

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут енергозбереження та енергоменеджменту
(повне найменування інституту, факультету)

Кафедра геоінженерії
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК 574.24

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Анатолій КРЮЧКОВ
(підпис) (ім'я, прізвище)

« ____ » _____ 2020 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 101 Екологія

(код та назва спеціальності)

**на тему: «Очистка вод Світового океану від мікропластику з використанням
асцидій для біоіндикації»**

Студентка групи ОЗ-91мп
(шифр групи)

Новікова І.В.
(прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Науковий керівник Ремез Н.С., д.т.н., професор
(прізвище та ініціали, науковий ступінь, вчене звання, посада)

_____ (підпис)

Консультант Стартап-проекту Шевчук Н. А., к. т. н., доцент
(назва розділу) (прізвище та ініціали, науковий ступінь, вчене звання) (підпис)

Рецензент Прокопенко В.В., к.т.н., доцент
(прізвище та ініціали, науковий ступінь, вчене звання)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студентка _____
(підпис)

Київ – 2020 року

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут енергозбереження та енергоменеджменту
(повне найменування інституту, факультету)

Кафедра геоінженерії
(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 101 Екологія («Інженерна екологія та ресурсозбереження»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Анатолій КРЮЧКОВ
(підпис) (ім'я, прізвище)

« ____ » _____ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію**

студенці _____ Новіковій Ірині Валентинівні
(прізвище, ім'я, по-батькові)

1. Тема дисертації «Очистка вод Світового океану від мікропластику з використанням асцидій для біоіндикації»,

науковий керівник дисертації Ремез Наталя Сергіївна, д. т. н., професор,

і.(прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада)

затверджені наказом по університету від « 03 » листопада 2020 р. №3199-с

2. Дата подання студентом дисертації « 21 » грудня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження – процес забруднення вод Світового океану мікропластиком.

4. Предмет дослідження – використання асцидій в якості біоіндикатора мікропластика.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: здійснити огляд літературних джерел та наукових напрацювань за темою дослідження; характеризувати проблему забруднення водних об'єктів мікропластиком в сучасному світі; вивчити методи відбору проб на наявність мікропластика; розробити методику ідентифікації мікропластику за допомогою асцидій; розробити стартап-проект.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: графік загальнорічного виробництва пластику у Світі, діаграма багаторічного стоку рік України у Чорне

море, залежності динаміки річкового стоку Дунаю у Чорне море по роках та помісячно у вигляді полінома 3-го ступеня.

7. Орієнтовний перелік публікацій: в III науково-технічній конференції магістрантів ІЕЕ на тему «Методи виявлення мікропластику у водах Світового океану»; в XLIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток науки в умовах пандемії» на тему «Асцидії як індикатор мікропластику».

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали, посада	Дата, підпис	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормоконтроль	Репін М.В., к.т.н., асистент		
Стартап-проект	Шевчук Н.А., к.т.н., доцент		

9. Дата видачі завдання: « 01 » вересня 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Вибір і затвердження теми.	01.09.20-08.09.20	виконано
2.	Пошук та аналіз літературних джерел.	09.09.20-30.09.20	виконано
3.	Складання детального плану дисертації, розробка індивідуального завдання	01.10.20-13.10.20	Виконано
4.	Детальне вивчення проблеми забруднення вод Світового океану мікропластиком.	13.10.20-02.11.20	Виконано
5.	Аналіз існуючих методів ідентифікації мікропластику у водних об'єктах.	02.11.20-16.11.20	Виконано
6.	Розробка методу індикації мікропластику у водах Світового океану.	17.11.20-30.11.20	Виконано
7.	Розробка стартап-проекту.	01.12.20-08.12.20	Виконано
8.	Оформлення дисертації	08.12.2020-17.12.2020	Виконано

Студентка

(підпис)

Ірина НОВІКОВА
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник

(підпис)

Наталя РЕМЕЗ
(ім'я, прізвище)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація містить 79 сторінок, 13 ілюстрацій, 18 таблиці та 69 джерело за переліком посилань.

Актуальність роботи полягає в тому, що на даний момент проблема забруднення навколишнього середовища мікропластиком є маловивченою і тільки набирає популярність. Відносно недавно вчені з усіх країн почали активно проводити дослідження і розробки методів аналізу мікропластика у водних об'єктах, ґрунті і донних відкладеннях, але до сих пір немає єдиної затвердженої методики, що дозволяє оцінити якісні та кількісні характеристики частинок мікропластика. Щорічно у водні об'єкти потрапляє від 5 до 13 млн тон пластикових відходів. Дана проблема є глобальною, так як мікропластик знаходиться практично в усіх екосистемах і небезпечний для здоров'я людини.

Метою дослідження є використання асцидій в якості біоіндикатора для ідентифікації мікропластику у водах Світового океану.

Об'єкт дослідження: процес забруднення вод Світового океану мікропластиком.

Предмет дослідження: використання асцидій в якості біоіндикатора мікропластика.

Для досягнення встановленої мети дослідження необхідно розв'язати наступні завдання:

1. Здійснити огляд літературних джерел та наукових напрацювань за темою дослідження.
2. Охарактеризувати проблему забруднення водних об'єктів мікропластиком в сучасному світі.
3. Вивчити методи відбору проб на наявність мікропластика.
4. Розробити методику ідентифікації мікропластику за допомогою асцидій.
5. Розробити стартап-проект методики.

Наукова новизна полягає у тому, що вперше пропонується використовувати метод ідентифікації мікропластику у водах Світового океану за допомогою асцидій через їх здатність пропускати крізь себе величезну кількість води впродовж доби. Побудовано залежності динаміка річного та помісячного стоку Дунаю в Чорне море у вигляді поліномів третього степеня, які дозволяють розрахувати кількість особин асцидій для біоіндикації мікропластика.

Практична цінність. Встановлено, що при використанні 1000 особин асцидій за рік вони зможуть відфільтрувати 24,4 млн літрів дунайської води, яка впадає в Чорне море. За цією методикою можливо визначати об'єми мікропластика, які потрапляють стоками рік у Світовий океан.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи викладено на III Науково-технічній конференції магістрантів ІЕЕ (за результатами дисертаційних досліджень магістрантів) та у XLIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток науки в умовах пандемії».

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано статтю у збірнику матеріалів III Науково-технічної конференції магістрантів ІЕЕ та тези у збірнику XLIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток науки в умовах пандемії».

КЛЮЧОВІ СЛОВА: МІКРОПЛАСТИК, ВОДНІ ОБ'ЄКТИ, ЧАСТИНКИ СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ, АСЦИДІЇ, МЕТОДИКА, ПРОБИ ВОДИ, РІЧНИЙ СТІК.

ABSTRACT

The master's dissertation contains 79 pages, 13 illustrations, 18 tables and 69 sources according to the list of references.

Actuality of theme. At present, the problem of environmental pollution by microplastics is poorly understood and is only gaining popularity. More recently, scientists from all over the world have been actively researching and developing methods for analyzing microplastics in water bodies, soil and sediments, but there is still no single approved methodology to assess the qualitative and quantitative characteristics of microplastic particles. Annually, 5 to 13 million tons of plastic waste enters water bodies. This problem is global, as microplastics are found in almost all ecosystems and are dangerous to human health.

The purpose of the work is to use ascidians as bioindicators for the identification of microplastics in the waters of the World Ocean.

Object of research: the process of pollution of the oceans by microplastics.

Subject of research: use of ascidians as a bioindicator of microplastics.

To achieve the established purpose of research it is necessary to solve the following **tasks**:

1. To review literary sources and scientific developments on the research topic.
2. Describe the problem of pollution of water bodies with microplastics in the modern world.
3. To study methods of sampling for the presence of microplastics.
4. Develop a method for identifying microplastics using ascidians.
5. Develop a startup project methodology.

The scientific novelty is that for the first time it is proposed to use the method of identification of microplastics in the waters of the oceans with the help of ascidians because of their ability to pass through a huge amount of water during the day. The dependences of the dynamics of the annual and monthly runoff of the Danube into the

Black Sea in the form of polynomials of the third degree are constructed, which allow to calculate the number of individuals of ascidians for bioindication of microplastics.

Practical value. It has been established that using 1,000 ascidians a year, they will be able to filter 24.4 million liters of Danube water that flows into the Black Sea. This method can be used to determine the amount of microplastics that flow into the world's oceans every year.

Approbation of dissertation results. The main results of the work are presented at the III Scientific and Technical Conference of IEE undergraduates (based on the results of dissertation research of undergraduates) and in the XLIV International Scientific and Practical Internet Conference "Development of Science in a Pandemic".

Publications. According to the results of the research, an article was published in the collection of materials of the III Scientific and Technical Conference of IEE undergraduates and abstracts in the collection of the XLIV International Scientific and Practical Internet Conference "Development of Science in a Pandemic".

KEY WORDS: MICROPLASTIC, WATER OBJECTS, PARTICLES OF SYNTHETIC POLYMERS, ASCIDIES, METHODS, WATER SAMPLES, ANNUAL DRAINAGE.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І	
ТЕРМІНІВ	10
ВСТУП	11
1 АНАЛІЗ НАУКОВИХ ТА ПРАКТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО	
ЗАБРУДНЕННЯ СВІТОВОГО ОКЕАНУ МІКРОПЛАСТИКОМ	13
1.1 Сучасні дослідження щодо забрудненням мікропластиком.....	13
1.2 Процеси перетворення пластику на мікропластик	18
1.3 Спостереження за кількісними характеристиками мікропластику.....	21
1.4 Вплив мікропластичного забруднення на морські організми	26
1.5 Вплив мікропластичного забруднення на людину	28
Висновки до розділу 1	31
2 МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ МІКРОПЛАСТИКУ У ВОДАХ СВІТОВОГО	
ОКЕАНУ ТА СПОСОБИ ОЧИСТКИ.....	32
2.1 Відбір зразків	32
2.2 Методи відбору проб зоопланктону.....	35
2.3 Методи вимірювання щільності непористих пластиків.....	37
2.4 Метод аналізу мікропластика в пробах води для проекту MARBLE	39
2.5 Вибір організмів для біоіндикації	41
2.6 Очистка вод від мікропластику за допомогою вуглецевих нанотрубок	49
Висновки до розділу 2	50
3 ВИКОРИСТАННЯ АСЦИДІЙ ДЛЯ БІОІНДИКАЦІЇ МІКРОПЛАСТИКУ	52
3.1 Загальна характеристика асцидій	52
3.2 Асцидії в якості біоіндикатора	54
3.3 Використання асцидій для біоіндикації мікропластику у Чорному морі	56
Висновки до розділу 3	61
4 СТАРТАП-ПРОЄКТ «ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДУ ІНДИКАЦІЇ	
МІКРОПЛАСТИКУ У СВІТОВОМУ ОКЕАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ	
ОРГАНІЗМІВ-ФІЛЬТРАТОРІВ АСЦИДІЙ»	62

4.1	Опис ідеї стартап-проєкту	62
4.2	Аналіз конкурентного середовища	63
4.3	Ключові види діяльності та ключові партнери	64
4.4	Прямі матеріальні витрати та розрахунок собівартості продукції	65
4.5	Витрати на оплату праці.....	66
4.6	Цільові групи потенційних клієнтів.....	67
4.7	Канали збуту	67
	Висновки до розділу 4	68
	ВИСНОВКИ.....	70
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	72

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

PET – поліетилен терефталат;

PP – поліпропілен;

PS – поліетилен;

PS – полістирол;

PVC – полівінілхлорид;

АФК – активна форма кисню;

KPC – комбінаційне розсіювання світла;

МП – мікропластик;

ПВХ – полівінілхлорид;

ПЕТ – поліетилентерефталат;

ПЕТФ – поліетилентерефталат;

ПУ – поліуретан;

ТОВ – товариство з обмеженою відповідальністю;

УФ – ультрафіолет.

ВСТУП

Актуальність роботи полягає в тому, що на даний момент проблема забруднення навколишнього середовища мікропластиком є маловивченою і тільки набирає популярність. Відносно недавно вчені з усіх країн почали активно проводити дослідження і розробки методів аналізу мікропластика у водних об'єктах, ґрунті і донних відкладеннях, але до сих пір немає єдиної затвердженої методики, що дозволяє оцінити якісні та кількісні характеристики частинок мікропластика. Щорічно у водні об'єкти потрапляє від 5 до 13 млн тон пластикових відходів. Дана проблема є глобальною, так як мікропластик знаходиться практично в усіх екосистемах і небезпечний для здоров'я людини.

Метою дослідження є використання асцидій в якості біоіндикатора для ідентифікації мікропластику у водах Світового океану.

Об'єкт дослідження: процес забруднення вод Світового океану мікропластиком.

Предмет дослідження: використання асцидій в якості біоіндикатора мікропластика.

Для досягнення встановленої мети дослідження необхідно розв'язати наступні завдання:

1. Здійснити огляд літературних джерел та наукових напрацювань за темою дослідження.
2. Охарактеризувати проблему забруднення водних об'єктів мікропластиком в сучасному світі.
3. Вивчити методи відбору проб на наявність мікропластика.
4. Розробити методику ідентифікації мікропластику за допомогою асцидій.
5. Розробити стартап-проект методики.

Наукова новизна полягає у тому, що вперше пропонується використовувати метод ідентифікації мікропластику у водах Світового океану за допомогою асцидій через їх здатність пропускати крізь себе величезну кількість

води впродовж доби. Побудовано залежності динаміка річного та помісячного стоку Дунаю в Чорне море у вигляді поліномів третього степеня, які дозволяють розрахувати кількість особин асцидій для біоіндикації мікропластика.

Практична цінність. Встановлено, що при використанні 1000 особин асцидій за рік вони зможуть відфільтрувати 24,4 млн літрів дунайської води, яка впадає в Чорне море. За цією методикою можливо визначати об'єми мікропластика, які потрапляють стоками рік у Світовий океан.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи викладено на III Науково-технічній конференції магістрантів ІЕЕ (за результатами дисертаційних досліджень магістрантів) та у XLIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток науки в умовах пандемії».

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано статтю у збірнику матеріалів III Науково-технічної конференції магістрантів ІЕЕ та тези у збірнику XLIV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції «Розвиток науки в умовах пандемії».

1 АНАЛІЗ НАУКОВИХ ТА ПРАКТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ЗАБРУДНЕННЯ СВІТОВОГО ОКЕАНУ МІКРОПЛАСТИКОМ

1.1 Сучасні дослідження щодо забрудненням мікропластиком

Масове використання пластикових виробів в промисловому виробництві, а також в побуті вплинуло на появу проблеми накопичення, тобто складування пластикових відходів з метою їх подальшої реалізації (оброблення, утилізації, розміщення). Щорічне зростання попиту на пластикові вироби відзначалося з середини XX століття і нині складає 275–299 млн тон/рік, тоді як масштаби їх утилізації і переробки у багато разів нижче.

По повідомленню Kinetics Accelerating Sustainability у світі, на вторинну переробку, доводиться в середньому близько 60 % відходів з пластика, які робляться із швидкістю порядку 20 тис. тон/день. В той же час 2/3 виробів з пластика складають предмети одноразового використання і пакувальні матеріали[1].

За статистичними даними, зібраними організацією по збереженню морського середовища Surfers Against Sewage до 2050 року, маса пластика у Світовому океані перевищить сумарну масу риб. Щорічно у водні об'єкти потрапляє від 5 до 13 млн тон пластикових відходів. Скупчення мікропластика знаходять навіть в самих віддалених куточках світу: на незаселеному тихоокеанському кораловому острові Хендерсон і на узбережжях Арктики і Антарктики.

Забруднення пластиком поширюється у всьому океані завдяки його властивостям плавучості та довговічності, а також сорбція токсичних речовин до пластику під час подорожі навколишнім середовищем, змусили деяких дослідників стверджувати, що синтетичні полімери в океані слід розглядати як небезпечні відходи. Завдяки фотодеградації та іншим вивітрювальним процесам пластмаси фрагментуються та розпорошуються в океані, сходячись у субтропічних кругових обертах[2]. Генерування та накопичення забруднення

пластиком відбувається також у закритих затоках, затоках та морях, оточених густонаселеними узбережжями та вододілами.

Сам по собі, пластик є органічним матеріалом, основу якого представляють синтетичні або природні високомолекулярні з'єднання, або полімери. Велике застосування має пластик, створений на основі синтетичних полімерів[2]. Одною з головних причин активного використання пластика у виробництві і в життєдіяльності людини являється низька вартість полімерів, їх міцність і зносостійкість, а також біоінертність. Для виробництва пластикових матеріалів використовують наступні види пластика:

- поліетилен;
- поліпропілен;
- полістирол;
- поліетилен терефталат;
- полівінілхлорид.

Попит на пластмаси тільки в Європі в 2018 році оцінюється в 45,9 млн тон, при цьому попит на пластмаси по галузях представлений у табл. 1.1[3].

Таблиця 1.1 – Попит на пластмаси по галузям в Європі, 2018 р.

<i>Галузевий сегмент</i>	<i>Обсяг (в мільйонах тонн)</i>	<i>Відсоток від загального</i>
Пакування	18,1	39,4
Будівництво	9,32	20,3
Автоматика	3,76	8,2
Електроніка і електрика	3,03	6,6
Сільське господарство	1,93	4,2
Інше (меблі, охорона праці, спорт, побутова техніка та ін.)	10,3	22,4
Разом (попит на 2018 р)	45,9	100,0

У табл. 1.2 перелічено деякі приклади виробів із різних груп пластмас та попит на різні типи смол та полімерів на основі цієї системи класифікації (для Європи).

