

УДК 543

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПЛАСТИКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ: ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

© 2024 г. М. С. Ермолин^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: ermolin@geokhi.ru

Поступила в редакцию 07.09.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Водные экосистемы являются основным резервуаром для микропластика, поступающего в окружающую среду. Оценка содержания микропластика в природных водах и донных отложениях является актуальной задачей, решение которой необходимо при оценке степени загрязнения водных объектов, выявления источников загрязнения, а также потенциальных рисков для обитателей водоемов. На сегодняшний день не существует универсального аналитического подхода к выделению микропластика из природных вод и донных отложений для последующей идентификации. В настоящем обзоре обобщена информация о способах пробоотбора микропластика из природных вод и донных отложений и методах пробоподготовки, включая методы разделения частиц по размеру и плотности, а также методы, основанные на химическом разложении проб для удаления природного органического вещества. Кроме этого, описана классификация микропластика, а также даны общие сведения о содержании микропластика в водных экосистемах и его потенциальной токсичности.

Ключевые слова: микропластик, природные воды, донные отложения, пробоотбор, пробоподготовка, выделение, разложение.

DOI: 10.31857/S0044450224050039 EDN: utbqvn

Несмотря на то, что массовое производство пластика началось в 1950-х годах [1], а первые работы по загрязнению океана пластиком появились в 1970-х [2], проблема загрязнения водных экосистем микропластиком серьезно привлекла внимание ученых только в 21 в. Впервые термин “микропластик” был использован в 2004 г. Томпсоном и соавт. [3], которые обнаружили мелкие частицы пластика в образцах донных отложений близ Великобритании, а также в образцах планктона, отобранных в северной Атлантике еще в 1960-х годах. В настоящее время производство пластика неизменно растет. По оценкам, с 1950-х годов по 2015 г. ежегодное производство пластика увеличилось с 2 до 380 млн тонн [1] и продолжает увеличиваться примерно на 4% в год [4]. На сегодняшний день пластик содержится практически во всех товарах повседневного спроса, например в косметических, чистящих средствах, товарах для мытья лица или тела, транспортных средствах, строительных материалах, спортивных товарах, медицинском и лабораторном оборудовании, мебели, посуде и т.д. Такое огромное количество то-

варов, содержащих пластик, неизменно приводит к его попаданию в окружающую среду. Ежегодно 4.8–12.7 млн тонн пластика попадает в Мировой океан из прибрежных стран [5], при этом 1.1–2.4 млн тонн попадает в океан через реки [6]. По оценкам, с 2015 до 2060 гг. количество пластиковых отходов вырастет в три раза [7]. Пластиковый мусор, попадающий в Мировой океан, переносится океаническими течениями на большие расстояния и в зависимости от плотности пластика может или оставаться на поверхности воды, или оседать на дно [6, 8]. Показано, что микропластик повсеместно распространен в водных экосистемах, включая донные отложения, водную толщу и поверхностные слои [9].

МИКРОПЛАСТИК В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ: РАЗМЕР, СВОЙСТВА, ИСТОЧНИКИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Размер микропластика. Под микропластиком принято понимать твердые нерастворимые в воде частицы полимеров размером менее 5 мм

[10]. К нанопластику, по разным источникам, относят частицы размером или менее 1 мкм, или менее 100 нм [10]. Существует также условное разделение на мелкий микропластик (менее 1 мм) и крупный микропластик (1–5 мм) [11–13]. Более крупные частицы пластика называют мезопластиком (5–25 мм) и макропластиком (более 25 мм) [8, 12]. Результаты исследования пробы воды из северо-западной части Тихого океана показали, что около 50% частиц микропластика имеют размер 0.5–1 мм, 29.8% – 1–2.5 мм и 17.6% – 2.5–5 мм [8]. В работе [14] показано, что в устье реки Янцзы также преобладает мелкий микропластик размером 0.07–1 мм (68.4%), тогда как на крупный (1–5 мм) приходится 26.2%. Численная концентрация частиц (число частиц в единице объема) микропластика увеличивается с уменьшением их размера, что связано с деградацией микропластика, его разрушением с образованием более мелких частиц в результате процессов “старения” под действием условий окружающей среды [15].

Источники микропластика. В зависимости от источника происхождения микропластик, попадающий в окружающую среду, делят на две группы: первичный и вторичный [6, 16, 17]. Первичный микропластик – это промышленно производимые частицы микропластика. Например, первичный микропластик содержат средства для очищения кожи, скрабы, косметика (тушь и тени), солнцезащитный крем, зубная паста и др. [18, 19]. Сообщается, что около 93% частиц микропластика в косметике состоит из полиэтилена; также распространены частицы из полипропилена, полиэтилентерефталата и нейлона [20]. Такой микропластик может попадать в окружающую среду как в процессе производства, так и в результате использования содержащих его товаров [21–23]. Средства личной гигиены, такие как скрабы для лица, являются важным источником первичного микропластика в водных экосистемах, особенно морских [24, 25]. Как правило, очистные сооружения позволяют эффективно удалять из воды мезо- и макропластик, в то время как микропластик (и тем более нанопластик) часто не улавливается на очистных установках и попадает в водные экосистемы [17, 26]. Показано, что при каждом использовании средств личной гигиены и косметики в окружающую среду могут попадать более 94 тыс. частиц микропластика [27].

Вторичный микропластик образуется из мезо- и макропластика (5–25 и >25 мм соответственно) в результате физических, химических и биологических процессов “старения” в условиях окружающей среды, таких как механическая фрагментация (стирание), а также термо-, фото- и биodeградация [21, 28, 29].

Важно отметить, что возможность деградации микропластика лежит в основе разработки потенциальных способов его разрушения с целью очистки объектов окружающей среды. Например, в обзоре [30] систематизирована информация о (био)каталитических методах, которые применяют для разложения различных микропластиков.

Основным источником вторичного микропластика в окружающей среде является истирание автомобильных шин, пластиковых изделий и отходов, а также синтетических волокон текстиля и выброшенных рыболовных снастей [8]. Например, в результате одной стирки одежды в бытовой стиральной машине может выделяться около 1900 волокон [31]. По данным работы [32] более 700000 волокон могут попасть в систему водоснабжения при стирке 6 кг белья. Износ автомобильных шин также вносит значительный вклад в загрязнение поверхностных вод микропластиком (порядка 50–135 тыс. тонн). Особо следует отметить, что знаменитое Большое тихоокеанское мусорное пятно главным образом состоит из пластиковых отходов морского рыболовства стран Восточной Азии [8]. По оценкам, микропластик составляет порядка 30% от всего пластика в Большом тихоокеанском мусорном пятне [17].

Форма микропластика. Вследствие разнообразия источников происхождения для микропластика характерно разнообразие форм частиц. Например, выделяют гранулы, сферы, волокна, пленки, вспененные частицы и частицы неправильной формы (фрагменты) и др. [6]. Как правило, для первичного микропластика характерна сферическая форма частиц. В работе [16] сообщается, что распространенность различных форм частиц микропластика в мировых водных экосистемах уменьшается в следующем порядке: фрагменты (частицы, имеющие грани и ребра) > волокна > пленки > вспененные частицы > гранулы (частицы с гладкой поверхностью) > сферы. В исследовании [33] показано, что наиболее часто встречаемыми формами микропластика в озерах и водохранилищах являются волокна (49.5%) и фрагменты (41.0%). При этом авторы сообщают, что обнаружили текстильные волокна даже в озерах в отдаленных и малонаселенных районах. Отмечается [34], что хотя атмосферные выпадения также являются важным источником микропластика, поступления микропластика из притоков, вероятно, наиболее важны для озер и водохранилищ [33].

В работе [8] отмечено преобладание гранул (39.7%) в северо-западной части Тихого океана, тогда как на пленки и волокна пришлось 24.7 и 8.9% соответственно. Однако необходимо отметить, что форма микропластика в локальных водных экосистемах напрямую зависит от вида

антропогенной деятельности в конкретном регионе. Так, например, в работе [14] авторы изучали микропластик в устье реки Янцзы и показали, что большинство частиц микропластика (82.8%) имеют форму волокон, тогда как на фрагменты и пленки приходится всего 15.1 и 2.1% соответственно. Преобладание волокон авторы связывают с рыболовной деятельностью в регионе, которая является основным источником микропластика в воде.

Необходимо отметить, что на форму частиц микропластика влияют также процессы его ‘старения’ (например, механического истирания, а также фото- и биodeградации). Например, острые ребра и края частиц микропластика часто могут свидетельствовать о небольшом времени его нахождения в окружающей среде, тогда как гладкая поверхность, наоборот, может свидетельствовать о длительном нахождении микропластика в водных экосистемах [8].

Цвет микропластика. Для микропластика характерно достаточно большое разнообразие цветов, включающее все цвета радуги, а также белый, черный и бесцветный [6]. Однако чаще всего все-таки микропластик бывает белым или бесцветным [8]. Например, в северо-западной части Тихого океана основными цветами микропластика являются белый (57.4%), бесцветный (22.8%), зеленый (6.6%), черный (6.4%), синий (2.8%), желтый (2.4%) и пурпурный (1.5%) [8]. Похожие результаты получены для Саргассового моря, Южной Атлантики и северной части Тихого океана [8]. В работе [33] отмечено, что наиболее распространенные цвета микропластика в озерах и водохранилищах, расположенных на различных континентах, – черный (30%), бесцветный (24%), синий (18%) и белый (13%). При этом цвет микропластика зависит от его формы. Так, например, для волокон наиболее характерны черный (43.5%) и синий цвета (28.6%), а для фрагментов – белый (23.8%) и бесцветный (37.4%) [33]. Необходимо отметить, что в результате процессов ‘старения’ микропластик постепенно обесцвечивается, поэтому цвет микропластика является визуальным индикатором степени его деградации [35].

Химический состав микропластика. Наиболее часто встречающимися в водных экосистемах микропластиками являются частицы полиэтилена (ПЭ) > полипропилена (ПП) > полистирола (ПС) > поливинилхлорида (ПВХ) > полиэтилентерефталата (ПЭТ) [16]. Подавляющее количество микропластика в водах и донных отложениях – это ПЭ и ПП [36, 37]. В работе [33] показано, что основными микропластиками в озерах и водохранилищах являются ПП (20.3%) и ПЭ (15.7%). Распространенность данных микропластиков в водных экосистемах главным

образом объясняется объемами их мирового производства [16]. Например, потребность Европейского союза в различных пластиках уменьшается в следующем порядке ПЭ (29.8%) > ПП (19.3%) > ПВХ (10.0%) > ПЭТ (7.4%) > ПС (6.7%) [38]. Несмотря на меньшие объемы производства большая распространенность ПС в водных системах (по сравнению с ПВХ и ПЭТ) может быть связана с тем, что его плотность близка к плотности воды (около 1.06 г/см³), тогда как ПВХ и ПЭТ имеют плотность порядка 1.4 г/см³ и склонны быстрее оседать в донные отложения [16].

Содержание микропластика в водных экосистемах. Пластиковые отходы составляют порядка 85% всего мусора в мировом океане. Содержание микропластика в реках и морях напрямую зависит от интенсивности антропогенной деятельности в регионе и может значительно отличаться. По оценкам, в поверхностных водах концентрация микропластика размером более 0.3 мм может варьироваться в широких пределах от 10⁻³ до 10 частиц/л [16, 33]. В работе [33] оценена концентрация микропластика (размером более 250 мкм) в 38 озерах и водохранилищах, расположенных на разных континентах, которая составила 1.82 ± 0.37 частиц/м³; при этом в 21 озере концентрация составила менее 1 частиц/м³, в 14 озерах – от 1 до 5 частиц/м³ и в оставшихся трех озерах – более 5 частиц/м³. В исследовании [39] обнаружена значительно более высокая концентрация микропластика в озере Поянху (Китай), которая составила 5000–34000 частиц/м³. Исследование воды реки Шаосин (Китай) показало, что около 95% проб содержат микропластик в концентрации от 2000 до 71000 частиц/м³ [40]. При этом в работе [41] сообщается, что концентрация микропластика в реке Читарум (Индонезия) составляет всего лишь порядка 0.06 частиц/м³, тогда как в море, в которое впадает река, концентрация значительно выше – 3000 частиц/м³. Моря являются важным резервуаром для микропластика, где последний постоянно накапливается. Реки же могут переносить микропластик на значительные расстояния, при этом он постепенно оседает и накапливается в донных отложениях на пути течения реки [17]. Особенно выражено такое оседание и накопление в местах, где снижается скорость течения, большой размер и высокая плотность частиц микропластика также увеличивают скорость их оседания [42]. Например, для озер характерна относительно высокая скорость оседания микропластика и, как следствие, его накопление [43]. Показано [36], что содержание микропластика в донных отложениях р. Эльбы (Германия) в 600 тыс. раз выше, чем в воде, при этом содержание мик-

ропластика в донных отложениях уменьшается по ходу течения реки, тогда как содержание пластика в воде неизменно.

