

7.5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ МИКРОПЛАСТИКОМ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ: КОНЦЕНТРАЦИИ, РИСКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Т.А. Ластовина, С.С. Галушка, Е.Р. Бескопыльный,
А.В. Клещенко, Т.Б. Филатова, П.С. Пляка, А.П. Будник**

Аннотация. Обзор посвящен актуальному вопросу экологической безопасности – растущему загрязнению природных водоемов микропластиком. Рассмотрены вопросы типологии микропластика, процессы его разрушения и разложения в окружающей среде, измеренные концентрации в пресноводных и морских водоемах, влияние на окружающую среду и риски для здоровья людей. Особое внимание уделено вопросам уменьшения его негативного влияния, стимулирования разложения и очистки водоемов. С учетом новизны тематики перечисляются основные исследовательские методики, используемые для количественных и качественных оценок микропластика в пробах воды.

Ключевые слова: микропластик, природные водоемы, риски здоровью, очистка, анализ, пробоподготовка

Микропластик (МП) – особый вид пластика, имеющий размер менее 5 мм [Law and Thompson, 2014]. Ежегодно во всем мире производится около 300 млн т пластика, из которых до 13 млн т выбрасывается в реки и поступает в океаны [Foerster, 2018], что позволяет прогнозировать к 2025 г. его совокупное количество в 250 млн т [Jambeck et al., 2015]. Срок службы пластиковых изделий может варьировать от года до более 50 лет в зависимости от материала и характера использования. Далее изделия либо утилизируются (9 %), используются для извлечения энергии (12 %), попадают на свалку (8 %), либо выбрасываются в окружающую среду (71 %) [Enfrin et al., 2019]. Именно массовая практика безответственного выбрасывания разнообразных пластиковых изделий привела к загрязнению пресных и морских водоемов большим количеством МП.

Деградация полимерных изделий в МП

Различают первичный МП, состоящий из используемых при производстве различных товаров пластиковых гранул и микрошариков [Browne et al., 2007; Arthur et al., 2009], которые поступают в воду с промышленными сливами, с водостоком городских агломераций, вымыванием из грунта накопителей и свалок, и вторичный МП, образующийся в результате разрушения крупных пластиковых предметов под длительным воздействием факторов окружающей среды.

Многие из частиц МП, микрошариков и волокон достаточно малы, чтобы легко пройти через очистные сооружения и попасть в водоток [Browne et al., 2007]. Подхваченный течением рек МП поступает в озера и моря, распределяясь в толще воды, а также постепенно оседает на дне водоемов.

Фрагментация исходно крупных пластиковых изделий происходит по разным механизмам, работающим индивидуально или совместно, давая синергетический эффект, а именно: фотоокисление под действием ультрафиолетового (УФ) излучения, гидролиз, механическое разрушение из-за истирания песком или турбулентностью воды, биоассимиляция микроорганизмами [Gewert et al., 2015; Niaounakis, 2017]. Под воздействием УФ-излучения в воде и на открытом воздухе происходит окисление таких гранулированных веществ, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полимолочная кислота (и полилактид).

Наиболее распространены пять типов МП, содержание которых чаще всего исследуют: ПЭТ, ПЭ, поливинилхлорид (ПВХ), ПП и ПС. Гидролиз является одним из основных процессов разложения полимеров, содержащих гетероатомы, – полиуретана и ПЭ [Gewert et al., 2015]. Разрыв сложноэфирных связей приводит к образованию карбоксильных групп, что делает гидролиз автокаталитическим (так как кислотные условия увеличивают скорость гидролиза). Процессы фотоокисления и деградации гидролизом приводят к образованию трещин и углублений на поверхности полимерных частиц, вызывая пластическое охрупчивание [Cai et al., 2018; Cooper and Corcoran, 2010; Lambert et al., 2013]. Дальнейшие механические нагрузки, такие как трение или истирание, могут привести к их разрушению и дроблению на более мелкие составляющие [Cooper and Corcoran, 2010; Klein et al., 2018; Lambert and Wagner, 2016].

Влияние МП на природу и здоровье людей

Влияние МП на здоровье человека и окружающую среду в настоящее время недостаточно изучено. Например, чтобы оценить риск и потенциальное воздействие МП на морские организмы, за последние годы было проведено более 70 лабораторных экспериментов, имитирующих воздействие на окружающую среду [Nobre et al., 2015; Phuong et al., 2016; van Sebille et al., 2015]. Однозначный вывод сделать сложно по причине угрозы переоценки влияния из-за больших концентраций МП, используемых в модельных системах, а также спорных направлений воздействия [Sun et al., 2018].

Было обнаружено, что ряд организмов, как позвоночных, так и беспозвоночных, поглощают МП. В ряде случаев МП представляет опасность для здоровья живых организмов, в том числе и для человека [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Lönnstedt and Eklöv, 2016; Клещенков, Филатова, 2019]. Например, выявлено, что МП ингибирует процесс фотосинтеза у пресноводных водорослей [Yu et al., 2019]. Организмы, проглатывающие пластиковый мусор, могут подвергаться воздействию загрязняющих веществ, сорбированных пластмассой [Teuten et al., 2007]. Так, гидрофобные загрязнители, присутствующие в воде, могут сорбироваться пластиковыми частицами [Carpenter and Smith, 1972; Teuten et al., 2007; Andrady, 2011]. Кроме того, добавки, используемые при производстве пластмасс, могут вымываться из материала в морскую среду [Andrady, 2011].

Воздействие УФ-света на МП снижает стабильность полимеров, приводя к фрагментации и изменениям в химическом составе [Singh and Sharma, 2008], что может усиливать адсорбцию опасных веществ пластиком из морской воды [Teuten et al., 2009; Mato et al., 2001] и содействовать образованию химически опасных веществ в ней [Artham et al., 2009]. В частности, МП может выступать в качестве источника бисфенола А, являющегося распространенным компонентом поликарбонатного пластика и эпоксидной смолы. Концентрация бисфенола в еде, воде, маслах и т.д. варьирует от 0,05 мкг/л до 1,6 мг/л, однако вклад МП в это общее значение плохо изучен [Liu et al., 2019].

Потенциально возможные механизмы нарушения эндокринной системы, а также мутагенные и токсические эффекты различных аддитивных химических веществ были описаны в некоторых работах [Hermabessiere et al., 2017]. МП могут участвовать в переносе концентрированных загрязнений в организмы [Browne et al., 2007]. Природа загрязнителей может быть самой разнообразной. Так, в работе [Rochman et al., 2017] были рассмотрены полихлорированные бифенилы, поскольку они широко распространены и продолжают поступать в окружающую среду, представляют угрозу для дикой природы и обнаруживаются на МП по всему миру [Ogata et al., 2009].