Таблиця 1.2 – Європейський попит на пластик за типом смоли

Код	Тип смоли	Приклад товару	Обсяг попиту (мільйони тонн)	% від загального європ. попиту	% перероблено
1	ПЕТ поліетилентерефталат	Пляшка для безалкогольних напоїв, поліефірне волокно	2.98	6.5	20
2	PE-HD поліетилен високої щільності	Пластиковая пляшка, поліетиленовий пакет, кришка від пляшки	5.51	12.0	11
3	ПВХ полівінілхлорид	Водонепроникний чохол, віконна рама, сантехнічна труба	4.91	10.7	0
4	PE-LD поліетилен низької щільності	Дротовий кабель, поліетиленовий пакет, відро, пляшка дозатора мила, пластикова трубка	8.03	17.5	6
5	ПП поліпропілен	Тримач канцелярських товарів, горщик для рослин, мішки, промислове волокно	8.63	18.8	1
6	PS. Полістирол PSE	Ємність для їжі, пластиковий стаканчик, оправка для окулярів, автомобільний бампер	3.40	7.4	1
7	Інше (ПК Полікарбонат, PLA поліамід, стирол, SAN акрилонітрил, акрилова пластмаса, PAN / поліакрилонітрил, біопластик)	Пляшка з напоєм, предмет споживання, одяг, медичне обладнання	9.82	19.8	0

З 2000 року у Світі було вироблено більше пластмас, ніж за останні 50 років. Об'єми виробництва пластику продовжують рости вибуховими темпами (рис. 1.1).

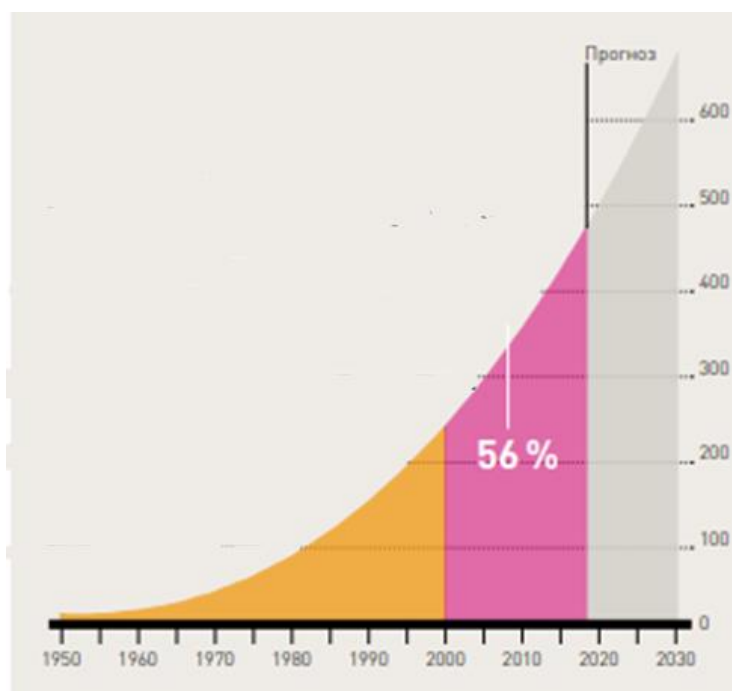


Рисунок 1.1 – Загальносвітове річне виробництво пластику, млн тонн

Ці з'єднання практично усі є присутніми в структурі відходів, що потрапляють у водне середовище. У зв'язку з низькою щільністю пластику, яка для різних сполук має свої значення і змінюється в діапазоні щільності води, полімери легко виносяться з водозбірної площі територій в озера і річки, а потім поступають в моря і Світовий океан. Згідно із статистичними даними, близько 60 % відходів, що знаходяться у водних об'єктах представлено пластиком. Більше 80 % джерел попадання пластикових відходів у водне середовище доводиться на берегові або сухопутні джерела[4]. При вступі пластикових відходів у водне середовище значну роль грає безпосереднє скидання господарчо-побутових стічних вод, забруднення берегової смуги відпочивальниками, залишки риболовецького спорядження. Близько 18 % пластикових відходів належить рибному промислу, оскільки для виготовлення снастей використовуються PE і PP.

Досить довгий час вважалося, що пластикові відходи роблять переважно естетичний вплив. Проте ряд досліджень показали, що біогеохімічні процеси, що відбуваються з пластиком, роблять негативний вплив на водне середовище. Полімерну основу руйнують такі процеси як: гідроліз, фотоліз і мікробіологічні

окислювально-відновні реакції, під дією яких пластик активніше піддається деформаціям і вивітрюванню[2]. Усе це призводить до того, що утворюються фрагменти і частки різної розмірності, включаючи мікроскопічні. Процес руйнування пластика у водному середовищі триває від декількох місяців до перших років. Слід зазначити, що попадання у водні об'єкти пластикових відходів ведуть до збільшення кількості фрагментованих полімерів, що називаються мікропластиком.

Різні дослідники визначають поняття "мікропластик" неоднаково. Так, наприклад, вчені із Сполучених Штатів Америки – М. Грегорі і А. Андради вважають, що мікропластик – це ледве помітні частки, які вільно проходять крізь сітчастий фільтр з діаметром осередку в 500 мкм, але які можуть затримуватися сітчастим фільтром з діаметром осередку 67 мкм, при цьому більші частки названі вони як "мезомусор". Також досить поширеною є розмірна градація мікрочасток пластика у вираженні менше 5 мм. Таким чином, мікропластиком є тверді частки синтетичних полімерів з розміром менше 5 мм.

Слід виділити два основні процеси, що призводять до утворення мікропластика у водних об'єктах:

1. Безпосереднє попадання у водне середовище мікропластичних часток, використовуваних в різних споживчих товарах.
2. Деструкція більших пластикових відходів, що потрапляють у водні об'єкти з суші. Відходи з пластика знаходяться практично всюди в зонах рекреації, в поверхневих водах і глибоководному середовищі, але темпи вивітрювання/руйнування в кожній з них істотно відрізняються[5].

У такому разі виділяються два види мікропластика, що потрапляє у водні об'єкти :

— первинний мікропластик – це частки пластика (гранули, волокна), які спеціально роблять невеликого розміру і додають в споживчі товари (наприклад, в косметику) для надання їм певних властивостей;

— вторинний мікропластик – це пластикові продукти, які в процесі вивітрювання розпалися на частки (наприклад, пластиковий пакет, що розкладається).

1.2 Процеси перетворення пластику на мікропластик

У береговій зоні основним, домінуючим процесом є температурна дія. Враховуючи, що питома теплоємність піску відносно низька (664 Дж/кгК), то поверхня піщаного пляжу і пластикові відходи, що знаходяться в межах пляжу, влітку можуть нагріватися до температури + 40 °С. При більш високих температурах залежно від енергії активації процесу (E_a) фотоокислювальне розкладання значно прискорюється. Наприклад, при $E_a \sim 50$ кДж/міль, швидкість деградації збільшується удвічі при підвищенні температури всього на 10 °С[6].

Деградація – це хімічна зміна, яка різко знижує середню молекулярну масу полімеру. Оскільки механічна цілісність пластмас незмінно залежить від їх високої середньої молекулярно-масової ваги, будь-яка значна ступінь деградації неминуче послаблює матеріал. Сильно розкладені пластмаси стають крихкими, щоб розпастись на порошкоподібні фрагменти при обробці. Навіть ці фрагменти, які часто не видно неозброєним оком, можуть зазнати подальшої деградації (як правило, за допомогою мікробіологічної біодеградації), при цьому вуглець в полімері перетворюється на CO_2 . Коли цей процес закінчується, і весь органічний вуглець у полімері перетворюється, це називається повною мінералізацією[7].

Зазвичай деградація класифікується відповідно процесу, який його спричинило:

- біодеградація – дія живих організмів, як правило, мікробів;
- фотодеградація – дія світла (зазвичай сонячного світла під відкритим небом);
- термоокислювальна деградація – повільний окислювальний розпад при помірних температурах;

- термічна деградація – дія високих температур;
- гідроліз – реакція з водою.

Деградація пластичних полімерів може протікати абіотичним або біотичним шляхом. Зазвичай абіотична деградація передуює біодеградації і ініціюється термічно, гідролітично або ультрафіолетовим світлом у навколишньому середовищі[8]. Менші фрагменти полімеру, утворені абіотичною деградацією, можуть проходити через клітинні мембрани і біодеградуватися в клітинах мікроорганізмів клітинними ферментами, проте деякі мікроби також виділяють позаклітинні ферменти, які можуть діяти на певні пластичні полімери. Більшість пластмас спочатку руйнуються на поверхні полімеру, яка піддається впливу і доступна для хімічного або ферментативного впливу. Тому деградація мікропластику протікає швидше, ніж мезо- та макропластика, оскільки мікропластик має більш високе відношення поверхні до об'єму. Першими візуальними ефектами деградації полімеру є зміни за кольором і розтріскування поверхні. Поверхнєве розтріскування робить внутрішню частину пластикового матеріалу доступною для подальшої деградації, що врешті-решт призводить до крихкості та розпаду.

Пластикові матеріали в навколишньому середовищі піддаються впливу умов, які можуть сприяти вивітрюванню внаслідок будь-якого з вищезазначених процесів. Однак не всі види шляхів деградації ефективні для всіх типів полімерів. Пластик, що плаває на поверхні океану, піддається впливу помірних температур, сонячної радіації на довжинах хвиль 300 нм і більше та окислювальних умов. Оскільки температури помірні, найважливішими факторами, що ініціюють абіотичну деградацію, є кисень та сонячне світло.

Для полімерів з вуглецевим каркасом (PE, PP, PS та PVC) абіотична деградація, ймовірно, передуює біодеградації. Фотоініційоване окислювальне руйнування PE, PP і PS призводить до зменшення молекулярної маси та утворення карбонових кінцевих груп, а УФ-світло особливо ефективно при ініціюванні дехлорування ПВХ[9]. Потім полімерні фрагменти з меншою молекулярною масою, утворені розщепленням ланцюга після УФ-ініціації,

можуть потім біодеградувати. Пластмаси, що містять гетероатоми в основному ланцюзі, такі як ПЕТ та ПУ, можуть розкладатися гідролізом, фотоокисленням та біодеградацією. Це призводить до утворення менших фрагментів і карбонових кінцевих груп.

Кілька шляхів деградації можуть мати місце одночасно, оскільки різні фактори ініціюють деградацію в морському середовищі, і тому продукти деградації можуть бути більш різноманітними, ніж очікувані для будь-якого конкретного шляху. Полімери рідко використовуються в чистому вигляді, і майже всі комерційні пластмаси містять добавки. Таким чином, описані шляхи деградації та продукти не є єдиними хімічними речовинами, що виділяються в океанську воду, оскільки пластик вивітрюється. Також виділяються добавки, і ці речовини можуть також розкладатися, утворюючи інші забруднювачі навколишнього середовища. Стабілізатори, додані до полімерів, підвищують стійкість до руйнування, але кількість, що використовується в пластикових виробках, різниться.

Як правило, швидкість деградації у навколишньому середовищі буде залежати від добавок. Таким чином, важко зробити кількісні твердження щодо швидкості деградації, оскільки різні продукти можуть відрізнятися за своїм складом. Крім того, інші фактори можуть впливати на показник [10]. Плавучий пластик може бути захищений від ультрафіолетового випромінювання водою або біоплівкою, що призведе до зменшення фотоініційованої деградації. Стан вивітреного пластику також відіграє певну роль, оскільки дрібні частинки та пластмаси з високим поверхневим розтріскуванням є більш сприйнятливими до деградації, а деякі шляхи деградації є автокаталітичними.

Пластик з високою молекулярною масою не піддається помітній біодеградації, оскільки види мікроорганізмів, які можуть метаболізувати ці полімери, досить рідкісні в природі. У водному середовищі це простежується відносно практично усіх видів пластика, за винятком біополімерів, таких як целюлоза і хітин. Проте в роботах деяких учених визначені декілька штамів мікробів, які здатні розкласти поліетилен (*Rhodococcus ruber* – штам C208,

Brevibacillus borstelensis – штам 707), а також ПВХ (*Pseudomonas putida*). У лабораторних умовах, впродовж 30 днів інкубації, в концентрованій рідинній культурі, актиноміцети *Rhodococcus ruber* (штам C208) змогли переробити до 8 % поліолефіну в перерахунку на суху масу. Лакази, що секретуються цим видом штаму, зменшили середню молекулярну масу полімеру[11]. Але проте, в ґрунті і водному середовищі цей процес практично неможливий. Це пов'язано з тим, що ці мікроорганізми не зустрічаються у великих концентраціях і, крім того, в природі завжди є джерела легко засвоюваних поживних речовин.

1.3 Спостереження за кількісними характеристиками мікропластику

Переважна більшість спостережень, починаючи з 1970-х років, проводились із використанням планктонних сіток із широко подібними методологіями відбору проб, але змінними одиницями звітності (кількість часток на площу чи об'єм, або маса на площу чи об'єм).

Незважаючи на прогнози океанографічної моделі, де сміття може збігатися, оцінки регіональної та глобальної чисельності та ваги плавучих пластмас обмежуються мікропластиком, 5 мм[12]. Використовуючи великі опубліковані та нові дані, зокрема з субтропічних круговоротів Південної півкулі та морських районів, прилеглих до населених регіонів, виправлених для вертикального перемішування, керованого вітром, ми склали океанографічну модель розподілу сміття для оцінки глобального розподілу та щільності ваги пластичного забруднення у всіх вибіркових класах розміру. Океанографічна модель передбачає, що кількість пластику, що надходить в океан, залежить від трьох основних змінних:

- водозбору;
- щільності населення;
- морської активності.

Набір даних, використаний у цій моделі, базується на експедиціях 2007–2013 рр., що обстежують усі п'ять субтропічних круговоротів (північна частина

Тихого океану, північна Атлантика, південна частина Тихого океану, південна Атлантика, Індійський океан) та великі прибережні регіони та закриті моря (Бенгальська затока, Австралійські узбережжя та Середземне море), і включає поверхневі сітчасті буксири (N5680) та візуальні оглядові трансекти для великих пластикових уламків (N5891) на загальну суму 1571 місцезнаходження у всіх океанах (Рисунок 1)[13].

Також було порівняно рівні забруднення пластиком між океанами та у чотирьох класах розмірів:

- 1) 0,33–1,00 мм (дрібний мікропластик);
- 2) 1,01–4,75 мм (великий мікропластик);
- 3) 4,76–200 мм (мезопластик);
- 4) 200 мм (макропластик).

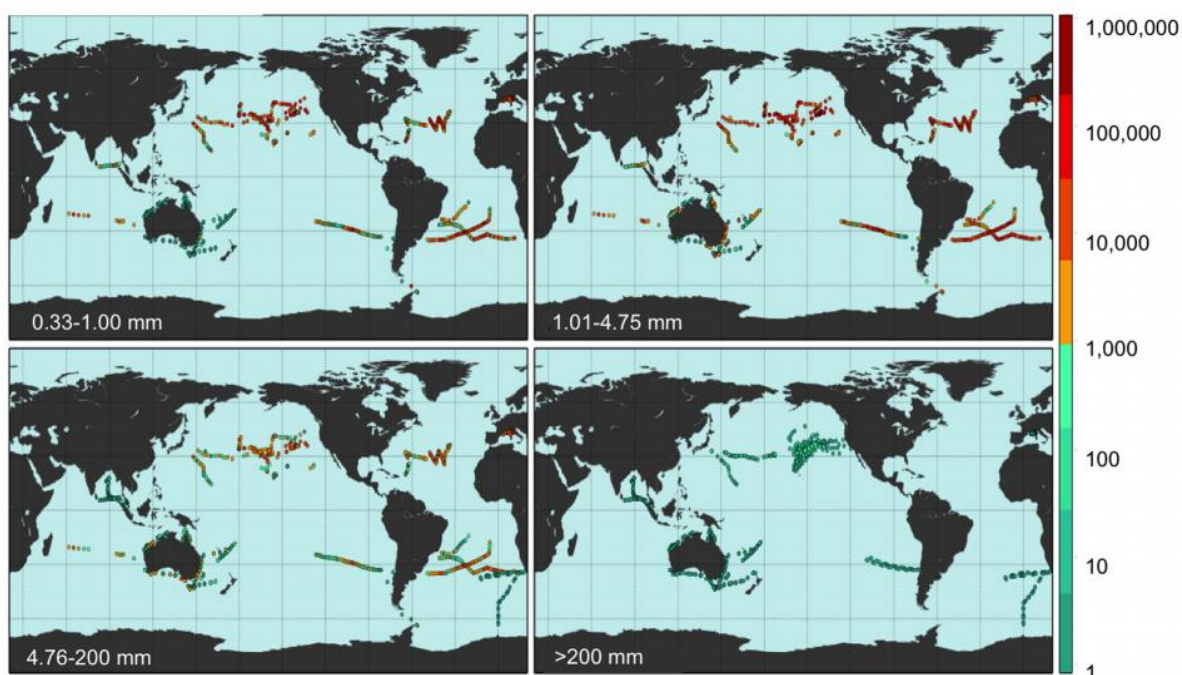


Рисунок 1.2 – Розташування полів, де вимірювали щільність підрахунку

Буксирування сітки проводили із використанням нейстонових сіток зі стандартним розміром отворів 0,33 мм, на поверхні моря протягом 15 – 60 хвилин поза хвилею судна, щоб уникнути спуску уламків. Зразки консервували в 5% формаліні. За допомогою розсікаючого мікроскопа мікропластик вручну

відокремлювали від природного сміття, сортували через складені сита Тайлера за трьома класами розміру, потім підраховували індивідуально і зважували разом. Під час аналізу зразків ідентичність менших часток мікропластику було підтверджено за допомогою тестів плавучості та твердості. Всі предмети підраховували і зважували з точністю до 0,01 мг. За допомогою цих даних були оцінені розміри тралу та пройдена відстань, кількість (штук км²) та щільність ваги (г км²).