Воздействие микропластика на живые организмы. Микропластик может оказывать негативное воздействие на живые организмы при попадании в них. Токсичность микропластика может зависеть от размера, формы и химического состава микропластика. При производстве пластиков используются различные химические добавки (например, красители, пластификаторы, термостабилизаторы), которые также могут представлять угрозу для окружающей среды. Например, пластификаторы токсичны для животных и растений [44]. Помимо пластификаторов с микропластиком могут быть ассоциированы мономеры, олигомеры и прочие химические добавки, которые также токсичны. Помимо содержащихся токсичных компонентов микропластик за счет своей гидрофобной поверхности может сорбировать различные органические загрязнители, например полихлорированные бифенилы, дихлордифенилтрихлорэтан, полиароматические углеводороды и др. [45] и переносить их в водных экосистемах. Например, сообщается о накоплении в рыбах микропластика, загрязненного аценафтиленом, антраценом, бензоантраценом, бензофторином, бензопериленом, фенантреном и полиароматическими углеводородами [46]. Важно отметить, что совместное воздействие микропластика и ассоциированных с ним органических загрязнителей на обитателей вод может приводить к синергетическому эффекту и усилению негативного воздействия [47].

Микропластик обнаружен в водных обитателях различных трофических уровней: в лягушках [48] моллюсках [49–51], ракообразных [49, 52, 53], рыбе [49, 54–57], дельфинах [58]. Микропластик может попадать в организм как в результате его прямого поглощения, так и в результате поглощения одних видов водных обитателей другими. Например, показано, что рыбы до 11 раз больше поглощают микропластика вместе с мизидами (мелкими ракообразными), чем напрямую из воды [59], а плотоядные потребляют меньше микропластика, чем всеядные рыбы [58, 60]. Также выявлена взаимосвязь между формой микропластика и поглощением для разного вида рыб [46]. Сделано предположение, что рыба может предпочитать поглощать из донных отложений длиноволокнистый микропластик, а из толщи воды крупный фрагментированный микропластик [46].

Человек также подвержен поглощению микропластика как с питьевой водой, так и с морепродуктами [17, 57]. Предложена вероятностная модель воздействия микропластика на взрослых и детей, которая оценивает количество микро-

пластика, накапливающегося в организме человека в течение жизни [61]. Попадая в организм, микропластик может проникать в кровь и лимфатическую систему и далее в органы, вызывая воспаления [62]. Микропластик размером менее 10 мкм может проникать в особо чувствительные органы, включая плаценту, печень и мозг, преодолевая клеточные мембраны и гематоэнцефалический барьер [63]. Например, окрашенный микропластик размером 5–10 мкм обнаружен в человеческой плаценте [64], что может вызывать негативное влияние на течение беременности [65].

Таким образом, оценка содержания микропластика в водных экосистемах является экологической важной задачей, решение которой необходимо для оценки степени загрязнения водных объектов, выявления источников загрязнения, а также потенциальных рисков для живых организмов, связанных с потреблением микропластика. Решение данной задачи главным образом лежит в области аналитической химии. В настоящее время не существует единого универсального аналитического подхода к выделению микропластика из природных вод и донных отложений, а также его дальнейшим идентификации и анализу. В настоящем обзоре обобщены существующие способы пробоотбора микропластика из природных вод и донных отложений и методы пробоподготовки.

ОТБОР ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ МИКРОПЛАСТИКА

Пробоотбор является важным этапом оценки содержания микропластика в водных экосистемах. В данном разделе описаны основные способы отбора микропластика из природных вод и донных отложений.

Отбор водных проб. Как уже упоминалось, концентрация микропластика размером более 300 мкм в поверхностных водах может быть достаточно низкой (порядка 10^{-3} частиц/л [16]), в связи с чем вопрос представительности отбираемой пробы является очень важным. Вследствие таких небольших содержаний микропластика авторы работы [16] считают, что минимальный объем представительный пробы воды должен составлять 500 л. Однако на практике объем пробы сильно варьируется (от 100 мл до 2000 л [66]) и зависит главным образом от способа пробоотбора.

Наиболее распространенным способом пробоотбора микропластика из природных вод являются сети, предназначенные для отбора планктона. Данные сети тралят с помощью лодок и собирают весь микропластик с размером, пре-

вышающим диаметр ячеек сети. Чаще всего используют нейстонные сети и сети Манта (рис. 1) с размером ячеек 333 мкм, которые позволяют отбирать микропластик из приповерхностного слоя воды [66]. Принципиальным различием между нейстонной сетью и сетью Манта является глубина отбора пробы. Сеть Манта (благодаря “плавникам” или поплавкам) обычно подходит для отбора из приповерхностного слоя на глубине до 15–25 см, тогда как нейстонная сеть способна работать в слое воды на глубине до 50 см [67]. В настоящее время сеть Манта наиболее часто используют для поверхностного отбора проб микропластика как из морских, так и пресных вод [67]. Также используют планктонные сети с меньшим размером ячеек (100 мкм). Важно отметить, что размер ячеек очень сильно влияет на количество отобранного микропластика. Например, использование сетки с размером ячеек 100 мкм позволило отобрать в 74 раза больше частиц микропластика, чем при использовании нейстонной сети (333 мкм) [68]. В работе [69] сравнили эффективность отбора микропластика с помощью сеток с размером ячеек 100, 333 и 500 мкм. Показано, что отбор проб с помощью сеток с размером ячеек 100 мкм приводит к увеличению концентрации микропластика в 2.5 и 10 раз по сравнению с использованием сеток с ячейками 333 и 500 мкм соответственно. Оценка концентрации микропластика в р. Сене (Париж) также показала большую эффективность сети с мелкой ячейкой [70]. В работе использовали планктонную (80 мкм) и нейстонную сети (333 мкм); авторы показали, что планктонная сеть позволила отобрать 30 частиц/м³, тогда как нейстонная сеть — всего лишь 0.35 частиц/м³. Однако планктонные сети с небольшим диаметром ячеек могут быстро забиваться органическим веществом и частицами, взвешенными в воде, что ограничивает объем отбираемой пробы [17, 66, 71]. Несмотря на то, что нейстонные сети не позволяют отбирать из морской воды

микропластик размером менее 333 мкм, их использование рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США [72] и технической подгруппой по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза (EU Marine Strategy Framework Directive (MSFD)) [73].

Помимо нейстонных сетей, для отбора микропластика используют насосы, которые позволяют отбирать пробы с различной глубины, тогда как нейстонные сети — только с приповерхностного слоя воды (до 0.5 м). Такие насосы можно устанавливать как на борту судна, так и на берегу. При использовании насосов пробы воды могут подаваться на каскадные фильтрационные установки, которые позволяют сразу получать несколько размерных фракций микропластика [66]. Также для отбора воды используют ведра или ковши, которыми воду черпают и затем пропускают через сито с необходимым размером ячеек [68].

Поскольку некоторые микропластики (например, ПЭ и ПП) имеют плотность ниже, чем плотность воды, они могут концентрироваться на ее поверхности. Для отбора поверхностного слоя воды (около 60 мкм) используется специальное устройство (рис. 2), представляющее собой вращающийся барабан, который касается поверхности воды и за счет сил поверхностного натяжения отбирает тонкую пленку с поверхности воды [74]. Однако данное устройство можно эффективно использовать только в безветренную погоду [74]. Данным способом отобранные микрочастицы ПЭ, ПП и ПС из поверхностного микрослоя морской воды в прибрежной зоне Сингапура [75].

Еще один способ отбора микропластика из природных вод — проточное центрифугирование (или центрифугирование в непрерывном потоке). Данный способ позволяет непрерывно прокачивать большой объем воды через проточную центрифугу и удерживать взвешенные частицы. В работе [76] показана высокая эффек-

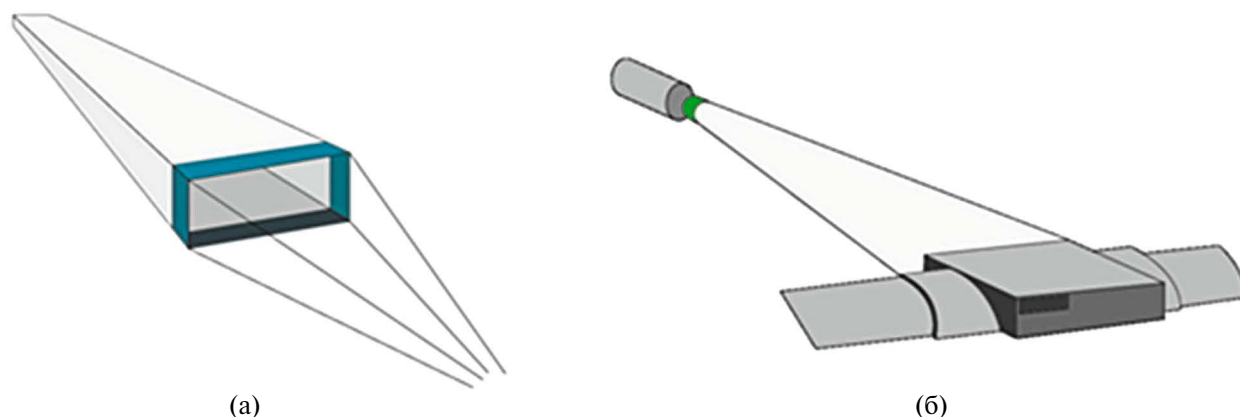


Рис. 1. Нейстонная сеть (а) и сеть Манта (б) для отбора микропластика из природных вод.

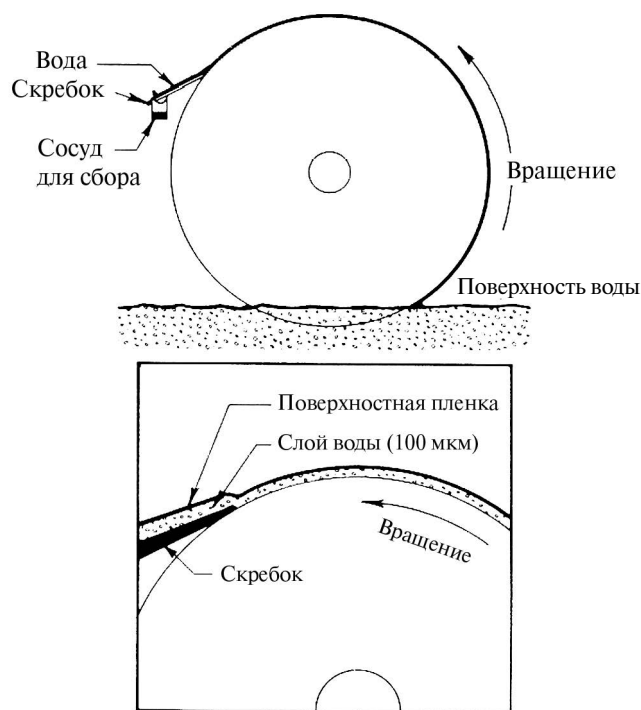


Рис. 2. Устройство для отбора поверхностного микрослоя воды.

тивность проточного центрифугирования при выделении различных типов микропластика размером от 1 мкм до 1 мм и плотностью от 0.94 до 1.63 г/см³. Данный способ также был использован для отбора микропластика из р. Эльбы [77]. Кроме того, показана эффективность проточного центрифугирования для отбора нанопластика (менее 1 мкм) [78]. Помимо проточного центрифугирования, авторы показали высокую эффективность гидроциклонов для отбора микропластика из природных вод [77]. По своей конструкции и принципу действия гидроциклоны сходны с обычными циклонами с тем лишь отличием, что на вход гидроциклона подается не воздушный поток, а суспензия.

