĶĪMISKĀ SASTĀVA ANALĪZE

Mikroplastmasas daļiņu ķīmiskā sastāva analīzei tika izmantota ATR-FTIR spektroskopijas metode, kas ļauj precīzi noteikt daļiņas polimēru atbilstoši raksturīgākajam IS spektram. Paraugos esošās plastmasas daļiņas, kuru izmērs bija pietiekošs, lai tās manuāli pārvietotu ar pinceti, tika saglabātas 96 šūnu mikroplatē (viāla tilpums 300 μl) un atliktas tālākām sastāva analīzēm. Daļiņu analīzei tika izmantota Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20 spektrometrs ar dimanta pamatni kombinācijā ar Thermo Fisher Scientific OMNIC 9 programatūru; spektrometra darbība tiek kontrolēta ar datora palīdzību un iegūtās interferogramas matemātisko apstrādi dators veic automātiski. Izmantojot iepriekšminēto aprīkojumu un ATR-FTIR spektroskopijas metodi, pēc daļiņas IS spektra tika identificēts, kas ir to veidojošais polimērs. Paraugs tiek skenēts 32 reizes sekundē ar izšķirtspēju 4 un datu izkliedi $0,482\text{ cm}^{-1}$, iegūtie rezultāti tiek interpretēti kā absorbcija. Viļņa garums ir no 400 līdz 4000 cm^{-1} . Reprerzentatīvām sastāva analīzēm tika izmantotas vairāk kā 4200 nejauši izvēlētas daļiņas no dažādiem paraugiem.

1.6. PARAUGU PIESĀRŅOŠANAS RISKA NOVĒRTĒŠANA

Laikā, kad paraugi tiek apstrādāti un analizēti zem mikroskopa vizuālai daļiņu identificēšanai un raksturošanai, pastāv risks piesārņot paraugu ar gaisā esošām daļiņām, tāpēc tika noteikts potenciālais piesārņojuma apjoms. Tas tiek nodrošināts sekojoši – ar destilētu ūdeni pildīta Petri plate tika novietota aptuveni 20 cm attālumā no pētāmā objekta un atvērta laikā, kad ar paraugu tiek veiktas kādas darbības. Pēc parauga vizuālās analīzes beigšanas fona piesārņojuma Petri plates saturs tika filtrēts uz stikla šķiedras filtra un saskaitītas uz tā esošās daļiņas, kas ir attiecīgā parauga fona

piesārņojums. Pēc fona daļiņu skaita tika aprēķināta kļūdas iespējamība attiecībā pret kopējo daļiņu daudzumu, kas vērtējama kā zema – vidēji 5,61 %.

1.7. REZULTĀTI

Paraugu proporcionāla dalīšana

legūtie rezultāti par Folsoma paraugu dalīšanas efektivitātes eksperimentālu novērtēšanu apliecina, ka augstāko efektivitāti šī metode uzrāda, ja paraugs tiek dalīts vienu reizi jeb divās alikvotās – tad Folsoma dalītāja precizitāte ir 44:56, 49:51 vai 47:53 (*1.1. tabula*). Sadalot paraugu divas reizes jeb četrās alikvotās, Folsoma dalītāja precizitāte ir ievērojami zemāka – 19:36 vai 20:31.

1.1. tabula. Proporcionālas paraugu dalīšanas efektivitātes novērtējums balstoties uz mikroplastmasas daļiņu skaitu paraugos

Paraugš	Parauga daļa	Apstrādes veids	Filtru skaits	MP daļiņu skaits parauga daļā	Folsoma dalītāja efektivitāte, %
172/2jA/L	½	H ₂ O ₂	29	298	44
	¼ I	H ₂ O ₂	35	247	36
	¼ II	H ₂ O ₂	16	132	19
	Kopā paraugā		80	677	100
173/2jA/L	½	H ₂ O ₂	30	318	49
	¼ I	H ₂ O ₂	9	130	20
	¼ II	H ₂ O ₂	10	198	31
	Kopā paraugā		49	649	100
159k/2jB/121	½ I	H ₂ O ₂	7	168	53
	½ II	NaOH + H ₂ O ₂ + enzīmi buferšķīdumā	6	149	47
	Kopā paraugā		13	317	100
157/2jB/114A	½ I	H ₂ O ₂	14	143	49
	½ II	NaOH + H ₂ O ₂ + enzīmi buferšķīdumā	13	146	51
	Kopā paraugā		27	289	100

Viens no faktoriem, kas varētu ietekmēt paraugu sadalīšanas precizitāti, ir tajos esošā organiskā materiāla struktūra, piemēram, želejveida aļģu sakopojumi, kas potenciāli ietver sevī mikroplastmasas daļiņas un ar Folsoma dalītāja palīdzību netiek pārdaļīti uz pusēm, bet gan nonāk tikai vienā no paraugu alikvotām. Šī ietekme ir izteikti manāmāka, ja paraugs tiek sadalīts mazākās daļās par ½ kopējā parauga apjoma.

Eksperimentāls iespējamo mikroplastmasas daļiņu zuduma novērtējums paraugu apstrādes gaitā (kvalitātes kontrole)

legūtie kvalitātes kontroles gala rezultāti liecina par 5-10 lodīšu zudumu paraugu apstrādes laikā (1.2. tabula). Nekonsekventais lodīšu skaits paraugu apstrādes otrajā posmā skaidrojams ar to, ka lodītes tika skaitītas uz 10 µm metāla filtra, kura tumšā krāsa apgrūtināja pilnībā akurātu lodīšu skaitīšanu (mikroplastmasas paraugu vizuālā analīze tiek veikta uz baltiem stikla šķiedras filtriem, kuru gaišā krāsa labāk izceļ uz tā esošās mikroplastmasas daļiņas).

1.2. tabula. Identificēto lodīšu skaits kontroles paraugos

Parauga apstrādes solis	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
Pēc NaOH	100 (95 veselas, 5 deformētas)	91 (90 veselas, 1 deformēta)	89 (89 veselas)	98 (96 veselas, 2 deformētas)
Pēc H ₂ O ₂	98 (96 veselas, 2 deformētas)	84 (82 veselas, 2 deformētas)	76 (76 veselas)	97 (97veselas)
Pēc enzīmiem	90 (88 veselas, 2 deformētas)	95 (93 veselas, 2 deformētas)	95 (95 veselas)	94 (94 veselas)

Bez tam tika konstatēts, ka atsevišķu lodīšu forma no oriģināli sfēriskās kļuvusi neregulāra, saglabājot raksturīgo sarkano krāsu (1.7. attēls).