На основі результатів моделювання було підраховано, що в даний час у морі плаває щонайменше 5,25 трлн пластикових частинок вагою 268940 т (Таблиця 1.2)[14].

Таблиця 1.3 – Орієнтовна загальна кількість пластику в північній частині Тихого океану (NP), північній частині Атлантики (NA), південній частині Тихого океану (SP), південній частині Атлантики (SA), Індійському океані (IO), Середземному морі (MED) та Світовому Океані

	<i>Клас розміру</i>	<i>NP</i>	<i>NA</i>	<i>SP</i>	<i>SA</i>	<i>IO</i>	<i>MED</i>	<i>Світовий Океан</i>
Кількість (n×10 ¹⁰)	0,33–1,00 мм	68,8	32,4	17,6	10,6	45,5	8,5	183,0
	1,01–4,75 мм	116,0	53,2	26,9	16,7	74,9	14,6	302,0
	4,76–200 мм	13,2	7,3	4,4	2,4	9,2	1,6	38,1
	>200 мм	0,3	0,2	0,1	0,05	0,2	0,04	0,9
	Всього	199,0	93,0	49,1	29,7	130,0	24,7	525,0
Вага (г×10 ⁸)	0,33–1,00 мм	21,0	10,4	6,5	3,7	14,6	14,1	70,4
	1,01–4,75 мм	100,0	42,1	16,9	11,7	60,1	53,8	285,0
	4,76–200 мм	109,0	45,2	17,8	12,4	64,6	57,6	306,0
	>200 мм	734,0	467,0	169,0	100,0	452,0	106,0	2028,0
	Всього	964,0	564,7	210,2	127,8	591,3	231,5	2689,4

З 680 буксирів 70% дали оцінку щільності 1000 – 100 000 штук на км², а 16% виявили ще більшу кількість до 890000 штук на км², знайденої в Середземному морі[15]. Переважна більшість цих пластмас були невеликими

фрагментами. Хоча чиста тривалість буксирування варіювалась, більшість усіх буксирів (92,3%) містили пластик, а місця, де не було пластику, знаходились поза центральними районами субтропічних круговоротів.

Дані з чотирьох класів розмірів (дрібний мікропластик, великий мікропластик, мезо- та макропластик) були проаналізовані окремо через модель, отримавши чотири карти для кожної кількості та щільності ваги (рис. 1.3, 1.4).

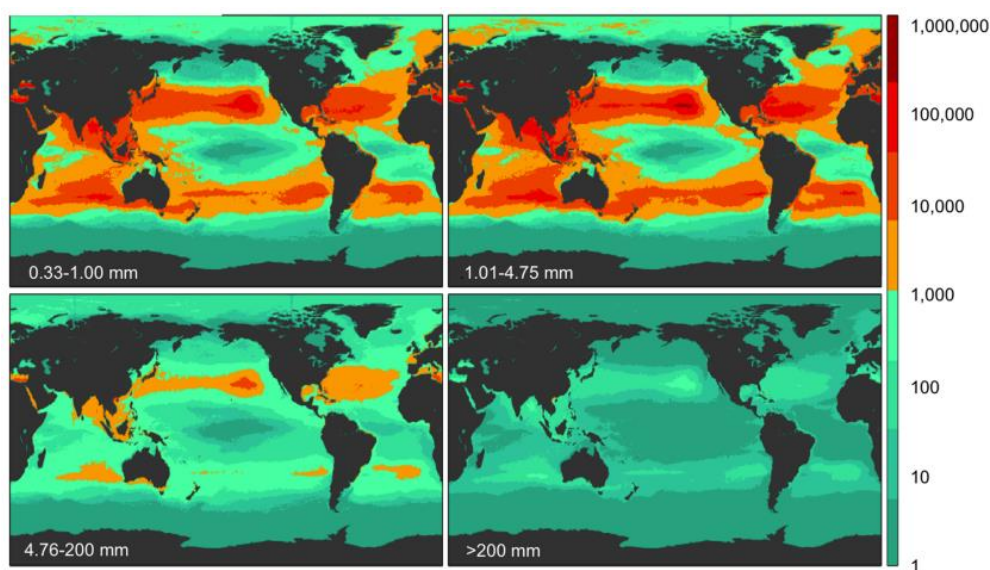


Рисунок 1.3 – Результати моделювання загальної щільності підрахунку в чотирьох класах розмірів

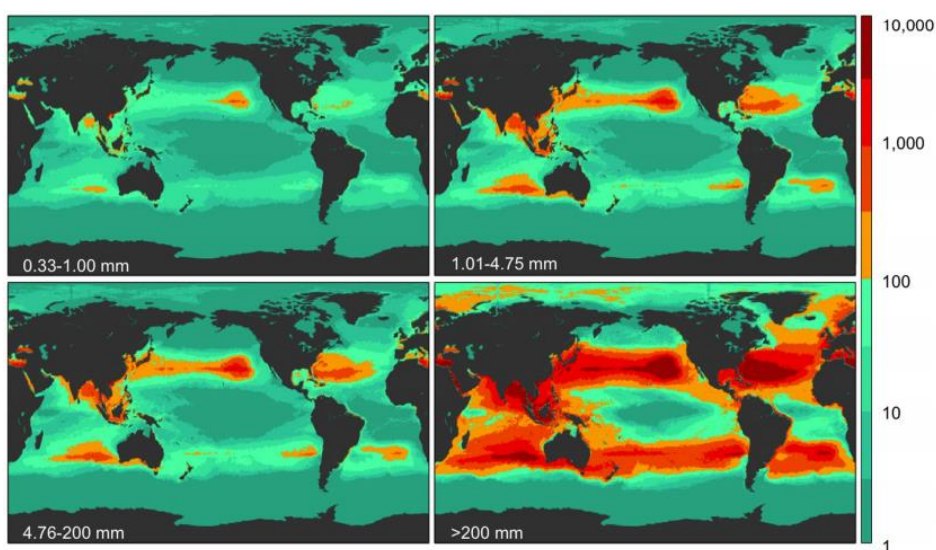


Рисунок 1.4 – Результати моделювання загальної щільності ваги в чотирьох класах розмірів

Поєднуючи два класи мікропластичних розмірів, а саме 0,33–1,00 мм та 1,01–4,75 мм, вони становлять 92,4% загальної кількості частинок, і в порівнянні один з одним найменша мікропластична категорія (0,33–1,00 мм) мала приблизно на 40% менше часток, ніж більші частинки мікропластика (1,01–4,75 мм). Очікувана кількість мікропластику (великих та малих) була на порядок більша, ніж калібрована даними модельна кількість мікропластику у Світовому океані. Очікувані цифри були отримані з консервативних оцінок фрагментації від макропластичних до менших класів розмірів. У північній частині Тихого океану змодельовані дані показують $0,33 \times 10^{10}$ частинок у класі макропластичного розміру[16].

Пластикове забруднення переміщується по всьому Світовому океану переважаючими вітрами та поверхневими течіями. Це було показано для північної півкулі, де тривалий поверхневий транспорт призводить до накопичення пластикової підстилки в центрі океанських басейнів. Класи пластмас, які часто зустрічаються в морському середовищі наведені у таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Класи пластмас

<i>Клас пластика</i>	<i>Питома вага</i>	<i>Відсоток виробництва</i>	<i>Продукція та типові походження</i>
Поліетилен низької щільності	0,91–0,93	21%	Поліетиленові пакети, пляшки, сітка, соломинка для пиття
Поліетилен високої щільності	0,94	17%	Пляшки для молока та соку
Поліпропілен	0,85–0,83	24%	Мотузка, кришки від пляшок, сітка
Полістирол	1,05	6%	Пластиковий посуд, контейнери для їжі
Пінополістирол			Поплавці, приманки, поролонові чашки
Нейлон		<3%	Сітка та пастки
Термопластичний поліестер	1,37	7%	Пластикові пляшки для напоїв
Полівініл хлорид	1,38	19%	Пластикові плівка, пляшки, чашки
Ацетат целюлози			Сигаретні фільтри

1. 4 Вплив мікропластичного забруднення на морські організми

Проковтування є найбільш вірогідною взаємодією між морськими організмами та мікропластиком. Невеликі розміри мікропластику дають їм можливість потрапляти в організм широкого спектру біоти в донних та пелагічних екосистемах. У деяких випадках механізми живлення організмів не допускають дискримінації між здобиччю та антропогенними предметами. По-друге, організми можуть харчуватися безпосередньо мікропластиком, приймаючи їх за здобич або вибірково харчуватися ним замість їжі[17]. Якщо переважають мікропластичні частинки, пов'язані з планктонними предметами здобичі, організми можуть бути нездатними диференціювати або запобігати поглинанню. Лабораторні та польові дослідження підкреслили, що мікропластик помилково приймають за їжу різноманітні тварини, включаючи птахів, риб, черепах, ссавців та безхребетних (таблиця 1.5). Незважаючи на занепокоєння щодо поглинання мікропластику, мало досліджень спеціально вивчали наявність мікропластику в природних популяціях, оскільки методологічно складно оцінити його поглинання в польових умовах.

Таблиця 1.5 – Лабораторні дослідження поглинання мікропластичних речовин

<i>Організм</i>	<i>Розмір проглоченого матеріалу</i>	<i>Вплив</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Мідія блакитна (<i>Mytilus edulis</i>)	30 нм	Проковтування, псевдофекалії, зменшена фільтрація
Мідія (<i>Mytilus trossulus</i>)	10 нм	Проковтування
Морський гребінець Атлантичного моря (<i>Placorecten magellanicus</i>)	15, 10, 16, 18, 20 нм	Проковтування, утримання, перетравлення
Східна устриця (<i>Crassostrea virginica</i>)	10 нм	Проковтування, перетравлення
Тихоокеанська устриця (<i>Crassostrea gigas</i>)	2, 6 нм	Підвищена фільтрація та асиміляція, зниження якості, повільніше вирощування личинок для личинок від батьків, що зазнали впливу

Продовження таблиці 1.5

1	2	3
Гігантський каліфорнійський морський огірок (<i>Apostichopus californicus</i>)	10, 20 нм	Проковтування, утримання
Вугор (<i>Semibalanus balanoides</i>)	20–2,000 нм	Проковтування
Береговий краб (<i>Carcinus maenas</i>)	8–10 нм	Проковтування через зябра та кишечник, утримання та виведення, біологічні впливи не вимірюються
Норвезький омар (<i>Nephrops norvegicus</i>)	5 мм	Проковтування
Бичок звичайний (<i>Pomatoschistus microps</i>)	1–5 нм	Проковтування, модуляція біодоступності або біотрансформація пірену, зниження енергії, пригнічена активність AChE
Атлантична тріска (<i>Gadus morhua</i>)	2,5 мм	Проковтування, перетравлення, 5 мм утримується протягом тривалого періоду, спорожнення пластмас поліпшується за рахунок споживання їжі додаткових страв
Личинки морського окуня (<i>Dicentrarchus labrax</i>)	10–45 нм	Проковтування, відсутність значного збільшення приросту, вплив на виживання личинок. Можлива непрохідність шлунка

Мікропластик може потрапити в саму основу морської харчової мережі через поглинання. Таке спостерігалось, коли заряджені кульки нанополістиролу всмоктувались в целюлозу морської водорості, що пригнічувало фотосинтез та спричиняло окислювальний стрес. Мікропластик також може впливати на функціонування та здоров'я морського зоопланктону. Зменшення годування спостерігалось після поїдання зоопланктоном гранул полістиролу. Цікаво, що в шлунках масово викинутих на міліну кальмарів Гумбольдта знаходилися пластикові гранули. Цей великий хижий головоногий живиться зазвичай на глибині від 200 до 700 м. Шлях поглинання незрозумілий; кальмари могли харчуватися безпосередньо затонулими гранулами або організмами з гранулами в травній системі[18].

Незважаючи на те, що мікропластичне поглинання було зафіксовано для ряду видів, організми, здається, відкидають мікропластик до перетравлення та виводять мікропластик після перетравлення. Виробництво псевдофекалій є формою відторгнення перед травленням, але вимагає додаткових енергетичних витрат. Крім того, тривале виробництво псевдокалів може призвести до голоду. З іншого боку, багатощетинкові хробаки, морські огірки та морські їжаки здатні виводити небажані речовини через кишковий тракт, не зазнаючи очевидної шкоди. Повідомлялося про побічні ефекти поглинання мікропластичних речовин для хробаків: втрата ваги позитивно корелювала з концентрацією колосових відкладень (40–1300 мкм полістиролу), що зафіксувало суттєво знижену живильну активність та суттєво зменшення запасів енергії у хробака під впливом 5% непластифікованого полівінілхлориду (U -PVC). Пригнічене годування зменшує засвоєння енергії, порушуючи фізичну форму.

1.5 Вплив мікропластичного забруднення на людину

Пластикові полімери, як правило, вважаються інертними і мало небезпечними для здоров'я людини, а ризики для здоров'я, пов'язані з їх використанням, пояснюються наявністю широкого спектру пластикових добавок, які вони можуть містити, разом із залишковими мономерами, які можуть залишатися в структурі полімера[19]. Пластмаси синтезуються з мономерів, які полімеризуються з утворенням макромолекулярних ланцюгів. В процесі виробництва може бути доданий ряд додаткових хімікатів, включаючи ініціатори, каталізатори і розчинники. Добавки, які можуть змінити природу кінцевого пластика, включають стабілізатори, пластифікатори, антипірени, пігменти і наповнювачі. Добавки не зв'язуються з полімерною матрицею, і через їх низьку молекулярну масу ці речовини можуть вимиватися з пластичного полімеру в навколишнє середовище, в тому числі в повітря, воду, їжу або тканини тіла.

Сенс виділення мікропластика як окремої проблеми полягає в тому, що якою б не була хімічна природа і джерело частинок, сам по собі їх невеликий розмір надає частинкам безліч загальних властивостей. Масове виробництво привело до того, що на планеті, схоже, не залишилося жодної екосистеми, де б можна було виявити його. Мікропласткк важко помітити неозброєним оком, він легко переноситься вітром і проходить системи фільтрації, його охоче поїдають тварини, в результаті чого штучні полімери накопичуються в їх організмі і передаються по харчовому ланцюжку аж до людини. І процентний вміст даної речовини, яка потрапила в його тканини, в кілька тисяч разів вище, ніж воно було спочатку у воді.

Один з найбільш повних і сучасних оглядів усіх досліджень мікропластика був складений для Європейської комісії експертами і вченими групи SAPEA на початку 2019 року. Він присвячений аналізу всіх можливих наслідків пластикового забруднення і його впливу на здоров'я людини[20]. Загальний висновок комісії полягав в тому, що:

- про небезпеку мікропластика на сьогодні «відомо мало, а те, що відомо, оточене невизначеністю»;
- є недостатньо інформації для того, щоб зробити тверді висновки про токсичність, пов'язаної з загрозою фізичної розправи пластикових частинок, особливо для нанорозмірних частинок;
- немає достовірної інформації, яка дозволила б припустити, що це може бути небезпечно.

Хоча експерти визнають, що даних про глобальний вплив мікропластика, про його реальної концентрації в різних місцях планети поки дуже мало, в той же час через відсутність загальних стандартних методик вимірювання, результати одних досліджень часом дуже складно зістикувати з іншими.

За підрахунками експертів, люди по всьому світу вживають близько 5 г мікропластика щотижня, що дорівнює вазі банківської карти[21]. Виділяють 3 джерела попадання мікропластика в організм людини: повітря, вода, їжа. Його називають «тихим вбивцею»: він викликає хвороби і зупиняє репродукцію живих

організмів. Існують 3 типи факторів, які потенційно можуть бути небезпечні для людини: фізична дія частинок, хімічні речовини, що виділяються пластиком, і потрапляння в організм бактерій, які утворюють біоплівки на поверхні частинок.

Мікропластик, потрапляючи в організм, надає комплексну дію. З шлунку і кишечника може потрапити в кров і рознестися по всьому організму, накопичуючись в печінці, нирках і інших органах. Потрапивши в легені, наприклад, може викликати механічні пошкодження і запальні реакції. Накопичуючись в організмі, він здатний надавати канцерогенний вплив і приводити до мутацій клітин і виникнення новоутворень[22]. Також мікропластик є адсорбентом, тобто здатний вбирати речовини, в яких знаходиться. Експериментально доведено зв'язок між впливом пластика і захворюваннями травної системи, нервової системи, рак, особливо на лейкемію, зниженням репродуктивної функції та генетичними мутаціями.