Наиболее простым способом пробоотбора микропластика из поверхностных вод является отбор воды с помощью бутылок. Обычно для этого используют предварительно подготовленные (очищенные) пластиковые или стеклянные бутылки. Например, в работе [79] для отбора проб воды использовали пластиковые бутылки объемом 100 мл. Необходимо отметить, что использование пластиковой тары может приводить к загрязнению пробы, поэтому рекомендуется использовать стеклянные или металлические сосуды. В целом одним из недостатков такого способа пробоотбора является недостаточная представительность пробы вследствие ее ограниченного объема. В работе [80] сравнивали эффективность отбора микропластика нейстонной

сетью (335 мкм) и стеклянной бутылкой (1 л). Показано, что при отборе пробы воды в бутылку выделено на три порядка больше частиц микропластика (5.9 частиц/л), чем нейстонной сетью (0.005 частиц/л). Отобранные в бутылку частицы микропластика характеризовались наличием мелкой фракции, а доля неволокнистых частиц была выше, чем при отборе проб нейстонной сетью. Таким образом, нейстонные сети не позволяют достоверно оценить степень загрязнения воды мелким микропластиком (менее 333 мкм) и тем более нанопластиком. Необходимо отметить, что поскольку численная концентрация (число частиц в единице объема) микропластика увеличивается с уменьшением размера частиц, проба небольшого объема (до 1 л) может быть вполне представительной для микропластика небольшого размера (менее 100 мкм) или для нанопластика.

Вопрос представительности пробы, конечно, является важным с точки зрения аналитической химии. Использование нейстонных сетей – это хороший и достаточно простой (хотя и требует наличия лодки) способ пробоотбора, позволяющий отбирать пробы большого объема (более 0.5 м³). Однако данный способ имеет ограничение, связанное с размером отбираемых частиц микропластика, что не позволяет оценить содержание частиц микропластика размером, например, менее 0.3 мм. Использование проточного центрифугирования для отбора микропластика позволяет отбирать частицы размером от 1 мкм до 1 мм и при этом прокачивать пробы воды объемом не менее 1 м³ [71]. Однако проточное центрифугирование требует применения сложного и дорогостоящего оборудования, что ограничивает широкое применение данного способа. Отбор проб воды в бутылки является простым и надежным способом отбора микропластика, который не приводит к дискриминации мелких фракций микропластика, однако оценка представительности таких проб все-таки требует особого внимания исследователей.

Отбор проб донных отложений. Как правило, для пробоотбора донных отложений используют различного размера боксеры (дночерпатели) или грейферные пробоотборники (ковши), которые устанавливаются на судах и позволяют отбирать пробы различного объема с различной глубины [66, 71, 81]. Боксер представляет собой пробозаборную коробку, в нижней части которой располагаются одна или две створки; после соприкосновения с дном створки закрываются с помощью специального механизма, отбирая верхний слой донных отложений, после чего бокс с пробой донных отложений поднимается на судно. Грейферный ковш представляет собой две створки, которые с помощью специального механизма закрываются при соприкосновении с дном и отбирают пробу донных отло-

жений. Фото боксера и грейферного ковша представлены на рис. 3. Ковши и боксеры изготавливают из металла.

При отборе донных отложений представительность проб не менее важна, чем при отборе водных проб. В работе [66] сообщается, что по данным различных исследований масса и объем отобранных проб донных отложений значительно варьируется (от 25 г до 3 кг), при этом масса проб может указываться как для мокрых донных отложений, так и для высушенных. Согласно рекомендациям Национального управления океанических и атмосферных исследований США [72] необходимо отбирать 400 г донных отложений с последующим высушиванием и взвешиванием для оценки содержания сухого вещества. Нужно отметить, что содержание микропластика зависит и от глубины отбора донных отложений. Например, в работе [82] показано, что верхний слой (до 5 см) пляжного песка содержит больше микропластика, чем верхние 10 см. В соответствии с рекомендациями технической подгруппы по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза (MSFD) необходимо отбирать верхние 5 см донных отложений [73].

Что касается пляжей, то на них пробы обычно отбирают металлическими лопатами, шпателями, ложками и т.п. предпочтительно не в пластиковую тару, чтобы избежать возможного загрязнения проб [81]. Авторы рекомендуют отбирать на пляжах пробы верхнего слоя песка (5 см) общим объемом около 4.5 л с помощью металлической лопаты в предварительно подготовленную и очищенную стеклянную тару [83].

ПРОБОПОДГОТОВКА

Основной задачей стадии пробоподготовки является отделение микропластика от всех мешающих компонентов природных вод и донных отложений, которые были отобраны вместе с микропластиком. К таким мешающим компонентам относятся твердые минеральные частицы и органическое вещество как растительного, так и животного происхождения. Отделение микропластика от данных мешающих компонентов пробы является важнейшей стадией, необходимой для последующей корректной идентификации и анализа. В целом методы выделения микропластика можно разделить на четыре группы:

- методы разделения частиц по размеру;
- методы разделения частиц по плотности;
- методы, основанные на разложении природного органического вещества пробы;
- нетрадиционные методы выделения микропластика (выделение в масляную фазу).

Как правило, вследствие сложности и многокомпонентности образцов природных вод и донных отложений для выделения микропластика применяют комплекс упомянутых выше взаимодополняющих методов. Методы разделения частиц по плотности нацелены на удаление из отобранных проб минеральных частиц, а методы, основанные на химическом разложении проб, применяют для удаления органического вещества. Методы разделения по размеру используют в качестве вспомогательных как при разделении по плотности, так и при химическом разложении проб. В данном разделе подробно рассмотрена каждая группа методов.

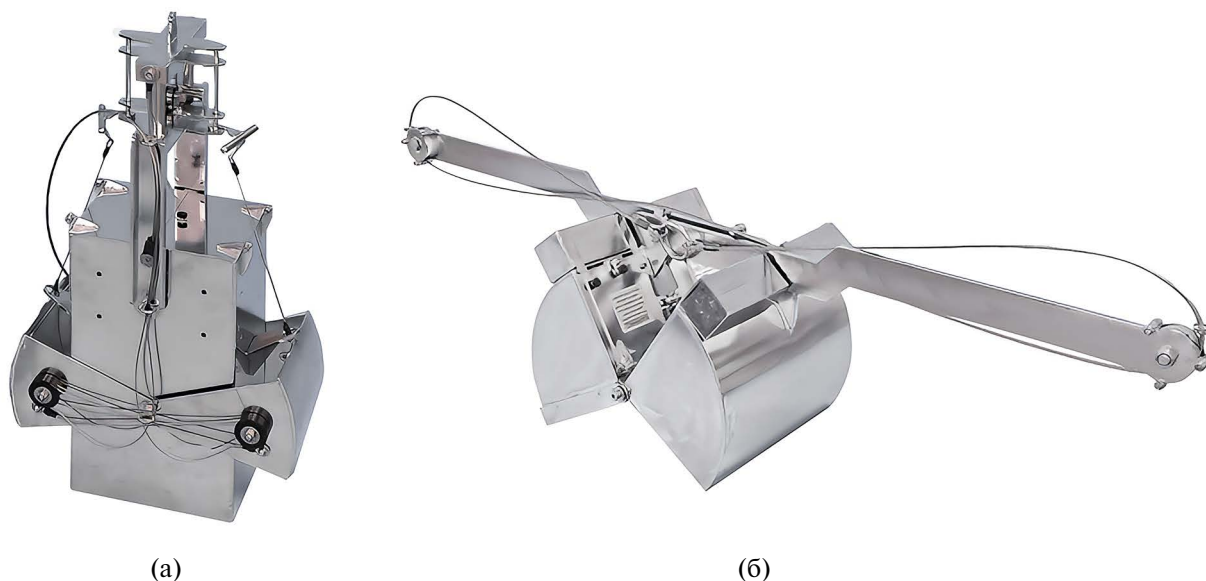


Рис. 3. Фотографии боксера (а) и грейферного ковша (б) для отбора донных отложений.

Разделение частиц по размеру. Методы разделения частиц по размеру, такие как просеивание или фильтрации, всегда используют при пробоподготовке микропластика. Стоит отметить, что используемые на стадии пробоотбора нейстонные сети по сути выделяют микропластик из воды на основании его размера. Основная задача методов разделения частиц по размеру состоит в уменьшении объема проб воды или донных отложений для дальнейшего разделения по плотности или разложения природного органического вещества. Кроме этого, методы разделения по размеру используют в качестве вспомогательных при разделении частиц по плотности или при химическом разложении проб.

Просеивание является наиболее часто используемым методом выделения микропластика из проб воды и донных отложений, позволяющим убрать фракцию мелких частиц [84]. Как правило, для этого используют либо одно сито, либо каскад из нескольких сит, размер ячеек которых в зависимости от исследовательских задач может варьироваться в широком диапазоне (от 38 мкм до 4.75 мм) [85]. Обычно используют сита из нержавеющей стали или меди.

Помимо сит, для выделения микропластика из проб воды и супернатанта донных отложений используют мембранные фильтры [66, 84]. Наиболее часто применяют фильтры из стекловолокна, а также мембранные фильтры из нитроцеллюлозы и поликарбоната [84, 85]. Размер пор фильтров может варьироваться от 0.45 до 20 мкм [86, 87]. Несмотря на свою простоту, существенным недостатком мембранной фильтрации является ее невысокая эффективность вследствие забивания пор мембраны [88]. Частично забивания пор можно избежать с помощью предварительного отстаивания пробы для отделения более тяжелых частиц, предварительной фильтрации или использования флокулянтов [88].

Разделение частиц по плотности. Микропластик можно отделить от минеральных частиц, основываясь на разнице их плотностей [66, 71]. Такое разделение особенно актуально при исследовании проб донных отложений вследствие большого количества в них минеральных частиц. Принцип метода заключается в диспергировании (перемешивании, встряхивании или аэрации) образцов донных отложений в концентрированных или насыщенных растворах различных солей, в результате чего более плотные минеральные частицы (порядка 2.65 г/см³) оседают, а менее плотные частицы микропластика (как правило, 0.9–1.4 г/см³) концентрируются на поверхности суспензии и могут быть отделены при помощи делительной воронки или декантации.

Для такого разделения чаще всего используют растворы NaCl, CaCl₂, NaI, NaBr, ZnBr₂, ZnCl₂. Хлорид натрия является наиболее доступным, дешевым и нетоксичным реагентом для выделения микропластика небольшой плотности, например ПЭ (0.90–0.97 г/см³) и ПП (0.90–0.91 г/см³). Следует отметить, что использование NaCl рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США [72], а также технической подгруппой по морскому мусору Рамочной директивы морской стратегии Евросоюза [73]. Насыщенный раствор NaCl (1.2 г/см³) впервые использован для выделения микропластика из донных отложений Томпсоном и соавт. [3]. Авторы добавляли донные отложения в насыщенный раствор NaCl, перемешивали в течение 30 с и спустя 2 мин фильтровали супернатант для последующей идентификации и анализа. Этот же способ выделения микропластика из донных отложений использовали в работе [89]. В работе [90] применяли этот подход с небольшими модификациями: 1 кг влажных донных отложений добавляли в 3 л насыщенного раствора NaCl, перемешивали в течение 2 мин и спустя 2 ч после осаждения минеральных частиц супернатант, содержащий микропластик, пропускали через сито (38 мкм). В работе [91] для извлечения микропластика также брали 1 кг донных отложений, однако перемешивание в растворе NaCl вели в течение 1–2 ч и затем после 15 мин отстаивания фильтровали супернатант. Таким образом, время перемешивания и отстаивания суспензии варьируется от исследования к исследованию и зависит от размерного распределения донных отложений. Для увеличения эффективности выделения микропластика помимо перемешивания может использоваться аэрация суспензии, т.е. прокачивание через нее воздуха, что способствует подъему менее плотных частиц микропластика к поверхности [92, 93]. Кроме этого, для повышения эффективности выделения можно повторять процедуру выделения несколько раз. Например, показано, что эффективность извлечения ПП из проб донных отложений с использованием раствора NaCl может достигать 61, 83 и 93% после одно-, двух- и трехкратного повторения процедуры выделения соответственно [88].

