

УДК 556.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА В ТРЕЩИННО-КАРСТОВОМ ВОДОНОСНОМ ГОРИЗОНТЕ (г. ЗВЕНИГОРОД, РОССИЯ)

© 2025 г. Е. А. Филимонова^{а,*}, Л. О. Гутникова^а, А. Е. Преображенская^а, А. В. Чистякова^{а, б},
А. А. Ефимова^с, Р. В. Веселовский^{а, б}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, 119234 Россия

^бИнститут физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, 123242 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ea.filimonova@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 20.01.2024 г.

Принята к публикации 05.12.2024 г.

Рост производства пластиковых изделий, большая часть (~ 54%) которых – товары одноразового использования, и отсутствие эффективного управления пластиковыми отходами привели к глобальной проблеме загрязнения окружающей среды полимерами. Частицы микропластика (размером < 5 мм) и нанопластика (размером > 1000 нм) обнаружены во всех средах и даже в живых организмах. Большинство исследований направлено на исследование микропластика в поверхностных водах, однако частицы полимеров обнаружены и в подземных водах. Приведены результаты обобщения актуальных исследований, направленных на анализ загрязнения подземных вод частицами микропластика. Представлены результаты анализа пробы на наличие микропластика из подольско-мячковского водоносного горизонта в районе Звенигородской биостанции. Визуальная характеристика проводилась с помощью оптического микроскопа Olympus BX53M, химический состав полимеров определялся на рамановском спектрометре EnSpectr 532. Идентификация показала присутствие различных полимеров: полиэтилена, полиуретана, поликарбоната, полиимида. Также выявлены фенолформальдегидные и политерпеновые смолы, различные сополимеры. Анализ химического состава частиц выявил среди потенциальных полимеров значительную долю природных полимеров, являющихся целлюлозой и биоразлагаемым полимером зейном. Микропластик представлен фрагментами, микроволокнами и пленками, которые указывают на загрязнение подземных вод вторичным микропластиком. Концентрация идентифицированных частиц составила 2 шт/л.

Ключевые слова: микропластик, микроволокна, загрязнение подземных вод, рамановская спектроскопия, КР-спектроскопия, трещино-карстовый водоносный горизонт.

DOI: 10.31857/S0321059625030083 EDN: SYLWXF

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пластмассовые изделия прочно вошли в жизнь каждого человека вследствие их свойств: биоинертности, прочности, износостойкости, легкости, а также относительной дешевизны, легкости производства и обработки пластмасс [3]. Срок службы пластиковых изделий варьирует от нескольких минут для одноразовой посуды до десятков лет для материалов, используемых в строительстве, при этом упаковочный материал составляет 54% пластиковых отходов. Длительное время естественной деградации, сложность и дороговизна вторичной переработки привели к накоплению огромного

количества бытовых и промышленных пластиковых отходов.

Микропластик, представляющий собой частицы пластмассы < 5 мм, объединяет достаточно широкую группу полимеров различного химического состава, размера, формы, цвета и свойств. Также выделяется нанопластик – частицы полимеров размером < 100 нм. По происхождению выделяется первичный и вторичный микропластик. Первичные полимеры представляют собой микрогранулы, специально изготовленные для использования в косметических, лекарственных и моющих средствах, или пеллеты, используемые для производства

более крупных изделий [2, 3, 8]. Частицы первичного пластика в исходном виде попадают в окружающую среду со сточными водами или через очистные сооружения, так как размер гранул не позволяет их отфильтровать. Вторичные частицы микропластика и нанопластика образуются при распаде крупных полимерных продуктов: истирания шин, разрушении дорожного покрытия, дефрагментации пластикового мусора, при стирке, производстве синтетических тканей.

Изучение частиц микропластика поверхностных вод суши и их донных отложений широко проводится во всем мире [10, 13, 16, 21], в то время как исследованию частиц микро- и нанопластика в подземных водах посвящено лишь несколько зарубежных статей. Частицы полимеров обнаружены в незащищенных грунтовых водоносных горизонтах — как в терригенных породах, так и в закарстованных карбонатных системах. Проведены исследования подземных вод в аллювиальных отложениях в Австралии, Индии и Иране [9, 18, 19], при этом концентрация частиц микропластика в Австралии составила 16–97 (при среднем значении 38), в Индии до 10.2 (в среднем 4.2 л), а в Иране — 0.1–1.3 шт/л (при средней 0.48 шт/л). В трещинно-карстовых водоносных горизонтах количество частиц микропластика составило от полного отсутствия до 15.2 шт/л (Иллинойс, США) [17], в Корее от 0.014 до 1.026 шт/л [12].

Данное исследование посвящено изучению частиц микропластика в подземных водах подольско-мячковского водоносного горизонта в районе Звенигородской биостанции. В работе представлены обзор актуальных публикаций по изучению полимеров в подземных водах, визуальная характеристика и химический состав полимеров, обнаруженных в подольско-мячковском водоносном горизонте, обсуждаются источники и пути поступления загрязнения полимерами в водоносный горизонт.

РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЯ

Звенигородская биологическая станция (ЗБС) располагается в 40 км к западу от г. Москвы на правом берегу р. Москвы. На территории ЗБС

расположена сеть гидрогеологических скважин, которая используется для гидрогеологических задач при проведении учебных практик или научно-исследовательских работ. Опробованная скважина № 1 располагается на пойме реки, в 30 м от уреза р. Москвы.

Река Москва на данном участке имеет глубину до 1 м при средней ширине 60–70 м, скорость течения равна 0.2–0.3 м³/с. Средний многолетний расход р. Москвы в районе ЗБС составляет 38 м³/с. В районе опытной скважины на правом берегу в геоморфологическом плане развиты пойма и первая надпойменная терраса. В русле реки активно идут процессы донной и боковой эрозии. В течение 20 лет наблюдается намыв песчаных островов, их последующий размыв и перемещение.

Сток реки зарегулирован образованным выше по течению Можайским водохранилищем. На берегах водохранилища и реки расположены многочисленные места отдыха, дачные участки, деревни, поселки, которые являются потенциальными источниками загрязнения микропластиком. Донные осадки на участках быстрого течения представлены разнозернистыми песками, а в заводях — илами и глинами.