Необхідно відзначити також токсичну дію пластика, токсичні властивості яких можна віднести до наступних факторів:

- в результаті поглинання пластика водними тваринами, залишкові мономери, які присутні в складі пластику, або токсичні добавки, які використовуються при його виробництві, можуть вилугувувати;

- виділення токсичних проміжних продуктів при частковій деградації пластика. Наприклад, при спалюванні полістиролу (PS) можуть утворюватися стирол та інші ароматичні з'єднання. При цьому частково згорілий пластик може мати досить великі концентрації стиролу та інших ароматичних сполук;

- СОЗ, які присутні у водному середовищі, можуть абсорбуватися і концентруватися на поверхні пластикових частинок[23].

Особливе значення має ризик, пов'язаний з високою концентрацією СОЗ. Вода, як правило, вже містить невеликий обсяг хімічних речовин таких, як промислові хімікати і пестициди, які потрапляють у водні об'єкти зі стічними водами. СОЗ, а саме поліхлоровані біфеніли (ПХБ), полібромдіфенілові ефіри (ПБДЕ) і перфтороктановою кислота (ПФОК), можуть володіти коефіцієнтом розподілу полімер-вода на користь полімеру[24]. Цей коефіцієнт може бути

замінений іншим, але більш простим коефіцієнтом розподілу ліпідів і води. Незважаючи на це, для деяких СОЗ, такий розподіл може привести до серйозної недооцінки коефіцієнта розподілу полімер-вода.

Висновки до розділу 1

1. Мікропластик був виявлений майже в кожному морському середовищі існування по всьому світу, і щільність пластика разом з океанськими течіями значно впливає на їх поширення. Щорічно у водні об'єкти потрапляє від 5 до 13 млн тон пластикових відходів.

2. Поєднуючи два класи мікропластичних розмірів, а саме 0,33–1,00 мм та 1,01–4,75 мм, вони становлять 92,4% загальної кількості частинок, і в порівнянні один з одним найменша мікропластична категорія (0,33–1,00 мм) мала приблизно на 40% менше часток, ніж більші частинки мікропластика (1,01–4,75 мм).

3. Слід виділити два основних процеси, що призводять до утворення мікропластика у водних об'єктах:

- безпосереднє влучення у водне середовище мікропластичних частинок, які використовуються в різних споживчих товарах;

- деструкція більших пластикових відходів, що потрапляють у водні об'єкти з суші.

4. Широке поширення та накопичення мікропластиків викликає занепокоєння щодо взаємодії та потенційного впливу мікропластиків на морські організми, які можуть випадково або вибірково проковтнути мікропластик.

5. Мікропластик, потрапляючи в організм людини, надає комплексний шкідливий вплив. З шлунку і кишечника може потрапити в кров і рознестися по всьому організму, накопичуючись в печінці, нирках і інших органах. Потрапивши в легені, наприклад, може викликати механічні пошкодження і запальні реакції. Накопичуючись в організмі, він здатний надавати канцерогенний вплив і приводити до мутацій клітин і виникнення новоутворень.

2 МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ МІКРОПЛАСТИКУ У ВОДАХ СВІТОВОГО ОКЕАНУ ТА СПОСОБИ ОЧИСТКИ

2.1 Відбір зразків

Сьогодні синтетичні полімери всюди, і повсякденне життя без пластмас не можна уявити. Як наслідок, навіть самі процедури відбору, підготовки і аналізу мікропластичних матеріалів залежать від повсюдного поширення синтетичних полімерів в довкіллі[25]. Отже, безліч джерел забруднення, навіть обладнання для відбору проб через одяг або повітряні частинки можуть скомпрометувати аналіз мікропластику у навколишньому середовищі. Це може призвести до значного завищення концентрації мікропластику у зразках. Через їх здатність зависати в повітрі, особливо волокна мають високий потенціал забруднення і можуть спричинити проблеми під час мікропластичного аналізу. Таким чином, особливу увагу слід приділити запобіганню забрудненню. Потенційних джерел забруднення слід уникати, замінюючи пластикові прилади або лабораторний посуд іншим матеріалом, і настійно рекомендується використання контрольних зразків. Аналіз контрольних зразків полегшує ідентифікацію джерела у разі забруднення.

Через відносно низькі концентрації у навколишньому середовищі відбір проб мікропластичних частинок, як правило, вимагає великих обсягів зразків. Таким чином, зразки з відкритої води зазвичай беруть планктонними сітками різного розміру отвору. Морська поверхня відбирається для плаваючих мікропластів тралами або нейстоновими сітками (рис. 2.1). Об'єм, відфільтрований сіткою, зазвичай реєструється витратоміром, встановленим на отворі сітки, що дозволяє нормалізувати об'єм відфільтрованої води і, таким чином, розрахувати концентрації мікропластів (одиниць / грам) на одиницю об'єму води.



Рисунок 2.1 – Нейстон-катамаран (а) та манта-трал (б) під час тралювання

Мантові тралові мережі та нейстонові сітки підходять для відбору проб мікропластику, який плаває на поверхні водойм. Сітку Neuston можна використовувати в умовах сильного вітру та хвиль, тоді як сітка Manta підходить для спокійної води. Загальні розміри тралових сіток нейстон і манта коливаються від 50 мкм до 3000 мкм, а розмір отворів близько 300 мкм є найбільш часто використовуваним[26]. Переваги обох сіток полягають у тому, що за досить короткий час можна взяти проби з великих обсягів води, але це може знизити фактичну концентрацію мікропластику у морській воді, оскільки частинки менше 50 мкм, які є більш токсикологічно значущими, буде легко уникнути.

Сітка Бонго використовується для збору зразків товщ води, і вона може брати проби на поверхні моря, а також на глибинах середнього океану (рис. 2.2). Сітка Bongo - це надійна одноблочна евакуаційна платформа для відбору проб у мілководді.

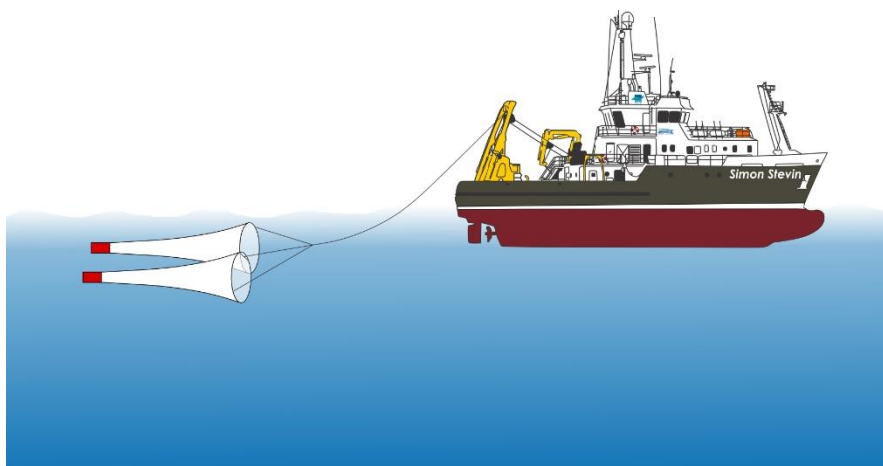


Рисунок 2.2 – Сітка Bongo

Однією з унікальних особливостей мережі Bongo є її механізм відкривання та закривання, що дозволяє дискредитувати дискретизацію з відомою глибиною.

Водяний стовп може бути відібраний для суспендованого мікропластику шляхом тралювання різними планктонними сітками. Швидкість тралювання залежить від погодних умов та течії, але зазвичай становить від 1 до 5 вузлів[27]. Час тралення залежить від концентрації сестону (сукупність організму та неживої речовини, що плаває у водному середовищі) і становить від декількох хвилин до декількох годин. Зразок планктону концентрується в кінці сітки, і після відновлення, сітку потрібно ретельно промити з зовнішньої сторони, щоб гарантувати, що весь планктон і сміття вимиті в тріску. Важливо переконатись, що в сітці не залишається залишкового зразка, що призведе до перенесення мікропластику на наступний зразок. Нарешті, вміст розфасовки переноситься у контейнер для зразків і фіксується за допомогою пластичних закріплювачів (наприклад, формаліну) або зберігається замороженим. Якщо частинки безпосередньо відсортовані, їх слід висушити і тримати в темряві до подальшого аналізу.

Розмір частинок, що утримуються, а також об'єм, що фільтрується, є прямим наслідком використовуваного розміру сітки. Розміри очей, використаних для відбору проб у дослідженнях, коливалися від 50 до 3000 мкм. Іншим фактором, що впливає на відфільтрований об'єм, є чистий розмір,

тобто площа, яка діє як фільтр. Залежно від концентрації сестону у воді можна фільтрувати від декількох тисяч літрів до декількох сотень кубічних метрів, поки сітка не засмітиться. Пори року з червоними припливами або цвітінням планктону та медуз, як правило, несприятливі для відбору проб великих обсягів води. Зазвичай сітки мають довжину 3–4,5 м, а розмір очей, які найчастіше використовуються, близько 300 мкм. Ці сітки не беруть кількісних зразків мікропластичних частинок <300 мкм, але дозволяють відбирати проби більших обсягів води.

2.2 Методи відбору проб зоопланктону

Одним із часто використовуваних інструментів для ідентифікації мікропластику з вод є методи відбору проб зоопланктону на основі мережі. Для того, щоб зробити зразки більш репрезентативними, слід збирати великі обсяги води. Для оцінки концентрацій мікропластику у відкритих водоймищах використовуються сітки з різними розмірами вічок. Три види зоопланктонних сіток, включаючи тралу манту, нейстон та сітку бонго, широко використовуються.

Мантові тралові мережі та нейстонові сітки підходять для відбору проб мікропластику, який плаває на поверхні водойм. Сітку Neuston можна використовувати в умовах сильного вітру та хвиль, тоді як сітка Manta підходить для спокійної води. Загальні розміри тралових сіток нейстон і манта коливаються від 50 мкм до 3000 мкм, а розмір очей близько 300 мкм є найбільш часто використовуваним[28].

Перед проведенням характеристик необхідні процеси виділення та екстракції, оскільки органічні речовини, водорості та інші домішки змішуються із зразками мікропластику. Поділ зразків мікропластику включає дві основні категорії: фізичні методи, такі як розділення щільності, фільтрація та просіювання, та біохімічні методи, включаючи кисле або лужне перетравлення, окислення та ферментативну деградацію.

Щільність мікропластику варіюється залежно від їх типу полімеру та виробничих процесів, а питомі значення щільності зазвичай коливаються від 0,8 до 1,4 г/см³. Оскільки типова щільність осадів становить близько 2,7 г/см³, що важче більшості частинок мікропластику, легші предмети можна відокремити від важчих, змішуючи з насиченими розчинами солей і струшуючи протягом певного періоду часу[29]. Після цього менш щільні частинки будуть плавати на поверхні розсолів, тоді як більш щільні відкладення опускатимуться на дно. Для розділення різних частинок мікропластику застосовують різні розсоли розчину, а щільність розчинів розсолу, що використовуються для розділення щільності, часто повинна бути вище 1,4 г/см³. Насичений розчин хлориду натрію (NaCl, щільність 1,2 г/см³) є одним із найбільш часто використовуваних флотаційних реагентів завдяки своїй дешевій ціні, високій доступності та екологічній доброякісності.

Мікроскопи, включаючи звичайний оптичний мікроскоп, стереоскоп, флуоресцентний мікроскоп та скануючий електронний мікроскоп, можуть бути використані для реєстрації класифікації та чисельності великих частинок мікропластику із характерними кольорами або морфологіями. Проте візуальний огляд є суб'єктивним методом ідентифікації мікропластику, оскільки різні спостерігачі можуть отримувати різні результати спостереження, і для проведення цієї роботи потрібен значний час. Крім того, досить складно відрізнити мікропластик від інших органічних або неорганічних речовин, розміри частинок яких подібні до нього.

Таким чином, спектроскопічні підходи, такі як інфрачервона спектроскопія перетворення Фур'є (FTIR), спектроскопія КРС та хроматографія на піролізному газі в поєднанні з мас-спектрометрією (Pyro-GC-MS), служать більш точними методами для визначення типів полімерів. Завдяки характеристикам вартості, ефективності та надійності ці методи широко використовуються і настійно рекомендуються багатьма дослідниками[30].

Типи полімерів можна визначити, порівнюючи спектри перетворення Фур'є з відомими спектрами. Спектроскопія перетворення Фур'є може

ідентифікувати мікропластик з мінімальним розміром частинок 20 мкм, тоді як спектроскопія КРС дозволяє характеризувати мікропластик, розмір часток яких менше 20 мкм.

2.3 Методи вимірювання щільності непористих пластиків

Питома щільність мікропластика може варіювати в залежності від технологічного процесу виготовлення і типу полімеру, що може допомогти при попередньої ідентифікації часток пластику. Також це є основною фізичною характеристикою, яка визначає процес міграції і тривалість перебування у зваженому стані частинок мікропластика у воді.

Перед проведенням вимірювань рекомендується вимочувати частки в дистильованій воді з подальшим висушуванням, використовуючи рекомендації ISO 4611: 2008. Крім того, на результати може впливати щільність повітря, яка вносить поправку в підсумковий результат від 0,2% до 0,05% [31, 32].

Крім суворих умов, які включають термостатування у водяній бані, стандарти пропонують також використовувати 13 готових розчинів, що дозволяють провести вимірювання щільності пластика і стандартизувати підхід до стану нейтральної плавучості. Даний етап полягає в тому, що всі частинки пластику занурюються в розчин з меншою щільністю (наприклад, етиловий спирт) і шляхом додавання більш щільного розчину (наприклад, розчину $ZnCl_2$), матеріал починає спливати. У той же час, використовуючи методику Морето-Фергюссона можна простежити таку закономірність: при збільшенні щільності важкий пластик піднімається на поверхню, а при зниженні щільності – легкий пластик починає тонути. Термостатування, яке описується в ISO 1183-1:2012 здатне прискорити процес зміни щільності за допомогою градуовальної залежності, яка пов'язує щільність робочого розчину з об'ємом більш щільного розчину, який додається до нього (наприклад, $ZnCl$).

При використанні даного методу необхідність вимірювати щільність рідини після кожної процедури пропадає. Це значно полегшує і прискорює

процес вимірювання, в порівнянні з методом, описаному в ГОСТ 15139-69. Даний ГОСТ пропонує використовувати дистильовану воду в компоненті з етиловим спиртом. При цьому вимірювання питомої щільності складає всього лише від 0,79 до 1,00 г/см³. Пропоноване в ISO 1183-1:2012 використання двох розчинів з безперервною зміною щільності від 0,79 до 1,7 г/см³ дозволяє розраховувати, що при удосконаленні технологій, навіть в незначному масштабі, дозволить визначати питому щільність відразу для великої кількості частинок з різною щільністю, які містяться в одній пробі. Необхідно відзначати щільність робочого розчину при нейтралізації плавучості частинок і продовжити титрування. Коли ж частинки спливають на поверхню розчину їх необхідно зібрати пінцетом і помістити в контейнер або бюкс [33, 34].

Підготовка проб повинна здійснюватися в залежності від цілей, переслідуваних при аналізі питомої щільності частинок. При необхідності визначення уявної щільності частинки, тобто її як окремої частки, охарактеризувати швидкість або рух осідання у водному середовищі, то підготовка проби буде полягати в тому, щоб провести термостатування проби при кімнатній температурі і близькою до природних умов вологості. Так, термостатування проби повинно виконуватися в щільно закритій ємності з невеликою кількістю води. Перед початком процедури всі частинки мікропластика промиваються дистильованою водою, для унеможливлення потрапляння різних речовин і організмів, здатних вплинути на результати експерименту.

Якщо ж вимірювання щільності пластика проводиться з метою вимірювання чистого матеріалу, то процедура підготовки проби дещо ускладняється. В такому випадку необхідно:

1. Очистити частинки пластика від біологічного матеріалу.
2. Витягти з частинок всю воду і реактиви, що залишилися після першого етапу. Для цього потрібно протягом деякого часу опустити частки в дистильовану воду (відповідно до ISO 4611:2008 протягом 86 годин при оптимальних умовах 23 ± 2 °C).

3. Просушити частки в сушильній шафі при температурі 50°C протягом 24 годин.

4. Привести частки до нормальних за допомогою ексикатора, тобто ємності, в якій підтримуються певні умови[35].

2.4 Метод аналізу мікропластика в пробах води для проекту MARBLE

Даний метод застосовується при аналізі проб води на наявність мікропластика як зваженого речовини, сконцентрованого в лабораторних мул польових умовах.

Суть методу полягає в фільтруванні суспензій, які були зібрані за допомогою нейлон мережі, з розміром отвора 5,0 мм і 0,175 мм. Вимірювання питомої щільності частинок, що спостерігається в природному середовищі, проводиться титрометричним методом. Зібраний з мереж матеріал занурюють в розчин перекису водню з каталізатором Fe (II), для того щоб розчинити лабільну органічну речовину. Мінералізовані біологічні залишки, які не розчинилися, піддаються щільносному поділу в розчині ZnCl_2 . Після проведення процедури сепарації, пробу необхідно профільтрувати через сито з розміром 0,175 мм, просушити і за допомогою мікроскопа відібрати частинками пластика для визначення його концентрації[36].