Несмотря на свою доступность и экологичность, раствор NaCl менее эффективен для выделения плотных микропластиков, например ПВХ или ПЭТ, плотность которых составляет около 1.4 г/см³; в таком случае используют растворы других неорганических солей более высокой плотности. Например, для выделения микропластика из донных отложений Балтийского моря у берегов Германии использовали раствор CaCl₂ плотностью 1.35 г/см³ [93]. Показано, что эффективность выделения микропластика уве-

личивается с увеличением плотности солевого раствора [94]. Так, NaCl (1.2 г/см^3) обеспечивает более низкую степень выделения (80–95%, за исключением ПВХ и ПЭТ) по сравнению с NaBr (1.4 г/см^3), NaI (1.6 г/см^3) и ZnBr_2 (1.7 г/см^3), а также низкую повторяемость результатов [94]. Степень выделения раствором NaCl наиболее плотных ПВХ и ПЭТ (плотность около 1.4 г/см^3) размером 800–1000 мкм имеет особенно низкие значения, которые составили порядка 65–70%. Самые плотные растворы NaI и ZnBr_2 показали самую высокую эффективность выделения микропластика (90–99% в зависимости от размера микропластика), а также высокую повторяемость результатов [94]. Кроме этого, показано, что для достижения указанной эффективности выделения с использованием NaCl необходимо трижды повторить процедуру, тогда в случае NaI и ZnBr_2 достаточно лишь одной процедуры выделения. Раствор NaI (1.8 г/см^3) также успешно применяли для выделения микропластика из “морского снега” [95], который представляет собой смесь частиц остатков животных, фекалий, фитопланктона, бактерий и неорганических частиц.

Предложен портативный сепаратор микропластика из донных отложений и показана его 95.8%-ная эффективность с использованием раствора соли цинка (ZnCl_2 , плотность 1.5 г/см^3) [96]. Сепаратор представляет собой трубку, разделенную посередине шаровым клапаном; после осаждения минеральных частиц и всплытия микропластика клапан перекрывается, и супернатант, содержащий микропластик, может сливаться для дальнейшего исследования (рис. 4). Для разделения с использованием данного пор-

тативного сепаратора брали 30–50 г сухих донных отложений и 700 мл раствора ZnCl_2 .

Имхов и соавт. [97] также сконструировали сепаратор для выделения микропластика из донных отложений (Munich Plastic Sediment Separator (MPSS)) и показали высокую эффективность (95.5–100%) раствора ZnCl_2 ($1.6\text{--}1.7 \text{ г/см}^3$) при выделении мелкого и крупного микропластика (рис. 5). В отличие от упомянутого выше портативного сепаратора, данное устройство позволяет выделять микропластик из донных отложений объемом до 6 л. В процессе разделения частицы микропластика в сепараторе конической формы всплывают и концентрируются в небольшой съемной камере объемом 68 мл. После разделения данная съемная камера может быть напрямую соединена с системой вакуумной фильтрации для осаждения микропластика на фильтр [97].

В целом по данным работы [98] средняя эффективность выделения микропластика растворами NaCl, NaI и ZnCl_2 составляет 81, 98 и 91% соответственно. При этом для полимеров низкой плотности показана самая высокая эффективность выделения (например, 93% ПП, 96% ПЭ и 95% ПС) и, наоборот, для полимеров высокой плотности – более низкая (73% ПЭТ, 84% ПВХ) [98]. К недостаткам использования данных солей можно отнести их высокую стоимость, а в случае солей цинка еще и токсичность. Что касается высокой стоимости, то предложен подход для восстановления отработанного раствора NaI, что позволяет его использовать повторно и таким образом сделать применение NaI экономически обоснованным [99]. В целом для извлечения микропластика различной

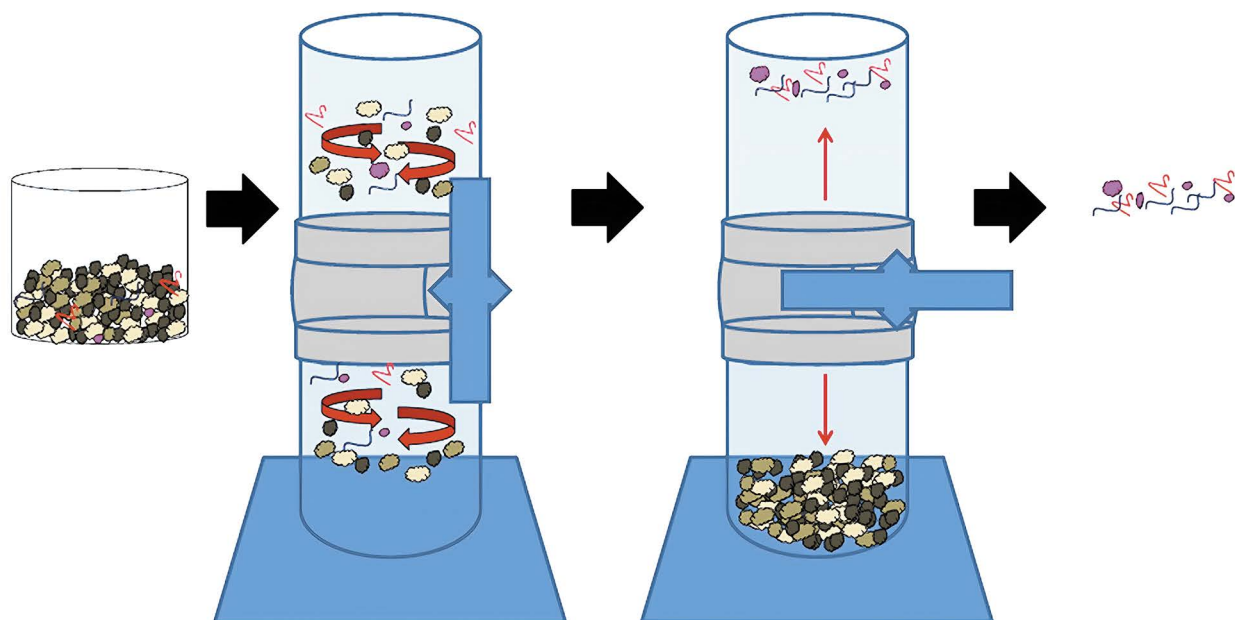


Рис. 4. Схематическое изображение процедуры выделения микропластика с помощью портативного сепаратора.



Рис. 5. Фото сепаратора микропластика из донных отложений MPSS. (а) Сепаратор, состоящий из двигателя, приводящего в движение мешалку, контейнера для донных отложений, конической колонны и разделительной камеры со встроенным фильтродержателем и камерой для образца; (б) разделительная камера с установленным фильтродержателем; (в) разделительная камера с отсоединенным фильтродержателем; (г) разделительная камера в режиме фильтрации; (д) стойка, контейнер для донных отложений и двигатель; (е) контейнер для донных отложений с мешалкой.

плотности наиболее предпочтительным является применение растворов NaI вследствие его достаточно высокой плотности, безопасности и возможности повторного использования.

Для снижения экономических затрат на выделение микропластика из донных отложений предложено применять двухстадийную процедуру выделения [92]. На первой стадии (стадии элютриации) используют раствор NaCl для уменьшения объема пробы и затем, на второй стадии, применяют более плотный раствор NaI [92]. Стадия элютриации является стадией предварительного разделения. На стадии элютриации в вертикально расположенную колонку с донными отложениями снизу вверх подают поток раствора NaCl, увлекающий за собой менее плотные частицы микропластика вместе с частью минеральных частиц в верхнюю часть колонки, где они собираются на сите [100]. Далее собранные на сите частицы разделяют при помощи раствора NaI. Авторы сообщают, что такой подход позволяет на 80% снизить массу исходного образца донных от-

ложений и соответственно расходы NaI [92]. В работе [101] такое двухстадийное разделение (элютриация и последующее выделение раствором NaI) позволило на 23 и 39% увеличить эффективность выделения из донных отложений волокон и гранул соответственно, а также на 100% увеличить эффективность выделения ПВХ. Данный подход также применяли для выделения микропластика из донных отложений близ о. Нордерней (Германия) [102]. Необходимо упомянуть, что элютриацию используют и как самостоятельный подход к выделению микропластика. Например, в работе [93] выделяли микропластик из донных отложений в насыщенном растворе NaCl. Сначала авторы перемешивали и аэрировали донные отложения в растворе NaCl и получали супернатант, обогащенный микропластиком. Далее с помощью насоса закачивали в стакан с донными отложениями свежий раствор NaCl и отбирали переливающуюся через край стакана суспензию, содержащую микропластик, которую затем фильтровали [93].

Помимо уже упомянутых часто применяющихся растворов солей, описано использование насыщенных растворов формиата калия (HCOOK , плотность 1.5 г/см^3) [103]. При помощи раствора HCOOK выделяли микропластик из донных отложений отдаленных озер Тибетского нагорья и в результате обнаружили ПЭ, ПП, ПС, ПЭТ и ПВХ [103]. Для выделения микропластика применяли дигидрат вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и поливольфрамат натрия ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 9\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$), которые также образуют растворы необходимой плотности (1.4 г/см^3) [104, 105]. В работе [104] показано преимущество $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при выделении микропластика из донных отложений по сравнению с NaCl (1.2 г/см^3) и элютриацией, которые позволили выделить 210, 90 и 50 частиц/кг соответственно. Необходимо отметить, что применение $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ легло в основу стандартизованного метода мониторинга микропластика в донных отложениях [83], тогда как поливольфрамат натрия как относительно дорогостоящий реагент не подходит для мониторинга микропластика в окружающей среде [71].

В работе [106] для выделения микропластика из модельных смесей, имитирующих взвешенное вещество природных вод, использовали более “экзотические” жидкие среды, такие как раствор сахара (1.1 г/см^3) и оливковое масло ($0.8\text{--}0.92 \text{ г/см}^3$). Показано, что эффективность раствора сахара и оливкового масла достаточно низкая (64.7 и 79.2% соответственно) по сравнению с раствором ZnCl_2 (1.6 г/см^3), эффективность которого составила 96.8% [106].

Форма и размер частиц микропластика также могут влиять на эффективность их выделения. В работе [98] установлено, что эффективность выделения микропластика в форме волокон, пены, пленок и фрагментов/гранул составляет в среднем 79, 65, 91 и 89% соответственно. Что касается размера микропластика, то авторы сообщают, что эффективность выделения микропластика увеличивается с увеличением размера частиц. Так, средняя эффективность выделения микропластика размером 0.05–0.5, 0.5–1 и 1–5 мм из сложных природных образцов составляет 73, 94 и 93% соответственно [98].

Методы, основанные на разложении природного органического вещества пробы. Особенностью проб природных вод и донных отложений является присутствие органического вещества (например, фито- и зоопланктона, остатков водных организмов, бактериальных пленок), которое может мешать выделению и идентификации микропластика. Для удаления органического вещества используют подходы, основанные на его химическом разложении. Наиболее часто для этих целей используют окислительное (67%) и щелочное (20%) разложение как инди-

видуально, так и совместно с другими подходами. Реже используют кислотное (9%) и ферментативное (6%) разложение [98].

Окислительное разложение. Обработка пероксидом водорода (H_2O_2) твердого остатка проб воды и донных отложений, выделенного с использованием методов разделения частиц по размеру и плотности, является эффективным способом удаления органического вещества. Установлено, что средняя эффективность окислительного разложения при удалении органического вещества из проб микропластика составляет 75% [98]. Чаще всего для разложения используют H_2O_2 с концентрацией 30–35% [92, 97], который может эффективно удалять органическое вещество, однако также используют и более низкие концентрации, например 15% [95], 10% [83] и 6% [107]. Важным параметром при этом является не только концентрация H_2O_2 , но и температура и время разложения. Окислительное разложение проводят как при комнатной температуре [83, 92, 97], так и при повышенных температурах [107], вплоть до 100°C [108]. Продолжительность и температура обработки пробы H_2O_2 варьируется от работы к работе, при этом эффективность разложения, очевидно, зависит от количества и состава органического вещества в исследуемых пробах. Например, в работе [92] пробы донных отложений подвергали воздействию H_2O_2 (35%) при комнатной температуре в течение 7 дней, в работе [109] использовали обработку H_2O_2 (30%) в течение 24 ч, тогда как авторы работы [83] проводили обработку 10%-ным H_2O_2 в течение 18 ч. В работе [33] авторы обрабатывали собранный в озерах и водохранилищах нейстонной сетью микропластик 15%-ным H_2O_2 в течение 24 ч при 60°C . Сообщается [107] об эффективном удалении органического вещества при использовании 6%-ного H_2O_2 в течение 24 ч при 70°C . В работе [110] ступенчато увеличивали температуру разложения H_2O_2 (30%): сначала 1 ч при 60°C и затем 7 ч при 100°C .

Помимо чистого H_2O_2 для разложения органического вещества также используют реагент Фентона, который представляет собой смесь H_2O_2 (30%) и раствора, содержащего ионы Fe(II) . В присутствии ионов Fe(II) пероксид водорода образует гидроксил-радикалы, которые являются сильными окислителями органических веществ. Использование реагента Фентона рекомендовано Национальным управлением океанических и атмосферных исследований США для удаления органического вещества из морских проб воды и донных отложений [72]. Для разложения к пробе добавляют 20 мл раствора Fe(II) и 20 мл H_2O_2 (30%), затем нагревают до 75°C и выдерживают до начала кипения раствора. Данный подход также используют для обработки проб пресных вод [106].