В гидрогеологическом плане участок исследований принадлежит к центральной части Московского артезианского бассейна, верхняя часть которого сложена каменноугольными, юрскими, меловыми и четвертичными отложениями. Непосредственно в долине реки опробованной скважиной сверху вскрываются аллювиальные отложения мощностью 7 м, которые представлены песками и суглинками; ниже залегают подольско-мячковские известняки, трещиноватые и кавернозные до глубины 50 м (рис. 1). На водораздельных пространствах подольско-мячковский горизонт перекрыт юрскими глинами и мощной толщей четвертичных образований. В русле реки, в 1 км вверх по течению от ЗБС, наблюдаются выходы известняков. Поток подземных вод подольско-мячковского водоносного горизонта направлен к реке, разгрузка происходит как непосредственно в русло реки, так и за счет перетекания в вышележащий аллювиальный горизонт.

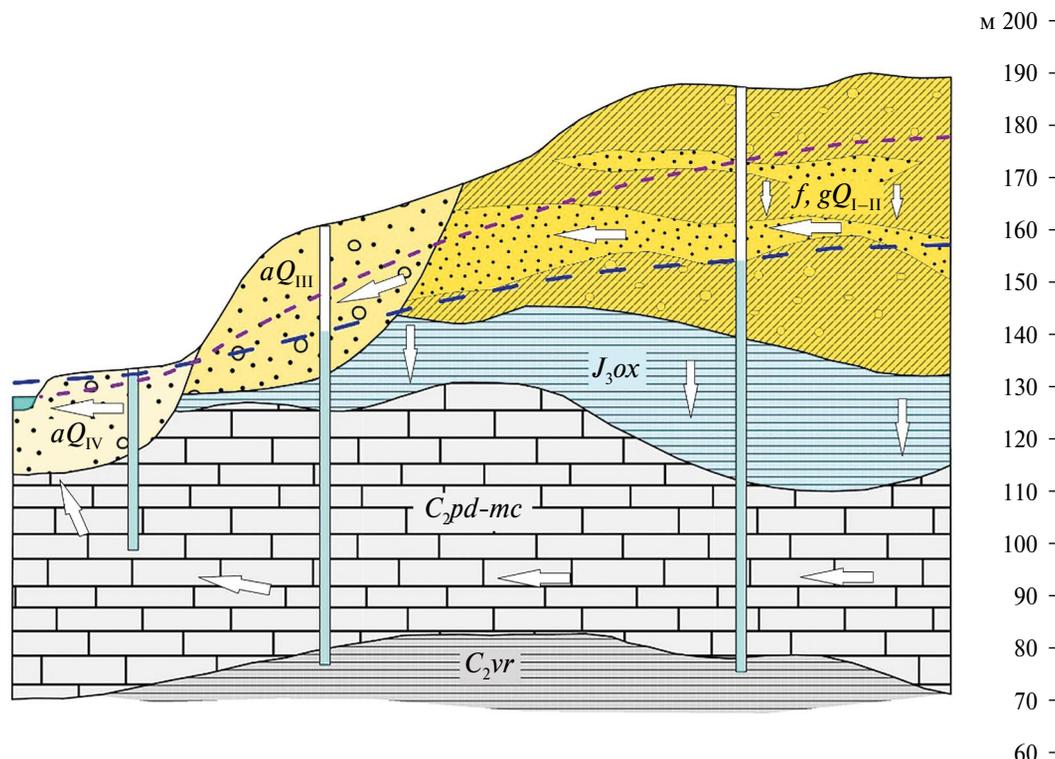


Рис. 1. Принципиальный гидрогеологический разрез в районе Звенигородской биостанции, по [6] с дополнениями.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика исследования частиц микропластика включает три этапа: пробоотбор, пробоподготовка и идентификация. Пробоотбор частиц полимеров в природной среде может производиться как из береговых или донных отложений, так из водной среды: поверхностных, морских или подземных вод. При изучении водной среды большинство работ направлено на исследование поверхностного слоя воды [11], реже – водяного столба [5]. Основные подходы к отбору проб: селективный (отбор непосредственно частиц полимеров, видимых невооруженным глазом), валовый (отбор заданного объема пробы) или уменьшения объемов (в результате пропуска значительных объемов воды через систему фильтров).

Пробоотбор частиц микропластика из водной среды происходит преимущественно третьим методом, т. е. в результате фильтрации значительных объемов воды через сеть Манты или насосные системы [5, 10, 11, 21]. Однако некоторые

исследователи используют и валовой отбор пробы непосредственно в стеклянные бутылки [18], а затем в лаборатории происходит этап фильтрации. Методика отбора проб подземных вод для анализа на микропластик имеет немаловажное значение. Е. Джонг (E. Jeong) с соавторами [12] отмечают, что метод отбора проб является одним из важных факторов, влияющим на результаты определения концентрации полимеров в подземных водах. Существенное значение имеют объем пробы, размер ячеек фильтра, объект исследований (скважина, родник, колодец) и др. Для отбора проб из донных отложений или морских вод для изучения частиц микропластика существует разработанная методика NOAA [14], однако для подземных вод в настоящее время общепринятая методика отбора проб не разработана.

Авторами исследования проба подземных вод была отобрана в середине июня 2022 г. из скважины, оборудованной на подольско-мячковский водоносный горизонт. Глубина скважины составляет 56 м, до глубины 8.0 м ствол обсажен глухими трубами, ниже расположен открытый

ствол (рис. 2). Проба получена во время кустовой откачки из центральной скважины на 5–6-й ч после начала опыта. Таким образом, предполагается, что отобранная проба соответствует водам, содержащимся в водоносном горизонте, а не в стволе скважины, который мог быть подвергнут

поверхностному загрязнению через ее устье. На момент пробоотбора на уресе р. Москвы уровни подземных вод выше речных, разгрузка подземных вод в реку сохранилась. Пробоотбор проводился с помощью фильтрационной установки (рис. 2), которая присоединялась сбоку к во-

