

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный университет»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук»

На правах рукописи



АНЦИФЕРОВА МАРИНА АРТУРОВНА

**ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКОМ
НИЖНЕГО ДОНА, ЦИМЛЯНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА,
НИЖНЕЙ ВОЛГИ И СЕВЕРНОГО КАСПИЯ**

Специальность – 1.6.21. Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата географических наук

Научный руководитель:
доктор географических наук,
профессор Беспалова Людмила Александровна

Ростов-на-Дону – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Научная новизна работы.....	6
Основные защищаемые положения.....	7
Исходные материалы и личный вклад	9
ГЛАВА 1 ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	11
1.1 Микропластик как объект исследования. Определение и характеристики	11
1.2 Современное состояние проблемы содержания частиц микропластика в водах суши	21
1.3 Анализ методов пробоотбора природных вод для определения микропластика	30
ГЛАВА 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМОГО РАЙОНА	35
2.1 Физико-географическая характеристика Нижнего Дона и его притока Северского Донца.....	35
2.2 Физико-географическая характеристика Цимлянского водохранилища	45
2.3 Физико-географическая характеристика Нижней Волги.....	52
2.4 Физико-географическая характеристика Северного Каспия.....	61
ГЛАВА 3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
3.2 Пробоподготовка и лабораторные исследования образцов микропластика.....	72
3.3 Изучение микропластика растровой электронной микроскопией.....	77
3.4 Использование методов ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии для идентификации состава микропластика	79
3.5 Расчёт РНІ (Polymer Hazard Index), определение объема выноса микропластика речным стоком.....	84
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ. ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКОМ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЮГА РОССИИ.....	88
4.1 Загрязнение микропластиком Нижнего Дона и Северского Донца.....	88
4.2 Содержание микропластика в Цимлянском водохранилище	94
4.3 Микропластик в Нижней Волге	100

4.4 Особенности концентраций и распределения микропластика в Северном Каспии	106
4.5 Изучение поверхности и деградации микропластика	112
4.6 Содержание микропластика в сточных водах г. Ростова-на-Дону	115
4.7 Закономерности содержания микропластика в водных объектах	120
4.8 Анализ используемых методов отбора, количественного и качественного определения микропластика в водной среде.....	127
4.9 Некоторые рекомендации по доработке РНІ (Polymer Hazard Index) для оценки загрязнения микропластиком водных объектов	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Микропластиком (МП) называют твердые, нерастворимые в воде частицы синтетических полимеров, размером до 5 мм [198], нижняя же граница изменяется от 0,1 до 0,3 мм, в зависимости от методов отбора и обработки проб. Наблюдается высокая встречаемость этих частиц в различных средах, особенно сильной нагрузке подвержены водные системы, также осуществляя и транспорт частиц.

Важно понимать, что существует большое разнообразие типов микропластика: он может быть различного размера, формы, цвета, происхождения и химического состава, что делает его анализ и классификацию сложными. Поэтому данная область исследований имеет множество нерешенных вопросов, в том числе методических, а также о характере его седиментации и транспортировки, опасности загрязнения и влиянии на живые организмы. Достоверно известно о попадании и накоплении МП в легких, желудке, мышечных тканях и мозгу, где он высвобождает токсичные вещества, как адсорбированные из окружающей среды, так и входящие в состав примесей, используемых при изготовлении изделий из пластика – так называемый эффект «Таблетки с ядом». Это может вызывать кислородное голодание и снижение активности у мелких животных, эндокринные нарушения и воспалительные процессы в организме человека [181].

Большинство исследований сосредоточено на загрязнении микропластиком морской среды, тогда как пресноводные объекты мало затронуты, хотя именно реки являются основным источником частиц поступления в моря – а именно 80% морского мусора приносится речным стоком [170]. В связи с этим, существует необходимость изучения содержания микропластика в водах суши, на что и направлена работа, фокусирующаяся на крупных водных системах юга России, включающих как водотоки, так и водоёмы, также изучены сточные воды г. Ростов-на-Дону, как основной источник поступления МП.

Отдельно стоит методический вопрос, в связи с отсутствием единой

стандартизированной методикой отбора проб воды на определение содержания микропластика, что вызывает ряд сложностей при попытке сравнения разных работ и оценивании общей загрязнённости. Поэтому, в данном исследовании отбор проб производился как полнообъёмным (батометром), так и концентрированным (траление) способами, для получения более репрезентативных результатов.

Степень разработанности проблемы. Первые мелкие частицы синтетических полимеров были обнаружены в 70-х гг. прошлого столетия в Саргассовом море [130], в количестве 3500 штук на км². Термин «микропластик» был введён в 2004 году [198]. Как упоминалось, большинство работ сосредоточено на морской среде. Среди Российских объектов активно изучаются Балтийское и Японское моря [116, 19, 139], представлены данные по, Азовскому [38, 39], по морям российской Арктики и Дальнего Востока [51]. Что касается изученности пресноводных систем на территории России, то работы проводятся на Ладожском и Онежском озере и их притоках [91]. Исследуется Обь-Иртышский бассейн научной группой Томского Государственного Университета [144, 145]. В 2019 г. На Юге России подробное изучение начато Институтом Наук о Земле ЮФУ и Южным научным центром РАН [1-7, 38-39]. Большим «белым пятном» в географии изученности является Северный Каспий – во всём море затронуты только береговая зона, относящаяся к Ирану и Казахстану [124, 173, 177].

Объекты исследования – воды Нижнего Дона, Северского Донца, Цимлянского водохранилища, Нижней Волги, Северного Каспия.

Предмет исследования – количественные и качественные показатели содержания микропластика в водной среде исследуемых объектов.

Целью исследования является оценка загрязнённости микропластиком водотоков и водоёмов Юга европейской части России. Для достижения поставленной цели решались следующих **задачи**.

1. Дать характеристику физико-географических условий района исследований.

2. Проанализировать работ по проблеме загрязнения водных объектов микропластиком в России и Море и используемых методов отбора и

обработки проб на микропластик.

3. Апробировать различных методов отбора, обработки и определения микропластика, включая экспедиционные, лабораторные и инструментальные исследования на водных объектах.

4. Оценить загрязнение микропластиком по таким критериям, как концентрации, морфологические и морфометрические характеристики микропластика, химический состав и уровень опасности.

Соответствие диссертационного исследования паспорту специальности.

Микропластик является последствием урбанизации, хозяйственной и бытовой деятельности человека, ухудшающим состояние окружающей среды. Поэтому тема научной работы соответствует паспорту специальности 1.6.21. Геоэкология по приведённым ниже пунктам:

1.6. Глобальные и региональные экологические кризисы – комплексные изменения окружающей среды, приводящие к резкому ухудшению условий жизни и хозяйственной деятельности. Геоэкологические последствия природных и техногенных катастроф.

1.8. Природная среда и геоиндикаторы ее изменения под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека: химическое и радиоактивное загрязнение почв, пород, поверхностных и подземных вод и сокращение их ресурсов, наведенные физические поля, изменение криолитозоны.

Научная новизна работы заключается в том, что это первая комплексная оценка загрязнения микропластиков водных объектов Юга России с апробацией различных методик.

Определен уровень концентрации микропластика в водах Юга России на примере Северного Каспия, Нижней Волги, Нижнего Дона, Северского Донца и Цимлянского водохранилища.

Исследованы особенности пространственного распределения микропластика в водах, источники его поступления и пути перемещения.

Определены морфологические и морфометрические характеристики микропластика и степень его деградации в водной среде с использованием

сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии в водоёмах юга России.

Идентифицирован состав микропластика сочетанием нескольких спектроскопических методов: спектроскопией комбинационного рассеяния (Рамановской) и ИК-Фурье спектроскопией.

Рассчитан индекс опасности полимеров РНІ (индекс опасности полимеров), ранее не использовавшийся для водных объектов в пределах территории России.

Основные защищаемые положения:

1. Микропластик присутствует в водной среде всех исследуемых объектов с максимальными концентрациями за период исследований: Нижний Дон – 139 шт./м³, Северский Донец – 38 шт./л, Цимлянское вдхр. – 60 шт./л, Нижняя Волга – 100 шт./м³, Северный Каспий – 44 шт./м³. Что сопоставимо с уровнем загрязнения водных объектов России и Мира.

2. Высокие концентрации микропластика приурочены к крупным населённым пунктам (Астрахань, Волгоград), бьефам гидроузлов, местам впадения притоков (Кундрючья, Маныч, Аксай), устьевым областям Дона и Волги, зонам смешения на маргинальных фильтрах, то есть зависят как от природных, так и от антропогенных факторов.

3. Обнаруженные частицы микропластика, в основном волокна (от 60% до 90%) и фрагменты (от 30% до 5%), по составу являются: полиэтиленом высокого и низкого давления, (поли)этиленвинилацетатом, полистиролом, полипропиленом, полиамидом, полиэтилентерефталатом с общим индексом опасности (РНІ) второго класса.

Теоретическая и практическая значимость. Материалы исследования являлись составной частью работ в рамках проекта «Разработка методологии определения количественного и качественного содержания микропластика в природной поверхностной воде», 2023 г. Его целью являлась разработка стандартизированной методики мониторинга загрязненности частицами МП водной среды, для проведения мероприятий федерального государственного надзора в отношении поверхностных водных объектов и сточных вод, проводимого

на всей территории Российской Федерации и ее практическая реализация.

Полученные результаты могут быть положены в основу регулярного мониторинга за загрязнением водоёмов и водотоков, являться информационной базой для принятия важных решений по снижению уровня загрязнения микропластиком.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при чтении курсов лекций «Гидрология», «Учение о гидросфере», «Региональные проблемы комплексного управления прибрежными территориями», «Современные проблемы Больших морских экосистем», и для осуществления практических и лабораторных работ в Институте наук о Земле Южного федерального университета.