Для разложения органического вещества в природных пробах применяют также гипохлорит натрия (NaClO). В работе [111] сравнили разложение растительного органического вещества (листьев и веток) с использованием H_2O_2 (30 и 50%), реагента Фентона и раствора NaClO (7.5 и 10%). Показано, что NaClO обладает наибольшей эффективностью разложения органического вещества и при этом не вызывает деградацию микропластика. Показана высокая эффективность разложения растительного органического вещества при концентрациях NaClO 7.5 и 10% и 40–50°C. Последнее крайне важно, поскольку H_2O_2 и реагент Фентона характеризуются низкой эффективностью разложения дерева [112].

Важным требованием к стадии разложения органического вещества является устойчивость микропластика к используемым реагентам и условия разложения. В работе [92] сообщается об устойчивости ПВХ, ПЭТ, нейлона, АБС-пластика, поликарбоната (ПК), полиуретана, ПП, ПЭ к обработке проб 35%-ным H_2O_2 в течение 7 дней. В целом окислительное разложение H_2O_2 считается достаточно “мягким” и не приводит к сильной деградации микропластика в пробах (по сравнению, например, с кислотным или щелочным разложением), однако сообщается, что окислительное разложение может приводить к изменению ИК-спектров с преобразованием Фурье и спектров комбинационного рассеяния и таким образом осложнять последующую идентификацию микропластика [98, 112]. Что касается температуры разложения, то очевидно, что повышение температуры может усиливать деградацию микропластика. Рабочая температура для таких распространенных полимеров, как ПП, ПЭ, ПЭТ, ПВХ колеблется в диапазоне 50–100°C, однако рекомендуется, чтобы температура разложения не превышала 50–70°C [98]. Исследование [113] также показало, что окислительное разложение при температурах выше 70°C может приводить к деградации микропластика.

Щелочное разложение. По сравнению с методами окислительного разложения щелочи (KOH и NaOH) менее эффективны при разложении органического вещества растительного происхождения [111, 114]. Вследствие своей способности разлагать жиры и белки щелочи особенно эффективны при удалении органического вещества животного происхождения [98], которое в значительном количестве содержится в водных экосистемах. Показана высокая эффективность щелочей при разложении тканей рыб и перьев птиц [112]. Кроме того, щелочи часто используются для оценки содержания микропластика в организмах водных обитателей. Например, 10%-ный раствор KOH

использовали для оценки содержания микропластика в рыбе Северного моря [115], а также рыбе и моллюсках, продаваемых в магазинах Макасара (Индонезия) и Калифорнии (США) [116]. В работе [117] установлено, что использование 10%-ного раствора KOH (24 ч при 60°C) позволяет эффективно разлагать ткани моллюсков, крабов и рыб и при этом не вызывает деградацию микропластика (за исключением ацетилцеллюлозы), тогда как 10 М раствор NaOH вызывает деградацию не только ацетилцеллюлозы, но и ПК и ПЭТ [117]. Однако в работе [118] отмечена частичная деградация ПВХ и ПЭТ (10–22%) в 10%-ном растворе KOH . Деградация ПЭТ, ПС и ПК в растворах NaOH и KOH наблюдалась в работах [111, 114]. Деградация ацетилцеллюлозы в 1 М растворе KOH (25°C) отмечена в работе [119]. Продемонстрировано [118], что 10%-ный раствор KOH (48 ч при 25–60°C) обладает наибольшей эффективностью (более 97%) при разложении тканей рыб по сравнению с 5 М раствором NaOH . Эффективность разложения гидроксидом натрия значительно зависит от температуры и увеличивается с 29 до 91% при возрастании температуры от 25 до 60°C. В работе [120] продемонстрирована эффективность 1 М раствора NaOH при повышенной температуре (1 ч при 60°C) при разложении тканей моллюсков.

По данным работы [98], средняя эффективность щелочного разложения при удалении органического вещества составляет 84%. В целом применение растворов KOH и NaOH достаточно эффективно при разложении органического вещества, при этом эффективность разложения возрастает при увеличении концентрации щелочи и температуры разложения. Гидроксид калия более эффективен при разложении органического вещества по сравнению с гидроксидом натрия. Поскольку щелочное разложение особенно эффективно при разложении органического вещества животного происхождения, его можно комбинировать с окислительным разложением при пробоподготовке сложных образцов, содержащих органическое вещество как растительного, так и животного происхождения.

Кислотное разложение. Для удаления органического вещества из проб микропластика также используют кислоты, чаще всего HNO_3 и HCl . Применение конц. HNO_3 (65%) при температурах выше 40°C (в течение 24 ч) позволяет почти на 100% удалять растительные остатки (частицы листьев и древесины) из проб микропластика [111]. Однако снижение температуры до 20°C приводит к снижению эффективности разложения до 74%. Снижение концентрации HNO_3 также приводит к снижению эффективности разложения органического вещества. Например, использование 20%-ной HNO_3 при 20°C снижа-

ет эффективность разложения с 74 до 20% [111]. В работе [108] показана высокая эффективность (80–90%) конц. HNO_3 (1 ч при 60°C) при разложении органического вещества растительного происхождения. Конц. HNO_3 и HCl также эффективны при разложении органического вещества животного происхождения, что показано на примере тканей моллюсков [121] и рыб [118, 122]. При этом соляная кислота менее эффективна при разложении органического вещества [66, 111]. Например, показано, что эффективность разложения растительного органического вещества в 10 и 37%-ной HCl (24 ч при температурах от 20 до 70°C) варьируется в диапазоне 25–65% с тенденцией к увеличению эффективности с повышением концентрации кислоты и температуры разложения [111].

Таким образом, сильные минеральные кислоты характеризуются высокой эффективностью разложения органического вещества как растительного, так и животного происхождения. Помимо органического вещества, кислоты могут растворять частицы раковин моллюсков, имеющие карбонатную основу [111]. Основным недостатком методов кислотного разложения является возможная деградация микропластика. Например, показано [111], что применение HNO_3 и HCl может приводить к полному растворению полиамида (ПА, или нейлона), а также деградации ПС и ПЭТ, что подтверждается результатами других работ [108, 117, 118, 122]. Кроме того, сообщается [118] о деградации (оплавлении и обесцвечивании) ПЭ, ПП и ПЭТ под действием HCl и HNO_3 . С другой стороны, в работе [111] показано, что ПЭ, ПП, ПС и ПЭТ устойчивы к действию разб. и конц. HNO_3 и HCl при температурах от 20 до 70°C (за исключением ПС и ПЭТ, которые неустойчивы в присутствии 65%-ной HNO_3 при 60–70°C). Рекомендуется использовать невысокие температуры разложения (не выше 60°C), чтобы избежать или минимизировать деградацию микропластика. Например, несмотря на неустойчивость ПА к кислотам, он устойчив к действию 10%-ной HCl при 20°C [111]. Также показано, что замачивание ПЭ, ПС, ПЭТ, ПВХ в HNO_3 при комнатной температуре в течение 1 мес не привело к их значимой деградации за исключением нейлона [122].

Таким образом, азотная кислота характеризуется высокой эффективностью разложения органического вещества только при использовании концентрированных растворов, а также повышенной температуры разложения (более 40°C). Такие условия разложения могут негативно воздействовать на микропластик и вызывать его деградацию вплоть до полного разрушения, что приведет к заниженной оценке содержания микропластика в анализируемых пробах. В свя-

зи с этим не рекомендуется использование концентрированных кислот (65–69%-ная HNO_3 , (15%-ная HCl) при пробоподготовке микропластика [98].

Ферментативное разложение. Использование ферментов — достаточно эффективный способ разложения органического вещества при подготовке проб микропластика. В отличие от методов химического разложения (окислительного, щелочного, кислотного), ферментативное разложение не предполагает использование опасных реагентов, а также не вызывает деградацию микропластика. Показана >97%-ная эффективность протеиназы К (2 ч при 50°C) при разложении проб зоопланктона [123]. Недостатком, например, протеиназы К является ее высокая стоимость. Однако для разложения органического вещества применяют и менее дорогостоящие используемые в промышленности ферменты. Например, фермент Corolase 7089 (1 ч при 60°C) показал эффективность $93 \pm 10\%$ при разложении тканей моллюсков [120]. В работе [124] сравнивали эффективность коллагеназы, папаина и трипсина при разложении тканей моллюсков (30 мин при 38–42°C), где трипсин показал наибольшую среднюю эффективность разложения (88%), тогда как средняя эффективность в случае коллагеназы и папаина составила 76 и 72% соответственно. При этом авторы не выявили никаких изменений в форме, цвете, размере частиц ПЭ, ПП, ПВХ, ПЭТ и ПА [124]. Часто для увеличения эффективности ферментативное разложение комбинируют с окислительным. Например, после разложения промышленной смесью ферментов (60 ч при 45°C) для удаления продуктов разложения пробу донных отложений обрабатывали 30%-ным H_2O_2 [125]. В работе [126] для разложения тканей рыбы использовали протеиназу К (500 мг/мл, 2 ч при 50°C) в растворе CaCl_2 (для активации фермента), после чего неразложившийся остаток в течение ночи обрабатывали 30%-ным H_2O_2 для разложения оставшегося хитина. При такой методике авторы достигли эффективности разложения 97%, при этом не наблюдали изменений в форме, цвете и размере частиц микропластика.

Предложено два подхода к ферментативному разложению органического вещества в природных образцах: базовый и универсальный [127]. Базовый 13-дневный протокол предназначен для разложения органического вещества проб морской воды и включает последовательную обработку проб ферментами и H_2O_2 :

- 1) додецилсульфат натрия (1 день);
- 2) протеаза (1 день, pH 9, 50°C);
- 3) целлюлаза (4 дня, pH 5, 50°C);
- 4) 35%-ный H_2O_2 (1 день, 50°C);
- 5) хитиназа (5 дней, pH 5, 37°C);

6) 35%-ный H_2O_2 (1 день, 37°C).

Универсальный 12-дневный протокол позволяет работать с пробами более сложного состава (например, пробами пресных вод, донных отложений, сточных вод, тканей моллюсков, рыб). Данный протокол, помимо ряда прочих изменений, включает дополнительные стадии обработки пробы амилазой и липазой для разложения проб с большим содержанием липидов и полисахаридов, таких как пищевые продукты, биота, водные пробы с высоким содержанием органического вещества растительного происхождения, водорослей и т.д. [127].

Таким образом, ферментативное разложение является достаточно эффективным способом удаления органического вещества из проб микропластика, однако этот способ мало распространен в настоящее время. Вероятно, способы ферментативного разложения органического вещества требуют дальнейшего развития с точки зрения снижения стоимости используемых ферментов, уменьшения времени разложения, а также увеличения эффективности разложения без использования дополнительных стадий разложений (например, H_2O_2). Кроме того, стоит отметить, что применение различных ферментов может требовать различных условий разложения (температуры и pH) на каждой стадии, что усложняет процедуру разложения в целом.

Выделение в масляную фазу. Интересный способ извлечения микропластика из проб воды и донных отложений — выделение с помощью масла. Принцип выделения основан на олеофильности микропластика и способности переходить из водной фазы в масляную. Впервые данный способ использован в работе [125], в которой авторы показали высокую эффективность (в среднем 96.1%) рапсового масла (канолы) при извлечении микропластика различной плотности и формы. В том числе показана высокая эффективность выделения ПВХ (94.9%) и волокон (92.7%). Для выделения брали 50 г донных отложений и диспергировали в 100 мл воды, затем добавляли 5 мл масла, встряхивали в течение 30 с и после расслоения эмульсии отделяли масляную фазу с помощью делительной воронки. Далее масло, содержащее микропластик, фильтровали и промывали спиртом для удаления остатков масла, мешающего последующему анализу микропластика. Авторы сравнили выделение микропластика с помощью масла с выделением в растворах CaCl_2 ($1.35\text{--}1.4\text{ г/см}^3$) [90] и NaI (1.8 г/см^3) [85], которые показали меньшую эффективность — 69.0 и 83.3% соответственно. Помимо высокой эффективности, выделение микропластика с помощью масла является относительно быстрым, недорогим и экологически безопасным способом [125]; авторы также продемонстрировали эффективность выделения

микропластика с помощью масла из проб морской воды. Предложенный подход использовали в работе [128] для выделения микропластика из проб донных отложений р. Св. Лаврентия (Канада); авторы показали, что концентрация микропластика в речных донных отложениях варьируется в диапазоне 65–7562 частиц/кг (в среднем 832 частиц/кг).