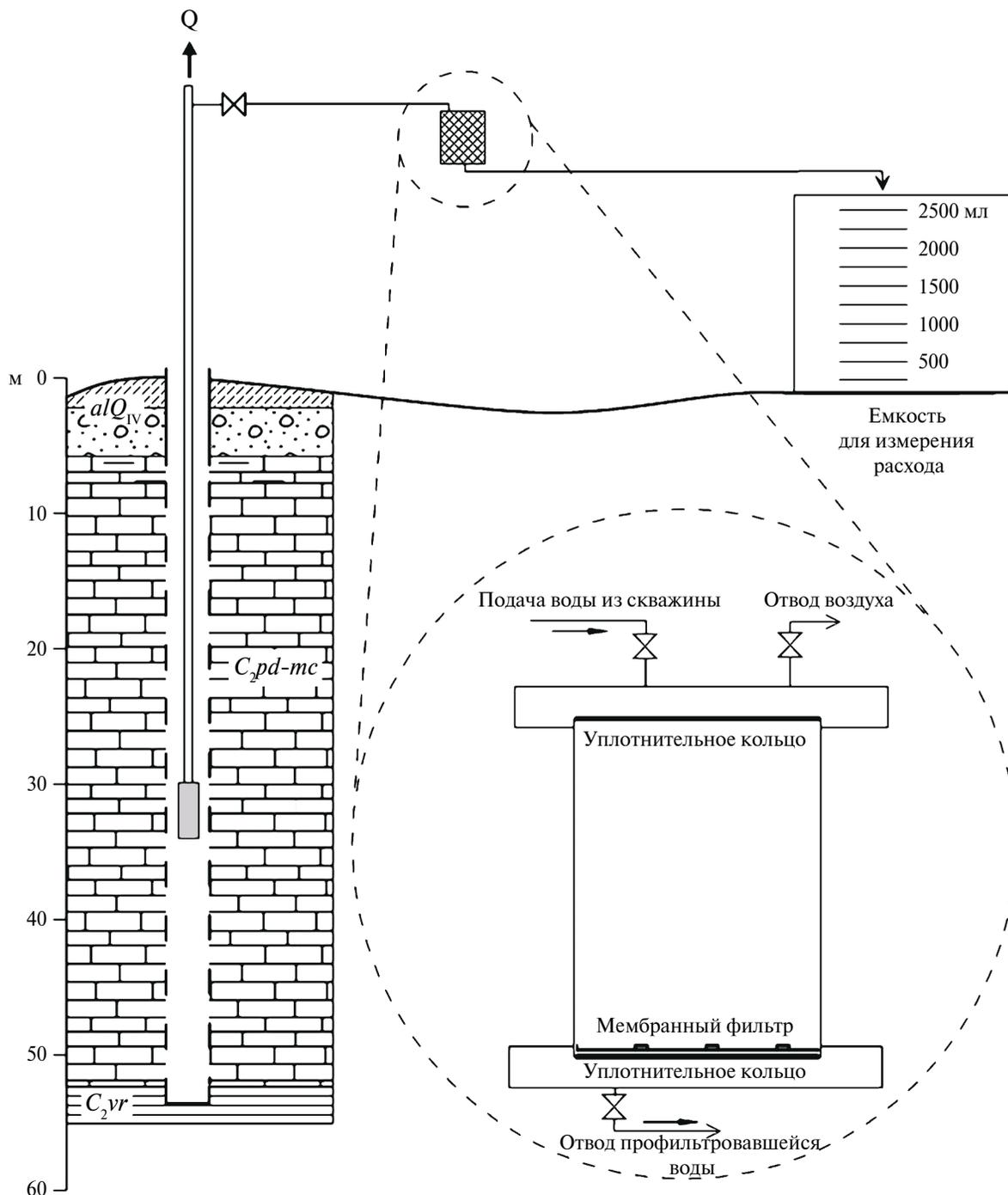


Рис. 2. Схематический геологический разрез скважины и схема установки для отбора пробы подземных вод на микропластик.

доподъемной трубе через отвод размером $\frac{1}{2}$ ". В фильтрационной установке под давлением, создаваемым насосом, опробуемая вода проходила через фильтр с размером ячеек 1 мкм. Опробованный объем подземных вод составил 68 л. После окончания пробоотбора фильтр был помещен в стеклянную посуду с крышкой и доставлен в лабораторию, где хранился в холодильнике при температуре 4–6°C до проведения анализа.

Подготовка проб проводилась в гидрогеохимической лаборатории МГУ кафедры гидрогеологии геологического факультета и включала в себя: смыв частиц с фильтра дистиллированной водой в стеклянную колбу, перекисное окисление H_2O_2 30% (для удаления органического вещества), фильтрацию через шприцевой фильтродержатель с металлическим фильтром размером 40 мкм.

Идентификация потенциальных частиц микропластика проводилась методом рамановской спектроскопии с помощью приставки "EnSpectr R532" к прямому оптическому микроскопу "Olympus BX53M" в ЦКП ИФЗ РАН [1]. Приставка "EnSpectr R532" обладает следующими ключевыми техническими характеристиками: длина волны лазера – 532 нм, решетка – 1800 штрихов/мм, входная щель – 20 мкм, фокусное расстояние – 75 мм. Диапазон спектра устанавливался от 150 до 3500 cm^{-1} . В зависимости от размера, устойчивости и однородности частицы, а также интенсивности и шумности сигнала индивидуально подбирались увеличение микроскопа (объективы 5×, 10×, 20× или 50×), мощность лазера, экспозиция и количество накоплений. Мощность лазера варьировала от 0.2 до 30 мВт. Как правило, накопление спектров проводилось в режиме усреднения 20–40 измерений с экспозицией 3–5 с. Частицы анализировались непосредственно на поверхности фильтра.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фильтр был сфотографирован на микроскопе "Olympus BX53M" и из 15×16 кадров была составлена карта фильтра. Анализ карты позволил визуально разделить все частицы на минеральные зерна и потенциальные полимеры. Больше

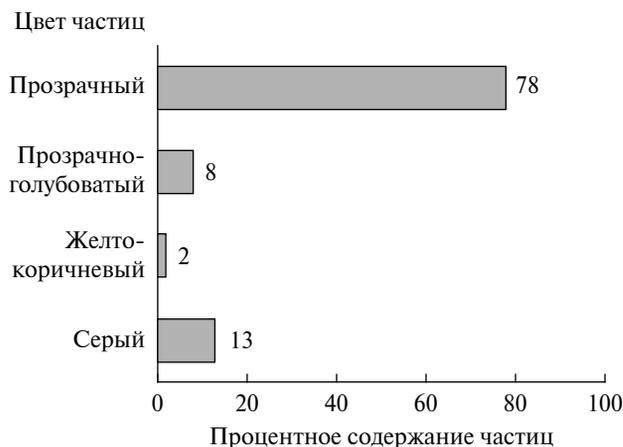


Рис. 3. Результаты визуальной характеристики частиц потенциального микропластика.

половины частиц было отнесено к минеральным зернам, что говорит о необходимости включения этапа флотации в пробоподготовку и для подземных вод. Потенциальные частицы микропластика классифицировались по цвету и форме. В основном частицы представлены фрагментами (59%), в меньшей степени – волокнами (29%), микроагрегатами из волокон (6%) и пленками (6%). Микрогранулы не выявлены, что говорит об отсутствии частиц первичного микропластика. Большинство частиц прозрачные или прозрачные с голубым оттенком, 8 фрагментов характеризуются серым оттенком, 1 микроагрегат – желтовато-коричневый (рис. 3).