Методология и методы исследования. Исследование проводилось по материалам экспедиционных исследований на НИС «Профессор Панов» и «Денеб», пробы воды отбирались батометром и тралением нейстонной сети с номиналом ячеи 0,3мм. Обработка проводилась согласно методу NOAA (Masura, et al., 2015), использовалась оптическая микроскопия для подсчета и определения морфологии и морфометрии МП, растровая электронная микроскопия и спектроскопия для идентификации состава частиц. В работе использованы материалы, полученные в ходе реализации КНП 13.1902.24.06 «Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов» (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2024-258 от 24.04.2024 г.), в рамках реализации пп. 1.6, 1.25, 2.3 Плана-графика исполнения обязательств и пп. 4.6, 4.25, 4.36, 5.13 Технического задания.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов можно подтвердить: использованием различных методов пробоотбора воды и качественного анализа, большим объемом экспедиционных и лабораторных работ и собранного фактического материала. В основу работы положены материалы, собранные и обработанные в период с 2021 по 2024 год, во время экспедиционных рейсов ЮНЦ РАН (Южный Научный Центр Российской Академии Наук) на НИС «Профессор Панов» и «Денеб», с последующей обработкой в ЦКП «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Института

Наук о Земле ЮФУ и лаборатории Гидрологии и гидрохимии ЮНЦ РАН; также использовалось оборудование ЦКП ЮНЦ РАН: растровый сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40, Раманский спектрометр RAMOS S120, ИК-Фурье спектрометр FSM 2202. Полученные результаты были сопоставлены с данными по загрязнению микропластика на водоёмах и водотоках России и Мира.

Исходные материалы и личный вклад автора. Постановка цели и задач диссертационной работы проводилась соискателем совместно с научным руководителем д.г.н. Л.А. Беспаловой. Лично автором составлялась программа исследований, аналитический обзор литературы по теме. Отбор проб в ходе экспедиционных работ, производство лабораторных исследований (пробоподготовка, определение количества микропластика, его морфологических и морфологических характеристик), интерпретация данных натурных измерений, создание картосхем проводились соискателем лично. При непосредственном участии автора и совместно с сотрудниками физического направления ЮНЦ РАН идентифицировался состав микропластика. В таблице 1 приведен объем проведенных исследований.

Таблица 1 – Объем проведенных исследований

№	Виды работ	Количество
1	Отбор проб полнообъемным методом	65 шт.
2	Отбор проб концентрированным методом	20 шт.
3	Отбор проб сточных вод	20 шт.
3	Обработка проб методом NOAA	105 единиц проб
4	Исследования под оптическим микроскопом	105 единиц проб
5	Изучение растровым электронным микроскопам	119 частиц МП
6	Определение состава на Рамановском спектрометре	107 частиц МП
7	Определение состава на ИК-Фурье спектрометре	122 частицы МП
8	Создание карт-схем	17 шт.

Апробация результатов исследования. Основные результаты и положения по теме научного исследования представлены в 5 публикациях, индексируемых в

ВАК, а также на 15 всероссийских и международных конференциях с последующими публикациями: «Наука Юга России: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2021-2024); «Экология. Экономика. Информатика. Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем (САМЭС)» (г. Новороссийск, 2023-2024); «Моря России: от теории к практике океанологических исследований» (г. Севастополь, 2023); XII Всероссийская научная конференция и молодежная школа-семинар «Экология-2023—море и человек» (г. Таганрог, 2023); «Микропластик в науках о полимерах» (г. Великий Новгород, 2024); «Комплексные исследования Мирового океана» (г. Владивосток, 2024); «Стратегические проблемы, угрозы и риски Азовского бассейна и Приазовья (Опасные явления - V)» (г. Ростов-на-Дону, 2024); «Неделя науки» (г. Ростов-на-Дону, 2021-2024).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы составляет 162 страницы, включая 58 рисунков и 11 таблиц. Список литературы включает 212 источников.

Связь с научными программами. В работе использованы материалы, полученные в ходе реализации КНП 13.1902.24.06 «Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов» (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2024-258 от 24.04.2024 г.), в рамках реализации пп. 1.6, 1.25, 2.3 Плана-графика исполнения обязательств и пп. 4.6, 4.25, 4.36, 5.13 Технического задания.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, профессору кафедры океанологии, д.г.н. Беспаловой Л.А. за советы на всех этапах проведения научного исследования, академику РАН Матишову Г.Г., директору ЮНЦ РАН, д.г.н. Бердникову С.В., директору ИНоЗ ЮФУ к.г.н. Кузнецову А.Н., зав. лаборатории гидрологии и гидрохимии к.г.н. Клещенкову А.В, зам. директора ЮНЦ РАН д.т.н. Юрасову Ю.И. Также выражает признательность физикам ЮНЦ РАН к.ф-м.н. Пляке П.С., к.т.н. Данилиной Э. М., к.ф-м.н. Назаренко А. В., к.ф-м.н. Пащенко А.С. за содействие в идентификации состава пластика и м.н.с. Московцу А.Ю за помощь в экспедиционных работах.

ГЛАВА 1 ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Микропластик как объект исследования. Определение и характеристики

Микропластиком (рисунок 1) называют твердые, нерастворимые в воде частицы синтетических полимеров, размером до 5 мм [205, 168] нижняя же граница изменяется от 0,1 до 0,3 мм, в зависимости от методов отбора и обработки проб [205, 147, 134]. Однако, более правильно характеризовать его как класс веществ, так как в это понятие входит широкий перечень полимеров, которые обладают различными морфологическими и морфометрическими характеристиками, структурой и составом.

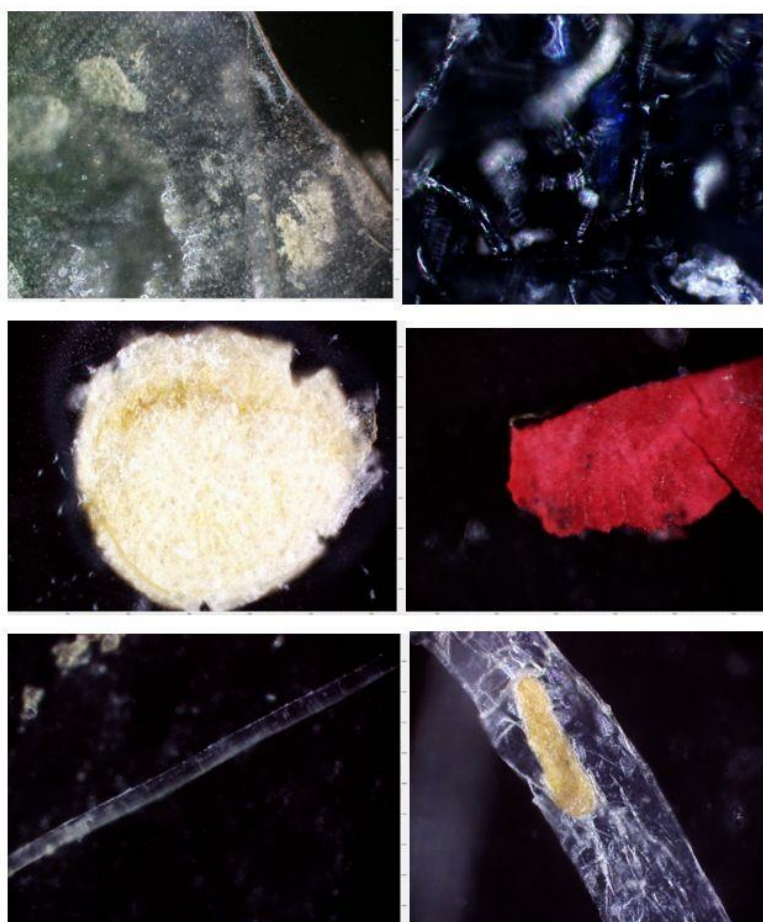


Рисунок 1 – Некоторые из исследуемых в работе образцы частиц микропластика (фото спектрометра RAMOS S120)

Стойкость к внешним воздействиям, дешевизна материала, привели к высокому рыночному спросу синтетических полимеров. В 2021-2022 году выпуск пластмасс мире составил 390 млн. т., а с 1950 по 2020 год было произведено около 6,3 млрд тонн пластика. В России, производство пластмасс в 2023 г. по данным Росстата составило 10,7 млн тонн, что больше на 3,7% чем в 2022 г – наиболее активно растёт производство полимеров этилена, пропилена и винилхлорида. Объём пластиковых бытовых отходов в среднем достигает 3 млн т/г, из них вовлекается во вторичный оборот 5–7 %, остальное попадает на полигоны [105].

Таким образом, окружающая среда активно подвержена загрязнению пластмассами, в частности, значительный урон приходится на долю водных ресурсов.

Классификация микропластика по характеристикам и типам. Вариативность объектов, которая входит в понятие «микропластик» вызывает массу затруднений в проведении исследований, попытках оценить уровень загрязнённости им, определить поведение частиц в водных системах, а также понять возможный вред. Микропластик обладает следующими основными характеристиками: цвет, размер, форма, состав.

Основной распространённый цвет микропластика, встречаемый во всех исследованиях – прозрачный, за ним идут, преобладая в разной степени, чёрный, белый, синий и бирюзовый, а также розовый, красный. Данная закономерность связана с тем, что многие полимеры производятся бесцветными, а окрас им придают красители, которые, под воздействием окружающей среды разрушаются.

Цвет частицы влияет на перенос и накопление в отдельных элементах водной среды [116]. Так, окрас микропластика существенно влияет на пищевой выбор морских организмов, также, частицы тёмного цвета, находясь под воздействием ультрафиолета, должны больше нагреваться и соответственно интенсивнее разрушаться.

Размер микропластика является важнейшим фактором в понимании его воздействия на окружающую среду [172] – так, более мелкие частицы чаще

заглатываются живыми организмами, крупные депонируются. В качестве размера частицы микропластика берётся его длина по наибольшей оси. Максимальный размер микропластика ограничивается 5 мм, минимальный – в зависимости от методик – 0,1-0,3 мм, в некоторых работах можно встретить диапазон 0,5-5 мм. Обычно выделяют две размерные группы микропластика: крупный микропластик (LMP), от 1 до 5 мм, и мелкий микропластик (SMP), от 0,1 мм до 1 мм [158], чаще фиксируется в исследованиях наличие мелкого микропластика.

Форма частиц также имеет важное значение, поскольку она может дать информацию об источнике поступления частицы и о потенциальных негативном воздействии [172]. Она зависит от процесса фрагментации и продолжительности нахождения микропластика в окружающей среде [116]. На данный момент выделяют следующие основные формы микропластика: волокна (нити), фрагменты, плёнки, гранулы.

Самый распространённый вид – волокна, обычно происходит из отходов, образующихся в результате рыболовства и текстильной промышленности [138]. Фрагменты являются второй часто встречаемой формой и выделяется их пластиковых контейнеров, твёрдой упаковки, бутылок, одноразовой посуды [223, 191]. Гранулы часто являются первичным микропластиком и находятся в косметических и моющих средствах, куда их добавляют в качестве абразивов [180]. Источником плёнок являются пакеты, одноразовая тонкая упаковка – так как они хрупкие, то процесс их разрушения идёт более интенсивно, приводя к образованию ещё более мелких частиц.