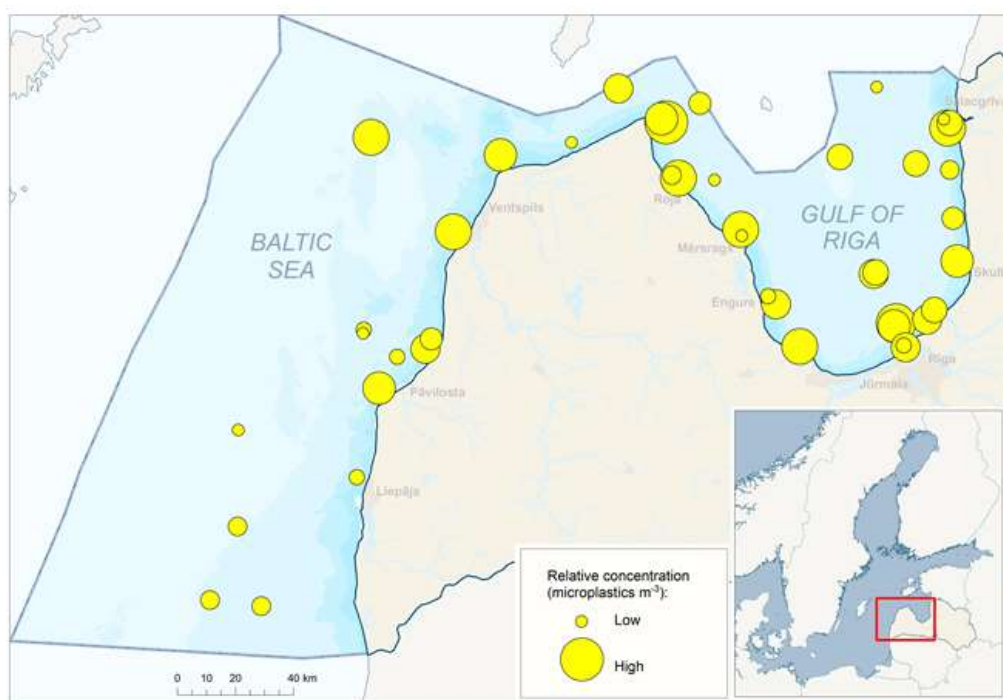


1.7. attēls. Kvalitātes kontroles lodītes. Kreisajā pusē vesela, labajā – deformēta

Mikroplastmasas daļiņu koncentrācija paraugos

Lai salīdzinātu analizēto paraugu mikrodaļiņu daudzumu transektos, balstoties uz transektu garumu un MANTA tīkla iegrimi, tika aprēķināts to daudzums vienā kubikmetrā. Daļiņu daudzums analizētajos paraugos vienā kubikmetrā svārstījās no 0,08 līdz 2,54, vidēji 0,58 daļiņas vienā m³.

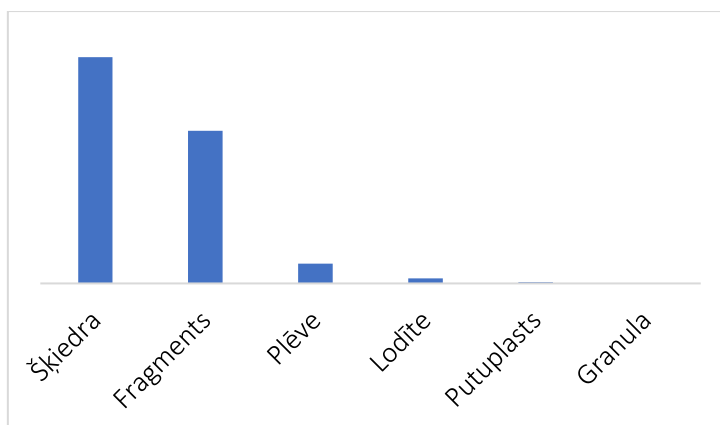
Salīdzinot mikroplastmasas koncentrācijas Rīgas līcī un Baltijas jūras atklātajā daļā, var secināt, ka Rīgas līcī mikroplastmasas koncentrācija ir lielāka – tā ir robežās no 0,11 līdz 2,54 daļiņām vienā m³, vidēji 0,67 daļiņas/m³ (1.8. attēls). Dažādos Rīgas līča rajonos mikroplastmasas koncentrācijas atšķiras – augstākā koncentrācija ir Rīgas līča dienvidu daļā (0,84 daļiņas/m³), tai seko Rīgas līča rietumu piekraste (0,77 daļiņas/m³), centrālais rajons (0,48 daļiņas/m³) un austrumu piekraste (0,46 daļiņas/m³).



1.8. attēls. Mikropiedrozuma koncentrāciju telpiskais sadalījums Rīgas līcī un Baltijas jūrā

Parauku vizuālā analīze: Veids

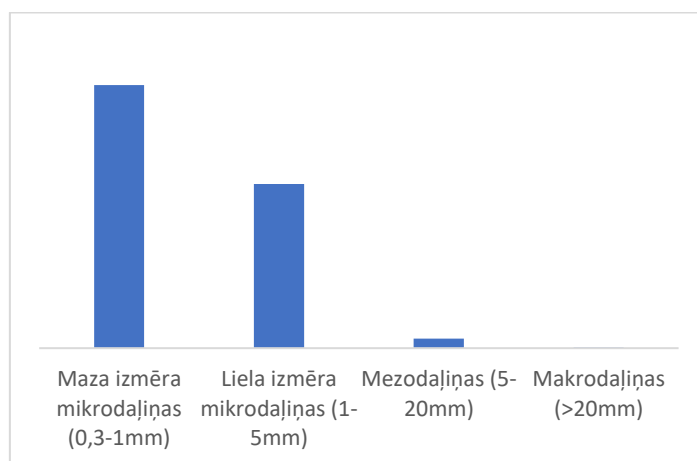
Visos analizētajos paraugos visbiežāk sastopamā mikroplastmasas daļiņu forma ir šķiedras (1.9. attēls). Nākamā izplatītākā forma ir fragmenti un mazākā daudzumā ir sastopamas plēves daļiņas un lodītes. Visretāk paraugos tika identificētas putuplasta daļiņas un granulas.



1.9. attēls. Mikroplastmasas veidu īpatsvars ūdens virskārtas paraugos, %

Paraužu vizuālā analīze: Izmērs

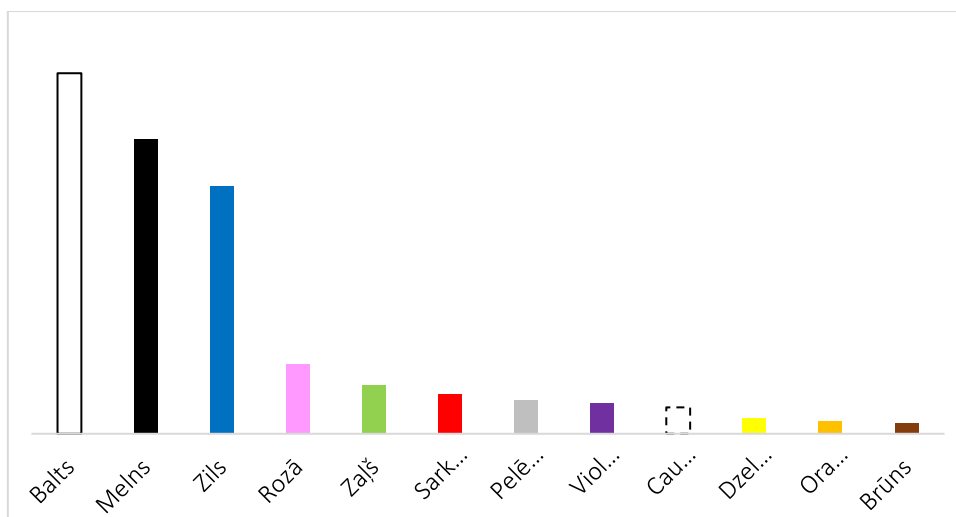
1.10. attēlā apkopota informācija par visu identificēto mikroplastmasas daļiņu izkliedi dažādās daļiņu izmēru grupās. Analizētajos paraugos novērojama tendence, ka, samazinoties daļiņu izmēram, pieaug daļiņu skaits, kas atbilst iepriekš veiktiem pētījumiem citviet.