Предложена методика выделения микропластика из проб взвешенных частиц морской и речной воды, отобранных нейстонной сетью, а также из проб морских донных отложений с применением касторового масла [129]. Сначала изучили эффективность методики путем выделения искусственно добавленного микропластика (ПП, ПС, ПЭТ и полиметилметакрилат) в природные образцы и установили, что средняя эффективность извлечения микропластика составила $99 \pm 4\%$. Помимо эффективности выделения микропластика, авторы оценили возможности уменьшения объема пробы при использовании предложенной методики. Показана возможность уменьшения объема пробы на 91–97% для дальнейшего исследования. Авторы также оценили эффективность извлечения нативного микропластика из взвешенного вещества р. Рейн [129]. Использование предложенной методики позволило выделить $74 \pm 13\%$ микропластика из взвешенного вещества р. Рейн. Авторы считают, что использование касторового масла предпочтительнее рапсового (канолы) вследствие большей вязкости первого, что позволяет формировать более толстую оболочку вокруг частицы микропластика и таким образом снижать общую плотность модифицированной частицы, благодаря чему микропластик быстрее всплывает [129].

Помимо прямого выделения микропластика в масляную фазу, масло используется для повышения эффективности разделения частиц по плотности. Например, в работе [126] для выделения микропластика из донных отложений Северного моря у берегов Нидерландов применяли классический подход, основанный на использовании насыщенного раствора NaCl (1.2 г/см^3), при этом для повышения эффективности выделения в последний добавляли каплю оливкового масла.

В работе [130] сравнили несколько методов выделения микропластика из донных отложений, включая разделения по плотности в воде, масле [106], NaCl [3], NaI [101], а также в NaCl с каплей масла [126] и в системе вода–масло [125]. В результате для неплотных микропластиков (ПЭ) эффективность выделения чистым маслом (без воды, система твердое вещество–масло) оказалась самой низкой ($37 \pm 32\%$), тогда как для остальных способов составила $84 \pm 17\%$. Для более плотных микропластиков (ПА, полиэфирсульфона и ПЭТ)

вода и чистое масло (без воды, система твердое вещество—масло) показали очень низкую степень извлечения (в среднем 6%), тогда как системы NaI—масло и NaCl—масло оказались наиболее эффективными: 71 ± 17 и $46 \pm 26\%$ соответственно. Система вода—масло и раствор NaCl показали промежуточное значение эффективности выделения плотных микропластиков — 26 ± 20 и $29 \pm 22\%$ соответственно [130].

Способ выделения микропластика с помощью масла имеет ограничение, связанное с органическим веществом, покрывающим как минеральные частицы, так и частицы микропластика. Такие биопленки на поверхности частиц снижают эффективность выделения микропластика, поэтому в таких случаях рекомендуется предварительно разлагать органическое вещество в пробах, например с помощью H_2O_2 или ферментов [125, 129].

* * *

В обзоре подробно описаны существующие подходы к отбору и подготовке проб воды и донных отложений при оценке содержания в них микропластика. Пробоотбор является важным этапом оценки содержания микропластика в окружающей среде. При пробоотборе важным фактором является представительность отбираемой пробы, что особенно важно при отборе проб воды. Несмотря на частое применение, нейстонные сети, к сожалению, приводят к значительному занижению содержания микропластика в природных водах вследствие дискриминации частиц размером менее 333 мкм. В то же время использование сетей с меньшим размером ячеек может приводить к их быстрому забиванию и снижению эффективности пробоотбора. Использование насосов и сит с этой точки зрения более предпочтительно, поскольку позволяет использовать сита с меньшим размером ячеек и при этом контролировать скорость потока для оценки концентрации микропластика в пробе. Вместо насосов можно использовать бутылки/банки/ведра определенного объема и необходимые объемы воды пропускать через сита. Отбор проб небольшого объема с помощью бутылок является простым и надежным способом отбора микропластика, который не приводит к дискриминации мелких фракций, однако оценка представительности таких проб требует особого внимания исследователей. Что касается донных отложений, то выбор способов пробоотбора не так разнообразен. Как правило, используют боксфоры или грейферные ковши. А для отбора пляжного песка применяют металлические ложки, шпатели, совки, лопаты, при этом для обеспечения представительности пробы рекомендован отбор поверхностного слоя (2–3 см) с площади 50×50 см.

Для удаления природного органического вещества из твердого остатка проб воды и донных отложений наиболее предпочтительным является метод окислительного разложения, например, с использованием 30–35%-ного H_2O_2 , реагента Фентона и NaClO. Окислительное разложение позволяет достаточно эффективно удалять органическое вещество растительного происхождения из проб воды и донных отложений и при этом практически не вызывает деградацию микропластика, что важно для последующей идентификации. Повышение температуры увеличивает эффективность разложения, однако не рекомендуется длительное разложение при температурах выше 50°C из-за возможной деградации микропластика. Для разложения органического вещества животного происхождения наиболее эффективным является использование 10%-ного раствора КОН. Использование концентрированных кислот, несмотря на свою эффективность, не рекомендуется для разложения природного органического вещества вследствие деградации микропластика. Методы ферментативного разложения достаточно эффективны при разложении органического вещества и не вызывают деградацию микропластика, однако занимают больше времени и являются более сложными в исполнении по сравнению с методами химического разложения с точки зрения контроля температуры и pH.

Для отделения микропластика от минеральной фазы пробы наиболее предпочтительным является сочетание экологически безопасных насыщенных растворов NaCl и NaI, которое обеспечивает высокую эффективность выделения микропластика. Использование только насыщенного раствора NaCl (1.2 г/см^3) также вполне оправданно для выделения микропластика, поскольку обеспечивает хорошую эффективность выделения при минимальных экономических затратах.

Перспективным направлением является дальнейшее развитие и разработка новых эффективных методик выделения микропластика из природных вод и донных отложений на основе системы вода—масло. Олеофильные свойства микропластика могут позволить создать методике селективного выделения микропластика из сложных многокомпонентных природных образцов при помощи двухфазных жидкостных систем типа вода—масло. Помимо достаточно высокой эффективности, использование натуральных растительных масел экологически безопасно и экономически привлекательно.

В табл. 1 приведены примеры использования различных способов пробоотбора, а также методов пробоподготовки и идентификации при оценке содержания микропластика в природных водах и донных отложениях.

Таблица 1. Примеры использования различных способов пробоотбора, а также методов пробоподготовки и идентификации при оценке содержания микропластика в природных водах и донных отложениях

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Вода					
Сеть Манта (330 мкм)	Просеивание (5 и 0.3 мм), Фильтрация (0.7 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС)	[8]
Насос и сито (70 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)	—	30%-ный Н ₂ O ₂	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС)	[14]
Нейстонная сеть	—	—	—	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[15]
Сеть Манта (333 мкм)	Просеивание (0.355, 1 и 4.75 мм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	2 М HCl	СЭМ-ЭДС	[20]
Сеть Манта (333 мкм)	Просеивание (250 мкм)	—	Реагент Фентона (75°C)	СЭМ-ЭДС	[23]
Насос и сито (333 мкм)	Фильтрация (1.2 мкм)	—	Протеиназа К	Оптическая микроскопия, СКР	[28]
Планктонная сеть (150 мкм)	Фильтрация (0.2 мкм)	Раствор HCOOK (1.6 г/см ³)	Смесь 10 М раствора КОН и 30%-ного Н ₂ O ₂ (1 : 1)	Фурье-ИКС	[36]
Планктонная сеть (125 мкм)	Просеивание (500 и 300 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[37]
Бутылка	Фильтрация (20 и 5 мкм)	—	30%-ный Н ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[40]
Сеть Манта, бутылка	Просеивание 125 мкм	—	Реагент Фентона	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[41]
Ведро	Просеивание (50, 297 и 5000 мкм), фильтрация (0.8 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	35%-ный Н ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[46]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Банка	Фильтрация (20 мкм)	—	—	Фурье-ИКС	[52]
Бутылка, сеть Манта	Проеивание (100 мкм)	—	30%-ный H_2O_2 (80°C)	Оптическая микроскопия	[68]
Вращающийся барабан, насос	Фильтрация (1.6 мкм)	—	—	ИК-спектроскопия, Фурье-ИКС	[75]
Планктонная сеть (80 мкм), сеть Манта (330 мкм)	Фильтрация (1.6 мкм)	—	—	Оптическая микроскопия	[70]
Бутылка, сито (40 мкм)	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	30%-ный H_2O_2 , 40%-ная HF	Оптическая микроскопия	[79]
Бутылка, нейстонная сеть (335 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)		—	Оптическая микроскопия	[80]
Насос и сито (50 мкм)	Фильтрация (0.45 мкм)		30%-ный H_2O_2	Фурье-ИКС	[86]
Канистра	Проеивание (55 мкм)	—	30%-ный H_2O_2	Оптическая микроскопия	[109]
Бутылка и сетка (100 мкм)	—	Выделение в масляную фазу	30%-ный H_2O_2	Флуоресцентная микроскопия	[128]
Сеть Манта (300 мкм)	Проеивание (1 мм), Фильтрация (10 мкм)	—	—	Флуоресцентная микроскопия, СКР	[110]
Нейстонная сеть (100 мкм)	Сито (500 мкм), фильтр (10 мкм)	Раствор ZnCl_2 (1.8 г/см ³)	Протеаза (50°C); целлюлаза (50°C); 35%-ный H_2O_2 (50°C); хитиназа (37°C); 35%-ный H_2O_2 (37°C)	Фурье-ИКС	[127]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
Донные отложения					
Боксикорер	Фильтрация 1.6 мкм	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[3]
Грейферный ковш	Просеивание (20, 125 и 1000 мкм), фильтрация (2.7 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.6–1.8 г/см ³)	Смесь 30%-ного H ₂ O ₂ и 10%-ной H ₂ SO ₄ (10 : 1, 55°C)	Фурье-ИКС, пиролитическая газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (пиро-ГХ-МС)	[36]
Грейферный ковш	Просеивание (300 мкм)	Растворы метавольфрамата лития (1.6 г/см ³), NaCl	Реагент Фентона (75°C)	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[37]
Боксикорер	–	Раствор ZnCl ₂ (1.5 г/см ³)	Реагент Фентона	Оптическая микроскопия, Фурье-ИКС	[41]
Боксикорер	Просеивание (0.3 мм, 100 мкм)	Раствор NaCl	30%-ный H ₂ O ₂	Оптическая микроскопия	[68]
Грейферный ковш	Просеивание (38 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[90]
Грейферный ковш	Просеивание (63, 125, 250, 500 мкм и 1, 2, 4 мм)	Выделение в масляную фазу	30%-ный H ₂ O ₂	Флуоресцентная микроскопия	[128]
Мультикорер	Просеивание (30 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[96]
Пляжный песок					
Шпатель	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	–	Фурье-ИКС	[3]
Лопата	Фильтрация (20 мкм)	36%-ный раствор NaCl	30%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[40]
Сэмплер для донных отложений	Просеивание (50, 297 и 5000 мкм), фильтрация (0.8 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	35%-ный H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[46]

Продолжение табл. 1

Пробоотбор	Разделение по размеру	Разделение по плотности/выделение в масляную фазу	Разложение природного органического вещества пробы	Визуализация и идентификация	Литература
—	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	ИК-спектроскопия, Фурье-ИКС	[75]
Ложка	Просеивание (5 мм), фильтрация (0.45 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия	[82]
—	—	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Фурье-ИКС	[89]
Совок	Фильтрация (1.6 мкм)	Раствор NaCl (1.2 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, СЭМ, Фурье-ИКС	[91]
Ложка	Просеивание (1 мм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, пиро-ГХ-МС	[92]
Стальной стакан	Просеивание (30 мкм)	Раствор ZnCl ₂ (1.8 г/см ³)	—	Фурье-ИКС	[96]
Стальная ложка	Просеивание (1 мм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, термодесорбционная пиро-ГХ-МС	[102]
Лопата	Просеивание (1 мм), Фильтрация (1.2 мкм)	Раствор HCOOK (1.5 г/см ³)	—	Оптическая микроскопия, СЭМ, СКР	[103]
Ложка	Просеивание (55 мкм)	Раствор CaCl ₂ (1.30–1.35 г/см ³)	30% H ₂ O ₂	Оптическая микроскопия	[109]
Совок	Просеивание (5 мм)	Раствор ZnCl ₂ (1.6 г/см ³)	16 М HNO ₃ , 2 М NaOH, 30% H ₂ O ₂	Фурье-ИКС	[108]
Ложка	Фильтрация (10 мкм)	Растворы NaCl (1.2 г/см ³), NaI (1.8 г/см ³)	H ₂ O ₂	Флуоресцентная микроскопия, СКР	[110]