Что касается воздействия и поведения микропластика, в зависимости от формы он может дрейфовать на поверхности (фрагменты), оседать (волока и гранулы) [165]. Кроме того, по мере уменьшения размера пластика, увеличивается вероятность поглощения его морскими организмами, поскольку они доступны как в пелагических, так и в бентических средах обитания [186, 192].

Также важнейшей и самой комплексной характеристикой микропластика является его плотность, которая напрямую зависит от состава исходного материала, добавок, степени деградированности частицы, процессов

биодegradации и агрегации. Этот фактор влияет на скорость всплытия и оседания частицы. Исходная удельная плотность различных видов полимеров (PE, PP и т.п.) и характера материала пластика (твёрдый, вспененный, экструзионный и т.п.) может варьироваться в диапазоне от <0.01 г/см³ (для вспененного пенополистирола) до 2.1–2.3 г/см³ для политетрафторэтилена (тефлона) [116].

По результатам исследований, проведенных в различных морских экосистемах во всем мире, оказывается, что наиболее часто обнаруживаемыми МП являются полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) согласно проведённому литературному обзору. В целом, Состав микропластика [159] лежит в основе индекса опасности полимера, который применяется в настоящее время и более подробно раскрыт в главе «Материалы и методы».

В зависимости от источников поступления, микропластик классифицируют на две группы – первичный и вторичный. Первичный микропластик – изначально произведен в мелких фракциях, преимущественно правильной формы, в виде гранул, шариков и пеллет [127]. Но он достаточно редко встречается в окружающей среде. Более распространенным является вторичный микропластик, образованный в процессе разрушения более крупных пластиковых объектов, под длительным воздействием факторов окружающей среды.

Процессы образования микропластика. По данным исследования попадания пластика в водные среды установлено, что 35% частиц являются текстильными волокнами, образованными при стирке тканей, а 28% даёт износ автомобильных шин, оставшийся процент частиц образуется в результате износа пластиковых предметов и мусора. Пластиковые пакеты, рыболовные снасти, контейнеры для еды и бутылки для напитков являются наиболее распространенными отходами, которые образуют микропластик. Фрагментация этих объектов происходит за счёт комплекса воздействий внешней среды [121] (рисунок 2):

- фотодegradация под действием ультрафиолетового излучения;
- окисление кислородом, под действием температуры (оксидация);

- деградация полимеров при воздействии воды (гидролиз);
- механодеградация;
- биodeградация.

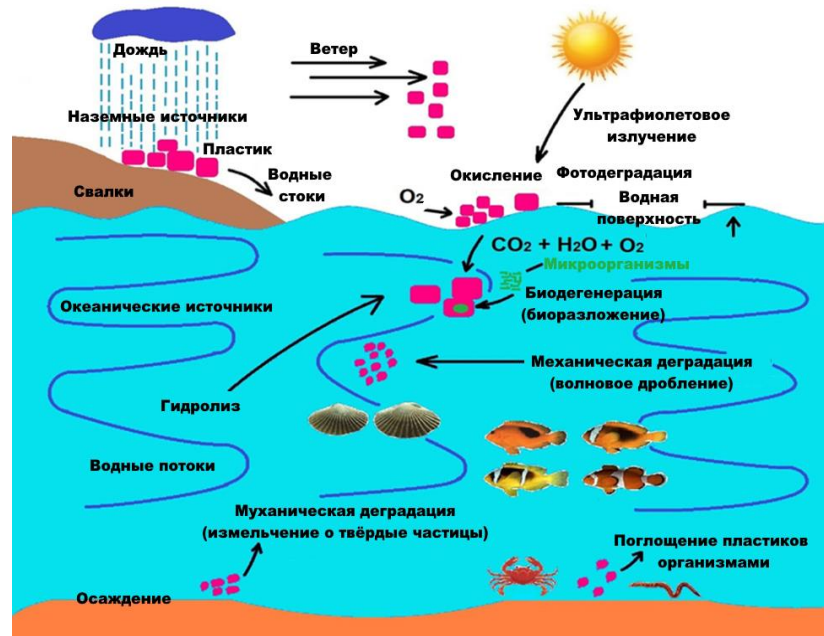


Рисунок 2 – Схема деградации пластика на частицы микропластика в морской среде (составлено по [153])

В процессе фотодеградации пластика солнечный свет, запускает окисление, разрушая химическую связь полимерных цепей в более крупных пластиках [133]; этот процесс также делает пластик более уязвимым к механическому воздействию и биodeградации.

Гидролиз является одним из основных процессов, способствующих разложению полимеров, содержащих гетероатомы, таких как пПУ и ПЭ [128]. Влияние фотоокисления и гидролитической деградации вызывает образование трещин и углублений на поверхности полимерных частиц, что приводит к их хрупкости. В результате, последующие эрозионные механические воздействия, могут способствовать разрушению пластика, в следствии чего он фрагментируется на более мелкие кусочки.

Биodeградация. Большинство распространенных пластмасс разлагаются в природе очень медленно и иногда до такой степени, что их считают не

поддающимися биологическому разложению [121]. Поскольку полимеры обычно слишком велики, чтобы быть поглощенными микробами, биодegradация первоначально зависит от секретлируемых внеклеточных ферментов, которые уменьшают полимеры до приемлемой длины цепей. Для этого в полимерах требуются различные функциональные группы, которые ферменты могут «распознавать». К таким относят сложноэфирные или амидные группы. У длинноцепочечных полимеров с полностью углеродными остовами, таких как полиолефины, полистирол и поливинилхлорид отсутствуют такие функциональные группы. И они не разлагаются под действием только биологических факторов. Для этого они должны быть сначала окислены для создания химических групп, которые могут атаковать ферменты [199].

Механическое воздействие выражается в разрушение из-за истирания песком или гидродинамическим воздействием потока, приводящим либо к разрушению одиночных частиц, либо к истиранию при взаимодействии воды. В водной экосистеме микрочастицы полимеров легко подвергаются воздействию солнечного света, и скорость их деградации увеличивается с более высоким уровнем кислорода [172]. Процесс деградации полимера происходит безостановочно и микропластик, в свою очередь также фрагментируется до более мелких пластиковых частиц – нанопластика. Существует ряд способов, с помощью которых, образованный таким образом микропластик, попадает в окружающую среду, и в водные объекты в частности.

Влияние микропластика на живые организмы. В связи с тем, что полимеры сами по себе являются химически инертными, их вред полностью не изучен и не доказан, достоверно известно, что он может накапливаться, попадая в организмы и передаваясь по пищевой цепи. Некоторые полимеры могут адсорбировать различные загрязняющие вещества, например, ПЭ и ПС способны активно адсорбировать внешние загрязнители [183]. Другие выделяют мономерные составляющие, как ПВХ и ПС высвобождают винилхлорид и стирол [160]. Эти типы пластиков относятся к большей части произведенного в Мире.

Множество организмов поглощают микропластик (МП), что делает их

подверженными воздействию загрязняющих веществ, адсорбированных на его поверхности. Эти вещества могут накапливаться в пищевой цепи, увеличивая своё количество с каждым новым уровнем [150]. Кроме того, микропластик способен ингибировать фотосинтетические процессы у пресноводных водорослей [150]/

Пластик практически никогда не бывает в «чистом» виде – практические всегда он содержит примеси и добавки, такие как красители, стабилизаторы. Под воздействием УФ света, стабильность полимеров снижается и эти вещества выделяются в окружающую среду. Частицы микропластика вероятно могут быть источником бисфенола А, являющегося распространённым компонентом поликарбонатного пластика и эпоксидной смолы [122]. В некоторых работах описаны потенциальные вредоносные процессы нарушения здорового функционирования организма – нарушения эндокринной системы, мутагенные и токсические явления.

Помимо органических загрязнителей, значительное воздействие оказывают и ионы тяжёлых металлов, которые активно связываются с микропластиками. Исследования показывают, что концентрации меди (Cu^{2+}) и цинка (Zn^{2+}), адсорбированных на поверхностях микропластиков, могут достигать 1262,6 мкг/г и 68,3 мкг/г соответственно, в то время как уровень хрома (Cr^{6+}) фиксируется на уровне 0,441 мкг/г. Особенно заметна реакционная способность у старых и деградированных образцов микропластиков [169].

Поглощение частиц микропластика рыбами проверено множеством исследований, он обнаружен в организмах различных как морских, так и пресноводных обитателей (зоопланктон, двустворчатые моллюски, рыбы, веслоногие моллюски и т.д.). Частицы полимеров накапливаются в различных тканях, в первую очередь жабрах, желудочно-кишечном тракте, кровеносной системе и мышцах. Он попадает в организмы либо прямым путём, когда его ошибочно принимают за пищу и поедают, а также при дыхании, либо косвенным, транспортируясь по пищевой цепи [187].

Экспериментальные работы Ю. Франк, по попаданию микропластика в организм рыб, на примере микрогранул полистирола, показывают положительную

корреляцию между их концентрациями и содержанием в кишечнике рыбы. Отмечено, что для пресноводных рыб вредными считаются концентрации 1-1000 мкг/л [111, 144-145].

Что касается исследований рыб, обитающих в естественных условиях, микропластик также был обнаружен во всех посвящённых этой теме работах, приведённых ниже, в разном процентном соотношении. Наибольшее накопление наблюдается в жабрах, после в желудочно-кишечном тракте и наименее в мышцах. В Оби, Енисее и р. Тунгуска МП обнаружен в организме обыкновенного ерша, сибирского ельца и европейского окуня. Среднее содержание МР в рыбьем ЖКТ варьировало от $0,44 \pm 0,25$ единиц на особь енисейского окуня до $3,81 \pm 0,55$ единиц на особь в Обском ерше [145].

Больше всего микропластика содержалось в ЖКТ головастике мугиля (210,8 частиц на особь), при этом наименьшее количество зарегистрировано у *Eleutheronema tetradactylum* (41,9 частиц на особь). Значительное накопление МП в ЖКТ указывает на то, что рыбы, принимая частиц МП за планктон, проглатывают его. На пищевой выбор рыб в первую очередь влияют морфологические и морфометрические характеристики МП [116]: чаще всего в организмах встречаются волокна, распространённый размер 0,3-1 мм, 1 мм. Сложно выделить определённые тенденции по цвету, в отдельных работах выделено преобладание частиц прозрачного, синего, белого цвета

Как упоминалось, существует несколько способов попадания МП в организм рыбы – прямой, при проглатывании и дыхании, и косвенный, по пищевой цепочке.