1.10. attēls. Vizuāli identificēto daļiņu izkliede pa izmēra grupām, %

Paraužu vizuālā analīze: Krāsa

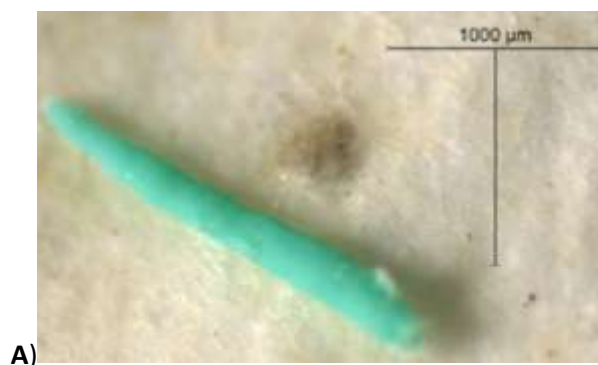
Visbiežāk identificētā plastmasas daļiņu krāsa ir balta, kas raksturīga galvenokārt fragmentiem (1.11. attēls). Otra un trešā izplatītākā krāsa ir attiecīgi melna un zila, kas raksturīga šķiedrām. Pārējo krāsu īpatsvars ir mazāks.

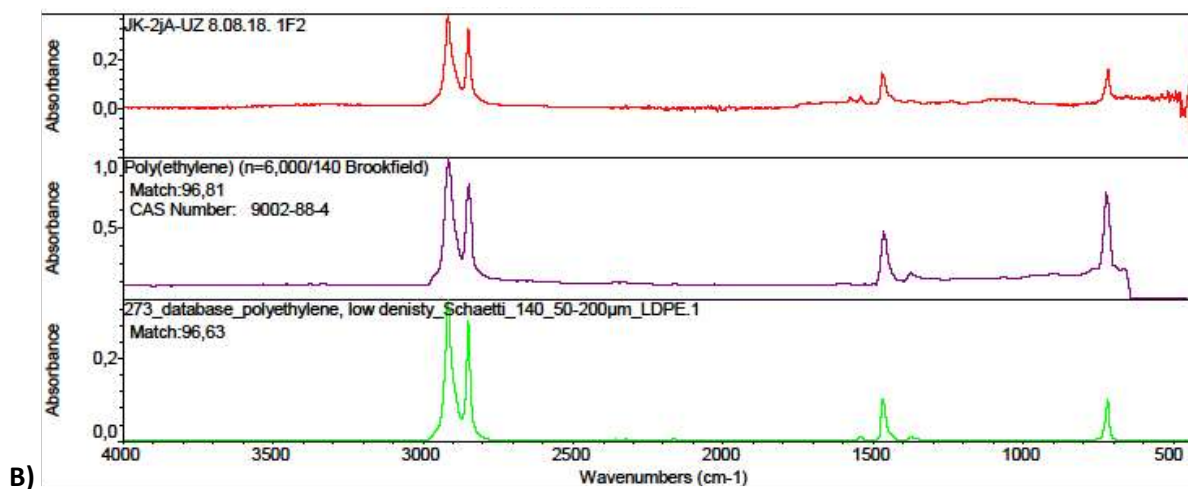


1.11. attēls. Mikroplastmasas daļiņu krāsu īpatsvars visos paraugos, %

Paraužu ķīmiskā sastāva analīze

Katras mikroplastmasas daļiņas polimēra noteikšanai tika iegūts tās spektrs, kas tika salīdzināts ar datubāzē esošajiem spektriem, tādējādi nosakot daļiņas polimēru pēc labākās sakritības principa. Zemāk redzami attēli - spektrs un references spektri ar augstāko atbilstību diviem biežāk sastopamiem polimēriem: polietilēnam un polipropilēnam. Ja uzņemtā spektra sakritība ar datubāzē esošo ir lielāka par 70 %, rezultāts uzskatāms par ticamu.

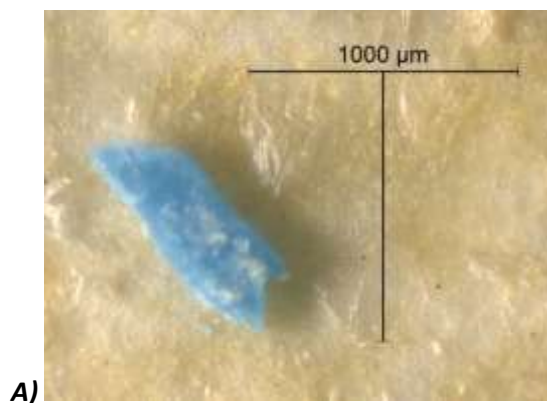


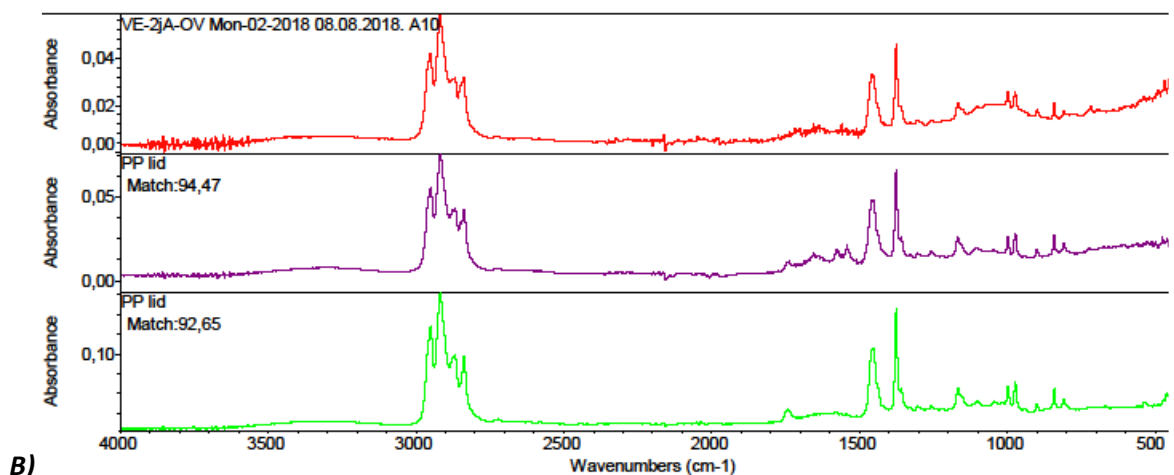


1.12. attēls. (A) Polietilēna mikroplastmasas daļiņa, (B) tās spektrs (augšējais) un divi atbilstošie datubāzes spektri (divi apakšējie)

Konkrētās polietilēna daļiņas spektrs atbilst references spektram ar sakritību 96,81 %; otra labākā sakritība ar spektru no datubāzes ir 96,63 % (1.12. attēls).

Konkrētās polipropilēna daļiņas spektrs atbilst references spektram ar sakritību 94,47 %; otra labākā sakritība ar spektru no datubāzes ir 92,62 % (1.13. attēls).