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23–13–00263. Работа соответствует тематике Госзадания ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Sci. Adv.* 2017. P. 3.
2. Carpenter E.J., Smith K.L. Plastics on the Sargasso sea surface // *Science*. 1972. V. 175. P. 1240.
3. Thompson R.C., Olson Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A.E. Lost at sea: Where is all the plastic? // *Science*. 2004. V. 304. P. 838.
4. *The Lancet Planetary Health*. Microplastics and human health – An urgent problem // *Lancet Planet Health*. 2017. V. 1. Article e254.
5. Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science*. 2015. V. 347. P. 768.
6. Yuan Z., Nag R., Cummins E. Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – From marine to food systems // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 823. Article 153730.
7. Lebreton L., Andrady A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal // *Palgrave Commun.* 2019. V. 5. P. 1.
8. Pan Z., Guo H., Chen H., Wang S., Sun X., Zou Q., Zhang Y., Lin H., Cai S., Huang J. Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 650. P. 1913.
9. Daoji L.I. Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution // *Res. J. Environ. Sci.* 2019, V. 32. P. 197.
10. Bergmann M., Gutow L., Klages M. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer, 2015. 447 p.
11. Rist S., Carney Almroth B., Hartmann N.B., Karlsson T.M. A critical perspective on early communications concerning human health aspects of microplastics // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 626. V. 720.
12. Lee J., Hong S., Song Y.K., Hong S.H., Jang Y.C., Jang M., Heo N.W., Han G.M., Lee M.J., Kang D., Shim W.J. Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 77. P. 349.
13. Galgani F., Hanke G., Werner S., De Vrees L. Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive // *ICES J. Mar. Sci.* 2013. V. 70. P. 1055.
14. Xu P., Peng G., Su L., Gao Y., Gao L., Li D. Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 133. P. 647.
15. Isobe A. Percentage of microbeads in pelagic microplastics within Japanese coastal waters // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 110. P. 432.
16. Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermesen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality // *Water Res.* 2019. V. 155. P. 410.
17. Vivekanand A.C., Mohapatra S., Tyagi V.K. Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives // *Chemosphere*. 2021. V. 282. Article 131151.
18. Sarma H., Hazarika R.P., Kumar V., Roy A., Pandit S., Prasad R. Microplastics in marine and aquatic habitats: sources, impact, and sustainable remediation approaches // *Environ. Sustain.* 2022. V. 5. P. 39.
19. Auta H.S., Emenike C.U., Fauziah S.H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions // *Environ. Int.* 2017. V. 102. P. 165.
20. Eriksen M., Mason S., Wilson S., Box C., Zellers A., Edwards W., Farley H., Amato S. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 77. P. 177.
21. Novotna K., Cermakova L., Pivokonska L., Cajthaml T., Pivokonsky M. Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 667. P. 730.
22. Rezania S., Park J., Md Din M.F., Mat Taib S., Taleikhozani A., Kumar Yadav K., Kamyab H. Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 133. P. 191.
23. Anderson P.J., Warrack S., Langen V., Challis J.K., Hanson M.L., Rennie M.D. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada // *Environ. Pollut.* 2017. V. 225. P. 223.
24. Conkle J.L., Báez Del Valle C.D., Turner J.W. Are we underestimating microplastic contamination in aquatic environments? // *Environ. Manage.* 2018. V. 61. P. 1.
25. Kärrman A., Schönlau C., Engwall M. Exposure and Effects of Microplastics on Wildlife: A review of existing data. Uppsala: DiVa, 2016. 39 p.
26. Murphy F., Ewins C., Carbonnier F., Quinn B. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 5800.
27. Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 99. P. 178.
28. Zhao S., Zhu L., Li D. Microplastic in three urban estuaries, China // *Environ. Pollut.* 2015. V. 206. P. 597.
29. Wagner M., Scherer C., Alvarez-Muñoz D., Brennholt N., Bourrain X., Buchinger S., Fries E., Grosbois C., Klasmeier J., Marti T., Rodriguez-Mozaz S., Urbatzka

- R., Vethaak A.D., Winther-Nielsen M., Reifferscheid G.* Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know // *Environ. Sci. Eur.* 2014. V. 26. P. 1.
30. *Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Маслова О.В., Сенько О.В., Степанов Н.А., Асланлы А.Г.* Каталитическое разложение микропластиков // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 2. Статья RCR5069. (*Efremenko E.N., Lyagin I.V., Maslova O.V., Senko O.V., Stepanov N.A., Aslanli A.G.* Catalytic degradation of microplastics // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. Article RCR5069).
31. *Hartline N.L., Bruce N.J., Karba S.N., Ruff E.O., Sonar S.U., Holden P.A.* Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 11532.
32. *Napper I.E., Thompson R.C.* Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 112. P. 39.
33. *Nava V., Chandra S., Aherne J., Alfonso M.B., Antão-Geraldes A.M., Attermeyer K., Bao R., Bartrons M., Berger S.A., Biernaczyk M., Bissen R., Brookes J.D., Brown D., Cañedo-Argüelles M., Canle M., Capelli C., Carballeira R., Cereijo J.L., Chawchai S., Christensen S.T., Christoffersen K.S., de Eyto E., Delgado J., Dornan T.N., Doubek J.P., Dusaucy J., Erina O., Ersoy Z., Feuchtmayr H., Frezzotti M.L., Galafassi S., Gateuille D., Gonçalves V., Grossart H.P., Hamilton D.P., Harris T.D., Kangur K., Kankılıç G.B., Kessler R., Kiel C., Krynak E.M., Leiva-Presa A., Lepori F., Matias M.G., Matsuzaki S.S., McElarney Y., Messyas B., Mitchell M., Mlambo M.C., Motitsoe S.N., Nandini S., Orlandi V., Owens C., Özkundakci D., Pinnow S., Pocięcha A., Raposeiro P.M., Rõõm E.I., Rotta F., Salmaso N., Sarma S.S.S., Sartirana D., Scordo F., Sibomana C., Siewert D., Stepanowska K., Tavşanoğlu Ü.N., Tereshina M., Thompson J., Tolotti M., Valois A., Verburg P., Welsh B., Wesolek B., Weyhenmeyer G.A., Wu N., Zawisza E., Zink L., Leoni B.* Plastic debris in lakes and reservoirs // *Nature.* 2023. V. 619. P. 317.
34. *Brahney J., Hallerud M., Heim E., Hahnenberger M., Sukumaran S.* Plastic rain in protected areas of the United States // *Science.* 2020. V. 368. P. 1257.
35. *Gewert B., Plassmann M.M., Macleod M.* Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment // *Environ. Sci.: Process Impacts.* 2015. V. 17. P. 1513.
36. *Scherer C., Weber A., Stock F., Vurusic S., Egerci H., Kochleus C., Arendt N., Foeldi C., Dierkes G., Wagner M., Brennholt N., Reifferscheid G.* Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 738. Article 139866.
37. *Ferreira M., Thompson J., Paris A., Rohindra D., Rico C.* Presence of microplastics in water, sediments and fish species in an urban coastal environment of Fiji, a Pacific small island developing state // *Mar. Pollut. Bull.* 2020. V. 153. Article 110991.
38. *Bond T., Ferrandiz-Mas V., Felipe-Sotelo M., van Seville E.* The occurrence and degradation of aquatic plastic litter based on polymer physicochemical properties: A review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 48. P. 685.
39. *Yuan W., Liu X., Wang W., Di M., Wang J.* Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 170. P. 180.
40. *Deng H., Wei R., Luo W., Hu L., Li B., Di Y., Shi H.* Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area // *Environ. Pollut.* 2020. V. 258. Article 113658.
41. *Sembiring E., Fareza A.A., Suendo V., Reza M.* The presence of microplastics in water, sediment, and milkfish (*Chanos chanos*) at the downstream area of Citarum River, Indonesia // *Water Air Soil Pollut.* 2020. V. 231. P. 355.
42. *Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J., Lahive E., Svendsen C.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 586. P. 127.
43. *Huerta Lwanga E., Gertsen H., Gooren H., Peters P., Salánki T., van der Ploeg M., Besseling E., Koelmans A.A., Geissen V.* Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris* // *Environ. Pollut.* 2017. V. 220. P. 523.
44. *Rehse S., Kloas W., Zarfl C.* Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna* // *Chemosphere.* 2016. V. 153. P. 91.
45. *Browne M.A., Niven S.J., Galloway T.S., Rowland S.J., Thompson R.C.* Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity // *Curr. Biol.* 2013. V. 23. P. 2388.
46. *Tien C.J., Wang Z.X., Chen C.S.* Microplastics in water, sediment and fish from the Fengshan River system: Relationship to aquatic factors and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fish // *Environ. Pollut.* 2020. V. 265. Article 114962.
47. *Xu K., Zhang Y., Huang Y., Wang J.* Toxicological effects of microplastics and phenanthrene to zebrafish (*Danio rerio*) // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 757. Article 143730.
48. *Araújo A.P. da C., Malafaia G.* Can short exposure to polyethylene microplastics change tadpoles' behavior? A study conducted with neotropical tadpole species belonging to order anura (*Physalaemus cuvieri*) // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 391. Article 122214.
49. *Wang F., Wu H., Wu W., Wang L., Liu J., An L., Xu Q.* Microplastic characteristics in organisms of different trophic levels from Liaohe Estuary, China // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 789. Article 148027.
50. *Kolandhasamy P., Su L., Li J., Qu X., Jabeen K., Shi H.* Adherence of microplastics to soft tissue of mussels: A novel way to uptake microplastics beyond ingestion // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 610–611. P. 635.

