

УДК 504.06

МИКРОПЛАСТИК – МАКРОПРОБЛЕМА МИРОВОГО ОКЕАНА

¹Козловский Н.В., ²Блиновская Я.Ю.

¹*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток;*

²*Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток,
e-mail: blinovskaya@msun.ru*

В статье представлен обзор исследований содержания микропластика в морской среде и его воздействия на окружающую среду. Сохранение уникальных прибрежно-морских экосистем и поддержание экологического баланса Мирового океана является одной из приоритетных проблем, стоящих перед современным обществом. Потребительская направленность эксплуатации окружающей среды обусловила развитие ряда экологических проблем, среди которых особую актуальность приобретает проблема морского мусора. Она становится острой не только в районах интенсивного освоения, но и в местах достаточно удаленных от явных источников загрязнения, в том числе в навигационных районах. Дальний Восток России не является исключением. Однако организация решения проблемы морского мусора в России находится в стадии становления.

Ключевые слова: микропластик, токсикологическое воздействие, морской мусор

MICROPLASTIC IS WORLD OCEAN MARCOPROBLEM

¹Kozlovskii N.V., ²Blinovskaia J.Y.

¹*Pacific Institute of Geography FEBRAS, Vladivostok;*

²*Maritime State University named after Admiral G.I. Nevelskoy, Vladivostok, e-mail: blinovskaya@msun.ru*

Preserving unique coastal waters ecosystems and maintaining the World Ocean ecological balance are issues on the top of the modern society's priorities list. Consumer-focused philosophy of the environment exploitation has caused a number of environmental issues, marine litter issue becoming one the most urgent. It is growing into a major one not only in heavily developed areas, but in places located quite remotely from obvious pollution sources including navigation areas. Russian Far East is not exception. But marine litter issue tackling is in the making at the Russia.

Keywords: microplastic, toxicological effects, marine litter

Широкое использование пластиковых изделий в промышленности и быту обусловило возникновение проблемы накопления связанных с ними отходов. Начиная с середины XX века отмечался ежегодный рост спроса на пластиковые изделия, составляя в настоящее время около 300 млн тонн, при этом 2/3 изделий из пластика – упаковочные материалы и предметы одноразового использования. Одна из основных причин этого – низкая стоимость полимеров, их малый вес, биоинертность, прочность и износостойкость. Для производства данных продуктов используются следующие такие виды пластика как полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирен (PS), полиэтилен терефталат (PET) и поливинилхлорид (PVC). Все эти соединения представлены в структуре мусора в прибрежно-морской зоне. Согласно статистике, более 80% источников загрязнения морской среды – сухопутные (береговые), в том числе отходы рекреационной деятельности. Установлено, что не менее 60% морского мусора представлено пластиком. Около 18% пластикового мусора приходится на рыбный промысел, где активно используются полиолефины (PE и PP) и нейлоны для изготовления снастей (Timmers et al., 2005; Klust,

1982). Марикультура также может являться источником поступления пластикового мусора в океан (Hinojosa and Thiel, 2009).

Долгое время было принято считать, что пластиковый мусор оказывает преимущественно эстетическое влияние. Однако ряд исследований показал, что существенное влияние пластиковый мусор оказывает на судоходство, прежде всего это касается безопасности мореплавания. Еще более значительное негативное влияние оказывают биогеохимические процессы, происходящие с пластиком в морских акваториях. Гидролиз, фотолиз и микробиологические окислительно-восстановительные реакции разрушают полимерную основу пластика, и он более активно подвергается выветриванию и деформациям. Это приводит к образованию фрагментов различной размерности, включая микроскопические. Процесс разрушения пластика в морских акваториях занимает время от нескольких месяцев до первых лет. Таким образом, следует отметить все более увеличивающееся количество фрагментированных полимеров, называемых микропластиком. Разные исследователи неодинаково определяют понятие «микропластик». Так, М. Грегори и А. Андради (Gregory, Andrady, 2003) считают, что ми-

кропластик представляет собой едва заметные частицы, свободно проходящие сквозь сетчатый фильтр с диаметром ячейки в 500 мкм, но задерживаемые сетчатым фильтром с диаметром ячейки 67 мкм, при этом более крупные частицы именуется ими мезомусором. Также распространенной является размерная градация микрочастиц в выражении менее 5 мм (Fendall and Sewell, 2009; Betts, 2008; Moore, 2008; Arthur et al., 2009; Ng and Obbard, 2006; Barnes et al., 2009).