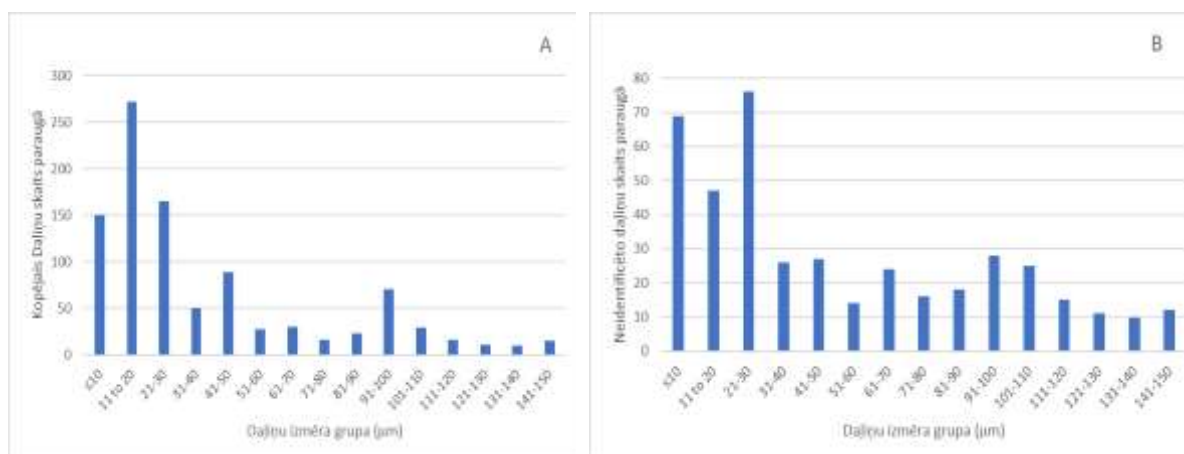


B) 1.13. attēls. (A) Polipropilēna mikroplastmasas daļiņa, (B) tās spektrs (augšējais) un divi atbilstošie datubāzes spektri (divi apakšējie)

Analizētajos paraugos lielākās daļas mikroplastmasas daļiņu ķīmisko struktūru veido dažādi polietilēna savienojumi. Otrā lielākā grupa, kas gan veidoja salīdzinoši mazāku proporciju, bija polipropilēna daļiņas. Mazākā daudzumā tika identificētas arī polistirola, poliesteru un neilona daļiņas. No kopējā analizēto daļiņu skaita 7,71 % veido citi polimēru veidi. Sakarā ar mikroplastmasas daļiņu mazo izmēru, 1,20 % daļiņu tika pazaudētas analizēšanas laikā. 4,69 % daļiņu netika noteikts polimērs, jo tām netika atrasts piemērotas sakritības spektrs esošajās datubāzēs.

2. MIKROPIEDRAZĶUMA DAUDZUMA NOVĒRTĒŠANA SEDIMENTOS

2020.gada pavasarī (martā) tika ievākti sedimentu paraugi un turpmāko mēnešu laikā tika veikta populārāko mikroplastmasas analīžu protokolu testēšana. No pieejamiem protokoliem tika atlasīti Baltijas jūras sedimentiem piemērotākie paraugu apstrādes etapi, izslēdzot liekus un nevajadzīgus etapus, kas drīzāk novestu pie paraugu piesārņošanas un/vai daļiņu zuduma. Metodes izstrāde iekļāva divu testa paraugu nosūtīšanu analīzēm – viens tika nosūtīts uz Tallinas Tehnoloģiju Universitāti (Igaunijā) un otrs uz uzņēmumu TOP Analytica. Tallinas Tehnoloģiskā Universitāte analīzes veic ar mikro-FTIR, bet TOP Analytica ar Ramana spektroskopiju. Analīžu rezultāti (2.1. attēls) tika izmantoti paraugu priekšapstrādes metodes pilnveidošanai, t.i., tika izlemts ierobežot apakšējo daļiņu izmēra robežu, nosakot 50 mikrometrus kā mazāko analizējamo izmēru. Pagaidām pieejamās metodes un laboratorijas aprīkojums nedod iespēju nodrošināt analizējamā parauga tīrību attiecībā uz daļiņām kas mazākas par 50 mikrometriem.

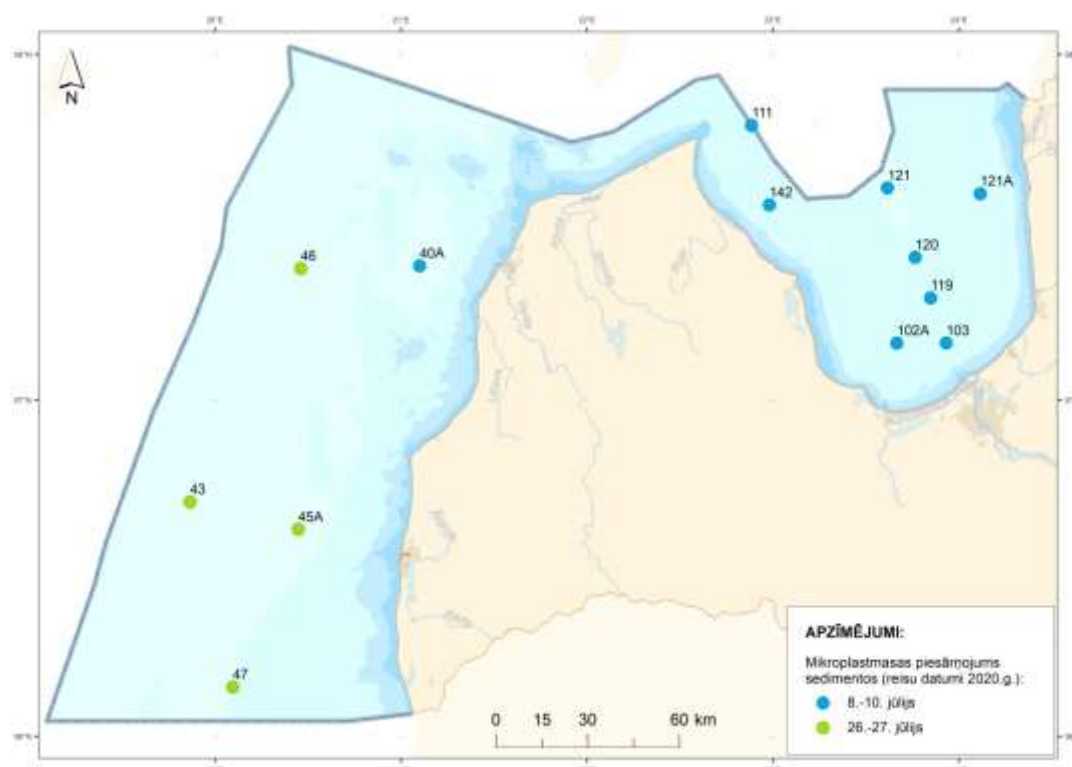


2.1. attēls. Kopējais mikrodaļiņu skaits sedimentu kontrolparaugā sadalīts pa izmēru grupām (A) un neidentificēto mikrodaļiņu skaits sedimentu kontrolparaugā sadalīts pa izmēru grupām (B)

Bez tam tika konstatēts, ka TOP Analytica izmantotā analīžu metode nav piemērota mūsu paraugu analīzēm. Neskatoties uz apgalvojumu, ka analīžu metode ir labi strādājoša, laboratorija vairāk kā 76 % no daļiņām sastāvu noteikt nevarēja. No atpazītajiem polimēru veidiem dominējošās bija polipropilēna un poliuretāna daļiņas. Šī fakta konstatācija diemžēl būtiski sarežģī mikrodaļiņu pētījumu veikšanu sedimentos, jo komerciāli pieejamie pakalpojumi nav izmantojami un ir nepieciešams meklēt sadarbības partnerus, kuriem ir pieejama nepieciešamās kvalitātes laboratorija un kuriem ir kapacitāte iesaistītie sadarbībā.