Даний метод застосовується для визначення кількості, маси і питомої щільності пластика від 0,8 до $1,5\text{ г/см}^3$. За допомогою даного методу можна визначити поліетилен, полістирол, поліпропілен, полівінілхлорид.

Для аналізу проб води на наявність мікропластика даним методом першим етапом проводять сире просіювання. Для цього пробу пропускають через встановлені один під одним сита з розмірами отвору 5,0 мм і 0,175 мм. Ємність, в яку була зібрана проба необхідно промити дистильованою водою, для того щоб всі частинки, що залишилися на стінках і дні, були перенесені в сито. Сита з матеріалом добре промити дистильованою водою і дати їй стекти. Видалити відсортований і очищений матеріал з верхнього сита. Частки розміром від 1,0 мм

до 5,0 мм видаляються з нижнього сита. При необхідності більш ретельної ідентифікації можна використовувати мікроскоп або лупу. На даному етапі, в якості мікропластика можуть відбиратися такі частинки як:

- з відсутністю клітинної структури і інших органічних форм;
- ті, які мають рівномірне забарвлення волокон, а також товщину по всій довжині.

При відборі проб частки поміщаються в малий бюкс з розміром 15×20 мм. В даний бюкс необхідно додати воду так, щоб вона покрила частинки. В другий великий бюкс з розміром 15×40 мм поміщаються частинки, що залишилися частинки з сита з допомогою пінцета. Останній бюкс відправляють на зберігання до холодильнику.

За допомогою пінцета або шляхом переливу, з першого бюкса переносяться частки мікропластика в лабораторний стакан або циліндр (100 мл) з етиловим спиртом (30 мл). Частинки повинні опуститися на дно. Якщо після занурення або в процесі опускання з'явилися пухирці повітря, то розчин необхідно перемішати скляною паличкою або лопаткою[37].

В лабораторний стакан необхідно помістити магніт магнітної мішалки і встановити магнітну мішалку під бюретками. На магнітну мішалку встановити лабораторний стакан з розчином і додавати по кілька крапель розчину з бюретки об'ємом 25 мл в лабораторний стакан. Перемішувати розчин за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хвилин, потім вимкнути. При перемішуванні допускається використовувати скляну паличку або лопатку тримаючи її при цьому вертикально і не створюючи бульбашок.

По мірі додавання розчину в лабораторний стакан поведінка зразків буде поступово змінюватися. При збільшенні концентрації розчину частки будуть повільніше осідати на дно лабораторної склянки. Після того, як швидкість осідання почне сповільнюватися більш щільний розчин з бюретки 10 мл додається до зразків в обсязі 0,05 мл.

Після того як перші частки перейдуть у зважений стан і перестане осідати протягом 1 хвилини після перемішування, можна провести процедуру

вимірювання щільності розчину. Для цього необхідно відібрати 1 мл розчину за допомогою автоматичної піпетки і перенести його в другий бюкс, який був попередньо відтарован.

Перед тарування в бюкс додається гас в обсязі 1 мл для зменшення випаровування спирту. Після чого, тарований бюкс з пробой поміщається на аналітичні ваги. Тарування триває до досягнення плавучості наступної частки, після чого знову проводиться вимірювання щільності розчину. Вимірювання тривають до тих пір, поки всі частинки не спливають на поверхню і не будуть перенесені в другий бюкс. Щільність робочого розчину повинна становити 1,5 г/мл. Для цього потрібно близько 70 мл розчину ZnCl_2 з щільністю 1,8 г/мл[29].

Для частинок, що містяться в другому бюксі, проводиться рідке окислення в перекису водню. Для аналізу мікропластика за допомогою мікроскопа використовується маленький бюкс 15×20 мм і зважений на аналітичних вагах. Використовуючи пінцет і мікроскоп зі збільшенням 40X необхідно вибрати частки поверхні сита і провести вимірювання їх розміру і типу. Всі виміряні частки переносяться в маленький бюкс.

2.5 Вибір організмів для біоіндикації

Біоіндикація передбачає виявлення того що вже відбулося або відбувається з забруднення навколишнього середовища за функціональними характеристиками особин і екологічними характеристиками спільнот організмів[25].

Тут використовуються два основні підходи:

- 1) вилучення та дослідження організмів;
- 2) дослідження екскрементів великих живих організмів.

Для цілей моніторингу важливим є виявлення відповідних видів-індикаторів, тобто, встановлення того, чи є той чи інший вид показовим для даного регіону і чи достатньо він поширений в ньому, щоб було можливим повторне взяття проб. У питаннях навколишнього середовища індикатори часто

використовуються для опису його "стану", тобто рівня відхилення обраного "показника".

Доцільний індикатор повинен бути:

- зрозумілим для суспільства;
- гнучким і здатним до змін;
- економічно вигідним;
- політично релевантним.

Для вибору відповідних індикаторів і встановлення цілей також необхідно брати до уваги ряд інших чинників:

- мета оцінювання;
- ступінь деталізації в описі компонентів, обраних для моніторингу;
- просторова приналежність ділянок дослідження – місцевий рівень, державний, міжнародний (від <1 м до сотень кілометрів);
- тимчасова варіативність для вимірюваних компонентів – добова, тижнева, річна, міжрічна, епізодична;
- доступність економічно вигідних технологій та підходів щодо взяття проб і уніфікації моніторингу[26].

Таблиця 2.1 – Загальні визначення індикаторів стану навколишнього середовища.

Термін	Визначення	Приклад
1	2	3
Індикатор	Міра стану об'єкта, схильного впливу (наприклад, засмічення)	Кількість предметів сміття на пляжах на одиницю площі
Основний параметр	Відносний стан, заснований на даних, отриманих шляхом моніторингу індикатора в навколишньому середовищі	Кількість предметів сміття на одиницю площі
Непрямий показник	Непряма міра впливу	Щільність населення прибережних зон, інтенсивність судноплавства, число туристів, розмір і місце розташування рибальського флоту, відсоток некерованих твердих відходів

Продовження таблиці 2.1

1	2	3
Мета	Бажаний стан, зазвичай визначається керуючими органами на національному або регіональному рівнях, які передбачають, що заходи ефективного управління можуть сприяти його досягненню	Кількість предметів <'у' на одиницю площі
Мотивуюча мета	Стан, бажаний для досягнення в майбутньому, якого не можна досягти в короткостроковій перспективі	

З введенням Глобального партнерства з морського сміття (GPML) був запропонований набір індикаторів, що стосуються морського пластика. Сюди входять і індикатори стану середовища, і "процесні" індикатори, що показують прогрес у впровадженні GPML. Це індикатори щодо високого рівня, які можна адаптувати до конкретної екологічної, соціальної та економічної обстановці окремо взятої нації чи регіону.

Деякі Регіональні морські конвенції та Плани дій координували впровадження програм моніторингу морського сміття і розробили індикатори стану і впливу щодо морського сміття з метою визначення прийнятного стану середовища. Наприклад, в рамках Середземноморського плану дій ЮНЕП був розроблений і впроваджений моніторинг і програма оцінювання, засновані на трьох загально регіональних індикаторах.

В ЄС було прийнято Рамкову директива, що пропонує Морську стратегію для європейських морів[38]. Були прийняті 11 характеристик, що описують стан європейських морів з метою визначення Прийнятного стану середовища (Good Environmental Status - GES), вимірюваного із застосуванням світових індикаторів і відповідних індикаторів ЦУР. Однією з цих характеристик є морський сміття. Були опубліковані детальні технологічні рекомендації та керівництва, що охоплюють вибір індикаторів і прийнятні технології моніторингу (JRC 2011, 2013). Був розроблений набір критеріїв, які допомагають у виборі та впровадженні відповідних індикаторів (Блок 11.1). Він був застосований до серій індикаторів макро- і мікропластика в морській воді, на морському дні, на берегах і в біоті.

У разі морського сміття слід встановлювати зв'язок між наявністю конкретного сміття і його джерелом (джерелами), який можна контролювати. Цей зв'язок буває важко встановити, так як одні й ті ж предмети можуть відбуватися з кількох різних джерел (розташованих на суші або в морі). Далі, це ускладнюється тим, що джерело походження цього сміття може перебувати поза юрисдикцією адміністрації.

Доцільно мати якийсь "стандарт" кількості макро- і мікропластика в потоках сміття або на певних ділянках середовища. У деяких випадках це є практичною мірою. Однак в більшості випадків цілі швидше відносяться до досягненню пропорційного скорочення зі "стандартів", що встановлюються в місцевому масштабі з урахуванням відповідних джерел, шляхів та соціального, екологічного та економічного контексту.

Звід стандартів щодо забруднювачів в харчових продуктах уже представлений в книзі «Кодекс Аліментаріус» [39]. Однак поки що не існує стандартів щодо кількості нано- та мікропластика. Для того щоб розробити стандарти, необхідно встановити співвідношення ризиків між числом частинок і можливою шкодою, беручи до уваги їх розмір, форму, склад, кількість і шляхи потрапляння. В даний час не існує прийнятих стандартів за концентраціями нано- та мікропластика в різних середовищах. Це область, яка потребує подальшого дослідження, заснована на прагматичній оцінці ризиків, для спрямування ресурсів на скорочення найбільш істотних ризиків.

Для встановлення тенденцій в достатку пластику потрібні вибір відповідного індикатора, розробка розумної стратегії збору і аналізу проб в поєднанні з проведенням моніторингової програми протягом періоду часу, достатнього для того, щоб встановити динаміку, яка показує наявність тенденції з урахуванням наявної варіативності даних.

У світовому масштабі поки мало прикладів створення таких умов. Однак було проведено два особливих дослідження, описаних ван Франекером і Лоу:

— концентрації плаваючого пластику на поверхні в Північноатлантичному вирі (буксирувані планктонні мережі);

— випадки поглинання пластика дурненькими в акваторії Північного моря[29].

Біологічні індикатори для пластиків, як правило, фокусуються на поширених видах, схильних до нерозбірливості в їжі, або на тих, які можуть прийняти пластик за їжу.

Регіональні дослідження виявляються спрямованими на специфічні види, в залежності від місцевої фауни. Один з найстійкіших біологічних індикаторів був прийнятий в Нідерландах на підставі кількості пластику, що знаходяться в шлунках дурненьких (*Fulmarus glacialis*). Цей підхід зараз став одним із маркерів екологічної якісної оцінки, використовуваних OSPAR як для оцінювання великої кількості пластикового сміття в морі, так і для виявлення регіональних відмінностей і тенденцій протягом часу. Очевидно, що вибір біологічного індикатора буде залежати від регіону. У Середземномор'ї показовим видом визнана головаста черепаха (*Caretta caretta*)[40].

Приклад дурненьких як індикатора ясно показує, що присутність пластику була відносно постійною останні кілька років, а найбільші обсяги пов'язані з місцями проходження кораблів і з областями промисловості, що розвивається. Однією з важливих тенденцій було стійке скорочення "промислового" пластику (тобто полімерних гранул). Ця тенденція також чітко простежується по пробах, узятим буксированими мережами в Північноатлантичному вирі. Однак в цілому, зустрічальність пластику має високу варіативність і ніяких статистично значущих тенденцій не простежується.

Основною перешкодою для створення всеосяжних програм моніторингу та оцінювання стало відсутність методологій, прийнятних на міжнародному рівні, зі створення і впровадження технік взяття та аналізу проб. Без цього складніше комбінувати і порівнювати набори даних і виявляти значні відмінності в просторовому і часовому поширенні.

Подальше вивчення методів має брати до уваги способи взяття проб з точки зору:

— числа і розміру зразків;

- просторового поширення і частоти проб;
- методів, використовуваних для взяття проб (збір проб, візуальне спостереження);
- методів, використовуваних для виявлення мікропластика.

Хоча деякі методи виявилися дуже корисними техніками моніторингу і виявлення складу мікрочастинок, до сих пір є недолік аналітичних методів, придатних для характеристики і підрахунку частинок маленького розміру, менше 20–30 мкм, включаючи наночастинки в пробах, взятих з середовища, і подальшого оцінювання їх концентрації. Також існує необхідність упорядкувати процес взяття проб з метою зменшення забруднення з повітря[38].

2.6 Очистка стічних вод від мікропластику за допомогою мікроорганізмів

Мікропластик тим чи іншим шляхом уникає очисні споруди. Для того, щоб цьому запобігти необхідно розробити не тільки більш ефективні фільтри і обладнання, а й новий економічний метод деградації пластика. На відміну від натуральних полімерів, пластмаси зазвичай не розкладаються мікроорганізмами, однак у міру забруднення навколишнього середовища полімерними відходами природа вчиться давати відсіч: організми, такі як гриби, бактерії, і навіть деякі види комах, пристосовуються виживати в умовах постійно прогресуючого кількості пластику в їх середовищі проживання[41].

В ході дослідження мікроорганізмів, що живуть в океані, Японські вчені знайшли колонію бактерій, що отримала назву *Ideonella sakaiensis* 201-F6, яка використовує в вуглецевому і енергетичному обміні поліетилентерефталат (ПЕТФ), також відомий як лавсан або поліестер. При вирощуванні на ПЕТФ ця культура продукує два ферменти, здатних гідролізувати ПЕТФ, і проміжний продукт реакції – моно (2-гідроксіетил) терефталеву кислоту (МГЕТ ТФК). Обидва ферменти необхідні для ефективного ферментативного перетворення ПЕТФ в два екологічно безпечних мономера: терефталеву кислоту і етиленгліколь. Цей консорціум розкладає поверхню плівки ПЕТ зі швидкістю

0,13 мг/см² × день при 30 ° С. Бактерія *Ideonella sakaiensis* здатна жити в будь-яких середовищах, що підтримують життя, а також може відноситися до виду патогенних бактерій. Також вона аеробна, тобто, живе і розвивається в окисленому середовищі. Зростання бактерії відбувається оптимально при рН = 5,5 – 9 і температурі 15 – 42 ° С [42].

За результатами досліджень місцевих лабораторій, в уже готовій до скидання воді міститься приблизно 16 волокон, 7 синтетичних частинок і 125 чорних частинок на 1 літр. Якщо в якості питомої щільності гранул пластику приймати 1,15 г/см³=1150 мг/см³ та умовно середній діаметр частинки мікропластику, який дорівнює 2,2 мм=0,22 см, тоді об'єм сферичної гранули мікропластика:

$$V = \frac{1}{6} \times \pi \times D^3 = \frac{1}{6} \times 3.14 \times 0.0106 = 0.0055 \text{ см}^3,$$

маса однієї частинки становить:

$$M = V \times \rho = 0.0055 \times 1150 = 6.325 \text{ мг}$$

На 1 літр у сумі щільність даних часток буде складати:

$$\rho_c = 148 \times 6,325 = 936,1 \text{ мг/л} = 0,936 \times 10^6 \text{ мг/м}^3$$

В ємності об'ємом 1000 л = 1×10⁶ см³ міститься 0,936×10⁶ мг мікропластика. Якщо площа поверхні складає 10000 см², то щільність суспензії становить:

$$\rho = \frac{0,936 \times 10^6}{10000} = 93,6 \text{ мг/см}^2$$

Час розкладу даної суспензії в одному кубічному метрі стічної води становить:

$$W = \frac{93.6}{0.13} = 720 \text{ днів} = 1,9 \text{ років}$$

Такий термін потрібно для розщеплення мікропластика в одному кубічному метрі механічно і біологічно очищеної стічної води бактерією *Ideonella sakaiensis* 201-F6[43].

Також у Пакистані був виявлений гриб, який розкладає полієфіуретан: *Aspergillus Tubinhensis*. Деградує здатність гриба досліджували в трьох середовищах: в ґрунті, на поверхні агар-агар і в рідкому середовищі. Міцелій гриба колонізує на поверхні ПУ-плівки і пошкоджує її. За ефективністю руйнування рідке середовище знаходиться на другому місці, в якій плівка повністю розклалась на дрібні частинки за два місяці.

За даними різних досліджень за 2017 рік можна виявити важливість очисних споруд на шляху мікропластика у водойму. Так, наприклад, в Парижі та його передмістях у стічних водах були виявлені високі рівні концентрації волокон ($260\text{--}320 \times 10^3$ часток/м³), в очищених ж стічних водах забруднення скоротилося до $14\text{--}50 \times 10^3$ часток/м³ [44].

Для порівняння, на очисних спорудах шведського населеного пункту Лісека з населенням 7600 чол., приплив становив приблизно 3200×10^3 часток/год, а на виході мали 1770 частинок/год [45]. У першому випадку ефект очищення склав 85%, у другому більше 99%. Головним недоліком даного методу є довгий час розкладання, на очисних спорудах немає стільки часу для окремого процесу розкладання частинок мікропластику. Даний метод може застосовуватись лише на підприємствах, які зможуть забезпечити протікання даного процесу.

2.6 Очистка вод від мікропластику за допомогою вуглецевих нанотрубок

Група дослідників з Аделаїдського університету виявила безпечний для навколишнього середовища спосіб очищення води від мікропластика за допомогою намагнічених вугільних нанотрубок (рис.2.3). Австралійські дослідники обрали цікавий підхід. Вони поставили перед собою мету: створити недовговічні хімічні речовини, а точніше активні форми кисню (АФК), які запускають ланцюгові реакції і переробляють мікрочастинки пластику в крихітні і нешкідливі розчинні у воді сполуки. АФК часто виробляються з використанням важких металів, таких як залізо або кобальт, тому вони самі по собі є небезпечними забруднювачами[46].