Помимо органических веществ загрязнителями могут выступать ионы тяжелых металлов. Адсорбционные свойства МП в отношении ионов тяжелых металлов широко изучались в литературе [Ashton et al., 2010; Brennecke et al., 2016; Holmes et al., 2012; Massos and Turner, 2017]. Сообщалось, что равновесные концентрации Cu^{2+} и Zn^{2+} , адсорбированных на ПС, достигали значений 1262,6 и 68,3 мкг/г, что меньше, чем адсорбция на состаренном ПВХ [Brennecke et al., 2016]. Между тем адсорбция Cr^{6+} достигала 0,441 мкг/г на гранулах, отобранных на побережье пляжа [Holmes et al., 2012]. Повышенная реакционная способность поверхности состаренных гранул объясняется как изменениями самого полимера, так и присутствием биопленок и химических осадков [Wang, 2020].

Наиболее распространенные типы МП представляют собой гидрофобные материалы, которые в теории склонны к агрегации в воде [Gallios and Matis, 1998; Kraska and Gubbins, 1996], стабильность которых может определяться размером частиц в микро- и нанометровом диапазоне [Derjaguin et al., 1987]. Стабильность коллоида в воде обычно описывается теорией агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем (теория ДЛФО – Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека), она может быть применена к МП размером менее 1 мкм. Исследования поведения агрегации/дисперсии частиц полиметилметакрилата и ПС размером 2 мкм в воде показали, что поперечные силы, возникающие при механическом перемешивании, усиливают дисперсию агрегатов [Oles, 1992; Sumitomo et al., 2018]. Эти процессы давали достаточную кинетическую энергию частицам, чтобы преодолеть ван-дер-ваальсово взаимодействие и рассеяться, как и описывается теорией ДЛФО. Следовательно, гомогенная

агломерация чистых МП и нанопластиков в воде возможна, и она обратима приложением к системе поперечных сил [Oles, 1992; Sumitomo et al., 2018].

Наиболее распространенные типы полимеров обладают различной способностью накапливать загрязняющие вещества и склонностью к выделению составляющих мономеров, многие из которых считаются опасными. ПЭ и ПС сорбируют значительно более высокие концентрации наиболее опасных загрязнителей, чем ПЭТ и ПВХ [Rochman et al., 2013], но ПВХ и ПС содержат опасные составляющие мономеры – винилхлорид и стирол соответственно [Lithner et al., 2011]. Упомянутые четыре полимера составляют более половины объема произведенного пластика.

Пробоподготовка при исследовании МП

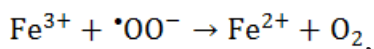
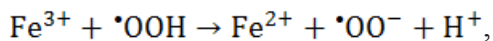
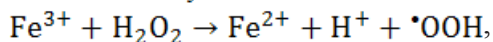
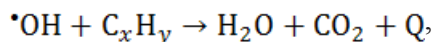
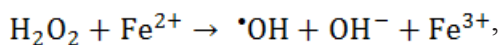
В настоящее время нет единой утвержденной методики отбора проб воды для определения концентрации в ней микропластика [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Zobkov and Esiukova, 2018]. Вместе с тем большинство исследователей производят отбор проб МП нейстонными сетями (сеть Манта и аналогичные) или планктонными сетями (сеть Апштейна малая или сеть Джеди) на небольшой скорости судна (2,5–3 узла), что позволяет осуществить равномерный отбор проб. Объем прокачанной через сеть морской воды в каждом пункте составляет около 10 м³. Благодаря наличию на конце сети пластикового или металлического стакана с краном возможно оценить среднюю концентрацию содержащихся в исследуемой толще частиц [Блиновская, Якименко, 2018]. Сеть Манта является более приспособленной для отбора МП благодаря встроенному в отборное кольцо измерителю скорости, что позволяет точнее рассчитать пройденный сквозь нее объем воды. Однако, как показывает практика, в некоторых случаях использование приповерхностных планктонных сетей не обеспечивает корректную оценку содержания МП вследствие разрушения и «вымывания» частиц при тралении. С целью минимизировать этот эффект и для оценки вертикального распределения МП в водной толще применяют отбор проб воды батометрами объемом 10–15 л. Еще одним способом отбора проб воды на МП является прокачка насосами с заданного горизонта определенных объемов воды (как правило, 10–15 м³) через систему сит с размерами ячеек 330 мкм [Zobkov et al., 2019].

На данный момент не существует унифицированной методики анализа содержания МП в воде и донных отложениях. Наибольшее распространение получила методика, разработанная в рамках Программы морского мусора США (NOAA Marine Debris Program) [Masura et al., 2015], которая не требует сложного специализированного оборудования. В то же время работа с МП требует соблюдения строгих правил забора проб, а также организации рабочего места в лаборатории: во избежание попадания дополнительных частиц пластика авторы методики NOAA советуют не работать в одежде, изготовленной из синтетической ткани, а пластиковую посуду обрабатывать ультразвуком перед экс-

периментом. Авторы другого исследования [Yu et al., 2019], отмечая важность такой предусмотрительности, в течение эксперимента носили хлопчатобумажную одежду, нитриловые перчатки и маски, а для предотвращения загрязнения волокнами из воздуха перед началом эксперимента всю стеклянную посуду замачивали в 10 %-ной азотной кислоте, затем промывали сверхчистой водой и, наконец, промывали этанолом (70 %) и высушивали естественным путем.

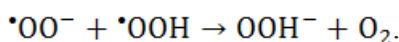
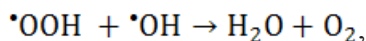
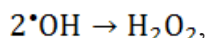
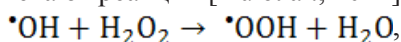
Согласно указанной методике NOAA Marine Debris Program, отобранные образцы проходят последовательно через стадии: разделения по плотности, фильтрации, просеивания и растворения органической составляющей. Все они направлены на отделение частиц МП от основного материала пробы (воды и донных отложений) и удаление органического материала. Удельная плотность большинства пластиков колеблется от 0,8 до 1,70 г/см³, доходя до менее чем 0,05 г/см³ в случае ПС и 2,1–2,3 г/см³ в случае ПЭТ/тефлон. В то же время плотность песка и других отложений значительно выше – 2,65 г/см³. Эта разница по плотности используется для отделения сравнительно более легких частиц пластика от более тяжелых частиц песка и почвы посредством помещения образца в насыщенный солевой раствор (концентрированный NaCl плотностью 1,2 г/см³), вольфрамат натрия, метавольфрамат лития, хлорид цинка, йодид натрия, морскую воду и т.д.) и его перемешивания. Наиболее легкие и вспененные пластики (плотностью ~1 г/см³) могут быть отделены и в пресной воде, хотя это может привести к заниженной оценке содержания МП [Zobkov and Esiukova, 2018]. В таблице 1 приведены примеры используемых растворов для плотностного разделения МП.

Помимо ZnCl₂ при плотностном разделении возможно использование сахаров, оливкового масла, мультиферментативных систем. Также применяют разделение за счет разложения органической составляющей с использованием сильного окислителя, например перекиси водорода, в сочетании с раствором соли железа (II) [Rodrigues et al., 2018]. В последнем случае используют реактив Фентона, обрабатывая нужную фракцию раствором соли железа (II) и 30 %-ной перекиси водорода с последующим нагреванием до 75 °С. При более высокой температуре суспензия будет сильно нагреваться. В присутствии раствора соли железа (II) перекись водорода реагирует с образованием гидроксильных радикалов (·OH), являющихся сильным окислителем. Механизм процесса может быть представлен следующими основными уравнениями:



где C_xH_y – органическая компонента, а Q – продукт ее окисления [Rodrigues et al., 2018; Xu et al., 2012].