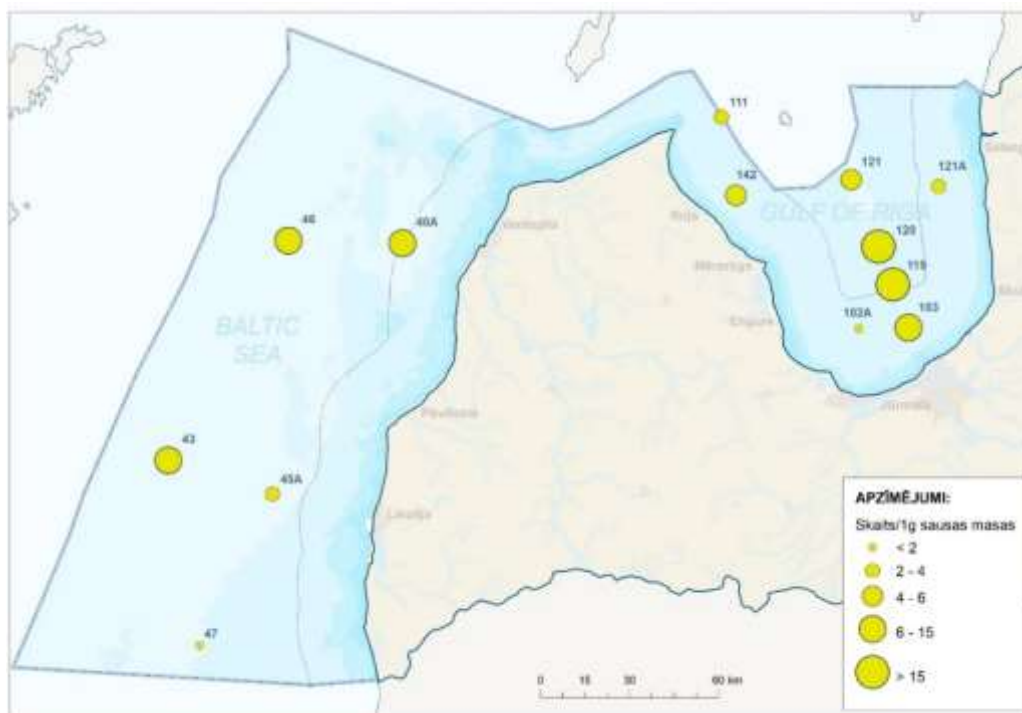
Vēl pie metodes ierobežojumiem jāmin tas, ka ne mikro-FTIR ne Ramana spektroskopija nedod iespēju identificēt šķiedras. Tā kā pētījums ūdens kolonnā uzskatāmi parādīja, ka šķiedras sastāda vairāk kā pusi no visām identificētajām mikro daļiņām, tad šāds metodisks trūkums rada potenciālu risku neidentificēt nozīmīgu piesārņojuma daļu. Tāpēc analizējamais paraugs tika sadalīts divās daļās, kur viena puse tika gatavota analīzēm ar mikro-FTIR vai Ramana spektroskopiju, bet otra puse tika analizēta vizuāli zem mikroskopa.

2020. gada jūlijā (divu reisu laikā), vienlaicīgi ar sedimentu paraugiem bīstamo vielu analizēm, tika ievākti sedimenti mikrodaļiņu analizēm 9 stacijās Rīgas līcī un 4 stacijās Baltijas jūrā ([2.2. attēls](#)).



2.2. attēls. Mikrodaļiņu sedimentu paraugu ievākšanas staciju telpiskais sadalījums

Relatīvi nelielais konstatēto mikrodaļiņu skaits 1 gramā sauso sedimentu ([2.3. attēls](#)) uzskatāmi parāda, ka vizuālās identifikācijas metode sedimentu analizēs ir ierobežoti noderīga, jo visdrīzāk dod samazinātu piesārņojuma līmeni. Tai pašā laikā vizuālās identifikācijas rezultāti norāda uz to, ka sedimentos šķiedru daudzums, kas nav identificējamas ar mikr-FTIR vai Ramana spektroskopiju, ir relatīvi nozīmīgs. Konstatētais šķiedru īpatsvars (83 %) var nebūt korekts, jo vizuāli mazākās daļiņas nav iespējams identificēt, tomēr tas norāda uz to, ka šķiedras ir nozīmīgs piesārņojuma veids.



2.3. attēls. Vizuāli identificējamu mikroplastmasas daļiņu skaita vienā gramā sausās nogulumu masas virsējā slānī telpiskais sadalījums

3. MIKROPIEDRAZĶJUMA DAUDZUMA NOVĒRTĒŠANA BIOTĀ

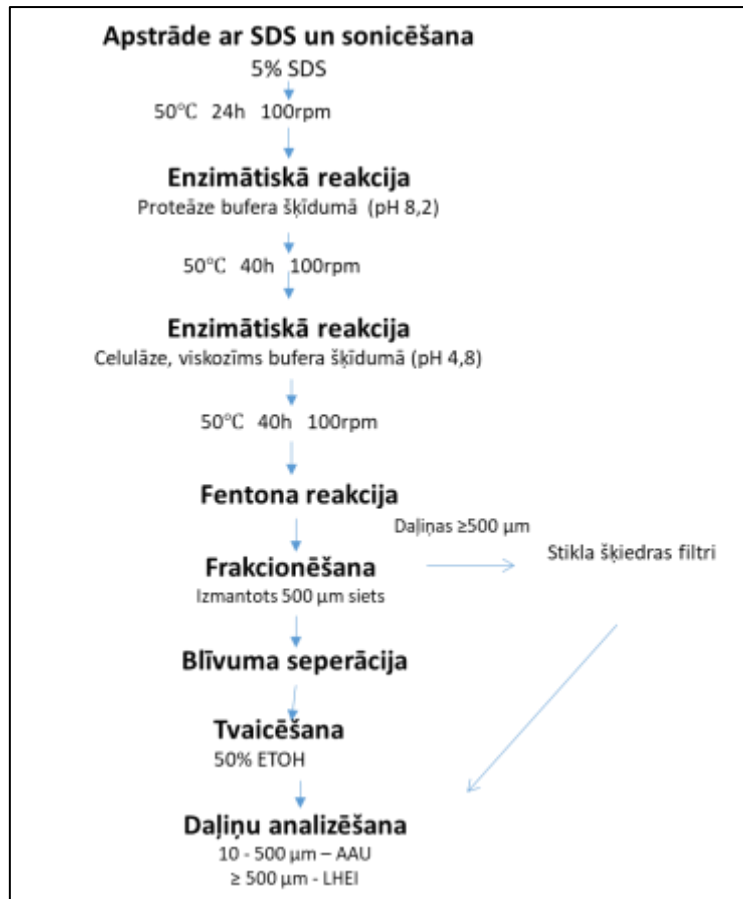
Veicot zivju kuņģu analīzes barības tīkla identifikācijai (Deskriptors D4), tika uzskaitīti arī gadījumi, kad zivju kuņģos bija novērojamas vizuāli identificējamās mikropiedrazojuma daļiņas vai šķiedras. Kopumā vizuāli identificējams mikropiedrazojuma efekts asariem bija relatīvi neliels (3.1. tabula). Savukārt apaļajam jūras grundulim piedrazojuma efekts ir izteiktāks, kas visdrīzāk ir skaidrojams ar atšķirībām barības bāzē, jo pamatā plēsēju kuņģī mikropiedrazojums nonāk kopā ar barību.