На следующем этапе методом рамановской спектроскопии определялся состав выделенных при визуальной идентификации потенциальных частиц микропластика, также проверялись минеральные зерна. Минеральные зерна представлены кальцитом, доломитом, кварцем, полевыми шпатами. Результаты интерпретации рамановских спектров показали, что 43% частиц составляют природные полимеры, 24% – идентифицированные частицы микропластика; 21% частиц имеют "шумные" и неинтерпретируемые спектры, однако по характерным пикам являются полимерами (рис. 4).

При интерпретации рамановских спектров частиц, визуально похожих на полимеры, была идентифицирована группа природных полимеров – целлюлозы (рис. 5). Частицы целлюлозы

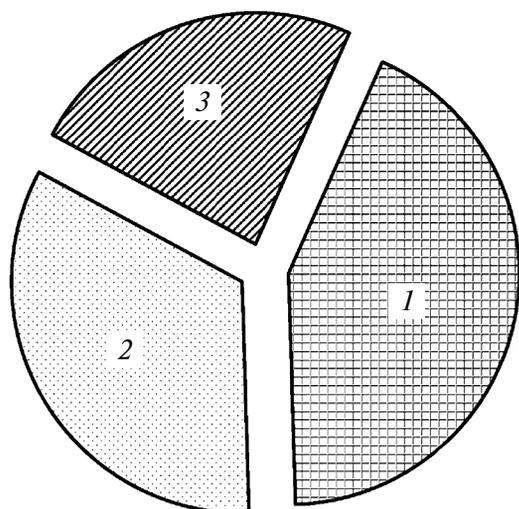


Рис. 4. Результаты идентификации частиц методом рамановской спектроскопии. 1 – природный полимер; 2 – нераспознанный полимер, “шумный” спектр; 3 – идентифицированный микропластик.

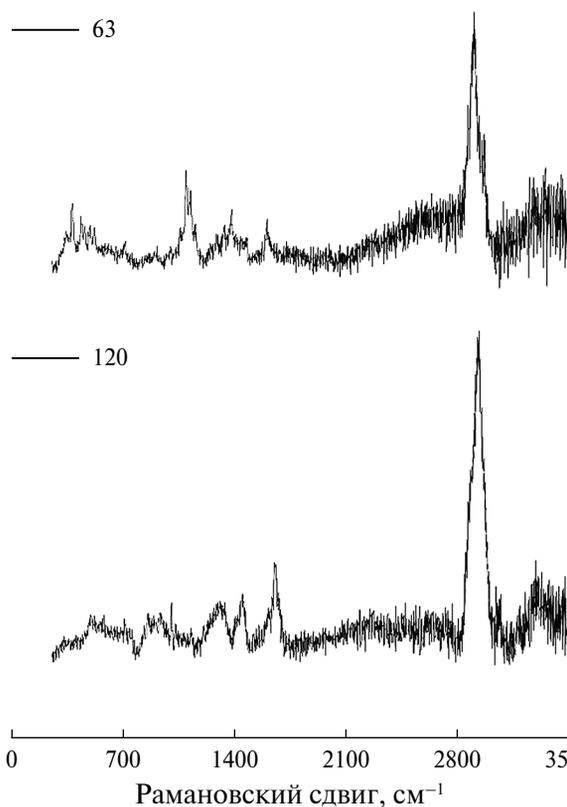


Рис. 5. Рамановские спектры идентифицированных частиц природных полимеров. Номера частиц: 63 – целлюлоза, 120 – зейн (белок растительного происхождения из группы проламинов).

представлены прозрачными, иногда с голубым оттенком микроволокнами (рис. 6). Встречается несколько типов целлюлозы: альфа-целлюлоза, сульфат-целлюлоза, сульфат-целлюлоза-вискоза; длина микроволокон изменяется в пределах от 100 до 450 мкм. Определен еще один природ-

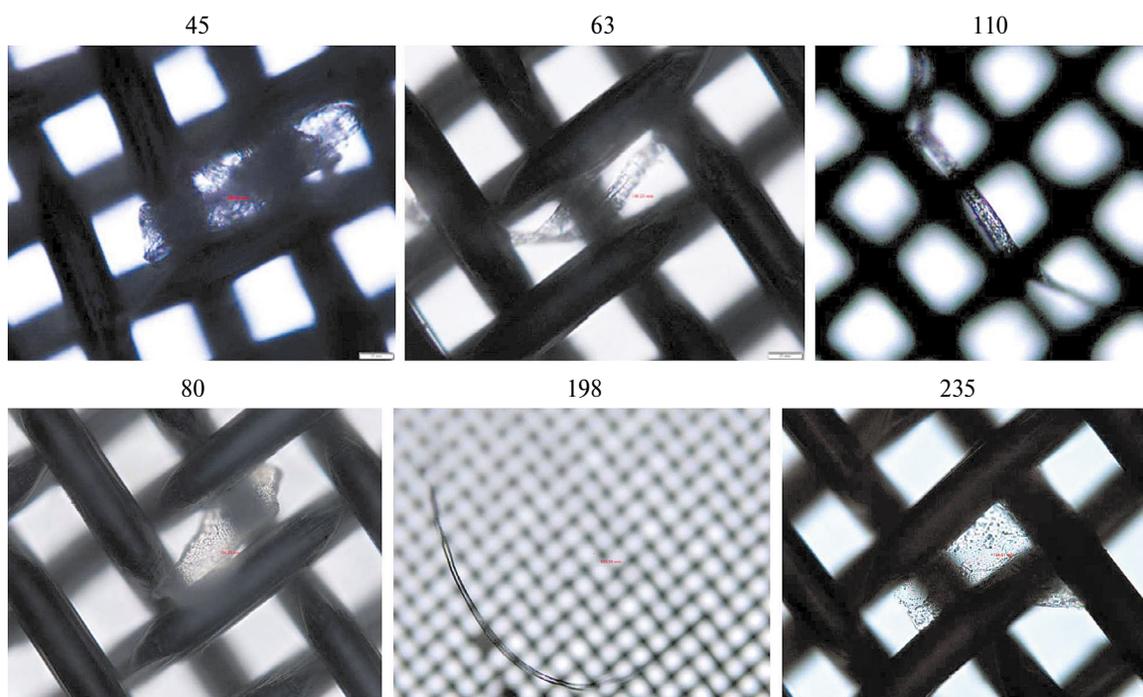


Рис. 6. Фото природных и синтетических полимеров, определенных по рамановским спектрам. Цифра над участком фильтра – номер частицы в каталоге; 46, 63, 110 – волокна целлюлозы, 80 – фрагмент фенолформальдегидной смолы, 198 – волокно сополимера на основе этилакрилата, 235 – пленка полиэтилена.