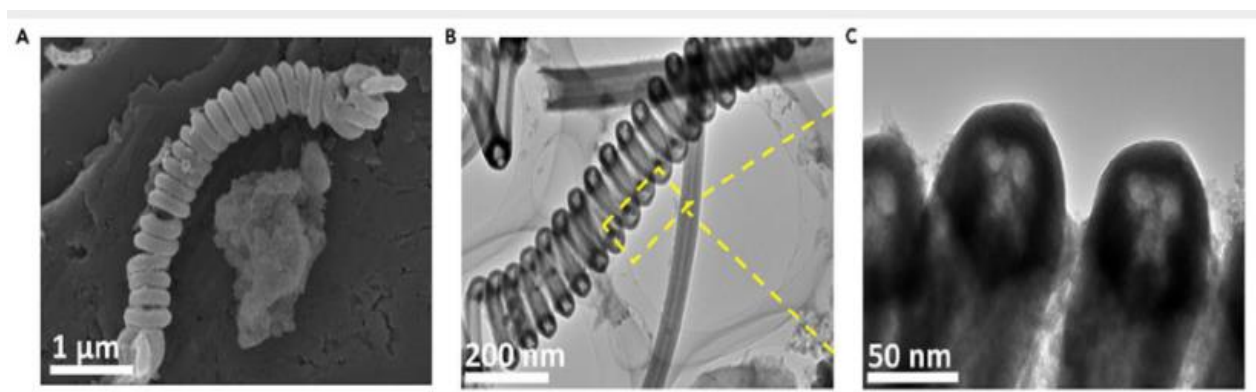


Рисунок 2.3 – Вугільні нанопружини під електронним мікроскопом

Вчені ж знайшли нешкідливий для навколишнього середовища шлях відтворення АФК – вони використовували скручені в пружинки вугільні нанотрубки з додаванням азоту. Також для запобігання вилугування і для намагнічування трубок застосовувалося мала кількість марганцю. Отримані каталізатори створювали кислотну середу і розчиняли значну частину мікропластика всього за 8 годин[47].

Вагома перевага винаходу полягає в тому, що магнітні нанотрубки можна з легкістю витягувати зі стічних вод і повторно використовувати для проведення очисних робіт. Оскільки мікропластик часто відрізняється різноманітним

складом, вчені планують адаптувати винахід до роботи з пластиком самого різного походження.

Висновки до розділу 2

1. Особливу увагу при відборі проб води слід приділити запобіганню забрудненню. Потенційних джерел забруднення слід уникати, замінюючи пластикові прилади або лабораторний посуд іншим матеріалом, і настійно рекомендується використання контрольних зразків.

2. На даний час для аналізу вод Світового океану на наявність мікропластику використовують мережу Нейстона та мережу Манта. Сітку Neuston можна використовувати в умовах сильного вітру та хвиль, тоді як сітка Manta підходить для спокійної води. Час тралення залежить від концентрації сестону і становить від декількох хвилин до декількох годин.

3. Одним із часто використовуваних інструментів для ідентифікації мікропластику з вод є методи відбору проб зоопланктону. Поділ зразків мікропластику включає дві основні категорії: фізичні методи, такі як розділення щільності, фільтрація та просіювання, та біохімічні методи, включаючи кисле або лужне перетравлення, окислення та ферментативну деградацію.

4. Суть методу аналізу мікропластика в пробах води для проекту MARBLE полягає в фільтруванні суспензій, які були зібрані за допомогою нейлон мережі, з розміром вічка 5,0 мм і 0,175 мм. Вимірювання питомої щільності частинок, що спостерігається в природному середовищі, проводиться титриметричним методом.

5. Для цілей моніторингу важливим є виявлення відповідних видів-індикаторів. З введенням Глобального партнерства з морського сміття (GPML) був запропонований набір індикаторів, що стосуються морського пластика. Біологічні індикатори для пластиків, як правило, фокусуються на поширених видах, схильних до нерозбірливості в їжі, або на тих, які можуть прийняти пластик за їжу.

6. З літертурних джерел виявлено два основних метода очистки вод від мікропластику: бактерії (*Ideonella sakaiensis* 201-F6), які продукують два ферменти, здатних гідролізувати ПЕТФ та вуглецеві нанотрубки. Головним недоліком першого методу є довгий час розкладання, а вагомою перевагою використання для очистки вуглецевих нанотрубок є те, що їх можна з легкістю витягувати зі стічних вод і повторно використовувати для проведення очисних робіт.

3 ВИКОРИСТАННЯ АСЦИДІЙ ДЛЯ БІОІНДИКАЦІЇ МІКРОПЛАСТИКУ

3.1 Загальна характеристика асцидій

Асцидії, або морські бризки, є найбільшим і найрізноманітнішим класом підтипу Tunicata (також відомого як Urochordata). Вони охоплюють приблизно 3000 описаних видів, що зустрічаються у всіх морських середовищах існування – від мілководдя до глибокого моря. Розміри асцидій від 0,1 мм до 40-50 см[48]. У світовому масштабі приділяється велика увага до асцидій завдяки:

- їх поживна цінність;
- їх здатність виробляти біоактивні сполуки, зокрема речовини які служать цитотоксичними, антибактеріальними, жарознижувальними, знеболюючими та гістаміновими препаратами та сполуками проти різних пухлин твердого типу;
- а також їх використання у дослідженнях еволюційної біології розвитку.

За зовнішнім виглядом одиночна асцидія нагадує двогорлу банку, щільно прикріплену підставою до субстрату і має два отвори – ротовий і клоачний (атріальний) сифони (рис. 3.1)[49].



Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд асцидій

Тіло зовні покрито тунікою, що володіє складною структурою: вона одягнена тонкою, зазвичай твердою кутикулою, під якою лежить щільна

фіброзна мережа, яка містить клітковину подібну речовину – туніцин і кислі мукополісахариди. У одних видів асцидій туніка тонка, гладка, напівпрозора, іноді студениста або желеподібна, у інших – товста, горбиста[50].

Рухи асцидій обмежені. При подразненні їх тіло стискається, вода з силою виштовхується з обох сифонів. Після припинення подразнення тварина поступово розслабляється, сифони розкриваються.

Асцидії прикріплюються своїми основами до каменів на дні, причалів, днищ судів. Їх можна зустріти в усіх морях, від приливо-відливної (літоральної) зони до краю континентального шельфу, а кілька видів – навіть на океанічній абіссалі[51].

У кожної асцидії в тілі два отвори. Через один з них – ротовий – вода надходить у велику глотку з численними зябровими щілинами, що ведуть в біля зяброву порожнину. Вода, що пройшла через щілини, виводиться назовні через клоакальний отвір, а відфільтровані з неї харчові частинки обволікаються слизом і надходять в кишечник [52].

Кров асцидій відрізняється високим вмістом солей ванадію. Все асцидії гермафродити, тобто у кожної особини функціонують і яєчники, і насінники. З яєць вилуплюються личинки, що нагадують пуголовків і абсолютно не схожі на дорослу особину; присутність у них внутрішнього зачатка скелета у вигляді хорди, а також деякі інші ознаки свідчать про спорідненість асцидій з хребетними.

Личинки вільно плавають лише кілька днів, а потім прикріплюються до субстрату, зазнають метаморфоз і переходять до сидячого способу життя. Багато асцидії здатні розмножуватися брунькуванням, утворюючи або групу генетично однакових особин, або справжню колонію з пов'язаних між собою зооїдов. Забарвлення зазвичай тьмяна, але деякі тропічні форми дуже яскраві[53].

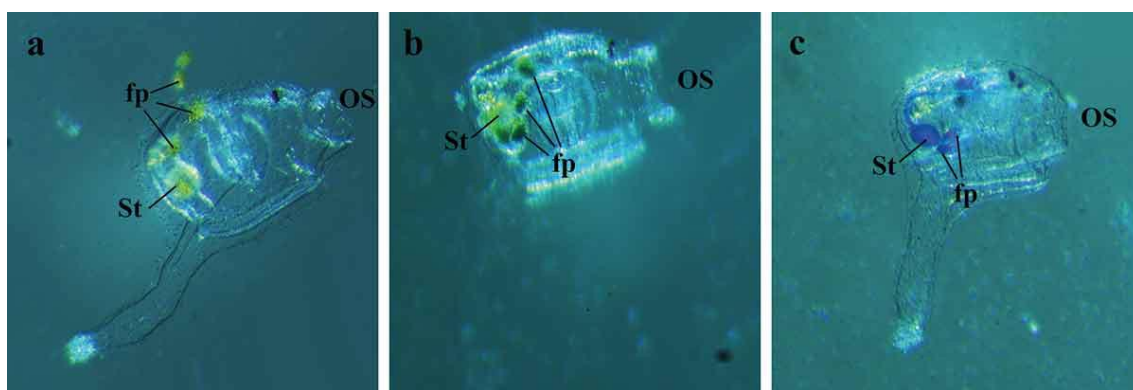
3.2 Асцидії в якості біоіндикатора

У другому розділі були проаналізовані всі необхідні параметри для вибору доцільного індикатора. У випадку ідентифікації мікропластику у водах Світового океану я пропоную використовувати асцидій. Ці організми широко розповсюджені у всіх морських середовищах, їх використання є економічно вигідним, що буде проаналізовано у четвертому розділі, та найголовніше це те, що вони не в змозі розмежовувати часточки їжі та неорганічні речовини, що дасть змогу досліджувати морське дно на наявність мікропластику.

Дорослі та молоді особи асцидій використовують глотковий кошик для фільтрації величезної кількості води в день, за оцінками приблизно 46,4 мл/хв для дорослих із загальною сухою масою 0,84 г, і вони виявились не в змозі розмежувати їжу та неорганічні частинки. У лабораторних умовах молоді особини можуть ефективно їх поглинати, навіть якщо вони присутні в низьких концентраціях (0,125 мкг/мл)[54].

За лабораторними звітами ми можемо оцінити вплив малих полістирольних частинок (діаметром 1 мкм) на розвиток личинок та молодих клітин асцидій. Крім того, ми проаналізуємо, чи можуть невеликі частинки мікропластику переміщуватися в циркулюючих рідинах.

У експериментах використовувались сферичні мікрочастинки полістиролу темно-синього кольору та діаметром 1 мкм. Синій колір дозволяє відслідковувати кульки всередині тварин, які пройшли прозору перевірку. Прозорість молодих асцидій дозволить чітко спостерігати зміст кишечника в зразках організмів (рис. 1–А). Молоді особи ефективно вживають дрібні частинки мікропластику, які чітко видимі в порожнині кишечника. Коли в середовищі були присутні як мікропластик, так і водорості, молоді асцидії не змогли їх розрізнити. Водорості та частинки мікропластику були присутні у порожнині шлунку опромінених особин (рис. 2–С)[55].



a)

б)

с)

Рисунок 3.2 – Контроль молодих асцидій (а). Вплив 25 мкг/мл (б). Вплив 1,25 мкг/мл мікропластику (с). St – шлунок; OS – Оральний Сифон; fp – фекальні гранули.

Гістологічний аналіз показав, що у юних асцидій, які зазнали впливу мікрочастинок, в порожнині кишечника скупчилися полістирольні мікросфери. Мікрочастинки були легко впізнавані за формою, кольором та розмірами. Вони були виявлені в глотці, стравоході, шлунку та кишечнику[56]. Деякі кульки були присутніми в цитоплазмі веретеноподібних клітин, локалізованих у широкій гемокоелічній порожнині, характерній для молодих асцидій. Ці клітини мали цитоплазму темних гранул діаметром 1 мкм та виходячи з цих характеристик, вони були визначені як гранульовані амебоцити з фагоцитарною активністю. Мікрогранул було особливо багато в шлунку, де вони здавалися упакованими в шкірку. Найцікавіше, що деякі мікрочастинки були знайдені поза порожниною кишечника, у позаклітинній рідині, поруч із стінкою шлунка.

Присутність мікропластику в кишечнику затримувало розвиток асцидій, ймовірно, через меншого споживання їжі і недостатнє енергопостачання. Контрольні особини, яких годували водоростями, могли отримувати всю енергію, необхідну для розвитку, в той час як молоді асцидії, які брали в їжу мікропластик і водорості, отримували меншу кількість енергії від своєї кормової активності, так як їх шлунок був заповнений мікропластиком, а кількість спожитих водоростей був різко скорочений. В цілому ці результати

підтверджують, що недостатнє харчування може бути пагубним наслідком присутності мікропластика в морському середовищі для безхребетних[57].

3.3 Використання асцидій для біоіндикації мікропластику у Чорному морі

Річковий стік води в Чорне море є найважливішою складовою водного балансу. Середній обсяг річного стоку в Чорне море оцінюється приблизно в 350 км³, причому близько 80% цього обсягу припадає на десять великих річок, три з яких знаходяться на території України (рис. 3.3). Динаміку річного стоку річки Дунай можна побачити у таблиці 3.1 та на рисунках 3.4 та 3.5[58].



Рисунок 3.3 – Багаторічний середній річний стік (км³) річок України в басейн Чорного моря.

Таблиця 3.1 – Річковий стік Дунаю в Чорне море, км³

Рік	Місяць												За рік
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2009	25,8	30,7	35,7	37,2	30,7	24,6	17,5	25	23,3	30,2	36,7	35,2	353
2010	37,3	31,7	32,3	34,3	27	19,6	14,2	13,5	12,7	18,5	23,9	20,7	286
2011	22,5	29,6	34,7	51,2	47,6	30,8	24,6	22,1	18	21,6	26,4	30,4	360
2012	27,6	24,5	39,3	53,8	53,6	42,3	37,7	35,1	35,8	29,6	20,6	29,9	430
2013	35,7	29,9	46,7	60,9	58,7	47,2	34,7	23,8	22,9	19,7	18,5	20	419
2014	23,5	28,4	37,3	32,5	23,6	20,9	17,1	14,4	19,9	22,1	29,8	37,2	307

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2015	26,1	26,1	29,4	42,9	41,4	30,4	21,7	24,1	17,3	19,7	19	28,6	327
2016	25,8	34,6	41,5	45,7	34,9	25,2	33,7	21,7	17,4	17	24,5	25,5	348
2017	44,2	32,8	52	46,6	40,4	50	46,8	31,1	25,1	28,6	25,5	42,7	466
2018	45,8	35,4	32,6	31,6	26,5	22,5	21,2	22,3	14,4	23,3	15,7	15,2	300
2019	20,6	24	32,4	33	36,5	33,4	20,9	17,4	15,3	17,7	24,1	24,2	300
Середній	30,44	29,8	37,6	42,7	38,26	31,54	26,4	22,7	20,2	22,5	24,06	28,2	354
% від річного	8,6	8,4	10,6	12,1	10,8	8,9	7,5	6,4	5,7	6,3	6,8	7,9	100



Рисунок 3.4 – Динаміка річного стоку Дунаю в Чорне море

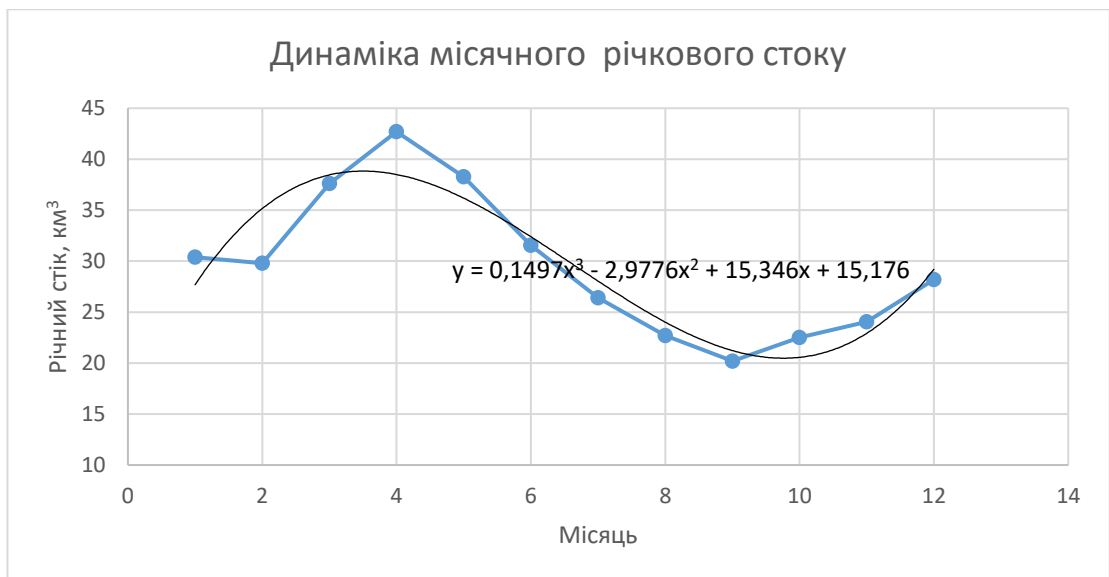


Рисунок 3.5 – Динаміка місячного річкового стоку Дунаю

Основним джерелом органічного забруднення є скиди неочищених або частково очищених стічних вод населеними пунктами, промисловими підприємствами та сільськогосподарськими об'єктами. Багато населених пунктів басейну річки Дунай мають недостатньо ефективні водоочисні споруди, або взагалі їх позбавлені, внаслідок чого є основними джерелами забруднення. Найчастіше промислові стічні води або взагалі не піддаються очищенню, або очищуються недостатньо перед скиданням у поверхневі води (прямі скиди) або громадські каналізаційні системи (непрямі скиди)[59].