3.1. tabula. Mikropiedrazojuma īpatsvars analizētajos asaru kuņģos

Rajons, suga, mēnesis	Analizēto paraugu skaits	Mikrodaļiņu skaits
Salacgrīvas piekraste, asaris, maijs	153	19 īpatņu kuņģos sintētiskas šķiedras
Salacgrīvas piekraste, asaris, jūnijs	131	3 īpatņu kuņģos sintētiskas šķiedras
Jūrmalciema piekraste, asaris, maijs	57	3 īpatņu kuņģos sintētiskas šķiedras
Jūrmalciema piekraste, asaris, jūnijs	92	13 īpatņu kuņģos sintētiskas šķiedras
Salacgrīvas piekraste, apaļais jūras grundulis, maijs	20	1 īpatņa kuņģī sintētiskas šķiedras
Jūrmalciema piekraste, apaļais jūras grundulis, maijs	15	7 īpatņa kuņģī sintētiskas šķiedras

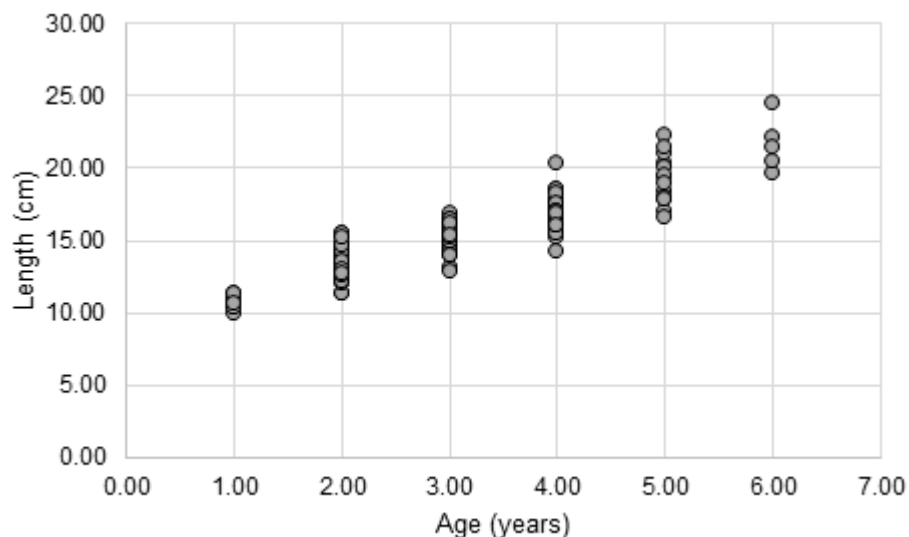
Turpinot attīstīt pētījuma virzienu, 2021. gada vasarā tika veikta 170 asaru (*Perca fluviatilis*), kas ievākti 2020. gada septembrī Rīgas līcī pretī Mērsragam, izmantojot zvejas rīku – trali, priekšapstrāde. Tiem tika noteikts vecums un dzimums, kā arī svars un garums. No 150 indivīdiem tika ņemti kuņģu paraugi mikrodaļiņu daudzuma novērtēšanai. Pārējo 20 indivīdu kuņģi tika izmantoti, lai novērtētu asaru barošanās tendences (jāpiemin, ka trīs indivīdu kuņģi bija tukši).

Asaru kuņģu paraugi mikrodaļiņu daudzuma novērtēšanai (n=30) tika sagatavoti 2021.gada rudens periodā atbilstoši shēmai (3.1. Attēls), apvienojot materiālu no 150 asariem 30 paraugos.



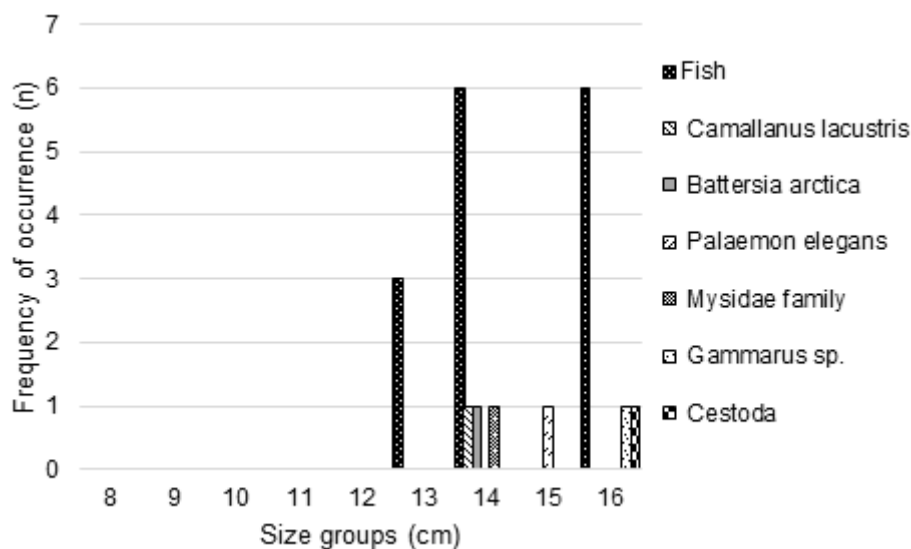
3.1. attēls. Zivju kuņģu paraugu sagatavošanas gaita mikrodaļiņu daudzuma novērtēšanai

Kopējais izpreparēto asaru sadalījums pa vecuma un izmēra grupām attēlot 3.2.att.



3.2. attēls. 2020.gadā ievākto asaru indivīdu sadalījums pa vecuma un izmēra grupām (n=136), no kuriem 30 indivīdi izmantoti mikrodaļiņu daudzuma noteikšanai to kuņģos un bīstamo vielu koncentrāciju apjomu noteikšanai to aknās un muskuļos

Paralēli citiem pētījumiem, tika analizēta asaru barības bāze, lai noskaidrotu datu kopā esošo indivīdu barošanās paradumus (skat. 3.3.attēls)



3.3. attēls. Asaru (*Perca fluviatilis*) atrodamo barības objektu daudzums atkarībā no to izmēru klases (cm)

No kopējiem 30 sagatavotajiem Asaru kuņģu paraugiem mikrodaļiņu daudzuma novērtēšanai, 12 paraugiem tika veikta pilna analīze (līdz daļiņu korelācijas analīzei). Analīzes tika veiktas Dānijā Alborgas Universitātē. Pirms paraugu analīzes ar μ FTIR, tiem tika veikta iepriekšēja sagatavošana, t.i., paraugi tika pilnībā izžāvēti izmantojot automatizētu evaporatoru (ražotājs TurboVap® LV, Biotage), tad tiem pievienoja fiksētu tilpumu 5 ml 50 % etanolu. Paraugi tika homogenizēti, izmantojot virpuļmaisītāju, pirms tika paņemts apakšparaugs, izmantojot vienreiz lietojamu stikla kapilāro pipeti 50/100 μ L. Apakšparaugs tika deponēts uz 13x2 mm cinka selenīda plāksnītes (ražotājs Crystran), kuru ievietoja kompresijas kamerā (ražotājs Pike Technologies, ASV), kas ierobežo brīvo atvērums līdz 10 mm diametrā. Paraugu plāksnītes tika žāvētas 50 °C temperatūrā un vizuāli apskatītas mikroskopā, lai pārbaudītu vai daļiņas nav pārklājušās un vai paraugs ir pietiekamā biezumā analīžu veikšanai. Deponētais parauga tilpums bija 50-200 μ L.