Помимо этого, протекают реакции [Xu et al., 2012]:



Кроме реактива Фентона также используют энзимы, перекись без солей железа, 3 %-ный раствор NaOCl [Nguyen et al., 2019]. В качестве реагентов, способных растворять органическую оболочку, могут выступать раствор КОН [Covernton et al., 2019], азотная кислота различной концентрации, додецилсульфат натрия [Prata et al., 2019] или их сочетание, например NaOH и додецилсульфата [Poulain et al., 2019].

Следующими стадиями после плотностного разделения являются фильтрование и просеивание. Вакуумная фильтрация обычно применяется для раствора, полученного на стадии разделения по плотности, который содержит пластичные частицы на плаву. Для этого используются различные типы фильтров с размером пор от 1 до 1,6 мкм: стекловолоконные, поликарбонатные, бумажные, нитроцеллюлозные и кремниевые. Фильтры с размером пор 2 мкм используются редко. Также относительно крупные частицы МП с поверхности раствора можно собирать с помощью пинцета [Zobkov and Esiukova, 2018].

Заключительной стадией обычно является удаление органической составляющей с поверхности МП (если это не было сделано ранее).

При отработке методов выделения МП из воды важным этапом является тестирование методик на образцах сравнения. Наиболее распространенным методом приготовления образцов сравнения является перемалывание кусочков пластика в МП с использованием криогенных шаровых мельниц при температуре жидкого азота (–196 °С) в течение малого промежутка времени. Использование жидкого азота является важным фактором, так как процесс перемалывания сопровождается разогревом, что может привести к изменению структуры полимеров и их разрушению. Помимо функции охлаждения жидкий азот увеличивает хрупкость перемалываемого пластика. В работе [Kühn et al., 2018] отмечается, что перемалывание исходной смеси различных типов пластика неэффективно, поэтому более правильным подходом будет отдельное перемалывание пластиков, отличающихся по форме или химическому составу, с последующим формированием смеси после перемалывания.

Таблица 1. Используемые растворы для плотностного разделения МП

Раствор	Повторы	Тип МП	Размер МП	Источник
NaCl (ρ = 1,2 г/мл)	3 раза, согласно рекомендациям для растворов с низкой плотностью [Thompson et al., 2004]	Коммерческие образцы ПЭ, ПП, ПС, нейлон, ПВХ, ПЭТ, ПЭ (Sigma)	1) 200–400 мкм 2) 800–1100 мкм 180 мкм	[Quinn et al., 2017]

Окончание табл. 1

Раствор	Повторы	Тип МП	Размер МП	Источник
NaBr ($\rho = 1,37$ г/мл)	3 раза, согласно рекомендациям для растворов с низкой плотностью [Thompson et al., 2004]	Коммерческие образцы ПЭ, ПП, ПС, нейлон, ПВХ, ПЭТ, ПЭ (Sigma)	1) 200–400 мкм 2) 800–1100 мкм 180 мкм	[Quinn et al., 2017]
NaI ($\rho = 1,566$ г/мл)	2–3 раза	ПС (сферич.) нейлон	10 мкм, 30 мкм, 100×400 мкм, 30×200 мкм	[Claessens et al., 2013]
NaCl и NaI (в 2 этапа)	до 6 раз NaCl ($\rho = 1,2$ г/мл), затем 5 раз NaI ($\rho = 1,8$ г/мл)	ПЭ, ПП, ВПХ, ПЭТ, ПС, полиуретан	~1 мм	[Nuelle et al., 2014; Dekiff et al., 2014]
$\text{Na}_2\text{W}_{\text{n}}\text{O}_{3\text{n}+1}$ (поли-вольфрамат натрия)	1 раз в $\text{Na}_2\text{W}_{\text{n}}\text{O}_{3\text{n}+1}$ ($\rho = 1,4$ г/мл), затем в $\text{Na}_2\text{W}_{\text{n}}\text{O}_{3\text{n}+1}$ и этаноле ($\rho = 1,2$ г/мл)	ПП (хлопья) ПЭ (сферич.)	1,38 мм 0,8–6,5 мм	[Corcoran et al., 2009]
$\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (метавольфрамат лития)	1 раз 5,4 М раствором $\text{Li}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,6$ г/мл); раствор пригоден для повторных процедур	Образец 1: 72 % ПЭ, 18 % ПП, 2 % ПВХ/ПЭ, 5 % ПС, 1 % ПЭ в.пл., 1 % ПЭ н.пл. и 1 % неидентиф. Образец 2: 64 % ПЭ, 15 % ПП, 3 % ПВХ/ПЭ, 10 % ПВХ, 2 % ПЭ и 6 % неидентиф.		[Masura et al., 2015]
ZnBr_2 ($\rho = 1,7$ г/мл)	3 раза, согласно рекомендациям для растворов с низкой плотностью [Thompson et al., 2004]	Коммерческие образцы ПЭ, ПП, ПС, нейлон, ПВХ, ПЭТ, ПЭ (Sigma)	1) 200–400 мкм 2) 800–1100 мкм 180 мкм	[Quinn et al., 2017]
ZnCl_2	3 раза	Поликарбонат ПВХ ПС Полиамид-66 Гомополипропилен ПЭ (высокой плотности) ПВХ Полиоксиметилен Полиамид ПЭТ	3 мм, 98 мкм 4 мм, 40 мкм 3 мм, 80 мкм 3 мм, 73 мкм 3,5 мм, 241 мкм 3 мм, 309 мкм 2–5 мм 2–5 мм 2–5 мм 3–5 мм, 81 мкм	[Imhof et al., 2012]
CaCl_2 ($\rho = 1,30$ – $1,35$ г/мл)	2-стадийная процедура осаждения	Забор проб. Образцы сравнения: 200 частиц ПЭ ($\rho = 0,9$ г/см ³)	100 мкм – 1 мм	[Stolte et al., 2015]

В работе [Yu et al., 2019] полимеры, за исключением ПВХ, были подвергнуты лиофильной сушке с жидким азотом, а затем перетерты в ступке. В случае ПВХ образцы резали ножницами на кусочки размером менее 5 мм. Авторы [Erni-Cassola et al., 2017] использовали различные методики приготовления реперных образцов в зависимости от типа полимера: МП Nylon 6 были приготовлены путем нагревания гранул и их разделения, чтобы получить тонкие волокна, которые затем были разрезаны на микрочастицы (~63–91 мкм). Гранулы ПП измельчали в жидком азоте с помощью ступки и пестика с получением 103 мелких микропластичных фрагментов (~20–130 мкм), микрочастицы ПС и поликарбоната были получены путем шлифования гранул металлическим напильником и последующей нарезкой полученных частиц скальпелем под микроскопом для рассеивания до конечных размеров (ПС: ~24–196 мкм, поликарбонат: ~94–169 мкм). Гранулы из полиуретана нарезали по размеру непосредственно под микроскопом (~71–154 мкм).