Следует выделить два основных процесса, приводящих к образованию микропластика: непосредственное попадание в морскую среду (некоторые фрагменты (микро- и наночастицы), используемые в потребительских товарах, попадают в акваторию со сточными водами, например, гранулы, входящие в состав косметических скрабов, или промышленные синтетические абразивы) и выветривание более крупного мусора в морской и прибрежной среде (Maynard, 2006; Gregory, 1996; Fendall and Sewell, 2009; Reddy and Shaik, 2006).

Согласно исследованиям (Gregory and Andrady, 2003), основной механизм генерации микропластика – это деструкция более крупных пластиковых материалов, попадающих в акваторию с суши. Пластиковые отходы представлены повсеместно в пляжных зонах, в поверхностных водах и глубоководной среде, однако темпы выветривания в каждой из них существенно отличаются. В береговой зоне доминирующим процессом является температурное воздействие. Учитывая относительно низкую удельную теплоемкость песка (664 Дж/кгК), поверхность песчаного пляжа и находящийся на нем пластиковый мусор могут нагреваться летом до температуры + 40 °С. Фотоокислительное разложение ускоряется в разы при более высоких температурах в зависимости от энергии активации процесса (Ea). Например, если Ea ~ 50 кДж/моль, скорость деградации удваивается при повышении температуры всего на 10 °С. Механическая целостность пластика неизменно зависит от его высокой средней молекулярной массы, поэтому деградация в значительной степени ослабляет материал. Подверженные такому воздействию пластмассы становятся хрупкими и при механическом воздействии распадаются на порошкообразные фрагменты, которые могут подвергаться дальнейшей деградации (как правило, микробно-опосредованной). В результате этого процесса полимеры на основе углерода превращаются в CO₂ (и входят в состав морской биомассы). При этом процесс распада завершается – органический углерод в полимере преобразуется, и наступает полная мине-

рализация (Andrady, 1994, 1998; Eubeler et al., 2009).

Деградация полимеров может быть классифицирована в соответствии с вызывающими ее агентами:

- биодеградация, связанная с деятельностью живых организмов, прежде всего, микробов;

- фотодеградация, вызываемая солнечной активностью;

- термоокисление, происходящее под действием температур;

- гидролиз – реакция с водной средой.

Все эти процессы приводят к существенному воздействию на биоту и морскую среду в целом. Стойкие органические загрязнители (СОЗ), повсеместно присутствующие в морской воде в очень низких концентрациях, впитываются микропластиком путем взаимозамещения. Именно гидрофобность СОЗ усиливает их концентрацию в микропластике, достигая величин на несколько порядков более высоких, чем естественный фон. Также высокий риск загрязнения связан с биодоступностью сконцентрированных в полимерах СОЗ, которые попадают в пищевые цепи путем поглощения пластиковых фрагментов морской биотой. Микрочастицы и наночастицы достигают размеров фитопланктона, входящего в рацион некоторых представителей зоопланктона, составляющего, например, тихоокеанский криль. В исследованиях (Berk et al., 1991; Leys and Eerkes-Medrano, 2006; Powell and Berry, 1990; Andrady, 2009) было отмечено, тихоокеанский криль (*Euphasea Pacifica*) поглощает кормовые водоросли наряду с гранулами полиэтилена соответствующего размера, причем явного предпочтения в выборе пищи не наблюдалось. Тем не менее, не проводилось подобных исследований с применением пластиковых фрагментов, содержащих СОЗ; также неизвестно, существуют ли такие хемотаксические или иные предупреждающие сигналы, которые препятствуют их приему внутрь (в противоположность гранулам, не содержащим СОЗ) по меньшей мере некоторыми из видов, подверженных риску. Информация о биодоступности СОЗ, сорбированных в организме различных видов после поглощения загрязненного микропластика, крайне редка. У морских червей, питающихся донными отложениями, была выявлена биодоступность полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), поступающих из техногенных частиц, таких как фрагменты крышек и дизельная сажа, которые помещались в кишечную жидкость (Voparil et al., 2004). Сурфактанты, содержащиеся в кишечной жидкости дон-