ный полимер – зейн, белок растительного происхождения из группы проламинов. Зейн представлен преимущественно фрагментами (86%), в небольшом количестве встречается в виде волокна и пленки. Размер варьирует от 20 до 150 мкм.

По результатам идентификации частиц микропластика можно выделить следующие группы полимеров: полиэтилен, смолы, сополимеры на основе различных полимеров, этилен-пропиленовый каучук, полиимид, полиуретан, поликарбонат (рис. 7, 8). Полиэтилен представлен прозрачными пленками размером 45–60 мкм. Полиуретан обнаружен в виде прозрачного фрагмента с бежевым оттенком размером до 30 мкм. Поликарбонат представлен в виде волокна длиной 45 мкм. Выявлена группа смол – политерпеновые и фенолформальдегидные. Политерпеновые смолы имеют вид прозрачных фрагментов размером до 45 мкм, а фрагменты фенолформальдегидной смолы имеют длину до 90 мкм и ширину до 45 мкм (рис. 6). Полиимид детектирован в виде волокна ярко-синего цвета длиной 470 мкм. В подземных водах обнаружены сополимеры на основе полиоксителена и на основе этилакрилата. Первый представлен в виде фрагментов (40 мкм), второй – в виде микро-

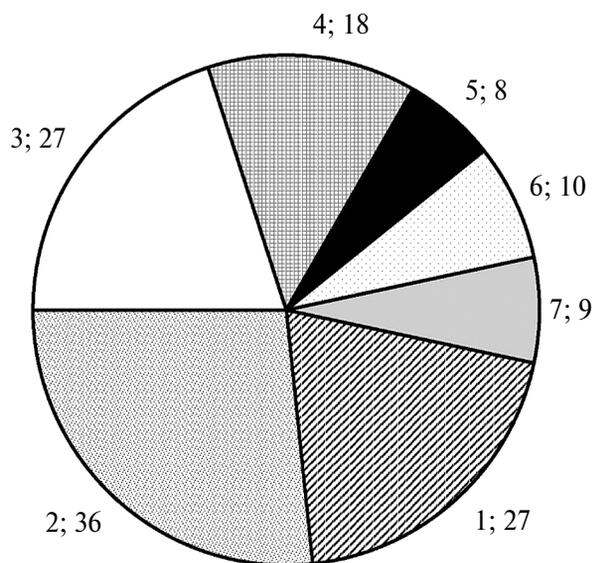


Рис. 7. Состав идентифицированных частиц микропластика, первая цифра в выноске – тип полимера: 1 – полиэтилен, 2 – смолы, 3 – сополимеры, 4 – этилен-пропиленовый каучук, 5 – полиимид, 6 – полиуретан, 7 – поликарбонат; вторая цифра – концентрация, шт./л.

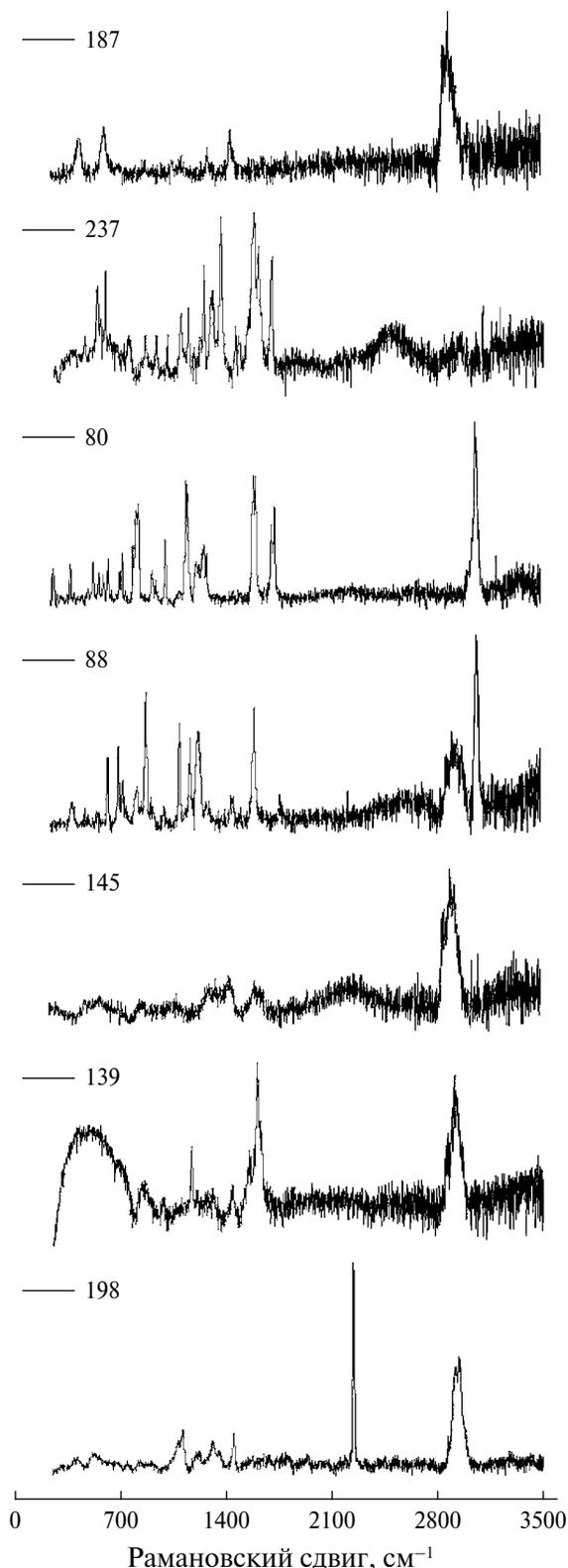


Рис. 8. Рамановские спектры идентифицированных частиц микропластика. Номера частиц: 187 – полиэтилен, 237 – полиимид, 80 – фенолформальдегидная смола; 88 – поликарбонат, 145 – сополимер этилена и пропилена, 139 – полиуретан, 198 – сополимер на основе этилакрилата.

локон (до 570 мкм). На частицах сополимеров на основе полиоксителена обнаруживается много дефектов, в то время как волокна этилакрилата гладкие и ровные. Этилен-пропиленовый каучук представлен фрагментами размером 45–120 мкм.