Ключевым фактором, способствующим биодоступности микропластиков, является их небольшой размер. Установлено, что мелкий микропластик чаще встречается в водной среде и активнее попадает в организм. Это приводит к его накоплению в низших трофических организмах, которые улавливают всё, что соответствует нужному размеру, обусловленному их ограниченной избирательностью. Частицы могут приниматься за естественную добычу, поглощаться пассивно, во время обычного пищевого поведения, а также оставаться в жабрах во время дыхательных процессов. Исследованиями показано, что более

80% воздействия мусора на гидробионты связано именно с пластиком, из них 11% приходится на микропластик [205].

Важным фактором, обуславливающим накопление микропластика в рыбах, является его концентрация – с увеличением количества вероятнее столкновение и взаимодействие животного с загрязнителем. Прогрессирующая фрагментация пластиковых изделий, вероятно, приведет к увеличению количества частиц, доступных для употребления в пищу более широкому кругу организмов [233].

Цвет микропластика может потенциально повышать вероятность его проглатывания из-за сходства с добычей. Сообщается, что в тихоокеанских пробах пластика наблюдались различия в размерах, связанные с цветом: количество белого пластика постоянно уменьшалось с уменьшением класса размеров. Некоторые коммерчески значимые рыбы и их личинки являются визуальными хищниками, питающимися мелким зоопланктоном, и могут питаться микропластиком, который больше всего напоминает их добычу, то есть белым, коричневым и желтым пластиком. Исследования в заливе Ниантик, Новая Англия, показали, что рыба употребляла в пищу только непрозрачные белые шарики из полистирола, при этом, они присутствовали в равной пропорции с прозрачными шариками из полистирола, что указывает на селективность. Употребление микропластика в пищу из-за сходства с добычей также может быть применимо к пелагическим беспозвоночным, которые являются визуальными хищниками.

Если факт поглощения микропластика установлен, то его вред для живых организмов, в частности рыб, активно изучается и уже установлен ряд выводов. Во-первых, так называемый эффект «таблетки с ядом» – мелкие частицы пластика являются переносчиками токсичных загрязнителей, адсорбируя ПАУ, тяжёлые металлы, взвешенные нано частицы органогалогены и фармацевтические препараты. Например, обнаружено, что концентрации ПАУ адсорбированных на MPs/NPS, достигает 3400-119 000 нг/г в Желтом и Бохайском морях Китая, фталатов 6,09 нг/г, в то время как максимальная адсорбционная способность другой добавки, бисфенола А (BPA), достигает $0,19 \pm 0,02$ мг/г. Попадая в рыбий организм, эти вещества высвобождаются, отравляя его [181].

Согласно ряду исследований, попадание микропластика в организм рыб может негативно сказываться на их активности, репродуктивном поведении, скорости передвижения. Так, в работе наблюдается снижение активных реакций и скоростей передвижения, под воздействием микропластика, на примере окуня, также отмечается изменение суточной активности. Отмечено, что реакция рыб, подвергнутых воздействию микрочастиц полиэтилена, замедлялась на 25%, снижение скорости плавания и выносливости рыб обнаруживалось и в других исследованиях. Так как наибольшее накопление микропластика наблюдается в жабрах, это может создавать проблемы для аэробного метаболизма, что вследствие снижает их активность из-за «кислородного голодания». В подавляющем большинстве исследований, проведенных на разных видах рыб, наблюдалось снижение активности и нарушение двигательных функций, при концентрациях 0,69 мг/л и 10 мг/л, также обнаружено снижение обонятельных сигналов на угрозу. Присутствие микрочастиц в рыбе приводит к их социально-неэффективному поведению, например, к трудностям в поиске партнеров. Продолжительное накопление МП в рыбах приводит к подавлению ферментативной активности поджелудочной железы. Воздействие МП на пресноводную рыбу может либо стимулировать, либо подавлять антиоксидантные реакции и стимулировать выработку АФК [205].

Микропластик может также оказывать физическое воздействие на организм рыб, повреждая органы и ткани, вызывая микротрещины и раны. Токсичность может возникать и в следствии высвобождения некоторых мономеров и добавок, которые используются при производстве с пластиком (антипирены, пластификаторы, красители), которые могут вызывать канцерогенез и эндокринные нарушения. Накопление МП в тканях может вызывать физический стресс и повреждения, окислительный стресс, воспаление и иммунные реакции [179].

Предпринимаются меры по урегулированию загрязнения, в виде законов и конвенций об уменьшении использования пластика, о запрете одноразовых пластиковых изделий. В Российской Федерации согласно статье 4 Федерального

закона от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», право собственности на отходы определяется в соответствии с гражданским законодательством. Многие государства и регионы принимают законодательные акты, направленные на сокращение использования и уменьшение загрязнения МП в окружающей среде. Зарубежное законодательство по МП в окружающей среде различается в разных странах и регионах. Однако многие страны принимают законы и нормативные акты, регулирующие использование, производство и утилизацию пластиковых изделий, включая МП.

1.2 Современное состояние проблемы содержания частиц микропластика в водах суши

Пластики стали незаменимыми материалами в быту и производстве. Первый полимер был синтезирован в 1862 году Александром Паркесом, это был целлулоид, затем, в 1927 году был разработан бакелит. Эти изобретения произвели революцию в производстве, но также стали первым толчком к ныне глобальной экологической проблеме – загрязнению пластиком, а также его производными. Ситуация усугубляется неадекватным использованием и утилизацией пластика, что представляет опасность как для безопасной жизнедеятельности человека, так и для экосистем в целом [164].

Сами микрочастицы синтетических полимеров впервые были обнаружены в 70-х гг. прошлого столетия в Саргассовом море [130], в количестве 3500 штук на км², было отмечено, что частицы хрупкие и имеют форму гранул диаметром около 0,25-0,5 сантиметра, уже было выдвинуто предположение что пластик может быть источником некоторых полихлорированных бифенилов, обнаруженных в океанических организмах. Но первая статья, где вводится термин «микропластик» была опубликована в 2004 году [198]. Долгое время в исследовании микропластика происходила так называемая «эпоха географических открытий», когда происходило пополнение базы данных о пространственном распределении и концентрации микропластика в разных водных объектах. Область исследований

активно развивается и расширяется в течении последнего десятилетия и больше. Первоначально работы акцентировались на разработке и установлении методических аспектов [150], среди них наиболее распространённым стал технический меморандум NOAA [168], описанная в котором методика на данный момент используется практически повсеместно, с некоторыми модификациями [55] подавляющим большинством исследователей. Активно проводилась наработка базы данных по концентрациям МП в различных объектах и средах, и особенно актуальным сейчас становится выяснение воздействия микропластика на живые организмы, работ на эту тему становится всё больше [188].

Большая часть исследований загрязнения микропластиком проводится на морских системах, в то время как знания о его накоплении и транспортировке в водах суши фрагментарны или вовсе отсутствуют, хотя именно реки являются основным источником поступления микропластика морях и океанах, ими выносятся около 80% антропогенного мусор [238]. Данные о распределении МП в пресноводных системах остаются ограниченными, но очевидно, что количество загрязняющих веществ, переносимых реками, огромно. Эта тема начала затрагиваться только с 2010 года (рисунок 3) [238]

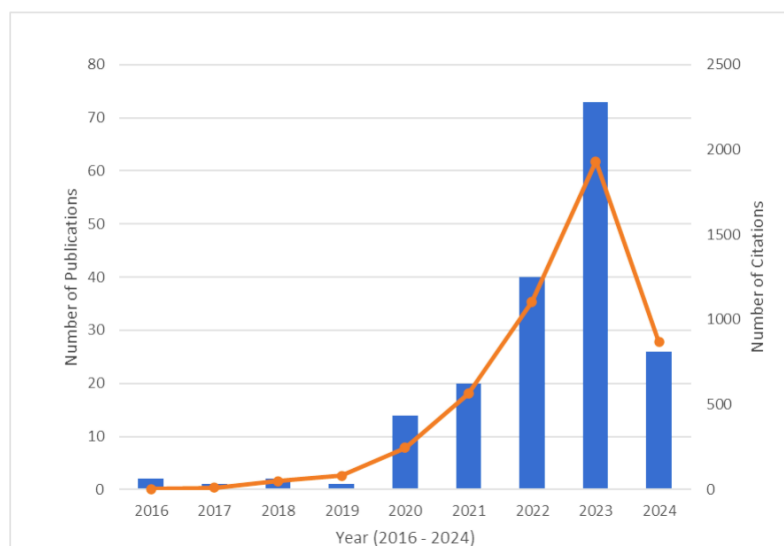


Рисунок 3 – Публикационная активность по теме микропластика в пресноводных системах

МП, который переносится с водосборной территории ливневыми и дренажными водами может являться основным источником поступления в поверхностные воды [248]. Из двух рек, на территории Лос-Анджелеса, согласно публикациям, выносятся более двух миллионов частиц, а сток Дуная поставляет ежегодно привносит в Черное море около 1,5 тыс. т частиц пластика [157]. Загрязнению МП речных систем посвящён проект выпускников МГУ «Без рек как без рук» в котором демонстрируется повсеместное присутствие микропластика в следующих средних концентрациях: 0,42 частиц/м³ в Северной Двине и 0,67 частиц/м³ в Онеге, от 0,1 до 1 частицы/м³ в Верхней Волге, до крупных городов [159]. Отмечается, что наибольшие концентрации МП обнаружены в устьях рек во время сезона дождей [210]. Также высокие уровни мусора отмечены в устьях малых рек после длительных периодов засухи, когда выпадают осадки [131]. К сожалению, на данный момент отсутствуют подобные данные для северных широт. Поэтому мы не знаем, как может меняться вынос МП весной в период интенсивного таяния снега.

Исследования показывают, что распределение микропластика в мировых водах варьируется в зависимости от региона. Наибольшее содержание МП наблюдается в Азии, что может быть связано с высоким уровнем загрязнения и плотностью населения в этом регионе. Северная Америка и Африка следуют за Азией, показывая значительные уровни микропластиков в своих водах. Океания и Южная Америка занимают промежуточные позиции, тогда как Европа, несмотря на свои высокие стандарты экологии, демонстрирует наименьшие концентрации микропластиков. Это может быть связано с более строгими мерами по контролю за загрязнением и эффективными системами управления отходами в европейских странах. Таким образом, данные о распределении микропластиков подчеркивают необходимость глобального подхода к решению проблемы загрязнения пластиком и необходимости усиления мер по охране окружающей среды в наиболее пострадавших регионах [160, 65, 145].