ных детритофагов, возможно, повышают биодоступность СОЗ у этих видов (Vopariš, I.M., Mayer, 2000; Teuten et al., 2007). На планктон, обладающий малой массой тела, большое количество СОЗ оказывает токсикологическое воздействие. При этом доза зависит не только от объема микрочастицы, но и от времени ее пребывания в организме и кинетики перехода СОЗ из нее в ткани зоопланктона. У крупных морских видов, таких как большой буревестник (*Puffinus gravis*), объемы загрязненных пластиковых частиц, попавших в организм, и СОЗ (полихлорированные бифенилы (ПХБ), ДДЭ, ДДТ и дильдрин) в жировой ткани взрослой особи коррелировали положительно (Ryan et al., 1988). Данные о коэффициентах передачи СОЗ микропластиком на всех морских трофических уровнях неизвестны.

Что касается пластмасс с высокой молекулярной массой, то они не подвергаются заметной биодеградации, так как виды микроорганизмов, которые могут метаболизировать полимеры, редки в природе. Это особенно верно в отношении морской среды, за исключением биополимеров, таких как целлюлоза и хитин. Однако в работах (Sivan, 2011; Shah et al., 2008) определены несколько штаммов микробов, способных разлагать полиэтилен (*Rhodococcus ruber* – штамм С208, *Brevibacillus borstelensis* – штамм 707) и ПВХ (*Pseudomonas putida*). В концентрированной жидкостной культуре в лаборатории актиномицеты *Rhodococcus ruber* (штамм С208) переработали до 8% полиолефина в пересчете на сухую массу в течение 30 дней инкубации (Gilan et al., 2004). Лакказы, секретируемые этим видом, уменьшили среднюю молекулярную массу полимера. Тем не менее, этот процесс практически невозможен в почве и морской среде, так как данные микроорганизмы не встречаются в высокой концентрации и, кроме того, в природе всегда присутствуют источники легко усвояемых питательных веществ.

Как существенное необходимо отметить токсичное воздействие пластмасс. Их токсичные свойства можно отнести к следующим факторам:

- Остаточные мономеры, присутствующие в составе пластика, или токсичные добавки, используемые при его производстве, могут выщелачиваться в результате поглощения пластика морскими животными. Потенциальная токсичность фталатовых пластификаторов, применяемых при производстве ПВХ, широко обсуждалась в литературе (Latini et al., 2004).
- Токсичность некоторых промежуточных продуктов частичной деградации

пластмасс. Например, при сжигании полистирола может образоваться стирол и другие ароматические соединения, при этом частично сгоревший пластик может содержать значительные уровни стирола и других ароматических соединений.

- СОЗ, присутствующие в морской воде, постепенно абсорбируются и концентрируются в пластиковых фрагментах. Таким образом, с одной стороны, пластиковый мусор способствует очищению морской среды от растворенных в ней загрязнителей. С другой стороны, при попадании в организм эти фрагменты становятся биодоступными и создают угрозу жизнедеятельности морских организмов (Endo et al., 2005).