Удаление МП из окружающей среды

Снижение количества МП в окружающей среде возможно 3 путями: 1) разработка методов извлечения МП, 2) разработка методов, ускоряющих деградацию МП, 3) постепенный переход к использованию биоразлагаемых МП. На данный момент не существует специфических методов удаления МП из воды, поэтому могут использоваться только общие методы удаления загрязнений: коагуляция, использование мембранных технологий, флотация, дезинфекция и т.д.

Коагуляция широко используется для удаления загрязняющих веществ из воды путем флокуляции с последующей воздушной флотацией или осаждением. Химические флокулянты, такие как сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ или сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3$, обычно выбираются по причине их эффективности и низкой стоимости. В зависимости от pH воды, поверхностного заряда и концентрации загрязняющих веществ осадки быстро образуются и оседают на дне резервуара. Отрицательно заряженные частицы МП будут взаимодействовать с квасцами и солями железа, а также с загрязнителями в воде и, следовательно, уменьшать количество солей, доступных для каждой частицы [Enfrin et al., 2019].

Интересным представляется «магнитная экстракция» – использование магнитных частиц (например железа или оксидов железа, адсорбированных на поверхности частиц МП) для извлечения МП под действием магнитного поля. Эффективность методики зависит от соотношения площади поверхности частиц к объему магнитной жидкости, содержащей магнитные наночастицы (НЧ), – чем меньше частицы, тем большее количество магнитных частиц надо подвести к поверхности. С другой стороны, подобная методика позволит облегчить извлечение мелких частиц [Grbic et al., 2019]. Облегчает процесс сорбции магнитных частиц их гидрофобизация. Авторы работы [Grbic et al., 2019] использовали НЧ железа, модифицированные гексадецилтриметоксисилоном. Гидроксильные группы поверхностного слоя частиц желе-

за при взаимодействии с группой $-\text{Si}-\text{OCH}_3$ позволяют получить ковалентные связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ за счет большей энергии связи $\text{Si}-\text{O}$, чем $\text{C}-\text{C}$ (452 и 345,6 кДж/моль). В этом случае гидрофобность обеспечивает углеводородная цепь, обращенная в объем раствора. Методика показала удовлетворительный результат для 3 размеров МП: 1) крупные частицы ($\sim 1-8$ мкм), 2) частицы среднего размера (200 нм – 1 мкм), 3) маленькие частицы (< 20 нм) [Grbic et al., 2019]. Значительно менее эффективными методами являются эксклюзионная хроматография и гелевый электрофорез [Nguyen et al., 2019].

Стимулирование деградации МП также является перспективным. Относительно новым способом ускорить деградацию выступает использование микромоторов TiO_2 . Исследователи из Дрездена [Wang et al., 2019] с этой целью синтезировали магнитные Au@mag@TiO_2 (mag = Ni, Fe) микромоторы, представляющие собой частицы TiO_2 , покрытые слоем никеля толщиной 10 нм и слоем золота толщиной 30 нм. Такие фотокаталитические микромоторы, являющиеся чаще всего частицами Януса (частицы, состоящие из двух материалов), могут эффективно перемещаться как в воде, так и в перекиси водорода при облучении УФ-светом на основе фотокаталитической химической реакции [Wang et al., 2019]. Контактная разность потенциалов (барьер Шоттки) возникает на гетеропереходе Au/TiO_2 : при генерации светоиндуцированных пар электрон – дырка в фотоактивном TiO_2 электроны движутся к металлу, облегчая разделение заряда. Когда частицы Au/TiO_2 подвергаются воздействию УФ-света и H_2O_2 , некоторые дырки этих возбужденных электронно-дырочных пар неизбежно окисляют перекись: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2h^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$. Протоны, образующиеся в результате этой реакции, переходят в раствор, а электроны (из пар электрон – дырка) перемещаются через гетеропереход металл – полупроводник. Протоны протекают через раствор для рекомбинации с электронами на поверхности золота, увлекая жидкость, примыкающую к частице, что приводит к ее движению в противоположном направлении (рис. 1) [Gibbs et al., 2019].

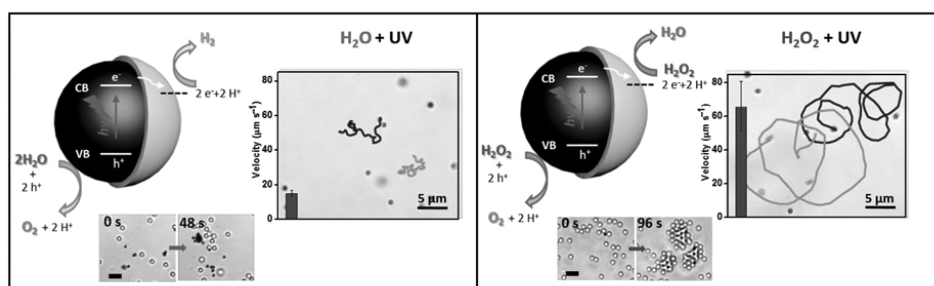


Рис. 1. Схема фотокаталитического движения микромотора Au@Ni@TiO_2 , трековые линии и скорость микромоторов в течение 2 с в H_2O и 0,1 %-ном растворе H_2O_2 при УФ-свете 315 мВт. Вставки представляют собой оптические изображения поведения активно-пассивных частиц, основанные на активности индуцированного взаимодействия в растворе H_2O и H_2O_2 . Шкала 5 мкм. Воспроизведено из [Wang et al., 2019]

Подобные микромоторы могут удалять частицы как МП, так и сторонних загрязнителей по двум механизмам: 1) за счет электрофоретического взаимодействия между частицами, 2) за счет движения выстраиваемых в магнитном поле частиц в цепи (эффект «сгребания»). При этом необходимая концентрация перекиси водорода низка (0,1 %), а скорость движения цепей велика: 7,35 мкм/с – в воде, 26,96 мкм/с в 0,1 %-ном растворе перекиси [Wang et al., 2019].

Интересным представляется исследование деградации МП, вводимого в косметические препараты, с использованием углеродных нанотрубок, допированных гетероатомами [Kang et al., 2019]. Было экспериментально показано, что при нагревании раствора, содержащего МП и нанотрубки Mn@NCNTs, концентрация МП уменьшалась в 2 раза. Ключевым стало сочетание активности гетероатомов (N, Mn) с прочной спиральной структурой углеродных нанотрубок. Разрушение МП происходит за счет образования активных радикалов, в том числе и синглетного кислорода по схеме, представленной на рисунке 2.