По результатам многих исследований было создано несколько моделей глобальной оценки переноса пластика речными системами. Согласно более ранней

[156], объём поступления пластика в Мировой океан речным стоком составляет 1,15–2,41 млн тонн мусора, из которых 67% приходится на самых загрязнённых рек в Мире. Вторая модель [194] утверждает, что объём стока макро- и микропластика составляет 0,5 млн. тонн в год реками мира. Например, Дунай, по данным, основанным на реальных концентрациях, переносит в Черное море от 500 до 1534 тонн МП [157], река По – 120-399 тонн, Рейн – 20-105 тонн [131]. Река Нева, предположительно, является одним из основных источников поступления МП в воды Финского залива [91], а Северная Двина – источником загрязнения Белого и Баренцева морей [143].

При изучении литературных данных наблюдается широкий разброс значений уровня загрязнённости микропластиком по всему миру – от десятых долей до тысяч штук на 1 м³. На эти цифры огромное значение оказывают методы отбора проб, которые подробно будут освещены в следующем разделе. Так, отбором проб сетью Манта с номиналом ячеи 333 мкм воды притоков Великих озер концентрации составили 4,2 шт/м³ [124], для реки Рейн, при использовании сетей с размером 0,3 мм – 5,6 шт/м³, а для реки Эльба – 5,5 шт/м³ при номинале ячеек 0,15 мм. В реке Нактонган, при использовании фильтра 20 мкм обнаружены тысячи частиц на м³, а объём выноса МП оценен в 5,4–11 триллионов частиц или 53,3–118 тонн [141].

Среди Российских объектов активно изучаются Балтийское и Японское моря, Ладожское и Онежское озера [139, 91, 19, 139], Азовскому морю [38, 41]. С 20-х годов количество, география, а также подробность исследований резко возросло [10]. Опубликованы работы по масштабному исследованию арктических морей, экспедицией «ТРАНСАРКТИКА-2019», результатами которой выявлено содержание микропластика в 11,3 шт/ м³ для морей российской Арктики и 143 шт/м³ для морей Дальнего Востока [51].

Активно определяются концентрации и химический состав МП в поверхностных водах суши, в особенности в озёрах, этому посвящено много исследований [91, 144, 145, 159, 249], что они выступают в роли резервуаров, удерживающих МП в водах суши. В литературе представлены исследования МП на Великих Американских озёрах, Женевском, Гарда, Хубсугул, а также на

Российских – Онежском и Ладожском. Более подробные данные о концентрациях и характеристиках частиц микропластика в водах суши представлены в таблице 2.

Несмотря на обилие исследований, ощущаются большие затруднения в определении рисков для окружающей среды, который несет этот новый вид загрязнителя. Подчёркивается необходимость как мониторинговых исследований, так и определение основных источников поступления [10]. Поскольку в разных регионах пресноводные водоемы разного размера и с разным рельефом, гидрологический процесс является одним из важнейших факторов, влияющих на распространённость МП в пресной воде. Считается, что наиболее распространёнными являются мелкие частицы, по составу являющиеся полиэтиленом, полипропиленом, полиэстером [154].

Глобальные концентрации микропластика в водах суши в среднем изменяются в пределах от 0,03 до 153 шт/м³ [156]. Числовые показатели концентраций микропластика в некоторых водах суши до данным исследований, проводимых различными учеными в России и Море, с указанием методик и результатов, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Количественные показатели концентраций микропластика в различных водных объектах

Объект	Метод	Концентрации	Форма частиц	Источник
р. Дунай	стационарные конические дрейфтерные сети (диаметр 0,5 м, длина 1,5 м, ячейка 0,5 мм)	4,46 шт/м ³	фрагменты	[157]
р. Нактонган, Южная Корея	сбор стаканом с поверхности воды	от 293 до 4760 шт/м ³	фрагменты (69%), волокна (30%)	[141]
р. По	траление сети, номинал ячейки 0,333 мкм	6 млн шт/км ²	фрагменты	[201]
р. Дунай		21 шт/м ³	волокна	
р. Рейн		3 млн шт/км ²	фрагменты	
р. Дальолвен	погружной насос	38 шт/м ³	волокна	
29 притоков Великих озер	траление сети, номинал ячейки 0,333мм	0,05-32 шт/м ³	волокна (71%), фрагменты (17%)	[124]
р. Рейн	траление сети, номинал ячейки 0,3 мм	5,60 шт/м ³	данные не указаны	[166]
р. Эльба	траление сети, номинал ячейки 0,15 мм	5,57 шт/м ³	данные не указаны	[194]
р. Нева	сеть Джели с диаметром ячеи 35 мкм	0,23-7,58 ед./л.	нити, гранулы, фрагменты	[187]
р. Волга	траление сети, номинал ячейки 0,3 мм	0,16–4,1 шт/м ³	фрагменты и плёнки	[156]
р. Марна	траление сети, номинал ячейки 0,08 мм	более 100 шт/м ³	данные не указаны	[137]
р. Лос-Анджелес	траление сети, номинал ячейки 0,3 мм	12 932 шт/м ³	Фрагменты и гранулы	[174]
р. Сан-Габриэль		411 шт/м ³		

Объект	Метод	Концентрации	Форма частиц	Источник
оз. Донгтинг в среднем течении р. Янцзы	данные не указаны	900–2800 шт/м ³	данные не указаны	[203]
оз. Хонг в среднем течении р. Янцзы		1250–4650 шт/м ³	данные не указаны	
р. Нижняя Тунгуска	траление сети, номинал ячейки 0,3 мм	от 1,20 до 4,53 шт/м ³	волокна, фрагменты	[145, 144]
р. Обь		29,2–114 шт/м ³		
р. Томь		44,2		
р. Обь		51,2		
р. Енисей		1,2–4,5 шт/м ³		
р. Свирь	фильтрационная установка с ячейкой 60 мкм	158 шт/м ³	волокна и фрагменты	[91]
р. Морье		145 шт/м ³		
р. Ишим	сеть манта с диаметром ячеи 0,33 мм	4,56±0,86 шт/м ³	фрагменты	[111]
р. Чусовая	сеть Манта с диаметром ячеи 0,33 мм	36,7±9,44 шт/м ³	фрагменты	
оз. Виктория	трал Манта с ячейкой 0,3 мм	0,02–2,19 шт/м ³	гранулы, волокна, фрагменты	[140]
оз. Ладожское	фильтрация через установку с металлической сеткой с ячейками 60 мкм	83 ± 86 шт/м ³	волокна, гранулы, фрагменты	[152]

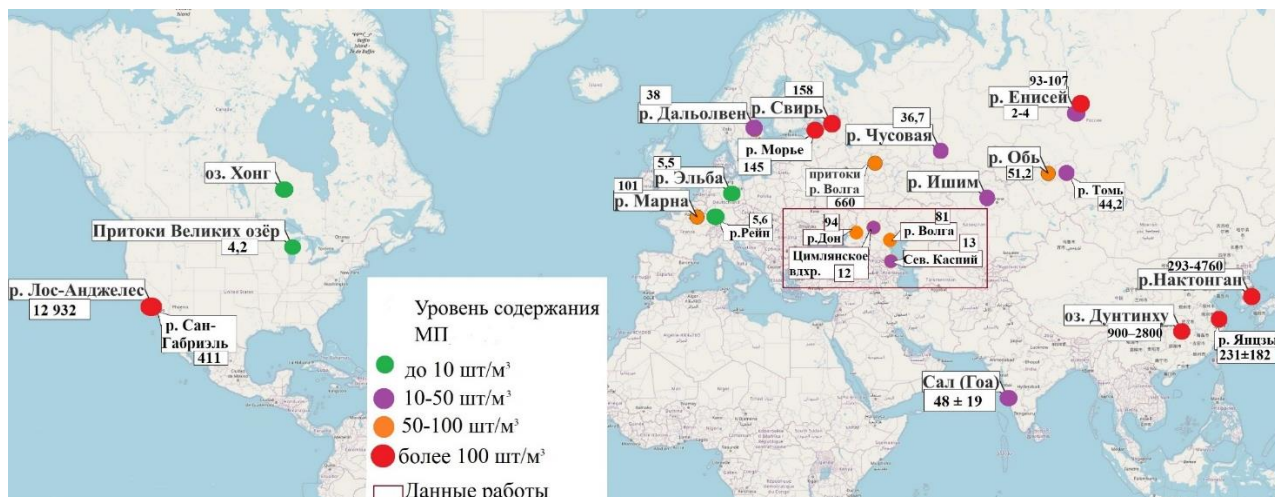


Рисунок 4 – Концентрации микропластика в некоторых водных объектах России и Мира по данным разных исследований

Что касается Юга России, то техногенный седиментогенез ранее изучался в Азовском море [58], установлено, что скорости седиментации техногенных отходов сопоставимы с темпами природного материала и сделан вывод о формировании новых природно-техногенных типов донных отложений.

Ранее рассматривались [114] следующие типы антропогенных микрочастиц по их генезису:

- промышленные (рудная пыль, углисто-графитовые и графитовые частицы, осколки цветных металлов, оксиды и гидроксиды железа и марганца, металлическую стружку, сферы сгорания, металлургические шлаки, частицы молибденита);
- коммунально-бытовые (синтетические и натуральные нити, частицы краски, стекла, золы, кирпича, бетона, угля);
- нефтепродукты (рыхлые асфальтены, твердые блестящие смолы, мягкие нефтяные комочки);

Высокие значения техногенных микрочастиц наблюдались возле г. Мариуполь и Таганрога.

Как видно, интересующий нас вид микрочастиц, связанный с

синтетическими полимерами присутствует частично в виде синтетических нитей. Была обнаружена их высокая встречаемость среди взвешенного вещества (1,6%) и низкая среди донных, что весьма объяснимо положительной плавучестью большинства видов пластиков.