51. *Ribeiro F., Garcia A.R., Pereira B.P., Fonseca M., Mestre N.C., Fonseca T.G., Ilharco L.M., Bebianno M.J.* Microplastics effects in *Scrobicularia plana* // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 379.
52. *Nan B., Su L., Kellar C., Craig N.J., Keough M.J., Pettigrove V.* Identification of microplastics in surface water and Australian freshwater shrimp *Paratya australiensis* in Victoria, Australia // *Environ. Pollut.* 2020. V. 259. Article 113865.
53. *Dawson A., Huston W., Kawaguchi S., King C., Cropp R., Wild S., Eisenmann P., Townsend K., Bengtson Nash S.M.* Uptake and depuration kinetics influence microplastic bioaccumulation and toxicity in Antarctic krill (*Euphausia superba*) // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 3195.
54. *Wang S., Zhang C., Pan Z., Sun D., Zhou A., Xie S., Wang J., Zou J.* Microplastics in wild freshwater fish of different feeding habits from Beijiang and Pearl River Delta regions, south China // *Chemosphere.* 2020. V. 258. Article 127345.
55. *Burns E.E., Boxall A.B.A.* Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 2776.
56. *Pazos R.S., Maiztegui T., Colautti D.C., Paracampo A.H., Gómez N.* Microplastics in gut contents of coastal freshwater fish from Río de la Plata estuary // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 85.
57. *Rochman C.M., Kross S.M., Armstrong J.B., Bogan M.T., Darling E.S., Green S.J., Smyth A.R., Veríssimo D.* Scientific evidence supports a ban on microbeads // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. P. 10759.
58. *Zhang X., Luo D., Yu R.Q., Xie Z., He L., Wu Y.* Microplastics in the endangered Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China // *Environ. Pollut.* 2021. V. 270. Article 116057.
59. *Hasegawa T., Nakaoka M.* Trophic transfer of microplastics from mysids to fish greatly exceeds direct ingestion from the water column // *Environ. Pollut.* 2021. V. 273. Article 116468.
60. *Zhang C., Wang J., Zhou A., Ye Q., Feng Y., Wang Z., Wang S., Xu G., Zou J.* Species-specific effect of microplastics on fish embryos and observation of toxicity kinetics in larvae // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. Article 123948.
61. *Mohamed Nor N.H., Kooi M., Diepens N.J., Koelmans A.A.* Lifetime accumulation of microplastic in children and adults // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 5084.
62. *Mock J.* Microplastics are everywhere, but their health effects on humans are still unclear // *Discover Magazine.* <https://www.discovermagazine.com/health/microplastics-are-everywhere-but-their-health-effects-on-humans-are-still> (13.01.2020).
63. *Campanale C., Massarelli C., Savino I., Locaputo V., Uricchio V.F.* A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2020. V. 17. P. 1212.
64. *Ragusa A., Svelato A., Santacroce C., Catalano P., Notarstefano V., Carnevali O., Papa F., Rongioletti M.C.A., Baiocco F., Draghi S., D'Amore E., Rinaldo D., Matta M., Giorgini E.* Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta // *Environ. Int.* 2021. V. 146. Article 106274.
65. *Ilekis J.V., Tsilou E., Fisher S., Abrahams V.M., Soares M.J., Cross J.C., Zamudio S., Illsley N.P., Myatt L., Colvis C., Costantine M.M., Haas D.M., Sadovsky Y., Weiner C., Rytting E., Bidwell G.* Placental origins of adverse pregnancy outcomes: Potential molecular targets: An executive workshop summary of the Eunice Kennedy Shriver National Institute of Child Health and Human Development // *Am. J. Obstet. Gynecol.* 2016. V. 215. P. S1.
66. *Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 110. P. 150.
67. *Pasquier G., Doyen P., Kazour M., Dehaut A., Diop M., Duflos G., Amara R.* Manta net: The golden method for sampling surface water microplastics in aquatic environments // *Front. Environ. Sci.* 2022. V. 10. Article 811112.
68. *Vermaire J.C., Pomeroy C., Herczegh S.M., Haggart O., Murphy M.* Microplastic abundance and distribution in the open water and sediment of the Ottawa River, Canada, and its tributaries // *FACETS.* 2017. V. 2. P. 301.
69. *Lindeque P.K., Cole M., Coppock R.L., Lewis C.N., Miller R.Z., Watts A.J.R., Wilson-McNeal A., Wright S.L., Galloway T.S.* Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size // *Environ. Pollut.* 2020. V. 265. Article 114721.
70. *Dris R., Gasperi J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B.* Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris // *Environ. Chem.* 2015. V. 12. P. 592.
71. *Stock F., Kochleus C., Bansch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G.* Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 84.
72. *Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C.* Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015. 39 p.
73. *European Commission.* MSDF Guidance on Monitoring Marine Litter. Luxembourg, 2013. 128 p.
74. *Harvey G.W.* Microlayer collection from the sea surface: A new method and initial results // *Limnol. Oceanogr.* 1966. V. 11. P. 608.
75. *Ng K.L., Obbard J.P.* Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2006. V. 52. P. 761.

76. Hildebrandt L., Voigt N., Zimmermann T., Reese A., Proefrock D. Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies // *Mar. Environ. Res.* 2019. V. 151. Article 104768.
77. Hildebrandt L., Zimmermann T., Primpke S., Fischer D., Gerdt G., Proefrock D. Comparison and uncertainty evaluation of two centrifugal separators for microplastic sampling // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 414. Article 125482.
78. Hildebrandt L., Mitrano D.M., Zimmermann T., Proefrock D. A Nanoplastic sampling and enrichment approach by continuous flow centrifugation // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8. Article 538933.
79. Dubaish F., Liebezeit G. Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea // *Water Air Soil Pollut.* 2013. V. 224. P. 1.
80. Barrows A.P.W., Neumann C.A., Berger M.L., Shaw S.D. Grab vs. neuston tow net: A microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 1446.
81. Löder M.G.J., Gerdt G. Methodology used for the detection and identification of microplastics — A critical appraisal / *Marine Anthropogenic Litter* / Eds. Bergmann M., Gutow L., Klages M. Cham: Springer, 2015. P. 201.
82. Besley A., Vijver M.G., Behrens P., Bosker T. A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 114. P. 77.
83. Frias J., Pagter E., Nash R., O'Connor I., Carretero O., Filgueiras A., Viñas L., Gago J., Antunes J., Bessa F., Sobral P., Goruppi A., Tirelli V., Pedrotti M.L., Suarria G., Aliani S., Lopes C., Raimundo J., Caetano M., Gerdt G. Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments. JPI-OceansBASEMAN-project, 2018. 36 p.
84. Wang W., Wang J. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 195.
85. Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 3060.
86. Wang W., Ndungu A.W., Li Z., Wang J. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 575. P. 1369.
87. Su L., Cai H., Kolandhasamy P., Wu C., Rochman C.M., Shi H. Using the Asian clam as an indicator of microplastic pollution in freshwater ecosystems // *Environ. Pollut.* 2018. V. 234. P. 347.
88. Crawford C.B., Quinn B. Microplastic separation techniques / *Microplastic Pollutants* / Eds. Crawford C.B., Quinn B. Amsterdam: Elsevier Science, 2017. P. 203.
89. Browne M.A., Galloway T.S., Thompson R.C. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 3404.
90. Claessens M., De Meester S., Van Landuyt L., De Clerck K., Janssen C.R. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. V. 62. P. 2199.
91. Srinivasa Reddy M., Basha S., Adimurthy S., Ramachandraiah G. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2006. V. 68. P. 656.
92. Nuelle M.T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments // *Environ. Pollut.* 2014. V. 184. P. 161.
93. Sánchez-Nieva J., Perales J.A., González-Leal J.M., Rojo-Nieto E. A new analytical technique for the extraction and quantification of microplastics in marine sediments focused on easy implementation and repeatability // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 6371.
94. Quinn B., Murphy F., Ewins C. Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment // *Anal. Methods*. 2017. V. 9. P. 1491.
95. Zhao S., Danley M., Ward J.E., Li D., Mincer T.J. An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1470.
96. Coppock R.L., Cole M., Lindeque P.K., Queirós A.M., Galloway T.S. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments // *Environ. Pollut.* 2017. V. 230. P. 829.
97. Imhof H.K., Schmid J., Niessner R., Ivleva N.P., Laforsch C. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments // *Limnol. Oceanogr. Methods* 2012. V. 10. P. 524.
98. Monteiro S.S., Pinto da Costa J. Methods for the extraction of microplastics in complex solid, water and biota samples // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2022. V. 33. Article e00151.
99. Kedzierski M., Le Tilly V., César G., Sire O., Bruzard S. Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 115. P. 120.
100. Kedzierski M., Le Tilly V., Bourseau P., Bellegou H., César G., Sire O., Bruzard S. Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 107. P. 315.
101. Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. V. 70. P. 227.
102. Dekiff J.H., Remy D., Klasmeier J., Fries E. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney // *Environ. Pollut.* 2014. V. 186. P. 248.
103. Zhang K., Su J., Xiong X., Wu X., Wu C., Liu J. Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China // *Environ. Pollut.* 2016. V. 219. P. 450.
104. Pagter E., Frias J., Nash R. Microplastics in Galway Bay: A comparison of sampling and separation methods // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. V. 135. P. 932.

105. *Corcoran P.L., Biesinger M.C., Grifi M.* Plastics and beaches: A degrading relationship // *Mar. Pollut. Bull.* 2009. V. 58. P. 80.
106. *Rodrigues M.O., Gonçalves A.M.M., Gonçalves F.J.M., Nogueira H., Marques J.C., Abrantes N.* Effectiveness of a methodology of microplastics isolation for environmental monitoring in freshwater systems // *Ecol. Indic.* 2018. V. 89. P. 488.
107. *Sujathan S., Kniggendorf A.K., Kumar A., Roth B., Rosenwinkel K.H., Nogueira R.* Heat and bleach: A cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2017. V. 73. P. 641.
108. *Duan J., Han J., Zhou H., Lau Y.L., An W., Wei P., Cheung S.G., Yang Y., Tam N.F.* Development of a digestion method for determining microplastic pollution in vegetal-rich clayey mangrove sediments // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 707. Article 136030.
109. *Stolte A., Forster S., Gerdt G., Schubert H.* Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast // *Mar. Pollut. Bull.* 2015. V. 99. P. 216.
110. *Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C., Christie-Oleza J.A.* Lost, but found with Nile Red: A novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 μ m) in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 13641.
111. *Pfeiffer F., Fischer E.K.* Various digestion protocols within microplastic sample processing — Evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction // *Front. Environ. Sci.* 2020. V. 8. Article 572424.
112. *Prata J.C., da Costa J.P., Girão A.V., Lopes I., Duarte A.C., Rocha-Santos T.* Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 686. P. 131.
113. *Munno K., Helm P.A., Jackson D.A., Rochman C., Sims A.* Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 91.
114. *Hurley R.R., Lusher A.L., Olsen M., Nizzetto L.* Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 7409.
115. *Foekema E.M., De Gruijter C., Mergia M.T., Van Franeker J.A., Murk A.J., Koelmans A.A.* Plastic in North Sea fish // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 8818.
116. *Rochman C.M., Tahir A., Williams S.L., Baxa D.V., Lam R., Miller J.T., Teh F.C., Werorilangi S., Teh S.J.* Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Article 14340.
117. *Dehaut A., Cassone A.L., Frère L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., Rivière G., Lambert C., Soudant P., Huvet A., Duflos G., Paul-Pont I.* Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization // *Environ. Pollut.* 2016. V. 215. P. 223.
118. *Karami A., Golieskardi A., Choo C.K., Romano N., Ho Y.B., Salamatinia B.* A high-performance protocol for extraction of microplastics in fish // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 578. P. 485.
119. *Kühn S., van Werven B., van Oyen A., Meijboom A., Bravo Rebolledo E.L., van Franeker J.A.* The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 115. P. 86.
120. *Catarino A.I., Thompson R., Sanderson W., Henry T.B.* Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues // *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. V. 36. P. 947.
121. *Phuong N.N., Zalouk-Vergnoux A., Kamari A., Mouneyrac C., Amiard F., Poirier L., Lagarde F.* Quantification and characterization of microplastics in blue mussels (*Mytilus edulis*): Protocol setup and preliminary data on the contamination of the French Atlantic coast // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 6135.
122. *Naidoo T., Goordiyal K., Glassom D.* Are nitric acid (HNO_3) digestions efficient in isolating microplastics from juvenile fish? // *Water Air Soil Pollut.* 2017. V. 228. P. 1.
123. *Cole M., Webb H., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S.* Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 1.
124. *Courteney-Jones W., Quinn B., Murphy F., Gary S.F., Narayanaswamy B.E.* Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1437.
125. *Crichton E.M., Noël M., Gies E.A., Ross P.S.* A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments // *Anal. Methods* 2017. V. 9. P. 1419.
126. *Karlsson T.M., Vethaak A.D., Almroth B.C., Ariese F., van Velzen M., Hassellöv M., Leslie H.A.* Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 122. P. 403.
127. *Löder M.G.J., Imhof H.K., Ladehoff M., Löschel L.A., Lorenz C., Mintenig S., Piehl S., Primpke S., Schrank I., Laforsch C., Gerdt G.* Enzymatic purification of microplastics in environmental samples // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 14283.
128. *Crew A., Gregory-Eaves I., Ricciardi A.* Distribution, abundance, and diversity of microplastics in the upper St. Lawrence River // *Environ. Pollut.* 2020. V. 260. Article 113994.
129. *Mani T., Frehland S., Kalberer A., Burkhardt-Holm P.* Using castor oil to separate microplastics from four different environmental matrices // *Anal. Methods* 2019. V. 11. P. 1788.
130. *Constant M., Billon G., Breton N., Alary C.* Extraction of microplastics from sediment matrices: Experimental comparative analysis // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 420. Article 126571.

ASSESSMENT OF MICROPLASTIC CONTENT IN NATURAL WATERS AND SEDIMENTS: SAMPLING AND SAMPLE PREPARATION

M. S. Ermolin*

*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia*

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

Received 7 September, 2023. Revised 7 November, 2023. Accepted 15 November, 2023

Abstract. Aquatic ecosystems are the primary reservoir for microplastics entering the environment. Assessing the content of microplastics in natural waters and sediments is a critical task necessary for evaluating the pollution levels of water bodies, identifying sources of pollution, and assessing potential risks to aquatic life. To date, there is no universal analytical approach for extracting microplastics from natural waters and sediments for subsequent identification. This review summarizes information on methods of microplastic sampling from natural waters and sediments and methods of sample preparation, including techniques for separating particles by size and density, as well as methods based on the chemical decomposition of samples to remove natural organic matter. Additionally, the classification of microplastics, as well as general information about the content of microplastics in aquatic ecosystems and their potential toxicity, are described.

Keywords: microplastics, natural waters, sediments, sampling, sample preparation, extraction, decomposition