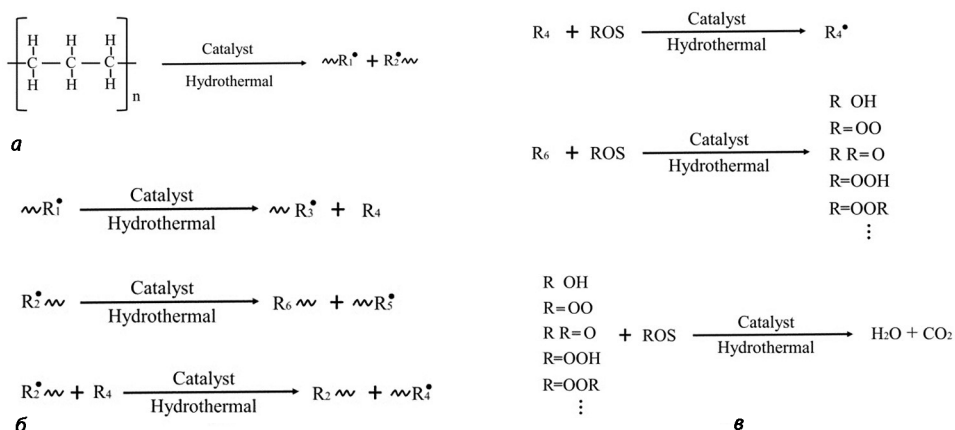


Рис. 2. Схема разрушения МП за счет образования активных радикалов:

а – инициирование реакции, б – развитие цепи, в – обрыв цепи

Тесты на цитотоксичность показали, что продукты распада МП нетоксичны [Kang et al., 2019]. В качестве биоразлагаемых МП могут выступать полимолочная кислота, полибутилен сукцинат, полигидроксibuтират [Gong et al., 2019].

Методы исследования свойств МП

Одним из первичных методов анализа является визуальный с помощью оптической микроскопии (например для оценки размера и формы частиц). Для такого рода исследований МП можно разделить на две размерные группы: визуально распознаваемые крупные МП размером от 5 до 1 мм и мелкие МП размером от 1 мм до 20 мкм, для которых надежная количественная оценка все еще является сложной задачей [Erni-Cassola et al., 2017]. Трудно идентифицировать МП различных размеров, форм и типов полимеров полно-

стью и надежно, используя лишь один аналитический метод. Поэтому широко используется двухэтапный подход: сначала дается физическая характеристика потенциальных пластмасс (например с помощью микроскопии), затем проводится химическая характеристика (например методом спектроскопии) [Shim et al., 2017]. Однако существенным недостатком оптических методов является весьма высокая погрешность измерений.

ИК-спектроскопия позволяет обнаружить и идентифицировать значительно большее количество фрагментов МП, чем при визуальном осмотре с помощью оптического микроскопа. Это может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, с помощью ИК-спектроскопии прозрачные или белые фрагменты, плохо заметные визуально, могут быть идентифицированы как синтетические полимеры (например, ПЭ и ПП). Так, в работе [Song et al., 2015] количество частиц МП, определенных с помощью ИК-спектроскопии, было в 7,9 раз больше, чем по оценке оптической микроскопией. В поверхностном слое воды также наблюдали значительное количество окрашенных фрагментов, которые согласно данным ИК-спектроскопии были отнесены к частицам синтетической смолы красок и термоактивной матрицы в армированных волокном пластмассах, в то время как оптическая микроскопия легко может отнести эти частицы к МП, за исключением частиц размером менее 50 мкм. Кроме того, применение оптической микроскопии ограничено вследствие того, что частицы размером менее 1 мм мало различимы из-за сходных особенностей [Song et al., 2015].

Оптическая микроскопия в то же время позволяет намного быстрее и проще проанализировать смесь, потенциально содержащую МП. Для идентификации частиц более 1 мм как МП методом оптической микроскопии были предложены следующие критерии: 1) в пластмассовой частице/волокне не видны клеточные или органические структуры; 2) если частица является волокном, она должна быть одинаковой толщины, не сужаться к концам и иметь трехмерный изгиб (полностью прямые волокна могут указывать на биологическое происхождение); 3) частицы должны быть прозрачными и однородно окрашенными (синий, красный, черный и желтый); 4) если же не очевидно, что частица/волокно окрашены, т.е. если они прозрачные или беловатые, их следует тщательно исследовать в микроскопе с большим увеличением и с флуоресцентной микроскопией, чтобы исключить органическое происхождение [Norén, 2007].

Флуоресцентная микроскопия также используется для анализа МП. В качестве высокофлуоресцирующих красителей могут выступать разнообразные соединения [Erni-Cassola et al., 2017]. Нильский красный может связываться с пластиком и флуоресцировать в диапазоне цветов от желтого до темно-красного в зависимости от степени гидрофобности поверхности пластика [Karakolis et al., 2019]. Отмечается, что для нильского красного предпочтительно выбирать зеленую флуоресценцию (возбуждение/испускание на 460/525 нм) вместо красной (565/630 нм) по следующим причинам: 1) синтетические полимеры лучше флуоресцируют в зеленом участке спектра; 2) природные загрязнители флуоресци-

руют в красном, а не зеленом участке спектра после предобработки в перекиси водорода; 3) фоновый сигнал от мембраны зеленого фильтра ниже [Erni-Cassola et al., 2017]. Однако на излучаемый цвет нильского красного может влиять изменение гидрофобности пластиков из-за загрязнения поверхности. Поэтому, чтобы четко различать различные виды пластмасс, необходимо включать красители, которые дают неперекрывающиеся цвета [Karakolis et al., 2019]. Караколис с соавторами протестировали значительное количество красителей (iDye Poly 447 желтый, iDye Poly 448 оранжевый, iDye Poly 449 красный, iDye Poly 450 фиолетовый, iDye Poly 451 голубой, iDye Poly 452 зеленый, iDye Poly 453 коричневый, iDye Poly 454 черный, iDye Poly 458 лиловый, iDye Poly 459 бирюзовый, iDye Poly 460 травянистый зеленый, iDye Poly 461 темно-серый, iDye Poly 462 серебристо-серый, iDye Poly 455 золотисто-желтый, iDye Poly 456 розовый, iDye Poly 457 малиновый, iDye Poly 458 лиловый, iDye Poly 459 бирюзовый, серию из 10 синтетических красителей серии DyeMore производителя Rit) в трех режимах: зеленый, красный и дальний красный, – определив, что розовый краситель флуоресцирует в красной области, голубой – в дальней красной, Rit DyeMore небесно-голубой – как в зеленой, так и в красной. Значительное преимущество перечисленных красителей перед нильским красным – в гораздо более низкой стоимости [Karakolis et al., 2019].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяет получать изображения образца с высоким пространственным разрешением, сканируя поверхность в растровом режиме. Потенциальные МП можно дифференцировать от других органических или неорганических загрязнений, изучая изображения их морфологии. СЭМ также можно использовать для анализа процесса эрозии МП, извлеченных из естественной среды, путем изучения особенностей текстур поверхности, таких как трещины и ямы. Совместное использование СЭМ и энергодисперсионного анализа (ЭДА) способно предоставить подробную информацию об элементном составе МП и неорганических добавках, которые они содержат. Методика СЭМ-ЭДА помогает в дальнейшей дифференциации природных материалов от МП посредством визуализации и элементного анализа, таким образом сужая количество частиц, необходимое для спектроскопического анализа. Хотя СЭМ успешно используется для изучения характеристик поверхности МП, этот метод требует значительного времени для предварительной подготовки образцов и, следовательно, не применим для обработки большого количества образцов [Wang and Wang, 2018].