Для выявления фонового загрязнения была исследована холостая проба в лабораторных условиях, для которой были проведены все этапы экстракции. Обнаружено 5 микроволокон, спектры которых не совпали с полученными спектрами частиц из подземных вод. Также получен рамановский спектр фильтра, используемого при пробоотборе подземных вод. Идентификация показала, что материал фильтра – полиэфир (PET). Соответственно, в случае получения похожего спектра эта частица рассматривалась бы как привнесенное загрязнение и не учитывалась при подсчете концентрации.

Концентрация идентифицированных частиц в подольско-мячковском водоносном горизонте составила 2 шт/л; однако, если учесть количество частиц с “шумными” спектрами, то их содержание значительно возрастает до 4.76 шт/л.

ОБСУЖДЕНИЕ

Обзор существующих исследований показывает, что изучению частиц полимеров в водоносных горизонтах посвящено лишь относительно небольшое количество зарубежных работ [9, 12, 18, 20]. Объектами исследования являются родники, колодцы, скважины, а также питьевая вода (табл. 1). Пробоотбор частиц микропластика из подземных вод проводится различными методами, преимущественно с помощью насосной установки с последующей фильтрацией, при этом используются различные фильтры (1–50 мкм). В некоторых исследованиях также используется валовый метод – отбор в стеклянные бутылки с последующей фильтрацией в лабораторных условиях.

В большинстве исследований в пробоподготовку входят этапы перекисного окисления, флотации и фильтрации, при этом для плотностного разделения используются растворы из различных солей (Li_2WO_4 , ZnCl_2 , CaCl_2). В данном исследовании процессы перекисного окисления

и фильтрации проводились без этапа флотации, что привело к повышенной концентрации мелких минеральных зерен. Очевидно, что при дальнейших исследованиях этап флотации необходимо включать в прободготовку.

Визуальная типизация частиц микропластика выявляет преимущественно фрагменты и волокна, изредка присутствуют пленки. Соотношение форм частиц полимеров в разных исследованиях различается, однако все они представлены вторичным микропластиком, в то время как первичные полимеры в виде микрогранул отсутствуют.

Идентификация химического состава полимеров в подземных водах проводится различными методами, в том числе использованной в данном исследовании рамановской спектроскопией. Широко используется ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье ($\mu\text{-FT-IR}$), однако данный метод рекомендуется применять для частиц размером >50 мкм, следовательно, частицы субмикронного размера не смогут быть детектированы. Самандра С. (Samandra S.) с соавторами использовали лазерное прямое ИК-излучение Agilent (LDIR) [17]. Наиболее полную информацию дает применение пиролиз-газовой хроматографии-масс-спектрометрии (Py-GC-MS); в этом случае можно определить не только основной полимер, но и входящие в него добавки и пластификаторы.

Полимеры представлены преимущественно полиэтиленом (PE), полистиролом (PS), полипропиленом (PP), поливинилхлоридом (PVC), полиэтилентерефталатом (PET); встречаются также поликарбонат (PC), полиметилметакрилат (PMMA), полиамид (PA), полиэстер (PES), эпоксидные смолы.

Идентификация частиц микропластика, обнаруженных в подземных водах подольско-мячковского водоносного горизонта, показала присутствие полимеров разной природы. Крупнотоннажные полимеры были представлены полиэтиленом, сополимерами этилена с пропиленом и полиуретаном. Также идентифицированы фенолформальдегидные смолы, сополимеры на основе этилакрилата, полиимид, поликарбонат,

Таблица 1. Обзор публикаций по исследованию микропластика в подземных водах

Регион, страна	Водоносный горизонт	Методика отбора образцов	Методика выделения частиц микропластика	Методика идентификации	Концентрация, шт./л	Размер, мкм	Форма	Тип полимера	Автор
Иллинойс, США	Закарстованный карбонатный водоносный горизонт (родники, скважины)	Отбор воды в полиэтиленовые бутылки (2 л) с использованием пробоотборника	Фильтрация через фильтр 0,45 мкм, сушка при 75 °С 24 ч	Стереомикроскоп 24-50х, Рун-ГХ-МС	$C_{sp} = 6.4$ (0-15.2)	0.45– 1.5×10 ⁻³	Волокна	PE – 20% из анализа 20 частиц	[17]
Германия, Натен. Хольдорф	Водопровод (скважины, накопительный бак, кран в доме)	Фильтрация через картриджные металлические фильтры 300–1000 л (подземные воды) и после очистки 1200–2500 л питьевой воды $d_{фн} = 3$ мкм	Продувка сжатым воздухом, обработка HCl (рН 2), обработка 30% этанолом, фильтрация, обработка 35% H ₂ O ₂ , разделение по плотности (ZnCl ₂ , 1,6 гр/л), сушка	μ-FTIR	$C_{sp} = 0.7 \times 10^{-3}$ (0–7 × 10 ⁻³)	50–150	Фрагменты	PE, полиамид (РА), PET (62%), PVC, эпоксидная смола	[15]
Южная Индия (штат Тамилнад)	Аллювиальный водоносный горизонт (колодецы и скважины)	Фильтрация с помощью тefлонового насоса через фильтр из нержавеющей стали $d_{фн/скв} = 50$ мкм	Перекисное окисление с Fe(II) и фильтрация через фильтровальную бумагу micro-line	μ-FTIR	$C_{sp} = 4.2$ (до 10.1)	120–2 500	Волокна, пленки, пенопласт, фрагменты	PA (нейлон), PET, PP, PE (55%)	[19]
Виктория, Австралия	Аллювиальный водоносный горизонт (скважины)	Трехкратный пробоотбор ковшом из нержавеющей стали в стеклянные бутылки	Фильтрация через поликарбонатные фильтры 47 мм и 5 мкм, окисление 30% H ₂ O ₂ , флотация в насыщенном растворе CaCl ₂	Лазер Agilent ИК (LDIR)	$C_{sp} = 38 \pm 8$ (16–97)	$a_{sp} = 89$ ± 55 18–491	Фрагменты – 94%, волокна – 6%	PE, PS, PP, PVC, PET, PC, PMMA, PA, PE и PVC 59%	[18]
Донхэ и Самчхок, Корея	Карстовый водоносный горизонт (скважины)	Фильтрация с помощью насосной установки через фильтр из нержавеющей стали $d_{фн/скв} = 20$ мкм	Окисление 30% H ₂ O ₂ , фильтрация через металлические фильтры 20 мкм, флотация Li ₂ WO ₄ (1.5 g/cm ³)	μ-FTIR	$C_{sp} = 0.192$ (0.042–1.026, межмень) $C_{sp} = 0.059$ (0.014–0.554, (половодье))	20.3– 869.6 (межень) 20.3– 673.0 (половодье)	Фрагменты 82.1 (межень) 84.1% (половодье), остальное волокна	PP, PE, PET, PVC, PS, PA, ABS, PMMA, PU	[12]
Шираз, Иран	Аллювиальный водоносный горизонт (скважины)	Фильтрация с помощью насосной установки через фильтр $d_{фн/скв} = 2$ мкм	Окисление 30% H ₂ O ₂ , фильтрация через металлические фильтры 2 мкм	Ми-кро-Ра-ман-спек-троскопия, SEM	$C_{sp} = 0.48$ (0.1–1.3)	≤ 500	Волокна (70%), пленки (10%), фрагменты (20%)	PS, PE, PET, нейлон, PP, PES, эпоксидная смола, силиконовый мусор, poly (a-methylstyrene)	[9]
Звенигород, РФ	Карстовый водоносный горизонт (скважины)	Фильтрация с помощью насосной установки через мембранный фильтр $d_{фн/скв} = 1$ мкм	Окисление 30% H ₂ O ₂ , фильтрация через металлические фильтры 40 мкм	Ми-кро-Ра-ман-спек-троскопия	2	30–570 мкм	Фрагменты 59%, волокна 35%, пленки 6%	PE, PU, PC, смолы, сополимеры, этилен-пропиленовый каучук, полиимид	Данное исследование