Риск, связанный с высокой концентрацией СОЗ, имеет особое значение. Морская вода, как правило, содержит некоторый объем таких химических веществ, как пестициды и промышленные химикаты, попадающие в океан со сточными водами (Wurl and Obbard, 2004). СОЗ (полихлорированные бифенилы (ПХБ), полибромдифениловые эфиры (ПБДЭ) и перфтороктановая кислота (ПФОК)) обладают значительным коэффициентом распределения полимер-вода в пользу полимера. Этот коэффициент может аппроксимироваться коэффициентом распределения липидов и воды. Тем не менее, это может привести к серьезной недооценке коэффициента распределения полимер-вода для некоторых СОЗ (Friedman et al., 2009). В работе (Karapanagioti and Klontza, 2008) был оценен коэффициент распределения для фенантрена (модель СОЗ) в системе пластик/морская вода. Его значения составили 13000 л/кг для полиэтилена и 380 л/кг для полипропилена. В исследовании (Teuten et al., 2007) оценивалось поглощение фенантрена тремя типами пластмасс, причем коэффициенты распределения относились друг к другу следующим образом: полиэтилен > полипропилен > ПВХ. Значения коэффициента распределения (л/кг) составили около 10000 л/кг для полиэтилена и около 1000 л/кг для полипропилена. Важным было открытие, что десорбция загрязнителя (обратно в воду) была очень медленной и что даже осадок десорбировал фенантрен быстрее, чем фрагменты полимеров. Указывались и более высокие значения для полимеров. Например, в работе (Lohmann et al., 2005), этот коэффициент составил 27000 л/кг для полиэтилена. Высокую вариабельность экспериментальных показателей коэффициента распределения можно объяснить различиями в температуре воды, степени кристалличности полимера и неравновесными эффектами. Некоторые исследования подтверждают, что пластик может аккумулировать и металлы (Ashton et

al., 2010). Эти результаты оказались неожиданными, поскольку пластмассы являются гидрофобными, но на окисленной поверхности могут образовываться функциональные группы, способные связывать металлы.

Таким образом, следует констатировать, что пластиковые отходы, включая микропластик, представляют собой существенную угрозу морской среде. И это без учета такого эффекта, как физическое накопление пластиковых частиц в телах морских объектов, которое приводит к нарушению пищеварительного процесса и последующей их гибели. Очевидно, что проблема микропластика требует дальнейшего и детального изучения. Особенно это касается прибрежно-морских вод Российской Федерации. Исследования здесь пока носят эпизодический характер, вместе с тем первые попытки системного наблюдения за микропластиком в прибрежных водах предприняты в акваториях Амурского и Уссурийского заливов (Японское море) (Blinovskaya, 2005, 2006; Блиновская, Высоцкая, 2012).