ИК-спектроскопия является более деликатным методом, позволяющим значительно уменьшить погрешность определения МП размером менее 1 мм, включая частицы меньше 50 мкм. Наиболее важным преимуществом ИК-спектроскопии является способность подтверждать типы полимеров МП, данный метод также может предоставить дополнительную информацию, такую как происхождение МП [Song et al., 2015]. Для анализа МП ИК-спектроскопия используется в трех режимах: 1) нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО); 2) на пропускание; 3) на отражение. Автоматическое исследование всей области фильтра без предварительной визуальной сортировки становится возможным с использованием визуализации с матричным ИК-детектором в фокальной плоскости [Käppler et al., 2018]. В отличие от режима на пропускание, режим на отражение и НПВО не требуют этапа подготовки образца для толстых и непрозрачных МП. Кроме того, режим НПВО дает стабильные спектры от неровных поверхностей частиц [Shim et al., 2017]. В комбинации с микроскопом микро-ИК-спектроскопия находит широкое применение для анализа мелких МП и позволяет исследовать образцы непосредственно на мембранном фильтре как в режиме пропускания, так и отражения [Tagg et al., 2015].

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния (спектроскопии Рамана), так же как и ИК-спектроскопии, позволяет по наличию в спектрах поглощения или рассеяния характерных пиков или полос, которые являются результатом возбужденных колебательных состояний в образце, идентифицировать наличие МП и его тип [Wright et al., 2019]. В то время как разрешение ИК-спектроскопии ограничено 10–20 мкм, рамановская спектроскопия с разрешением до 1 мкм позволяет получить детальное исследование мелких образцов. В дополнение к микроскопии рамановское картирование или рамановское спектральное изображение может предоставить спектральную информацию для каждой координаты x – y образца с помощью моторизованного столика. Таким образом, как и в случае с микро-ИК-спектроскопией, есть возможность анализировать МП непосредственно на фильтрах без необходимости предварительной сортировки [Wright et al., 2019].

Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод анализа, который измеряет потерю массы образца, когда он нагревается с запрограммированной скоростью в контролируемой газовой среде. Комбинирование ТГА с другими методами, такими как ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, газовая хроматография и масс-спектрометрия, может выступить мощным инструментом для характеристики термических свойств образцов и их газообразных продуктов разложения [Yu et al., 2019]. МП обычно имеют низкие температуры плавления, индивидуальные для каждого типа, поэтому термограммы позволяют установить природу МП, находящихся в смеси.

Подготовка образцов, содержащих МП, для анализа также требует внимания. Так, в статье [Remy et al., 2015], помимо общепринятого подхода, включающего: проведение исследований в хлопковой одежде, обработку поверхностей 99 %-ным этанолом перед работой и использование в ходе эксперимента перчаток, – на стекла перед просмотром оптическими методами капали глицерин во избежание загрязнения образцов пылью, переносимой воздухом, и волокнами. В качестве контроля загрязнения использовали полотенце синего цвета, сравнивая его волокна методами спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии с волокнами синего цвета, обнаруженными в кишечнике беспозвоночных.

Общий подход к детальному анализу может выглядеть следующим образом. После полной очистки МП при статистическом анализе рассматривают под оптическим (световым) микроскопом – или (чаще) путем микро-ИК-спектроскопии. Поскольку визуальная оценка имеет субъективный характер, сочетание автоматизированного и ручного подходов может давать довольно точный результат [Käppler et al., 2016]. Но всё же этот метод требует длительного времени и дорогостоящего оборудования [Käppler et al., 2018], так что наиболее распространенным является комбинированный способ анализа. Образец МП, получаемый после очистки от органических загрязнителей, помещают в керамический тигель термоанализатора и, нагревая его с 30 до 650 °С, проводят ТГА, а газы, выделяющиеся при пиролизе, исследуют с помощью ИК-спектрометра [Yu et al., 2019]. Таким образом, сочетание этих двух методов анализа дает довольно точные результаты при исследовании содержания ПВХ и ПС в изучаемых образцах.

При обработке результатов измерений существуют определенные сложности: 1) проблема выборки; 2) отсутствие стандарта относительно необходимого количества фрагментов МП для выводов о системе; 3) проблема воспроизводимости; 4) неопределенность в выборочных оценках и статистических тестах [Underwood et al., 2017].

Резюмируя, следует отметить, что, несмотря на большое количество публикаций, посвященных вопросам загрязнения МП окружающей среды, объем и масштаб проводимых исследований еще не соответствуют масштабу и сложности проблемы, которая с каждым годом ухудшается, несмотря на ограничительные меры в отношении пластика для бытовых нужд, принимаемых в ряде стран (например запрещение одноразовых пластиковых пакетов и посуды). И если в вопросе размеров и морфологии частиц в целом достигнут консенсус, то вопросы методики забора проб, пробоподготовки к измерениям и т.п. не имеют общемирового стандарта, разрабатываются и внедряются отраслевыми исследовательскими центрами и поддерживаются профильными национальными ассоциациями. Особую сложность представляет вопрос очистки водоемов от МП или ускорения деградации МП. Имеющиеся в литературе примеры указывают на начальный этап лабораторных исследований, и их внедрение в практику требует усилий и внимания множества ученых, в том числе и молодых исследователей. МП становится в один ряд с другими источниками ухудшения качества водной среды в глобальном контексте: биогенные элементы, избыточное поступление которых в окружающую среду ведет к эвтрофикации и цветению прибрежных вод и внутренних водоемов; насыщение вод химикатами из недостаточно очищенных сточных сбросов городов и предприятий; смывы с полей комплексных удобрений и средств борьбы с вредителями и болезнями растений и пр. Проблема загрязнения МП и пути его дальнейшей миграции, в том числе при попадании в пищевые цепочки, требует дальнейших систематических

исследований и усилий мирового сообщества по снижению рисков для живых организмов.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2020 г., № гр. проекта АААА-А19-119040390084-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Блиновская Я.Ю., Якименко А.Л. Анализ загрязнения акватории залива Петра Великого (Японского моря) микропластиком // Успехи современного естествознания. 2018. Т. 1. С. 68–73.

Клещенков А.В., Филатова Т.Б. Микропластик – проблема планетарного масштаба // Научный альманах стран Причерноморья. 2019. Т. 18. С. 66–78.

Andrady A.L. Microplastics in the marine environment // Marine Pollution Bulletin. 2011. Vol. 62. P. 1596–1605.

Artham T., Sudhakar M., Venkatesan R., Madhavan Nair C., Murty K.V.G.K. and Doble M. Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water // International Biodeterioration & Biodegradation. 2009. Vol. 63. P. 884–890.