По глобальной оценке, переноса пластика установлено, что в Мировой океан из речных потоков поступает 1,15–2,41 млн тонн мусора, из них 67% переносятся 20-ю наиболее загрязнёнными реками мира. По данным исследований, направленных на проблемы антропогенной морской седиментологии общая техногенная составляющая взвеси речного стока Дона, достигает 14%, из них 5% представлено также синтетическими волокнами, размером 4-5 мм, что входит в понятие «микропластик»

Исследованиями, проведенными в Южном научном центре РАН, по седиментации микропластика в Азовском море выявлено, что заметное увеличение содержание полимеров в близи крупных населенных пунктов и стоков рек (г. Таганрог, г. Бердянск, Дельта Дона, Дельта Кубани), при этом преобладающую роль занимает полимер ПВХ, который применяется в производстве многих промышленно выпускаемых материалов использующихся в повседневной жизни человека (лектроизоляции проводов и кабелей, производства листов, труб (преимущественно хлорированный поливинилхлорид), оконных рам, плёнок, плёнок для натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна, пенополивинилхлорида, линолеума, грязезащитных ковриков, обувных пластикатов, мебельной кромки и т.д) [119].

Подробно изучено содержание микропластика в прибрежной зоне Таганрога. «По полученным данным, среднее содержание микропластика на 1 м² пляжа составляет 111 частиц (рис. 3), в донных отложениях – 83 шт/кг, в воде – 64 шт/л, в атмосферных выпадениях в течение суток в среднем оседает 612 частиц микропластика на 1 м²» [6, с. 31]. Кроме того, исследовано содержание частиц микропластика в воздухе «определен уровень концентрации микрочастиц в атмосфере города Таганрога. Установлено, в

среднем на 1 м² городской территории выпадает до 561 шт. на /м² в сутки. Так как пробы отбирались в тихую погоду, то в период ветровой активности эти цифры могут существенно возрастать» [2, с. 68].

МП, который переносится с водосборной территории, может иметь ливневые и дренажные воды в качестве основного фактора переноса в реки [248]. Отмечается, что наибольшие концентрации МП обнаружены в устьях рек во время сезона дождей [151]. Также высокие уровни мусора отмечены в устьях малых рек после длительных периодов засухи, когда выпадают осадки.

Есть сведения о значительных количествах МП в сточных водах. Так, например, по результатам опробования исходных сточных вод (до очистки) на очистных сооружениях государственного унитарного предприятия «Водоканал Санкт-Петербурга» было зафиксировано содержание 467 волокон, 160 синтетических частиц и 3160 черных частиц в одном литре.

Изучение МП в водной среде является очень динамичной и междисциплинарной областью исследований, охватывающей и объединяющей такие дисциплины как океанография, гидрология, мониторинг окружающей среды, моделирование, химия и токсикология. В последние годы совместные усилия исследователей расширили понимание воздействия МП на окружающую среду, особенно благодаря предоставлению обширных данных мониторинга. Однако, текущая исследовательская деятельность в мире в целом и в России в частности сосредоточена главным образом на изучении морского МП.

1.3 Анализ методов пробоотбора природных вод для определения микропластика

Методологический аспект изучения микропластика всё ещё является важной проблемой. Если для пробоподготовки широко применяется лабораторный метод НОАА [168], то этап пробоотбора воды во многих исследованиях происходит с различиями, что приводит к трудностям в

сравнении результатов и получению общей оценки уровня опасности проблемы. Так, некоторые способы могут преувеличивать, а некоторые – преуменьшать полученные значения. Поэтому, для критического выбора используемых техник работы был проведён анализ информации, приводимой в отечественной и зарубежной научной литературе, о методах и методиках отбора проб природных вод для определения МП.

В целом, все методы отбора проб делятся на полнообъёмные [150, 193, 194, 202] и концентрированные [193, 202, 182, 200, 202] (рисунок 4). В отборе проб воды редко применяется полнообъёмная методика из-за низкой концентрации пластиковых частиц в воде. Чаще используется метод концентрирования проб, когда большие объёмы воды фильтруются через планктонные сети. Метод рекомендует несколько способов сепарации частиц микропластика, в соответствии с рисунком 5. Эти методы позволяют выделять МП, учитывая их различные размерные группы.

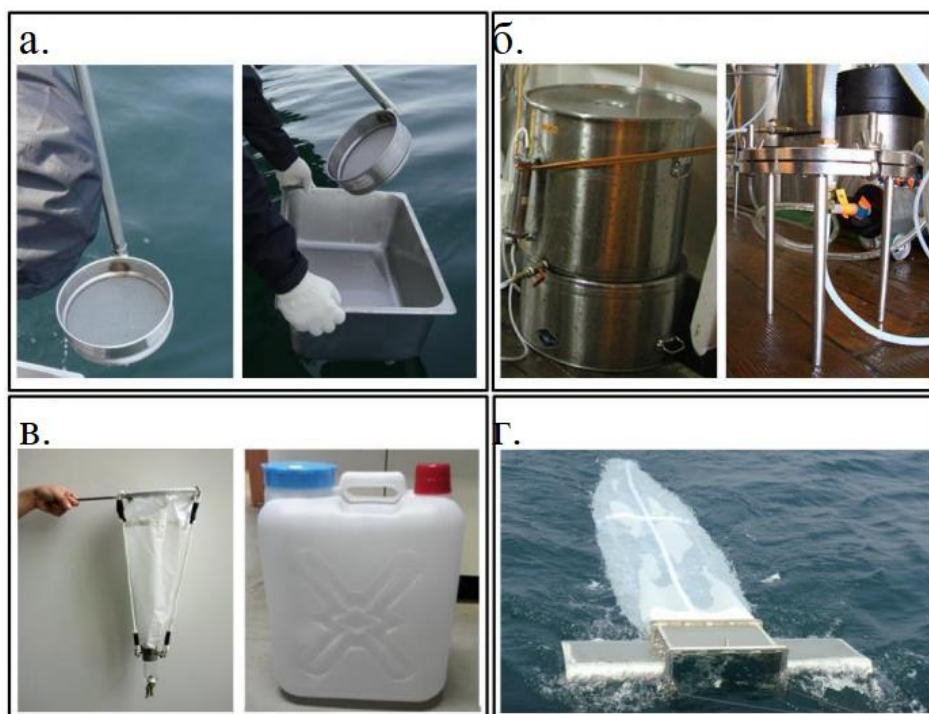


Рисунок 5 – Четыре метода отбора проб, плавающего МП (а – поверхностный микрослой воды; б – объёмная проба; в – ручной сачок; г – отбор проб тралом Манты) (по: [189])

Для сбора образцов с поверхности воды наиболее часто используются нейстонные сети и тралы [321]. Они позволяют проводить репрезентативный отбор с большой поверхности воды [168]. В исследованиях, которые проводятся пробоотборными сетями наиболее значимыми характеристиками являются размер ячеек и площадь входного отверстия [173, 158, 125, 153, 185]. Несмотря на это, данная информация указывается ограниченно, или же вовсе опускается. Номинал ячеек может находиться в диапазоне от десятых долей до нескольких миллиметров (0,053-3,0 мм) в зависимости от целей отбора, составляя в среднем около 0,30–0,39 мм; площадь сечения входного отверстия пробоотборных сетей также изменяется в различных работах и составляет от 0,03 до 2 м² [172, 162, 187, 200]. Длина пробоотборных сетей, по различным данным бывает в диапазоне от одного до нескольких метров, чаще всего достигая 3-4 м [162]. Плавуемость пробоотборной сети обеспечивается поплавками. Время траления также варьируется от нескольких минут до часов.

Огромные сложности связаны с невозможностью сопоставить данные разных исследований из-за применения пробоотборных сетей с разным размером ячеек. Количество частиц МП недооценивается из-за утраты наиболее мелких частиц. Например, в работе Дриса и соавторов [137] результаты исследования загрязнения МП реки Сены сравнивали при использовании сетей с размером ячеек 80 и 450 мкм. Было показано, что содержание МП значительно выше в случае применения сетки с меньшим размером ячейки. Другой пример, представленный Нореном [178], показывает, что использование сети с размером ячеек 450 мкм приводит к существенному недооцениванию количества пластиковых частиц по сравнению с аналогичной сетью с 80 мкм. Также подтверждением этого является наличие отрицательной экспоненциальной связи между размером ячейки сетки и концентрацией пластиковых частиц, обнаруженных в поверхностном слое при расчёте на объём [168]. Однако, следует учитывать, что чем меньше размер ячейки сети, тем быстрее она будет засоряться взвешенным материалом и терять свою

фильтрующую способность, как отмечено Бергманном и соавторами [125]. В работе Тамминги и соавторов [196] указывается, что форма каждой частицы определяет пройдет ли она через сетку или задержится на ней.

Исследование Сетала и соавторов выявило, что волокна из-за своего малого диаметра плохо удерживаются в сетках с крупными ячейками. Более того, Дрис и соавторы отмечают, что использование сеток с размером ячеек 80 мкм вместо 330 мкм увеличивает вероятность отбора волокон в пробе в 250 раз. Каскадное применение сетей значительно повышает возможность улавливания волокон за счет увеличения их задерживающей способности. Этот вывод подтверждается распределением размеров частиц МП, собранных как с помощью манта-трала, так и системы погружного насоса.

Отбор проб можно выполнять без предварительного концентрирования в поверхностном микрослое [189]. Техника отбора заключается в опускании металлического сита или другого плоского предмета известной площади на поверхность воды. При этом тонкий слой жидкости задерживается на предмете благодаря поверхностному натяжению и затем переносится в сосуд для сбора проб. В наиболее простом случае для этой цели используются металлические сита. Один из способов частичного решения этой проблемы заключается в использовании аппарата с вращающимся барабаном большого объема. Это устройство было разработано для автоматизации и ускорения отбора проб из поверхностного микрослоя [204]. За 3 мин работы можно отобрать до 1 л пробы.

Как альтернатива концентрированию, используется полнообъемный метод, с последующей фильтрацией. В исследованиях Института Наук о Земле ЮФУ [38-39] описывается отбор проб поверхностных вод с точной географической привязкой батометром, в стеклянные бутылки, объем образца составляет 1 л. [1]. Такой метод является одним и наиболее точных, минимально подверженных искусственному загрязнению пробы во время проведения анализа, а также позволяет точно определить концентрацию частиц МП на определенной территории и в определенном объеме пробы. Он

подходит для небольших водных объектов с высокой концентрацией частиц МП и лишён таких недостатков как потеря, или недоучёт частиц. Для отбора полнообъемных проб также применяются батометры.

В работах [150, 189] приводится пример другого подхода к отбору проб с поверхности воды. В данном случае использовали пластиковое ведро диаметром 20 см или металлическое ведро, которыми отбирали полнообъемные пробы суммарным объемом 100 л каждая, которые хранили в пластиковых контейнерах. Кроме того, еще 100 л воды фильтровали на борту судна с использованием ручной сетки с размером ячеей 50 мкм. Такой способ позволяет эффективнее использовать мелкоячеистые сети, а значит отбирать микропластик в низком размерном диапазоне.