На території басейну річки Дунай розташовано 6224 агломерації (населених пунктів) з чисельністю е.ч.ж. (Еквівалент населення) ≥ 2000 . З цих населених пунктів 4969 агломерації (21 мільйон е.ч.ж.) входять в категорію 2 000 – 10000 е.ч.ж., і 1 255 агломерацій мають е.ч.ж. $> 10\,000$ (73,6 мільйона е.ч.ж.).

У 2019 року в рамках Загальних Дунайських досліджень-4 вимірювання мікропластику здійснювалися вченими 14-ти дунайських країн протягом одного сезону і за єдиною методикою. Це дозволило зробити «скринінг» ситуації уздовж всієї найбільшої річки Європи.

Після дослідження отриманих результатів встановлено, що кількість мікропластика варіює від 2 г на кг зваженого речовини до 10 г. В Кілії на Дунаї ця цифра становить 2,19 г на кг, в Тисі (Україна) – 2,42 г, в Будапешті – 5,43 г (найбільше значення), в Братиславі – 3,54 г. Цікаво, що при майже однакових значеннях в Україні на Дунаї і Тисі, в Тисі домінує великий за розміром мікропластик, в той час як на Дунаї він уже переважно дрібніше (менше 0,1 мм)[60].

У всіх пробах майже весь мікропластик – це переважно поліетилен (PE). Це корелює з даними за складом мікропластику в морях і океанах, де саме поліетилен становить найбільший відсоток (44%).

Рівень забруднення Чорного моря практично в 2 рази більше, ніж рівень забруднення Середземного моря. Якщо брати 1 кілометр квадратний поверхні води Середземного моря, забруднення складе 52 шматка сміття[49]. На тій же площі Чорного моря буде знаходитися 90,5 шматків сміття. 83% чорноморського

сміття – пластик, період розкладання якого становить до 1000 років. Це може привести до того, що до 2050 року кількість сміття в Чорному морі перевищить кількість риби.

Серед різних видів плаваючого пластика в річці Дунай в великих кількостях зустрічаються гранули з пластичних полімерів. Автори дослідження Дунаю нарахували понад 1550 тонн пластику на рік, що переноситься в Чорне море; як вони заявили, ці дані швидше недооцінені, вони засновані на взяття грубих проб мікропластика <500 мкм і більших предметів (> 50 мм) і малоефективного управління стічними водами в країнах нижче за течією від Австрії. В середньому Дунай транспортує від 6 до 66 кілограмів саме мікропластику в день. На рисунку 3.6 можна побачити місце впадання річки Дунай у Чорне море[61].

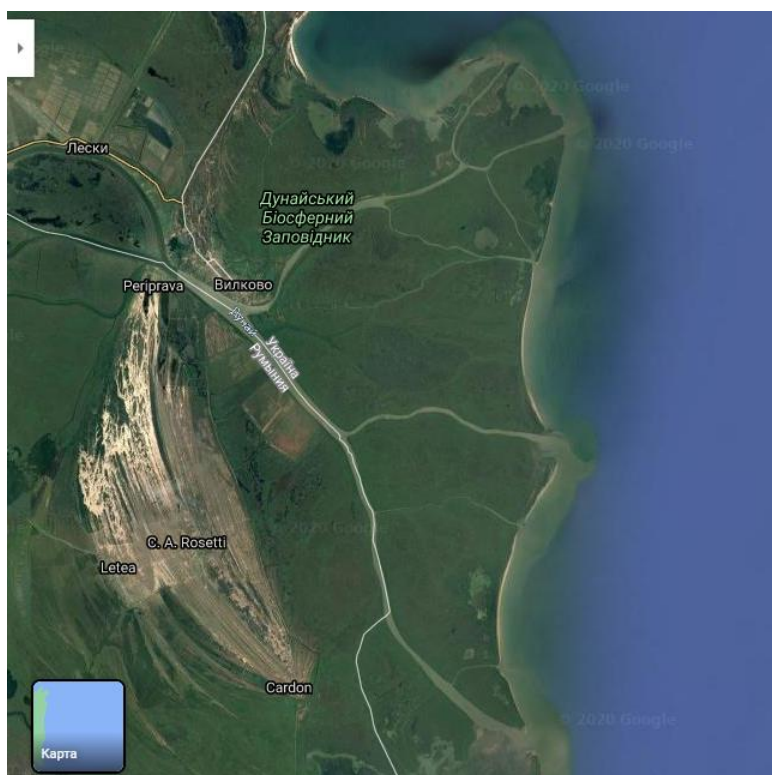


Рисунок 3.6 – Супутниковий знімок місця впадання Дунаю у Чорне море

Річки є основним шляхом потрапляння макро- і мікропластика в океан. Басейни річок, особливо області водозбору з високою щільністю населення і розвиненою промисловістю, можуть переносити значну кількість пластику в

океан. Ефективність управління стічними водами і твердими відходами буде важливим чинником у зміні кількості пластику, який потрапляє в водні шляхи, незалежно від природи наземних джерел. З цих причин тут можна припустити значні регіональні відмінності.

Концентрація мікропластика в річках сильно варіюється. Це може відбуватися частково в результаті відмінностей застосовуваних методик, але також в результаті різної близькості джерел і в залежності від того, чи розташовані досліджувані місця вгору або вниз за течією щодо міст і промислових центрів.

Аналіз проб води на наявність мікропластику у місці впадання Дунаю у Чорне море потрібно робити регулярно, так як вона протікає через 10 країн Європи та частково охоплює ще 8[62]. В Україні, нажаль, такі дослідження проводяться лише за підтримки Європейського союзу раз на декілька років. Самостійно такі дослідження не проводяться через відсутність необхідного обладнання та досить велику вартість.

Використання асцидій в якості біоіндикатора вздовж берегової лінії місця впадання Дунаю у Чорне море дозволить робити регулярні дослідження та дозволить слідкувати за тенденцією поширення мікропластика у річці Дунай. Даний метод не потребує великих затрат на обладнання та досить простий у використанні.

Одна доросла особина асцидії фільтрує за допомогою глоткового кошика величезну кількість води в день, за оцінками приблизно 66,816 літрів на добу. Якщо використати 1000 особин асцидій, то за добу вони зможуть відфільтрувати 66816 літрів дунайської води, яка впадає в Чорне море; за рік ця цифра буде становити приблизно 24,4 млн літрів.

Найбільшою перевагою використання асцидій для біоіндикації є те, що вони здатні ідентифікувати дуже малі частинки мікропластику діаметром 1 мкм, які є найбільш шкідливими для всіх живих організмів. Також однією з переваг є можливість досліджувати саме морське дно, так як мережа Мантa і Нейстона дає змогу відбирати проби лише з поверхні води.

Висновки до розділу 3

1. Серед різних видів плаваючого пластика в річці Дунай (понад 1550 тонн пластику на рік) в великих кількостях зустрічаються гранули з пластичних полімерів. В середньому Дунай транспортує від 6 до 66 кілограмів саме мікропластика в день.

2. Встановлено, що молоді особи асцидій ефективно вживають дрібні частинки мікропластика, які чітко видимі в порожнині кишечника, тому їх можливо застосовувати для біоіндикації мікропластика в стоках рік Чорноморського басейну.

3. Найбільшою перевагою використання асцидій для біоіндикації є їх здатність ідентифікувати дуже малі частинки мікропластика діаметром 1 мкм, які є найбільш шкідливими для всіх живих організмів. Також однією з переваг є можливість досліджувати саме морське дно, так як мережа Манта і Нейстона дає змогу відбирати проби лише з поверхні води.

4. Побудовано залежності динаміка річного та помісячного стоку Дунаю в Чорне море у вигляді поліномів .. степеня, які дозволяють розрахувати кількість особин асцидій для біоіндикації мікропластика. Якщо використати 1000 особин асцидій, то за добу вони зможуть відфільтрувати 66816 літрів дунайської води, яка впадає в Чорне море; за рік ця цифра буде становити приблизно 24,4 млн літрів.

5. За цією методикою можливо визначати об'єми мікропластика, які потрапляють стоками рік у Світовий океан.

4 СТАРТАП-ПРОЄКТ «ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДУ ІНДИКАЦІЇ МІКРОПЛАСТИКУ У СВІТОВОМУ ОКЕАНІ ЗА ДОПОМОГОЮ ОРГАНІЗМІВ-ФІЛЬТРАТОРІВ АСЦИДІЙ»

4.1 Опис ідеї стартап-проєкту

В період інтенсивного забруднення мікропластиком вод Світового океану, гостро постає питання його якісної індикації, що забезпечить ретельний аналіз та дослідження розмірів частинок, а також тенденції його поширення у водних об'єктах, з метою подальшого попередження потрапляння мікропластику у води Світового океану.

Саме тому основною ідеєю даного стартап-проєкту є впровадження методу індикації мікропластику у Світовому океані за допомогою організмів-фільтраторів асцидій.

Можливість застосування даного методу дозволяє досліджувати водні об'єкти на наявність частинок мікропластику не тільки на поверхні, а й на глибині, значно зекономить кошти, як установам, які займаються даним питанням, так і державі, а також зробить певний внесок у наукові досягнення, так як до цього, асцидії не використовувались в даних цілях (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проєкту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Переваги та вигоди споживача
Впровадження методу індикації мікропластику у Світовому океані за допомогою організмів-фільтраторів асцидій	1. Використання для індикації мікропластику у водах Світового океану. 2. Забезпечить ретельний аналіз та дослідження розмірів частинок, а також тенденції його поширення у водних об'єктах	1. Дозволяє ідентифікувати менші розміри частинок мікропластику ніж інші методи. 2. Дозволяє виявляти мікропластик не тільки на поверхні, а й на глибині. 3. Конкурентна вартість 4. Доступність 5. Не надає додаткового забруднення на водні об'єкти від провадження даного методу.

4.2 Аналіз конкурентного середовища

Для аналізу конкурентного середовища, доцільно і необхідно визначити потенційні техніко-економічні переваги ідеї, а також описати можливих конкурентів, для цього застосовуємо бальну оцінку(табл.4.2)[63].

Таблиця 4.2 – Аналіз потенційних переваг

№ п/п	Техніко- економічні характеристики ідеї	Стартап проєкт	Мережа Manta	Мережа Нейстон
1.	Екологічність	5	3	3
2.	Ціна	4	3	3
3.	Безпечність	4	5	5
4.	Ефективність	5	3	4
5.	Універсальність	5	3	4

Тралова мережу для відбору проб Manta призначена для відбору проб мікропластика в спокійних прибережних водах, річках і озерах. Сітка сконструйована з міцним нейлоновим коміром з додатковим посиленням по довжині сітки і підтримується внутрішньої рамою в отворі для збору. Знімний фільтр-мішок на кінці (вузькому кінці) сітки збирає пробу і легко відкручується для промивання та вилучення проби. Мережа буксирується за допомогою двох тросів з нержавіючої сталі, які прив'язані до рами і з'єднуються в сполучному кільці для кріплення вашого власного буксирного троса або кабелю. Рекомендована швидкість буксирування становить 2-4 вузла, і відбір проб повинен проводитися тільки в спокійних прибережних водах, озерах і річках[64].

Конструкція мережі Neuston має велику прямокутну сітку і досить довгу мережу для відбору проб значних обсягів води. Сітку Neuston можна використовувати в умовах сильного вітру та хвиль. Переваги обох сіток полягають у тому, що за досить короткий час можна взяти проби з великих

обсягів води, але це може знизити фактичну концентрацію мікропластику у морській воді, оскільки частинки менше 50 мкм, які є більш токсикологічно значущими, буде легко уникнути. Принцип буксирування мережі Neuston така сама, як і у мережі Manta, тож обидва варіанти несуть за собою додаткове забруднення водних об'єктів скидами відпрацьованого палива[65].

SWOT аналіз – один з найбільш ефективних інструментів в стратегічному менеджменті. Його сутність полягає в аналізі внутрішніх і зовнішніх чинників компанії, оцінці ризиків і конкурентоспроможності товару в галузі. Результати проведеного SWOT-аналізу наведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Матриця SWOT-аналізу

Сильні сторони	Слабкі сторони
<ul style="list-style-type: none"> • екологічність; • ефективність; • не потребує додаткових витрат на обладнання; • дозволяє зробити ретельний аналіз тенденцій поширення забруднювача. 	<ul style="list-style-type: none"> • відсутні аналогічні методології та технології на світовому ринку для порівняння результатів досліджень ; • для застосування даного методу не підходять водні об'єкти з плоским дном .
Можливості	Загрози
<ul style="list-style-type: none"> • запровадження методу на державному рівні; • не тільки ідентифікувати мікропластик, а досліджувати вплив на морські організми. 	<ul style="list-style-type: none"> • відсутність зацікавленості у технології науково-дослідними установами, у зв'язку з маловивченністю; • поява новітніх технологій.

За допомогою SWOT-аналізу визначено основні сильні та слабкі сторони запропонованого методу. Виявлено, що сукупність сильних сторін та можливостей може компенсувати слабкі сторони та загрози.

4.3 Ключові види діяльності та ключові партнери

Для досягнення реалізації запропонованого методу необхідно розкрити способи отримання необхідних ресурсів (табл. 4.4) та обрання ключових партнерів (табл.4.5)[66].

Таблиця 4.4 – Ключові види діяльності

Назва діяльності	Опис	Результати діяльності
Підселення асцидій до водних об'єктів	Для застосування методу необхідно індивідуально для кожного водного об'єкту на різну глибину підселити асцидій.	Наявність необхідних організмів для індикації мікропластику.
Збирання організмів для подальшого дослідження у лабораторії.	У лабораторії відбувається дослідження асцидій на кількість поглинутого мікропластику шляхом опромінення.	Проведений повний ретельний аналіз поглинутих частинок мікропластику.
Управління методом	Оплата праці для персоналу	Ефективна діяльність при виконанні роботи

Таблиця 4.5 – Ключові партнери

Інформація	Партнер 1	Партнер 2
Назва організації-партнера	ТОВ "АКВАЗОО"	ТОВ "АКВАРУМ"
Місце розташування	02154, м.Київ, вул. Ентузіастів, буд. 7/1	65059, м. Одеса, АДМИРАЛЬСЬКИЙ ПРОСПЕКТ, будинок 33А
Юридичний статус	Юридична особа	Юридична особа
Офіційна адреса	02154, м.Київ, вул. Ентузіастів, буд. 7/1	65059, м. Одеса, АДМИРАЛЬСЬКИЙ ПРОСПЕКТ, будинок 33А
Телефон	(095) 827-02-34	(048) 708-05-19
Роль та залученість	Постачання	Надання лабораторного обладнання
Завдання які покладаються на партнера	Забезпечення асцидіями для методу	Надання обладнання для лабораторного дослідження

4.4 Прямі матеріальні витрати та розрахунок собівартості продукції

Для виконання запропонованого методу необхідні прямі витрати на розведення асцидій. У таблиці 4.6 наведемо прямі витрати для впровадження методу індикації мікропластику у Світовому океані за допомогою асцидій, для 1000 точок.

Таблиця 4.6 – Прямі матеріальні витрати

Назва ресурсу	Одиниці вимірювання	Ціна, грн	Кількість	Сума, грн
Асцидії	шт	25	1000	25000
Акваріум, 300 л	шт	2030	3	6090
Комплект обладнання для акваріума	шт	2640	3	7920
Усього:				33610

За розрахунком прямих матеріальних витрат можна оцінити собівартість даного методу індикації мікропластику у 1000 точках, що буде дорівнювати 33610 гривень.

4.5 Витрати на оплату праці

Для виконання методу потрібен персонал, а саме 2 водолази для підселення асцидій та для збирання їх для подальшого дослідження в лабораторних умовах. В аспекті методу обираємо пряму погодинну систему оплати праці та розраховуємо її за формулою:

$$ЗП_{\text{погод}}^{\text{пряма}} = TC \times t, \text{ грн}$$

де t – кількість відпрацьованих працівником годин, год;

TC – тарифна ставка оплати праці, грн/год[67].

Для водолаза середня оплата праці в Україні 124 грн/год[58]. Для виконання процесу підселення асцидій для двох водолазів необхідно 5 годин, для збирання для подальшого дослідження – 5 годин. Отже, сумарна кількість годин роботи двох водолазів становить 10 годин.

$$ЗП_{\text{погод}}^{\text{пряма}} = 124 \times 10 = 1240 \text{ грн.}$$

4.6 Цільові групи потенційних клієнтів

Для обґрунтування потенційних клієнтів можна виявити групи, яким можна запропонувати до застосування наведений вище метод індикації мікропластику. У таблиці 4.7 представлені обрані цільові групи.

Таблиця 4.7 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п.п	Опис цільової групи потенційних клієнтів	Орієнтований попит цільової групи	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Промислові підприємства	Середній	Низька	Середня
2	Держава	Високий	Низька	Середня
3	Науково-дослідні установи	Високий	Низька	Середня

У якості стратегії охоплення ринку обрано стратегію спрощену недиференційовану, так як запропонований метод має у собі мінімальні функціональні властивості (табл. 4.8).