Arthur C., Baker J.E. and Bamford H.A. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9–11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA. 2009.

Ashton K., Holmes L. and Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment // Marine pollution bulletin. 2010. Vol. 60. P. 2050–2055.

Brennecke D., Duarte B., Paiva F., Caçador I. and Canning-Clode J. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2016. Vol. 178. P. 189–195.

Browne M.A., Galloway T. and Thompson R. Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? // Integrated Environmental Assessment and Management. 2007. Vol. 3. P. 559–561.

Cai L., Wang J., Peng J., Wu Z. and Tan X. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 628–629. P. 740–747.

Carpenter E.J. and Smith K.L. Plastics on the Sargasso Sea Surface // Science. 1972. Vol. 175. P. 1240.

Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B. and Janssen C.R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms // Marine Pollution Bulletin. 2013. Vol. 70. P. 227–233.

Cooper D.A. and Corcoran P.L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii // Marine Pollution Bulletin. 2010. Vol. 60. P. 650–654.

Corcoran P.L., Biesinger M.C. and Grifi M. Plastics and beaches: A degrading relationship // Marine Pollution Bulletin. 2009. Vol. 58. P. 80–84.

Covernton G.A., Pearce C.M., Gurney-Smith H.J., Chastain S.G., Ross P.S., Dower J.F. and Dudas S.E. Size and shape matter: A preliminary analysis of microplastic sampling technique in seawater studies with implications for ecological risk assessment // Science of The Total Environment. 2019. Vol. 667. P. 124–132.

DeKiff J.H., Remy D., Klasmeier J. and Fries E. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney // Environmental Pollution. 2014. Vol. 186. P. 248–256.

Derjaguin B.V., Dukhin S.S. and Yaroshchuk A.E. On the role of the electrostatic factor in stabilization of dispersions protected by adsorption layers of polymers // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987. Vol. 115. P. 234–239.

Enfrin M., Dumée L.F. and Lee J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions // *Water Research*. 2019. Vol. 161. P. 621–638.

Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C. and Christie-Oleza J.A. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples // *Environmental Science & Technology*. 2017. Vol. 51. P. 13641–13648.

Foerster K.H. *Plastics – the Facts 2017*, Association of Plastic Manufacturers, Brussels, 2018.

Gallios G.P. and Matis K.A. *Mineral Processing and the Environment*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1998. P. 43.

Gewert B., Plassmann M.M. and Macleod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment // *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2015. Vol. 17. P. 1513–1521.

Gibbs J.G., Sarkar S., Leeth Holterhoff A., Li M., Castañeda J. and Toller J. Engineering the Dynamics of Active Colloids by Targeted Design of Metal – Semiconductor Heterojunctions // *Advanced Materials Interfaces*. 2019. Vol. 6. P. 1801894.

Gong W., Jiang M., Han P., Liang G., Zhang T. and Liu G. Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics // *Environmental Pollution*. 2019, Nov. Vol. 254, Part A: 112927.

Grbic J., Nguyen B., Guo E., You J.B., Sinton D. and Rochman C.M. Magnetic Extraction of Microplastics from Environmental Samples // *Environmental Science & Technology Letters*. 2019. Vol. 6. P. 68–72.

Hermabessiere L., Dehaut A., Paul-Pont I., Lacroix C., Jezequel R., Soudant P. and Duflos G. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review // *Chemosphere*. 2017. Vol. 182. P. 781–793.

Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C. and Thiel M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification // *Environmental Science & Technology*. 2012. Vol. 46. P. 3060–3075.

Holmes L.A., Turner A. and Thompson R.C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment // *Environmental Pollution*. 2012. Vol. 160. P. 42–48.

Imhof H.K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N.P. and Laforsch C. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments // *Limnology and Oceanography: Methods*. 2012. Vol. 10. P. 524–537.

Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R. and Law K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science*. 2015. Vol. 347. P. 768.

Kang J., Zhou L., Duan X., Sun H., Ao Z. and Wang S. Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings // *Matter*. 2019. Vol. 1. P. 745–758.

Käppler A., Fischer D., Oberbeckmann S., Schernewski G., Labrenz M., Eichhorn K.-J. and Voit B. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 408. P. 8377–8391.

Käppler A., Fischer M., Scholz-Böttcher B.M., Oberbeckmann S., Labrenz M., Fischer D., Eichhorn K.-J. and Voit B. Comparison of µ-ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 410. P. 5313–5327.

Karakolis E.G., Nguyen B., You J.B., Rochman C.M. and Sinton D. Fluorescent Dyes for Visualizing Microplastic Particles and Fibers in Laboratory-Based Studies // *Environmental Science & Technology Letters*. 2019. Vol. 6. P. 334–340.

Klein S., Dimzon I.K., Eubeler J. and Knepper T.P. Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment // In: Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants? M. Wagner and S. Lambert eds., Cham, Springer International Publishing. 2018. P. 51–67.

Kraska T. and Gubbins K.E. Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. Vol. 35. P. 4727–4737.

Kühn S., Van Oyen A., Booth A.M., Meijboom A. and Van Franeker J.A. Marine microplastic: Preparation of relevant test materials for laboratory assessment of ecosystem impacts // Chemosphere. 2018. Vol. 213. P. 103–113.

Lambert S. and Wagner M. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers // Chemosphere. 2016. Vol. 161. P. 510–517.

Lambert S., Sinclair C.J., Bradley E.L. and Boxall A.B.A. Effects of environmental conditions on latex degradation in aquatic systems // Science of The Total Environment. 2013. Vol. 447. P. 225–234.

Law K.L. and Thompson R.C. Microplastics in the seas // Science. 2014. Vol. 345. P. 144.

Lithner D., Larsson Å. and Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition // Science of The Total Environment. 2011. Vol. 409. P. 3309–3324.

Liu X., Shi H., Xie B., Dionysiou D.D. and Zhao Y. Microplastics as Both a Sink and a Source of Bisphenol A in the Marine Environment // Environmental Science & Technology. 2019. Vol. 53. P. 10188–10196.

Lönnstedt O.M. and Eklöv P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology // Science. 2016. Vol. 352. P. 1213.

Massos A. and Turner A. Cadmium, lead and bromine in beached microplastics // Environmental Pollution. 2017. Vol. 227. P. 139–145.

Masura J., Baker J.E., Foster G.D., Arthur C. and Herring C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. Silver Spring, MD, NOAA Marine Debris Division, 2015. 31 p. (NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48). DOI: <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-604>.

Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C. and Kaminuma T. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment // Environmental science & technology. 2001. Vol. 35. P. 318–324.

Nguyen B., Claveau-Mallet D., Hernandez L.M., Xu E.G., Farner J.M. and Tufenkji N. Separation and Analysis of Microplastics and Nanoplastics in Complex Environmental Samples // Accounts of Chemical Research. 2019. Vol. 52. P. 858–866.

Niaounakis M. The Problem of Marine Plastic Debris // In: Management of Marine Plastic Debris. William Andrew Publishing, 2017. P. 1–55.