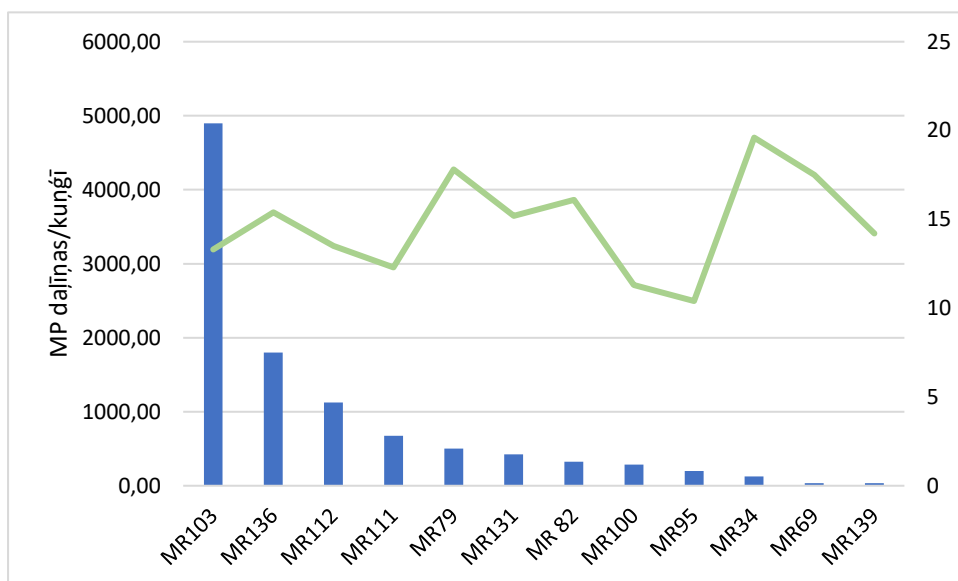
Deponētās daļiņas tika analizētas ar μ FTIR, izmantojot Agilent Cary 620 FTIR mikroskopu, kas aprīkots ar 128x128 pikseļu fokusa plaknes bloku (dzīvsudraba kadmija telurīda detektors) un savienots ar Agilent 670 IR spektroskopu (3.4. attēls). Mikroskopā izmantoja 15X Cassegrain IR objektīvu, kura pikseļa izmērs bija 5,5 μ m. 14x14 fokusa plaknes bloki tika apvienoti vienā spektrālā attēlā, kas atbilst 3211264 atsevišķiem infrasarkanajiem spektriem vienā attēlā. Lai izveidotu attēlu, katram paraugam tika pievienoti 30 skenējumi, savukārt fona piesārņojuma skenējums tika iegūts kopīgi savienojot 120 skenējumus. Spektrālā izšķirtspēja bija 8 cm^{-1} , viļņu garuma diapazons no 3750 līdz 850 cm^{-1} .

Iegūtie infrasarkanie spektri tika analizēti, izmantojot programmatūru siMPle, kas salīdzina neapstrādātos spektrus ar pielāgotu atsauces datubāzi, kas šajā gadījumā satur 114 dažādu materiālu spektrus. Analīzes rezultātā tika iegūts mikroplastmasas daļiņu skaits un to veidojošais polimērs.



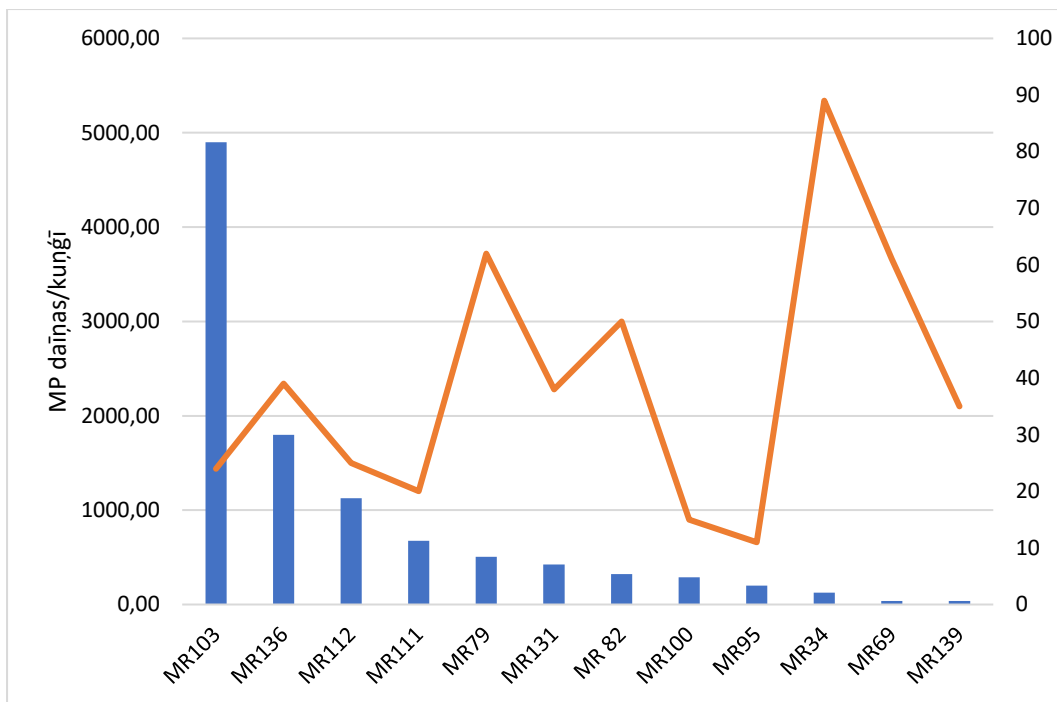
3.4. attēls. Mikro - infrasarkano Furje spektroskopijas (μ FTIR) iekārta

Veikto kuņģu analīzes mikrodaļiņu daudzuma noteikšanai liecina, ka MP daļiņu apjoms nav atkarīgs no zivs (asara) indivīda izmēru, jo netika konstatētas sakarības starp MP daļiņu apjomu zivs kuņģī un attiecīgā indivīda izmēru (sakt. 3.5. Attēls)