а также природные: целлюлоза, ее производные и зейн — белок растительного происхождения из группы проламинов. Удивительно отсутствие распространенных полимеров, таких как поливинилхлорид, полипропилен, полиэтилентерефталат, нейлон, и наличие малораспространенных типов пластмасс. Возможно, это связано с минимальной техногенной нагрузкой, что характерно для данной местности.

Можно предположить, что основным источником идентифицированных полимеров в данном случае могут являться несанкционированные свалки бытовых отходов и сточные воды. Полиэтилен — лидер по объему производства среди полимеров, активно используется в качестве материала для создания различных видов упаковки и тары, которые вносят основной вклад в быстрое накопление полимерного мусора и могут являться источниками микропластика в сточных водах. При создании упаковки в качестве добавок активно используют и полимеры природного происхождения, а именно к этому классу относятся целлюлоза и зейн. Микропластик может попадать в сточные воды и в результате стирки тканей и одежды. Таким путем в подземных водах могут накапливаться волокна целлюлозы и ее производных, полиамида, а также зейна, который до последнего времени широко использовался на рынке текстильных материалов.

Полиэтилен и полиуретан часто используются в виде микрочастиц при производстве продуктов личной гигиены и косметических средств, а в виде мелкого порошка входят в состав чистящих средств. Полиимид применяется для изготовления высокотермостойких композиционных материалов, в том числе при производстве изделий для приборостроительной и электронной промышленности, а полиимидные пленки активно используются для создания изоляционных материалов, подложек и плат. Все вышеперечисленные материалы могут поступать на нелегальные свалки бытовых отходов и являться источником микропластика в подземных водах.

Значительная доля полиуретановых частиц может образовываться при истирании автомобильных шин и смываться с дорог, ведущих к Звенигородской биологической станции.

На настоящий момент выполнено относительно немного определений содержания микропластика в подземных водах, при этом достоверной информации об источниках ни по одному объекту пока нет. А. Эсфандиари (A. Esfandiari) и др. [9] рассчитали, что полимеры могут пребывать в водоносном горизонте от нескольких до десятков лет, что не позволяет однозначно определить его источники. Оценивая гидрогеологическую и гидродинамическую обстановку района исследования, можно предположить, что загрязнение микропластиком в подольско-мячковском водоносном горизонте формируется на водораздельных пространствах, где происходит нисходящая фильтрация потока подземных вод. Наиболее интенсивное загрязнение, скорее всего, происходит на участках маломощных четвертичных отложений и на участках литологических окон в юрских глинистых отложениях. Маломощная толща перекрывающих слабопроницаемых отложений или ее отсутствие позволяют ожидать период миграции микропластика с поверхности земли до исследуемой скважины менее 50 лет, т. е. со времени начала активного использования полимерных материалов. Однако для подтверждения данной версии необходимо установить возраст подземных вод или провести гидрогеодинамическое моделирование.

Поверхностные воды таких крупных водотоков, как р. Москва, — маловероятные источники загрязнения в естественных условиях, так как в пределах долин формируется восходящая фильтрация: на участке исследования уровень подземных вод подольско-мячковского горизонта устанавливается выше на 1–2 м, чем урез р. Москвы (рис. 1). Возможно, что загрязнение частицами микропластика могло быть привнесено весной во время половодья при затоплении поймы и тыловых швов, т. е. при возникновении процессов берегового регулирования, однако данный вопрос требует дальнейшей проработки. Часть полимерных частиц могла быть занесена при бурении и эксплуатации скважин, однако этот факт не объясняет разнообразие обнаруженных типов микропластика и их высокую концентрацию. Таким образом, вопрос источников загрязнения подземных вод микропластиком весьма дискуссионный и требует дальнейших специализированных исследований.

ВЫВОДЫ

Подземные воды являются важным природным ресурсом и играют значительную роль в экономике. В последние годы появился новый тип загрязнения — нано- и микрочастицы полимеров. Однако загрязнению подземных вод частицами полимеров уделяется незначительное внимание. В подземных водах исследуются полимеры из различных объектов: родников, колодцев, скважин, а также изучается питьевая вода, поступающая непосредственно к потребителю. Различные типы водопроявлений обладают специфическими характеристиками и требуют различных подходов к изучению загрязнения полимерами. В настоящее время отсутствует разработанная методика исследования частиц микропластика в подземных водах. Разные группы ученых используют различные методы пробоотбора, пробоподготовки и идентификации, что впоследствии затрудняет сравнительный анализ получаемых результатов.

Настоящее исследование установило наличие частиц микропластика в подземных водах трещинно-карстового подольско-мячковского водоносного горизонта в количестве 2 шт/л, при учете количества частиц с “шумными” спектрами содержание полимеров составит 4.76 шт/л. Частицы микропластика представлены фрагментами 59, волокнами 35 и пленками 6%. Размер частиц варьирует от 30 до 570 мкм.

Идентификация состава микропластика определила полиэтилен, полиуретан, поликарбонат, полиимид, также определены группа смол и различные сополимеры. Применение рамановской спектроскопии выявило среди потенциальных полимеров значительную долю природных полимеров, являющихся целлюлозой и биоразлагаемым полимером зейном.