Список литературы

1. Blinovskaya Ya. Primorsky kray shoreline pollution monitoring methods and results // First International workshop on marine litter in the Northwest Pacific Region 14 – 15 November 2005. Ministry of the environment of Japan. 2005. P. 98–104.
2. Blinovskaya Ya. Principals of arrangements for litter monitoring in harbor waters // The 1st NOWPAP Workshop on Marine Litter 8 – 9 June 2006. Korean Ministry of Maritime Affairs and Fisheries. P. 75–79.
3. Блиновская Я.Ю., Высоцкая М.В. Анализ системы управления морским мусором в регионе NOWPAP // Вестник Морского государственного университета. Серия: Теория и практика защиты моря Вып. 55/2012. Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2012. С. 3–11.
4. Andrady A.L., 1994. Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers: a review. *J. Macromol. Sci. R. M. C* 34 (1), 25–75.
5. Arthur C., Baker J., and Bamford H., (Eds.), 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Micro-plastic Marine Debris, Sept 9–11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.
6. Ashton K., Holmes L., Turner A., 2010. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 60 (11), 2050–2055.
7. Berk S.G., Parks L.S., Tong R.S., 1991. Photoadaptation alters the ingestion rate of paramecium bursaria, a mixotrophic ciliate. *Appl. Environ. Microbiol.* 57 (8), 2312–2316.
8. Betts K., 2008. Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8995.
9. Endo S., Takizawa R., Okuda K., Takada H., Chiba K., Kanehiro H., Ogi H., Yamashita, R., Date, T., 2005. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences. *Mar. Poll. Bull.* 50, 1103–1114.
10. Fendall L.S., Sewell M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face. *Microplastics in facial cleansers. Mar. Pollut. Bull.* 58 (8), 1225–1228.
11. Klust G., 1982. *Netting Materials for Fishing Gear*, second ed. Fraham, Surrey, Fishing News Books Ltd., UK.
12. Hinojosa I., Thiel M., 2009. Floating marine debris in fjords, gulfs and channels of southern Chile. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 341–350.
13. Gregory M.R., Andrady A.L., 2003. Plastics in the marine environment. In: Andrady, Anthony.L. (Ed.), *Plastics and the Environment*. John Wiley and Sons, ISBN 0-471-09520-6, (2003).
14. Moore C.J., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environ. Res.* 108 (2), 131–139.
15. Ng K.L., Obbard J.P., 2006. Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 52 (7), 761–767.
16. 2009 Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* 364, 1985–1998.
17. Maynard A., 2006. Nanotechnology: a research strategy for addressing risk. Woodrow Wilson International Center for Scholars Project on Emerging Nanotechnologies. Available at: http://www.nanotechproject.org/file_download/files/PEN3_Risk.pdf.
18. Gregory M., 1996. Plastic 'Scrubbers' in Hand Cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Poll. Bull.* 32 (12), 867–871.
19. Reddy M.S., Shaik B., 2006. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiy ship-breaking yard, India. *Estuarine. Coastal Shelf Sci.* 68 (3–4), 656–660.
20. Eubeler J.P., Zok S., Bernhard M., Knepper T.P., 2009. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *Trend. Anal. Chem.* 28 (9), 1057–1072.
21. Powell M.D., Berry A.J., 1990. Ingestion and regurgitation of living and inert materials by the estuarine copepod *Eurytemora affinis* (Pope) and the influence of salinity. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 31, 763–773.
22. Ryan P.G., Connell A.D., Gardner, B.D., 1988. Plastic ingestion and PCBs in seabirds: is there a relationship? *Mar. Poll. Bull.* 19, 174–176.
23. Leys S.P., Erkes-Medrano D.I., 2006. Feeding in a Calcareous Sponge: Particle Uptake by Pseudopodia. *Biol. Bull.* 211, 157–171.
24. Voparil I.M., Burgess R.M., Mayer L.M., Tien R., Cantwell M.G., Ryba S.A., 2004. Digestive bioavailability to a deposit feeder (*Arenicola marina*) of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with anthropogenic particles. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2618–2626.
25. Voparil I.M., Mayer, 2000. Dissolution of sedimentary-polycyclic aromatic hydrocarbons into the lugworm's (*Arenicola marina*) digestive fluids. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1221–1228.
26. Sivan A., 2011. New perspectives in plastics biodegradation current opinion in biotechnology 22 (3), 422–426.
27. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26 (3), 246–265.
28. 2004 Gilan, I., Hadar, Y., Sivan, A., 2004. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *R. ruber*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65, 97–104.
29. Latini et al., 2004 Latini, G., De Felice, C., Verrotti, A., 2004. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health. *Reproductive Toxicology* 19 (1), 27–33.
30. Wurl and Obbard, 2004 Wurl, O., Obbard, J.P., 2004. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 48 (11–12), 1016–1030.
31. (Friedman, C.L., Burgess, R.M., Perron, M.M., Cantwell, M.G., Ho, K.T., Lohmann, K., 2009. Comparing polychaete and polyethylene uptake to assess sediment resuspension effects on PCB bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 43 (8), 2865–2870.
32. Karapanagioti and Klontza, 2008 Karapanagioti, H.K., Klontza, I., 2008. Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesbos island beaches (Greece). *Mar. Environ. Res.* 65, 283–290.
33. Teuten et al., 2007 Teuten, E.L., Rowland, S.J., Galloway, T.S., Thompson, R.C., 2007. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 41 (22), 7759–7764.
34. Lohmann et al., 2005 Lohmann, R., MacFarlane, J.K., Gschwend, P.M., 2005. On the importance of black carbon to sorption of PAHs, PCBs and PCDDs in Boston and New York harborsediments. *Environ. Sci. Technol.* 39, 141–148.