Система забора заборной воды, которая работает во время движения исследовательского судна с глубины 3–6 м [162, 187, 136] также используется с целью изучения содержания МП. В эту систему включен измеритель расхода, который позволяет определить объем отфильтрованной воды с учетом известного времени отбора (10–20 мин). На входе системы забора заборной воды устанавливается сетка и несколько каскадов сит с разными ячейками задержанный на них материал смывается дистиллированной водой в емкости для хранения.

Другим прибором для определения количества МП в водной среде является прибор PLEX (PLastic EXplorer), разработанный в Атлантическом отделении Института океанологии им. П.П. Ширшова в Калининграде [249]. Прибор представляет собой высокоэффективную пропускную фильтрующую установку. Он оснащен фильтрующей сеткой, роторным насосом, впускными и выпускными шлангами, что позволяет производить закачку 2–3 м³ морской воды из различных горизонтов. PLEX предоставляет возможность отбирать пробы воды с различных горизонтов, начиная от приповерхностного (приблизительно 0,5 м) и до глубины 110 м.

ГЛАВА 2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМОГО РАЙОНА

2.1 Физико-географическая характеристика Нижнего Дона и его притока Северского Донца

Географическое положение. Нижний Дон – трансформированная природная система, состояние которой в последние годы ухудшается [81, 82]. Регион расположен на территории от города Калач-на-Дону и до Таганрогский залива, где находится устье реки. Северная граница региона определяется стыком степных и лесостепных зон. На западной стороне естественным барьером служит излучина реки Дон, в то время как на востоке граница проходит вдоль её течения. В юго-восточной части к Нижнему Дону относятся левый берег, нижние участки рек Сал и Западный Маныч, а также территория бассейна реки Кагальник. (рисунок 6).

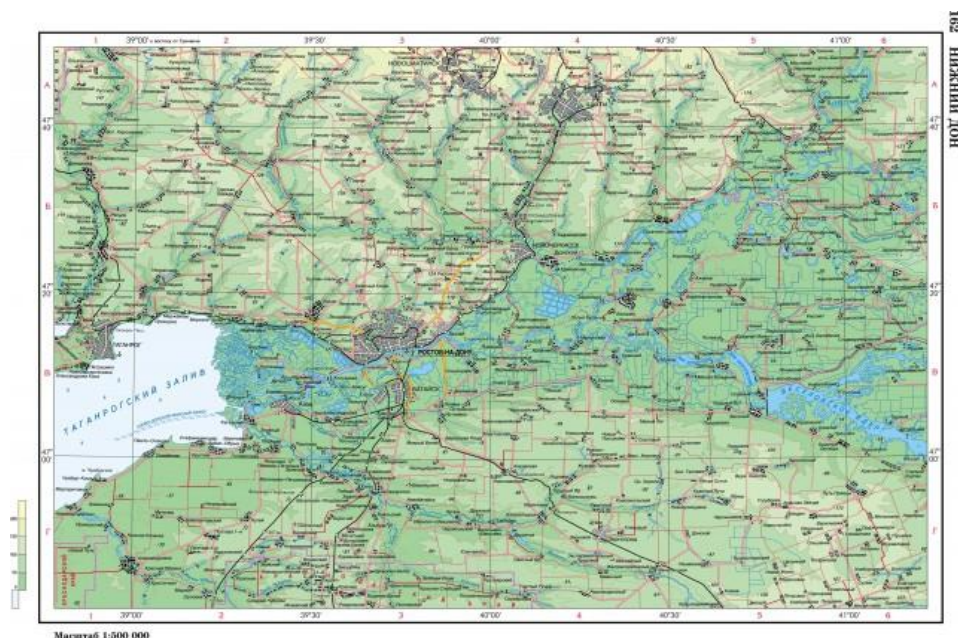


Рисунок 6 – Карта географического положения Нижнего Дона

Устьевая зона реки Дон представляет собой непреливную устьевую область с характерной многорукавной дельтой, которая образует залив и

отмелое полузакрытое устьевое взморье. В этот регион входит участок реки от станции Раздорская до начала дельты, где начинается ответвление рукава Мертвый Донец, находящееся в 41 км от моря. Площадь дельты составляет 538 км², а общая площадь устьевой области достигает примерно 6000 км². Протяженность этой зоны составляет 300 км, из которых 140 км занимают воды Таганрогского залива Азовского моря. [83, 87].

Дельта Дона является многорукавной и относится к неприливной устьевой области, [79]. Она начинается при ответвлении правого рукава Мёртвый Донец, под г. Ростов-на-Дону, а ниже отделяются некоторые другие: Большая Каланча, Старый Дон, Большая Кутерьма (Кутерма), Переволока, Мокрая Каланча, а также множество протоков, гирл, ериков и каналов, в том числе оросительных (например, Азовский магистральный канал). Для дельты характерны такие же проблемы, что и для большинства изученных дельт мира: инженерные преобразования (строительство плотин, водохранилищ) на водосборе, изменение климата и антропогенная нагрузка [15]. До изменения естественного режима стока вод Дона, дельта регулярно затапливалась в период половодья, сейчас здесь ярко выражены сгонно-нагонно явления, когда ветры западного румба вызывают приток воды из Таганрогского залива (нагон), а восточные ветры вызывают падение уровня – сгон воды [96].

Площадь поймы Нижнего Дона составляет 170 тыс. га., это пространство регулярно затапливалось водой до зарегулирования стока в 1952 г., некоторые временные водотоки циркулировали до осени. Самый широкий участок расположен между г. Новочеркасск и ст. Мелиховской, левобережная сторона более развита от Батайска до Азова и от ст. Мелиховской до Семикаракорска, правобережная – на участке Аксай– Мелиховская пойма. Устьевое взморье и дельта Дона начали изучаться в 1910-1930-х годах – причиной научного интереса стало создание и работой Азово-Донского морского канала.

Геология, тектоника и рельеф. Долина Нижнего Дона сформировалась в результате процессов, происходящих в верхнетретичной и четвертичной эпохе. Главным образом они связаны с развитием Азовского моря –

регрессивно-трансгрессивные изменения создали глубоко врезанную долину Палео-Дона, устье которого простиралось до нынешнего Керченского пролива. Современный геологический облик Дона начал возникать в период нимфейской трансгрессии. Территория Нижнего Дона состоит из докембрийских, палеозойских, мезозойских и кайнозойских пород [31].

Массив Русской платформы, на котором расположена территория Нижнего Дона, состоит из видоизмененных пород докембрийского возраста, сверху которых располагаются более молодые отложения. Палеозойские слои достигают толщины 90-100 метров и включают в себя породы девонского, каменноугольного и пермского периодов, среди которых можно выделить пески, рыхлые песчаники, доломиты и глины. Породы карбонового периода здесь встречаются весьма широко. С точки зрения тектоники, нижнее течение Дона находится в северной части Причерноморской впадины, на южном склоне Украинского щита. Кристаллические породы фундамента образуют пологую моноклираль, которая постепенно углубляется в южном направлении. В пределах акватории Таганрогского залива находится Ростовский выступ Восточно-Европейской платформы, состоящий из кристаллических комплексов архея и протерозоя, который погружен под толщу осадочных отложений нижнего и верхнего мела на глубину до 500 метров [80, 32].

В долине Нижнего Дона выделяют четыре надпойменные террасы плейстоценового возраста, однако в рельефе явно просматриваются лишь две из них. Первая терраса достигает высоты от 20 до 25 метров (в районе 137-го километра от устья, близ Старого Дона) и снижается до 10–14 метров на вершине современной дельты. Она соответствует средне-позднечетвертичной сурожской ингрессии, происходившей между 50 и 20 тысячами лет назад, и встречается эпизодически на левом берегу реки. Вторая терраса, высота которой варьируется от 10–12 до 4–5 метров, соотносится с карангато-гирканской ингрессией Азово-Черноморского бассейна. [56].

Современный облик долины Нижнего Дона значительно

трансформировался под воздействием антропогенных факторов, в первую очередь, зарегулирования плотинами и гидроузлами, масштабными строительствами. Это привело к деформированности рельефа, заболачивание и засолению земель. Часть поймы отдана под сельскохозяйственные угодья.

Согласно ряду исследований, пойма Нижнего Дона условно разделена на две части: речную (верхнюю) и дельтовую (нижнюю), граница которых проходит от устья р. Сал до станицы Раздорской. Верхняя пойма, в свою очередь, относительно периода формирования, делится на старую и молодую. Самой обширной (примерно 90% всей площади) является старая пойма, сложенная аллювиальными отложениями и олигоценowymi коренными глинами под ними [80, 56].

Дельта также делится на участки по возрасту сложения: древнюю, старую и молодую. Выше устья р. Маныч расположена древняя дельта, вниз по течению до Мёртвого Донца – старая дельта, ниже – молодая (нимфейская) дельта [16]. Пойменная зона дельты представляет собой участок, где активно формируются суглинки, лежащие на песчаном основании. В то время как притеррасная область в основном состоит из плотных суглинков и глин, лишь с незначительными включениями песка в нижних слоях.

В районе хутора Дугино, в центральной части дельты, можно наблюдать террасовые останцы, представляющие собой надпойменную террасу, которая была подвержена эрозии и в настоящее время покрыта современными аллювиальными отложениями. В некоторых местах эта терраса выступает над уровнем окружающей поймы, формируя рельефные элементы, заметные на поверхности. Процесс образования таких останцев обусловлен активным поверхностным размывом отдельных участков первой надпойменной террасы, находящихся на пути мощных течений во время весенних паводков. В это время происходит интенсивное взвешивание наносов, что приводит к значительному увеличению мутности воды. В плесах наблюдается преобладание размыва, тогда как на перекатах происходит намыв. При расходах реки Дон, близких к среднему максимуму, скорость течения в плесах

возрастает до такой степени, что гряды практически полностью исчезают. Продукты размыва русла взвешиваются и уносятся вниз по течению, частично оседая на перекатах и наращивая его гряды, что средняя высота гряд перекатов дельты составляет 0,30 м, длина – 3,5 м, скорость перемещения – 5– 7 м в сутки [68, 82].

Гидрологические условия. В гидрологическом плане Дон характеризуется высоким весенним половодьем и низкой меженью в остальное время года. С окончания весеннего половодья и до начала нового весеннего подъёма уровень и расход воды постепенно падают. Осенний паводок слабо выражен, летние паводки крайне редки.