Использование рамановской спектроскопии позволило идентифицировать состав значительной доли выявленных частиц микропластика, однако в некоторых случаях были получены “шумные” спектры, что затруднило анализ. Для более детального анализа состава сополимеров, а также сложных многокомпонентных полимерных систем, содержащих пластификаторы,

наполнители, пигменты и другие добавки, требуется комплексный подход с применением совокупности аналитических и физико-химических методов (ИК-Фурье-микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, в том числе в комбинации с газовой хроматографией или масс-спектрометрией). Точный анализ состава полимерных частиц позволит выявить основные источники загрязнения подземных вод микропластиком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веселовский Р.В., Дубиня Н.В., Пономарев А.В. и др.* Центр коллективного пользования института физики земли им. О.Ю. Шмидта РАН “Петрофизика, геомеханика и палеомагнетизм” // *Geodynamics & Tectonophys.* 2022. 13 (2). 0579.
2. *Казак Е.С., Филимонова Е.А., Преображенская А.Е.* Микро- и нанопластик в природных водах России и проблемы его определения // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология.* 2022. № 6. С. 110–123.
3. *Казмирук В.Д.* Микропластик в окружающей среде: Нарастающая проблема планетарного масштаба. М.: ЛЕНАНД, 2020. 432 с.
4. *Лехов А.В., Картунов Е.В., Лехов В.А., Самарцев В.Н., Шаранута М.К.* Детализация гидрогеологических характеристик водоносного горизонта в карстующихся известняках (Звенигородский полигон МГУ им. М.В. Ломоносова) // *Инженерная геология.* 2019. Т. XIV. № 1. С. 72–87.
5. *Поздняков Ш.Р., Иванова Е.В., Гузева А.В., Мартинсон К.Д., Тихонов, Д.А.* Исследование содержания частиц микропластика в воде, донных отложениях и грунтах прибрежной территории Невской губы Финского залива // *Вод. ресурсы.* 2020. 47 (4). С. 411–420.
6. *Полевые методы гидрогеологических, инженерно-геологических, геокриологических, инженерно-геофизических и эколого-геологических исследований / Под ред. В.А. Королева, Г.И. Гордеевой, С.О. Гриневского, В.А. Богословского.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. 352 с.
7. *Филимонова Е.А. и др.* Микропластик в подземных водах: Первые результаты исследований на территории России // *Тр. Всерос. науч. конф. с международ. участием “Современная гидрогеология: актуальные вопросы науки, практики и образования”.* М.: Изд-во МГУ, 2023. С. 512–517.

8. Cole M. et al. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review // *Marine Pollution Bull.* 2011. 62. P. 2588–2597.
9. Esfandiari A., Abbasi S., Peely A.B. et al. Distribution and transport of microplastics in groundwater (Shiraz aquifer, southwest Iran) // *Water Res.* 220. 2022. 118622.
10. Filimonova E.A., Preobrazhenskaya A.E., Gutnikova L.O. Microplastics in Russian freshwater systems: a review // *RJES.* 2024. V. 24. № 3. P. 1–23.
11. Frank Y.A., Vorobiev E.D., Vorobiev D.S. et al. Preliminary Screening for Microplastic Concentrations in the Surface Water of the Ob and Tom Rivers in Siberia, Russia // *Sustainability.* 2021. V. 13. I. 80.
12. Jeong E., Kim Y., Lee J. et al. Microplastic contamination in groundwater of rural area, eastern part of Korea // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 895. I. 165006.
13. Li C., Busquets R., Campos L. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 707. I. 135578.
14. Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in water and sediments. // NOAA Tech. Memorandum NOS-OR&R-48. 2015. 31 p.
15. Mintenig S.M., Loder M.G., Primpke S. et al. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground-water sources // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 648. 631–635 p.
16. Nava V., Chandra S., Aherne J. et al. Plastic debris in lakes and reservoirs // *Nature.* 2023. V. 619. № 7969. P. 317–322.
17. Panno S.V., Kelly W.R., Scott J. et al. Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems // *Groundwater.* 2019. V. 57. P. 189–196.
18. Samandra S., Johnston J.M., Jaeger J.E. et al. Microplastic contamination of an unconfined groundwater aquifer in Victoria, Australia // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 802. I. 149727.
19. Selvam S., Jesuraja K., Venkatramanan S. et al. Hazardous microplastic characteristics and its role as a vector of heavy metal in groundwater and surface water of coastal south India // *J. Hazardous Materials.* 2021. V. 402. I. 123786.
20. Wan Y., Chen X., Liu Q. et al. Informal landfill contributes to the pollution of microplastics in the surrounding environment // *Environ. Pollut.* 2022. V. 293. I. 118586.
21. Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V. et al. Microplastic abundance and accumulation behavior in Lake Onego sediments: a journey from the river mouth to pelagic waters of the large boreal lake // *J. Environ. Chem. Engineering.* 2020. V. 8. I. 104367.
22. Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N., Efremova T. Method for microplastics extraction from Lake sediments // *MethodsX* 7 101140. 2020. 16 p.

Microplastic particles investigation in karst aquifer (Zvenigorod, Russia)

E. A. Filimonova^{a,*}, L. O. Gutnikova^a, A. E. Preobrazhenskaya^a, A. V. Chistyakova^{a,b},
A. A. Ephimova^c, R. V. Veselovskiy^{a,b}

^a Lomonosov Moscow State University, Moscow Russia

^b Schmidt Institute of Physics of the Earth, Moscow Russia

*e-mail: ea.filimonova@yandex.ru

The growing production of plastic products, the majority (about 54%) of which are single-use goods, and the lack of effective plastic waste management have led to the global problem of environmental contamination by polymers. Micro- (<5 mm) and nano-sized (<100 nm) plastic particles (MP and NP, respectively) are found in all environments and even in living organisms. The majority of researches are focused on microplastics in surface waters, but MP and NP particles have been detected also in groundwater. The article summarizes the results of current research focused on the analysis of groundwater contamination by microplastic particles. The results of testing the sample from the Podolsko-Myachkov aquifer for the presence of microplastics in the Zvenigorodskaya biostation are presented. Visual characterization was carried out using an Olympus BX53M light microscope, the chemical composition of the polymers was determined using an EnSpectr 532 Raman spectrometer. Identification showed the presence of various polymers: polyethylene, polyurethane, polycarbonate, polyimide. Phenol-formaldehyde and polyterpene resins and various copolymers were also detected. Analysis of the chemical composition of particles revealed among the potential polymers a significant part of natural polymers being cellulose and biodegradable polymer zein. Microplastics are represented by fragments, microfibers and films, which indicate groundwater contamination by secondary microplastics. The abundance of identified particles was 2 item/L.

Keywords: microplastics, microfibers, groundwater contamination, Raman spectroscopy, spectroscopy, karst aquifer.