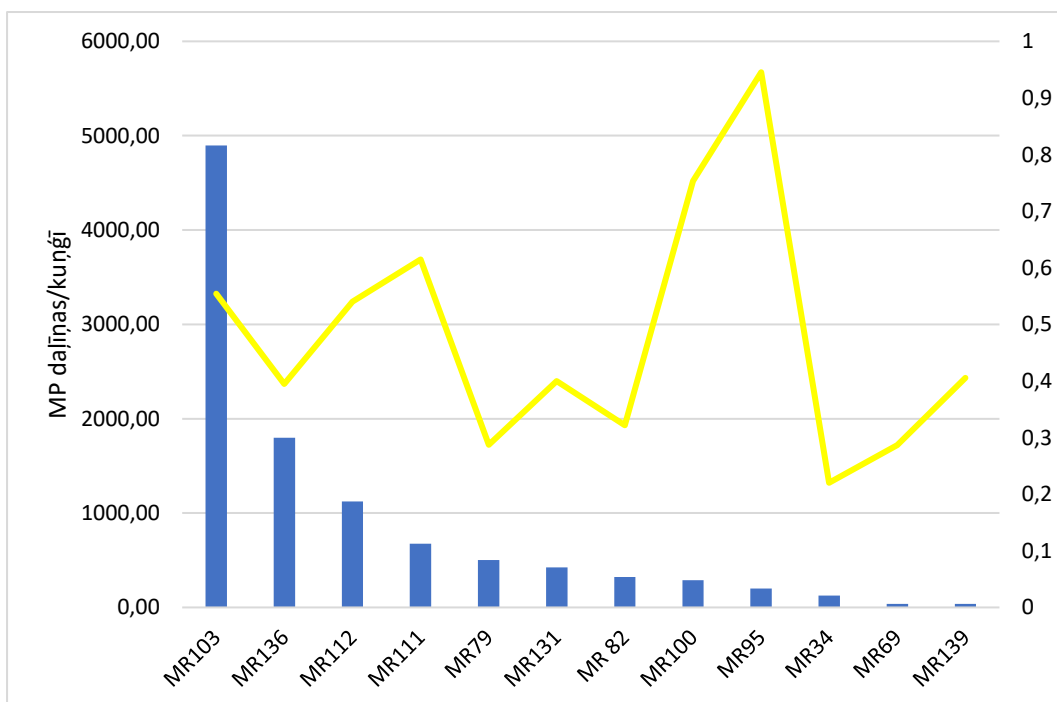
3.5. attēls. MP apjoms zivju (asara) kuņģos salīdzinājumā ar zivju garumu (cm)

Tāpat arī mikrodaļiņu daudzuma noteikšana zivs kuņģos liecina, ka MP daļiņu apjoms nav atkarīgs no zivs (asara) indivīda svara, jo netika konstatētas sakarības starp MP daļiņu apjomu zivs kuņģī un attiecīgā indivīda svara (sakt. 3.6. Attēls)



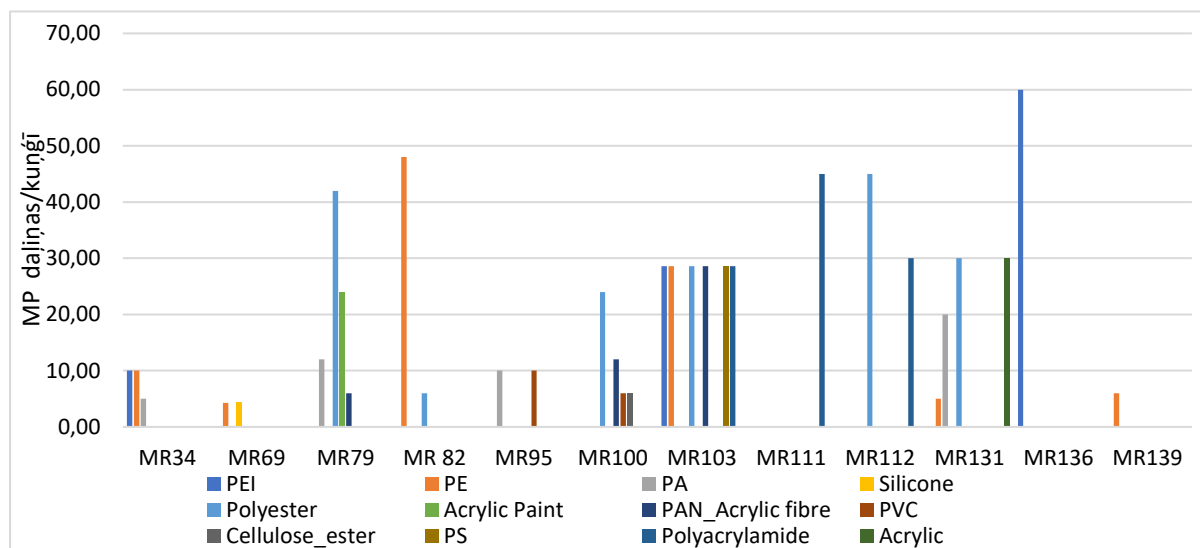
3.6. attēls. MP apjoms zivju (asaru) kuņģos salīdzinājumā ar zivju svaru (g)

Arī zivju (asaru) garuma un svara attiecība neskaidroja MP daļiņu daudzumu zivju (asaru) kuņģos (skat. 3.7. Attēls)



3.7. attēls. MP apjoms zivju kuņģos salīdzinājumā ar zivju garuma un svara attiecību

Izanalizēto zivju kuņģu paraugu analīzes attiecībā pret mikrodaļiņu daudzuma tajos un to polimēru veidiem apkopotas 3.8. Attēlā.



3.8. attēls. Mikrodaļiņu polimēra veida sadalījums izanalizētajos zivs kuņģos.

4. INDIKATORA IZSTRĀDE MIKRODAĻIŅU PIESĀRŅOJUMA LĪMEŅA NOVĒRTĒŠANAI ŪDENS KOLONNĀ

Kā jau iepriekš minēts, mikrodaļiņu daudzums ūdenī svārstījās no 0.08 līdz 2.54 (vidēji 0.58) daļiņām 1 m³. Lai gan kopumā mikrodaļiņu koncentrācija nedaudz lielāka bija Rīgas līcī salīdzinot ar Batijas jūru un piekrastē salīdzinot ar atklātajiem ūdeņiem, tomēr sasaistīt jūrā konstatēto ar piekrastes (pludmales monitoringā konstatēto) piesārņojumu nebija iespējams. Ir zināms, ka mikropiedrazojums jūrā tiek ienests no iekšzemes ar upju ieklūdi un veidojas piekrastē (pludmalē) sadaloties tur atstātajiem atkritumiem. Lai gan šobrīd relatīvais mikropiedrazojuma slodžu sadalījums ir vāji apzināts, tomēr ir pietiekams pamats uzskatīt, ka pludmales zona ir nozīmīgs jūras mikropiedrazojuma avots. Līdz ar to LVS robežvērtībai mikropiedrazojuma indikatoram jūrā būtu jābūt saskaņotai ar LVS vērtību (20 vienības uz 100 m pludmales), kas ir noteikta pludmales piedrazojumam. Kā jau minēts, sasaistīt pludmales piedrazojuma līmeni ar mikrodaļiņu koncentrāciju attiecīgajai pludmalei pieguļošajā jūras baseinā šobrīd nav iespējams. Šobrīd paralēli šim projektam tiek īstenotas vairākas pētnieciskās iniciatīvas, kuras nākotnē varētu vismaz daļēji aizpildīt trūkstāšo informāciju un radīt zinātnisku pamatu pludmales un jūras piesārņojuma līmeņu sasaistei. Līdz šāda informācija būs pieejama, **LVS būtu nosakāma kā trends, t.i., vidējai koncentrācijai attiecīgajā jūras baseinā (vidēji Rīgas līcī un Baltijas jūras Latvijas jurisdikcijas ūdeņos) būtu jāpaliek nemainīgai vai jāsamazinās.** Koncentrācijas pieauguma tendence signalizētu par piesārņojuma pieaugumu un būtu klasificējama kā LVS pārsniegums.