Таблиця 4.8 – Визначення базової стратегії розвитку

Обрана альтернатива розвитку проєкту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентні позиції
Ринкові можливості посилення ідеї стартап-проєкту	Спрощена недиференційована	Ефективність, екологічність та не потребує додаткових витрат на обладнання

4.7 Канали збуту

Для повної реалізації стартап-проєкту необхідно залучати канали збуту. У таблиці 4.9 визначено оптимальну систему збуту та її функції.

Таблиця 4.9 – Канали збуту

Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту	Оптимальна система збуту
Науково-дослідні установи, екологічні фірми	Започаткування виконання методу	Традиційна

4.8 Бізнес-модель проекту

При розробленні стартап-проекту без бізнес-моделі неможливо запустити його успішно. Потрібно мати чітке уявлення про цілі і способи їх досягнення. Саме це і є бізнес модель стартапу –логічне розуміння і відображення того, як функціонує бізнес на всіх рівнях, а також яким чином стартап приваблює клієнтів і заробляє гроші[69]. В ідеалі таке подання має мати графічне або схематичне відображення (табл.4.10).

Таблиця 4.10 – Структура бізнес-моделі впроваджуваного методу

Ключові партнери	Ключові види діяльності	Цінність пропозиції	Споживачі сегменти
ТОВ "АКВАЗОО", ТОВ "АКВАРУМ"	Індикація мікропластику у водних об'єкта за допомогою асцидій	Екологічність, висока ефективність. Не потребує додаткових витрат на обладнання. Дозволяє зробити ретельний аналіз тенденцій поширення забруднювача.	Промислові підприємства, держава, науково-дослідні установи
	Ключові ресурси	Канали збуту	
	Асцидії, водолази	Науково-дослідні установи, екологічні фірми	
Прямі матеріальні витрати: 33610 грн. Витрати на оплату праці: 1240 грн.			

Висновки до розділу 4

1. За допомогою SWOT-аналізу визначено основні сильні та слабкі сторони запропонованого методу. Виявлено, що сукупність сильних сторін та можливостей може компенсувати слабкі сторони та загрози.

2. Виявлено основні необхідні ресурси та ключові партнери для впровадження стартап-проєкту.
3. Для виконання запропонованого методу необхідні прямі витрати на: закупівлю асцидій, акваріумів та обладнання для них. Розраховано що ці витрати становлять 33610 грн.
4. Обрано спрощену недиференційовану стратегію охоплення ринку, так як даний метод має мінімальні функціональні властивості.

ВИСНОВКИ

1. Мікропластик виявлено майже в кожному морському середовищі існування по всьому світу. Щорічно у водні об'єкти потрапляє від 5 до 13 млн тон пластикових відходів. За підрахунками експертів, люди по всьому світу вживають близько 5 г мікропластика щотижня

2. Наразі основною проблемою при оцінці мікропластика у водних об'єктах є розробка способів відбору і аналізу проб, які б давали достовірну інформацію стосовно кількості та концентрації мікропластику у водних об'єктах по всьому Світу. Зараз найбільш використовуваними методами є: методи відбору проб зоопланктону, методи вимірювання щільності непористих пластиків, метод аналізу мікропластика в пробах води для проекту MARBLE.

3. З літературних джерел виявлено два основних метода очистки вод від мікропластику: бактерії (*Ideonella sakaiensis* 201-F6), які продукують два ферменти, здатних гідролізувати ПЕТФ та вуглецеві нанотрубки. Головним недоліком першого методу є довгий час розкладання, а вагомою перевагою використання для очистки вуглецевих нанотрубок є те, що їх можна з легкістю витягувати зі стічних вод і повторно використовувати для проведення очисних робіт.

4. Встановлено, що молоді особи асцидій ефективно вживають дрібні частинки мікропластика, розміром до 1 мкм які чітко видимі в порожнині кишечника, тому їх можливо застосовувати для біоіндикації мікропластика в стоках рік Чорноморського басейну.

5. Побудовано залежності на прикладі динаміки річного та помісячного стоку Дунаю в Чорне море у вигляді поліномів 3-го степеня, які дозволяють розрахувати кількість особин асцидій для біоіндикації мікропластика. Якщо використати 1000 особин асцидій, то за добу вони зможуть відфільтрувати 66816 літрів дунайської води, яка впадає в Чорне море; за рік ця цифра буде становити приблизно 24,4 млн літрів. За цією методикою можливо визначати об'єми мікропластика, які потрапляють стоками рік у Світовий океан.

6. Розроблено стартап-проект «Впровадження методу індикації мікропластику у світовому океані за допомогою організмів-фільтраторів асцидій», який має ряд переваг і може бути конкурентноспроможним на ринку України, також зробить певний внесок у наукові досягнення, так як до цього, асцидії не використовувались в даних цілях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ribic, C.A. . Trends and drivers of marine debris on the Atlantic coast of the United States. Ribic, C.A., Sheavly, S.. Mar. Pollut. Bull. – 2010. – №60. P. 89-96.
2. I. Roy and P. M. Visakh, Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.– 2015. p. 67-68.
3. Barnes D. K. A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2009. – 1985-1998 pp
4. Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. Abrusci, C, Pablos, J.L, Corrales, T, López-Marín. Int. Biodeter.. – 2011. – №65. – p. 451–459.
5. Berit Gewert. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment [Електронний ресурс]. Berit Gewert, Merle M., Matthew MacLeod. Environmental Science Processes & Impacts. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/em/c5em00207a>. (дата звернення 05.10.2020).
6. Boerger C. M., Lattin G. L., Moore S. L., Moore C. J. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. Mar. Pollut. Bull, 2010. – 2275-2278 pp
7. T. Hamaide, R. Deterre and J.-F. Feller, Environmental impact of polymers, ISTE Ltd. John Wiley and Sons Inc, Hoboken, NJ. – 2014. P. 45-47.
8. Anthony L. Andrady. Microplastics in the marine environment [Електронний ресурс]. Anthony L. Andrady. Marine Pollution Bulletin. – 2011. – Режим доступу до ресурсу: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0025326X11003055?token=8A2EF2A04485CC71DD8821E55EE054EFCAD426B2A754701E36CA4FBB8CF8FB2C91A0C370CAC653BB0816CF448196B0E7B> (дата звернення 09.10.2020).

9. Eriksen M., Lebreton L. C. M., Carson H. S., Thiel M., Moore C. J., Borerro J. C., et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLoS ONE. – 2014. – 9 p.
10. Marcus Eriksen. Plastic Pollution in the World's Oceans [Електронний ресурс]. Marcus Eriksen. PLOS ONE. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/em/c5em00207a> (дата звернення 23.10.2020)
11. Блиновская Я.Ю., Козловский Н.В. МИКРОПЛАСТИК – МАКРОПРОБЛЕМА МИРОВОГО ОКЕАНА. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований № 10-1, 2015. – 159-162 с.
12. Sebastian Wolff. Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy [Електронний ресурс]. Sebastian Wolff, Jutta Kerpen, Jürgen Prediger. Water Research X. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2589914718300148?token=696D30A2A09CCC5116CAC1E3806F099939B71BFEF7BA6526ABB64BE8ED59E7F908DE23263FB2811D1B90879C1288CBFE>. (дата звернення 22.10.2020)
13. Lusher A. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. Lusher A, McHugh M. Marine Pollution Bulletin. – 2012. – №67. P. 132-134.
14. Sivan A. New perspectives in plastics biodegradation current opinion in biotechnology, 2011. – 422-426 pp.
15. Andrady AL. Microplastics in the marine environment. Mar Pollut Bull – 2011.– 62(8). P. 1596–1605.
16. Boerger CM , Lattin GL , Мур SL , Мур CJ . 2010 . Проковтування пластика планктивними рибами в північній частині Тихого океану. Бюлетень по забрудненню морського середовища 60: 2275 - 2278.
17. Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., and Law, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. Science – 2015. – 347 (6223), p.768-771

18. Оценка пластмассы: Экономическое обоснование для измерения, управления и раскрытия информации о применении пластмассы в области производства потребительских товаров. Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде. 2014. С.7
19. Rochman, CM et al . Воздействие морского мусора на окружающую среду: выявление продемонстрированных свидетельств от того, что воспринимается. Экология 97 – 2016. – С. 302–312.
20. Изменения в приложения II, VIII и IX Базельской конвенции. 2019. BC-14/12.
21. Mizukawa, K., Takada, H., Takeuchi, I., Ikemoto, T., Omori, K. and Tsuchiya, K. Bioconcentration and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through lowertrophic-level coastal marine food web. Marine Pollution Bulletin, 2009. – 1217-1224 pp.
22. Browne, M.A. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel. Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S.. Environ. Sci. Technol.. – 2008. – №42. p. 35-40.
23. Mark Anthony Browne, Phillip Crump, Stewart J. Niven, Emma Louise Teuten, Andrew Tonkin, Tamara Galloway, and Richard C. Thompson Environ. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. Sci. Technol., Just Accepted Manuscript. Environ. Sci. Technol. – 2011. 45 (21). P. 9175 – 9179.
24. Peter G. Ryan, Charles J. Moore, Jan A. van Franeker and Coleen L. Moloney. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences. – 2009. 364. P. 1999 – 2012.
25. Magnusson K, Norén F. Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. IVL Swedish Environmental Research Institute. – 2014.

26. Collignon A., Hecq J.-H., Glagani F., Voisin P., Collard F., Goffart A. Neustonicmicroplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* – 2012. – 861- 864 pp.
27. Julia Talvitie, Mari Heinonen. Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant. *HELCOM.* – 2014.
28. Reddy M.S., Shaik B. Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya shipbreaking yard, India. *Estuarine. Coastal Shelf Sci*, 2006. – 656-660 pp.
29. Архипова Л. М. До питання про конструктивну гідроекологію. *Науковий вісник НЛТУ України*: 2008, № 18. 280 с.
30. ISO 1183-1:2012 «Пластмассы. Методы определения плотности непористых пластмасс. Часть 1. Метод погружения, метод жидкостного пикнометра и метод титрования».
31. ISO 4611:2008 «Пластмассы. Определение воздействия влажного тепла, брызг воды и соляного тумана».
32. . Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов. *Океанология*. Т. 58. № 1.– 2017. – 149-157 с.
33. UNEP. Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme. – Nairobi. – 2016.
34. Morét-Ferguson S., Law K. L., Proskurowski G., Murphy E. K., Peacock E. E., Reddy C. M. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* – 2010. – 1873-1878 pp.
35. Roth, F., Zinsstag, J., Orkhon, D., Chimed-Ochir, G., Hutton, G., Cosivi, O., Carrin, G. and Otte, J. Human health benefits from livestock vaccination for brucellosis: case study. *Bulletin of the World Health Organization*, 2003. – 867-876 pp
36. Мальцев В. Г., Карпова Г. О., Зуб Л. М. Визначення якості води методами біоіндикації: науково-методичний посібник. Київ: Науковий центр екомоніторингу. – 2011, 112 с.

37. Indicators and setting targets [Електронний ресурс]. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.msfd.eu/knowseas/guidelines/3-INDICATORS-Guideline.pdf>. (дата звернення 14.11.2020).
38. DIRECTIVE 2008/56/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL [Електронний ресурс] // Official Journal of the European Union. – 2008. – Режим доступу до ресурсу: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0056> (дата звернення 14.11.2020).
39. Codex Alimentarius [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/en/> (дата звернення 17.11.2020).
40. S. Messinetti. Ingested microscopic plastics translocate from the gut cavity of juveniles of the ascidian *Ciona intestinalis* [Електронний ресурс]. S. Messinetti, S. Mercurio. The European Zoological Journal. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/24750263.2019.1616837?needAccess=true> (дата звернення 24.11.2020).
41. Бонелло Дж. 2018. Перша оцінка змісту мікропластику в бентосних фільтраторів затоки Спеція (Лігурійське море). Журнал технології водних продуктів харчування 27: 284 - 291.
42. Алексеенко О.Г. Математическое моделирование экосистем. Москва. 2015. 144 с.
43. Проект «GoJelly» [Електронний ресурс]. – 2018. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.deutschland.de/ru/topic/okruzausaa-sreda/gojellykakmeduzy-pomogayut-borotsya-s-mikroplastikom> (дата звернення 01.12.2020).
44. Kay P., Hiscoe R., Moberley I. et al. Wastewater treatment plants as a source of microplastics in river catchments. Environmental Science and Pollution Research. 2018. 25.
45. Dris Rachid, Gasperi Johnny, Rocher Vincent, Saad Mohamed, Renault Nicolas, Tassin Bruno. Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. Environmental Chemistry. 2015. 12. P. 592–599.

46. This new nanotech could help clean up Earth's microplastics [Електронний ресурс]. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pbs.org/newshour/science/this-new-nanotech-could-help-clean-up-earths-microplastics> (дата звернення 28.11.2020).

47. Magnusson K, Norén F. Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. IVL Swedish Environmental Research Institute. 2017.

48. Скрынников А. Нанорешение [Електронний ресурс] / Арсений Скрынников. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://russian.rt.com/science/article/654988-ochistka-vody-ot-mikroplastika> (дата звернення 30.11.2020).

49. Abdel Messeih, M. Taxonomical Studies on Ascidians in the Egyptian Mediterranean Waters and the Suez Canal. Unpublished Ph.D. thesis. Faculty of Science, University of Alexandria, Alexandria, Egypt. – 2016.

50. Моторя Е.С., Пивненко Т.Н., Гажа А.С. и др. Исследование иммуномодулирующей и мембранотропной активностей каротиноидов из туники асцидии *Halocynthia aurantium* // Тихоокеанский медицинский журнал. 2009. №3. С. 28–32.

51. Pivkin M.V., Khudyakova Yu.V. A new species of *Aphanoascus* (Ascomycota) with a malbranchea anamorph from marine bottom deposits. *Mycotaxon*. – 2002. V. LXXXI. P. 7-10.

52. Алексеева О. Новая дисциплина – нанотоксикология// Перспективные технологии. 2007.– Т. 14. – № 19. – С. 2-4

53. Дмитриева А.Г. Доклады Московского общества испытателей природы // Том 36. – М.: Изд-во. ООО «Грификон-принт», – 2005. – С.- 34-36.

54. Бонелло Дж. 2018. Перша оцінка змісту мікропластику в бентосних фільтраторів затоки Спеція (Лігурійське море). Журнал технології водних продуктів харчування 27: 284 - 291.

55. Люшера, Макью М, Томпсон R. 2013. Поява мікропластику в шлунково-кишковому тракті пелагічних і демерсальних риб з Ла-Маншу. Бюлетень по забрудненню морського середовища 67: 94 – 99.
56. Люшера, Макью М, Томпсон R. 2013. Поява мікропластику в шлунково-кишковому тракті пелагічних і демерсальних риб з Ла-Маншу. Бюлетень по забрудненню морського середовища 67: 94 – 99.
57. Jang M, Shim WJ, Han GM, Rani M, Song YK, Hong SH. 2016. Сміття з пінопласту як джерело небезпечних добавок для морських організмів. *Environmental Science & Technology* 50: 4951 - 4960.
58. Державний водний кадастр: Щорічні дані про режим та ресурси поверхневих вод суші. Озера та водосховища, Басейн Дніпра. Київ: ЦГО. – 2015. 341 с.
59. Гідроботаніка: нав. посіб. / Гроховська Ю. Р. та ін. Херсон: ОЛДПЛЮС. – 2013 376 с.
60. Адаптація системи моніторингу поверхневих вод Державної гідрометеорологічної служби МНС України до положень Водної Рамкової Директиви ЄС. Н. М. Осадча та ін. Наукові праці Українського науководослідного гідрометеорологічного інституту: Зб. наук. пр. – 2019. 257 с
61. Архипова Л. М. Моделювання гідроекологічного потенціалу. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування: – 2010. №1. С. 41-47
62. Архипова Л. М. Екологічні аспекти оцінки якості природних вод: матеріали II-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2009). Вінниця. – 2009. С. 103–107.
63. Kaza S., Yao L. et al. What a Waste 2.0. A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050, 2018 - [Электронный ресурс]. – Режим доступу – URL: <https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/30317/9781464813290.pdf> (дата звернення 05.12.2020).
64. Шевчук Н.А., Зайченко С.В., Кривда О.В. Впровадження та реалізація стартап проекту геомехатронного комплексу. *Сучасні проблеми економіки і підприємництва*. 2018. №21. С. 94-101.

65. Спосіб визначення ступеня ураженості водної екосистеми: пат.24345 Україна. № 85333; заявл. 11.11.13; опубл. 11.11.13, Бюл. № 14. 41 с
66. Спосіб оцінки якості поверхневих вод: пат.25354 Україна. № 64027; заявл. 11.05.11; опубл. 25.10.11, Бюл. № 20.
67. Круш П.В., Шевчук Н.А., Андрусь О.І. Стартап-проект. Рекомендації до виконання розділу магістерської дисертації «Розроблення стартап-проекту»: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 50 с.
68. Податковий кодекс України : Закон України від 02.12.2010 р. № 2755-VI. *Голос України*. 2010. 04 груд. (№ 229-230). С. 17-83.
69. Про збір та облік єдиного внеску на загальнообов'язкове державне соціальне страхування : Закон України від 08.07.2010 р. № 2464-VI. Дата оновлення: 09.08.2019. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2464-17> (дата звернення 08.12.2020).