Nobre C.R., Santana M.F.M., Maluf A., Cortez F.S., Cesar A., Pereira C.D.S. and Turra A. Assessment of microplastic toxicity to embryonic development of the sea urchin *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea) // Marine Pollution Bulletin. 2015. Vol. 92. P. 99–104.

Norén F. Small plastic particles in Coastal Swedish waters. 2007.

Nuelle M.-T., Dekiff J.H., Remy D. and Fries E. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments // Environmental Pollution. 2014. Vol. 184. P. 161–169.

Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M.P., Dung L.Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H.K., Weerts S., Mcclurg T., Burrell E., Smith W., Velkenburg M.V., Lang J.S., Lang R.C., Laursen D.,

Danner B., Stewardson N. and Thompson R.C. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs // *Marine Pollution Bulletin*. 2009. Vol. 58. P. 1437–1446.

Oles V. Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992. Vol. 154. P. 351–358.

Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Poirier L., Kamari A., Châtel A., Mouneyrac C. and Lagarde F. Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? // *Environmental Pollution*. 2016. Vol. 211. P. 111–123.

Poulain M., Mercier M.J., Brach L., Martignac M., Routaboul C., Perez E., Desjean M.C. and Ter Halle A. Small Microplastics As a Main Contributor to Plastic Mass Balance in the North Atlantic Subtropical Gyre // *Environmental Science & Technology*. 2019. Vol. 53. P. 1157–1164.

Prata J.C., Da Costa J.P., Girão A.V., Lopes I., Duarte A.C. and Rocha-Santos T. Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 686. P. 131–139.

Quinn B., Murphy F. and Ewins C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment // *Analytical Methods*. 2017. Vol. 9. P. 1491–1498.

Remy F., Collard F., Gilbert B., Compère P., Eppe G. and Lepoint G. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodebris // *Environmental Science & Technology*. 2015. Vol. 49. P. 11158–11166.

Rochman C., Browne M.A., Halpern B., Hentschel B., Hoh E., Karapanagioti H., Rios L., Takada H., Teh S. and Thompson R. Policy: Classify plastic waste as hazardous // *Nature*. 2013. Vol. 494. P. 169–171.

Rochman C.M., Parnis J.M., Browne M.A., Serrato S., Reiner E.J., Robson M., Young T., Diamond M.L. and Teh S.J. Direct and indirect effects of different types of microplastics on freshwater prey (*Corbicula fluminea*) and their predator (*Acipenser transmontanus*) // *PLOS ONE*. 2017. Vol. 12. P. e0187664.

Rodrigues M.O., Gonçalves A.M.M., Gonçalves F.J.M., Nogueira H., Marques J.C. and Abrantes N. Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems // *Ecological Indicators*. 2018. Vol. 89. P. 488–495.

Shim W.J., Hong S.H. and Eo S.E. Identification methods in microplastic analysis: a review // *Analytical Methods*. 2017. Vol. 9. P. 1384–1391.

Singh B. and Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93. P. 561–584.

Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Rani M., Lee J. and Shim W.J. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples // *Marine Pollution Bulletin*. 2015. Vol. 93. P. 202–209.

Stolte A., Forster S., Gerdt G. and Schubert H. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast // *Marine Pollution Bulletin*. 2015. Vol. 99. P. 216–229.

Sumitomo S., Koizumi H., Uddin M.A. and Kato Y. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018. Vol. 40. P. 822–831.

Sun X., Liang J., Zhu M., Zhao Y. and Zhang B. Microplastics in seawater and zooplankton from the Yellow Sea // *Environmental Pollution*. 2018. Vol. 242. P. 585–595.

Tagg A.S., Sapp M., Harrison J.P. and Ojeda J.J. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging // *Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 87. P. 6032–6040.

Teuten E.L., Rowland S.J., Galloway T.S. and Thompson R.C. Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants // *Environmental Science & Technology*. 2007. Vol. 41. P. 7759–7764.

Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R.U., Barlaz M.A., Jonsson S., Björn A., Rowland S.J., Thompson R.C., Galloway T.S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P.H., Tana T.S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M.P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M. and Takada H. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. 2009. Vol. 364. P. 2027–2045.

Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D. and Russell A.E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? // Science. 2004. Vol. 304. P. 838.

Underwood A.J., Chapman M.G. and Browne M.A. Some problems and practicalities in design and interpretation of samples of microplastic waste // Analytical Methods. 2017. Vol. 9. P. 1332–1345.

Van Sebille E., Wilcox C., Lebreton L., Maximenko N., Hardesty B.D., Van Franeker J.A., Eriksen M., Siegel D., Galgani F. and Law K.L. A global inventory of small floating plastic debris // Environmental Research Letters. 2015. Vol. 10. P. 124006.

Wang L., Kaeppler A., Fischer D. and Simmchen J. Photocatalytic TiO₂ Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 32937–32944.

Wang Q. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation // Journal of environmental sciences (China). 2020. Vol. 87. P. 272–280.

Wang W. and Wang J. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2018. Vol. 108. P. 195–202.

Wright S.L., Levermore J.M. and Kelly F.J. Raman Spectral Imaging for the Detection of Inhalable Microplastics in Ambient Particulate Matter Samples // Environmental Science & Technology. 2019. Vol. 53. P. 8947–8956.

Xu H., Li M., Wang H., Miao J. and Zou L. Fenton Reagent Oxidation and Decolorizing Reaction Kinetics of Reactive Red SBE // Energy Procedia. 2012. Vol. 16. P. 58–64.

Yu J., Wang P., Ni F., Cizdziel J., Wu D., Zhao Q. and Zhou Y. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy // Marine Pollution Bulletin. 2019. Vol. 145. P. 153–160.

Zobkov M.B. and Esiukova E.E. Microplastics in a Marine Environment: Review of Methods for Sampling, Processing, and Analyzing Microplastics in Water, Bottom Sediments, and Coastal Deposits // Oceanology. 2018. Vol. 58. P. 137–143.

Zobkov M.B., Esiukova E.E., Zyubin A.Y. and Samusev I.G. Microplastic content variation in water column: The observations employing a novel sampling tool in stratified Baltic Sea // Marine Pollution Bulletin. 2019. Vol. 138. P. 193–205.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ластовина Татьяна Александровна – к.х.н., с.н.с. ЮНЦ РАН; lastovina.t@gmail.com

Галушка Серафим Сергеевич – студент Южного федерального университета; itsserafim@gmail.com

Бескопыйный Егор Романович – студент Южного федерального университета; gosha200225@yandex.ru

Клещенков Алексей Владимирович – к.г.н., вед.н.с. ЮНЦ РАН; geo@ssc-ras.ru

Филатова Татьяна Борисовна – ЮНЦ РАН; fila5784@mail.ru

Пляка Павел Стефанович – к.ф.-м.н., с.н.с. ЮНЦ РАН, ДГТУ; pavstef@mail.ru

Будник Андрей Петрович – к.х.н., вед.н.с. ЮНЦ РАН; budnik@ssc-ras.ru