При значительной площади водосбора, Дон отличается малой водностью, его среднегодовой расход составляет: 660м³/с в ст. Раздорской, 737м³/с в Ростове-на-Дону, 245 м³/с - в Азове [79]. Такая специфика связана с расположением реки в пределах степной и лесостепной зон, также это обуславливает и тип питания, в котором большая часть приходится на долю снегового (70%), при сравнительно малом грунтовым и дождевом питании.

Твёрдый сток претерпел значительные изменения, после создания Цимлянского водохранилища, где оседает большая часть взвеси. Сокращение годового стока взвесей в створе ст. Раздорской в период зарегулированного стока относительно периода условно-естественного стока составило более 45% (с 3,94 до 2,16 млн т/год), такое же сокращение применительно к маловодным годам соответствующих периодов и составляет 77% (с 2,41 до 0,56 млн т), а к современному периоду 91% (с 2,41 до 0,21 млн т). С 2009 по 2020 год сток Дона колебался от 0,04 млн т в год до 0,5 млн т в год со средним значением 0,2 млн т в год [76]. Годовой ход содержания взвешенных веществ обусловлен влиянием гидродинамики и активным цветением микроводорослей. На содержание общего взвешенного вещества оказывает влияние органическая компонента вод – взвешенное органическое вещество и хлорофилл а, в гранулометрическом составе преобладают алевриты [64].

На участке Нижнего Дона представлены все основные

морфодинамические типы широкопойменного русла и ряд их разновидностей: 51% занимает меандрирующее русло, 35% прямолинейное русло и 14 % разветвленное русло.

Средняя температура воды в Нижнем Дону составляет $12,8^{\circ}\text{C} - 13,5^{\circ}\text{C}$, минимумы приходятся на январь-февраль и составляют $0,0^{\circ}\text{C} - 0,2^{\circ}\text{C}$, максимумы наблюдаются в июле-августе и составляют $22,2^{\circ}\text{C} - 23,0^{\circ}\text{C}$.

Больших величин, 8–13 м, достигают амплитуды изменения уровня на протяжении всего течения. в нижнем течении часто разливается по пойме. Амплитуда колебания уровня воды в реке значительна на всем протяжении и достигает 8–13 м. Дон широко разливается по пойме, особенно в нижнем течении. Половодье часто происходит в виде двух волн: при поступлении в русло талых вод и поступлении вод с верхнего Дона.

Первый лёд на Нижнем Дону появляется во второй половине ноября – первой половине декабря и держится 30-90 дня, до конца марта. Толщина льда в ст. Раздорской составляет в среднем 70 см., в Ростове-на-Дону 43 см [79].

Гидрологический режим Нижнего Дона определяется в основном работой гидроузлов, в том числе на Северском Донце и Западном Маныче. Наполнение водохранилищ происходит в феврале-мае, а в летне-осенний период эта вода расходуется в целях судоходства, мелиорации, хозяйственных, промышленных и пр [79].

Дельта Дона начинается в шести километрах ниже по течению от г. Ростова-на-Дону (см. рисунок б), до середины прошлого века для неё были характерны регулярные затопления в период половодья, но после трансформации естественного стока зарегулированием русла, пойма затопливается только во время сгонно-нагонных явлений, в их числе и крайне экстремальные нагоны. Эти опасные явления вызывают поля юго-западного ветра над Азовским морем со значительными величинами градиента давления и скорости ветра (10–15 м/с и более). Наиболее часто они возникают, когда циклоническая деятельность развивается над районом Балтийского моря, ложбина циклона направлена на Балканский полуостров или на северо-запад

Черного моря [81].

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что нижнее течение Дона находится в развитии под влиянием климатических и антропогенных факторов.

Гидрографическая сеть. Азовское море и система р. Дон – единый экологический комплекс, их интеракция вызвала формирование нынешней гидрографической сети.

Дон имеет большую водосборную площадь и множество притоков, крупнейшими из которых являются Северский Донец и Западный Маныч; более мелкими: Мёртвый Донец, Сал, Старый Дон, Большая Каланча, Большая Кутерьма, Переволока, Мокрая Каланча, Средняя Кутерьма [47, 48].

На Нижнем Дону создана и функционирует крупная водохозяйственная система, целью которой является рациональное использование и охрана водных ресурсов. Эта система включает в себя комплекс взаимосвязанных водных объектов и гидротехнических сооружений. Ключевыми элементами данной системы являются: Цимлянский гидроузел на реке Дон с водохранилищем для многолетнего регулирования стока; три русловых гидроузла (Николаевский, Константиновский, Кочетовский) на реке Дон, обеспечивающие необходимые глубины для судоходства; шесть низконапорных русловых гидроузлов Северо-Донецкой шлюзованной системы, расположенных на реке Северский Донец; Донской магистральный канал, который подает воду в разветвленную сеть вторичных каналов и в бассейн реки Западный Маныч; а также комплекс водохранилищ на реке Западный Маныч (Пролетарское, Весёловское, Усть-Манычское) [45].

Дельта реки Дон – очень сложная и динамичная экосистема, включающая множества протоков, ериков и островов. Этот процесс формирования дельты связан с осаждением речных наносов, которые постепенно заполняют акваторию Таганрогского залива. Крупные рукава и протоки, такие как Старый Дон и Мертвый Донец, играют важную роль в судоходстве и рыболовстве, обеспечивая доступ к внутренним водам.

Глубины гирл дельты, достигающие 11 метров, позволяют проходить достаточно крупным судам, что способствует развитию местной экономики.

С течением времени мелководья и острова дельты становятся все более возвышенными, что приводит к образованию новых экосистем. Растительность, закрепляющаяся на этих участках, способствует дальнейшему укреплению берегов и увеличению площади надводной дельты. Этот процесс также влияет на биоразнообразие региона, создавая новые условия для жизни различных видов флоры и фауны.

Таким образом, дельта реки Дон является не только важным гидрологическим объектом, но и уникальной природной системой, которая постоянно изменяется под воздействием естественных процессов и человеческой деятельности.

Климатические условия. Территория Нижнего Дона располагается в пределах Азово-Донского климатического района, относящегося к степной и полупустынной подпровинции. Для данного региона характерен континентальный климат, который проявляется в холодных зимах и жарком лете. В январе температура может опускаться до -7°C , а зимы отличаются слабой устойчивостью. Объем осадков в зимний период, как в виде дождя, так и снега, колеблется в пределах 180-250 мм. Летние месяцы отличаются высокой температурой, со среднемесячным показателем около $22-23^{\circ}\text{C}$. Безморозный период в этом регионе в среднем длится 172 дня [65]. В течение всего года на участке Нижнего Дона ярко выражены ветры восточных румбов (повторяемость 53%) среднегодовая скорость ветра $4,5\text{ м/с}$, наиболее сильные порывы могут превышать 15 м/с , они наблюдаются около Таганрогского залива и их продолжительность составляет 28-45 дней в году.

Количество осадков в 400-500 мм в год, с основной частью (300-330 мм) выпадающей в вегетационный период, также указывает на важность этого времени для роста сельскохозяйственных культур. Июль с осадками 55-65 мм и средней температурой около $+22,5-23^{\circ}\text{C}$ является типичным для летнего сезона, когда растения активно используют влагу и тепло для фотосинтеза.

Относительная влажность в 60% также играет значительную роль, так как она влияет на испарение и доступность влаги для растений. Эти климатические условия создают благоприятные условия для сельского хозяйства, особенно для выращивания зерновых и других культур. Повторяемость засушливо-суховейных погод увеличивается от 2-3 в дельте до 5-7 – в долине Маныча. Повторяемость солнечных погод в июле 22-25 дней. Лето продолжается 5 месяцев.

Весна наступает с переходом к положительным температурам, что создает благоприятные условия для активного роста растительности и пробуждения природных экосистем. Продолжительный период с температурами выше 0°C и 5°C способствует развитию вегетации, что имеет особое значение для сельского хозяйства.

Первые заморозки осенью, как правило, приходятся на конец октября — начало ноября, а первый снег может выпасть в начале ноября в некоторые годы [50]. Снеговой покров в этот период часто бывает нестабильным, и в декабре он фиксируется менее чем в половине зим. Январь считается самым холодным месяцем года: средняя температура колеблется в пределах $-5-8^{\circ}\text{C}$, а минимальные значения могут достигать -25°C . В январе высота снежного покрова составляет около 4 см, а к концу февраля увеличивается до 8 см. Зимний период характеризуется резкими, но кратковременными похолоданиями и частыми оттепелями. Длительность ледового покрова варьируется от 20 до 90 дней.

Первые осенние заморозки отмечаются обычно во второй-третьей декадах октября, первый снеговой покров в отдельные годы наблюдается в первой декаде ноября [50]. Снеговой покров неустойчив, в декабре он наблюдается менее чем в 50% зим. Самый холодный месяц – январь: средняя температура $-5-8^{\circ}\text{C}$, минимальная до -25°C . В январе высота снежного покрова 4 см, к концу февраля – 8 см. Для зимы характерны значительные непродолжительные понижения температур и частые оттепели. Продолжительность ледового покрова – 20-90 дней.

Ландшафты, растительный и животный мир. На Нижнем Дону распространены мощные и плодородные черноземы – их доля составляет 65%, земли активно эксплуатируются в сельскохозяйственной деятельности. Представлены также почвы интразонального и межзонального типа. К первому типу почв можно отнести песчаные и супесчаные грунты, которые находятся под тонким слоем суглинка и не подвержены засолению. Межзональные почвы включают луговые, лугово-болотные, болотные и аллювиально-луговые. Аллювиально-луговые и лугово-болотные почвы имеют глинистую и тяжелосуглинистую структуру, тогда как луговые почвы представлены солончаковыми глинистыми и тяжелосуглинистыми вариантами. Для лугово-болотных почв характерно близкое расположение грунтовых вод, которые весной и в период наводнений могут сливаться с поверхностными водами [26, 113].

На луговые сообщества главным образом влияет степени увлажнения и засоленности, на территории Нижнего Дона распространены такие растительные сообщества [73]:

1. Лугово-степные и степные разнотравно-узколистномятликовые, разнотравно-типчаковые и разнотравно-однолетниковые сообщества на песчаных почвах и гумусированных песках высоких останцов древней террасы.

2. Краткопоемные сыро- и влажнолуговые бескильницево-разнотравные луга (на слегка пониженных участках с пойменными солончаковыми почвами).

3. Долгопоемные свеже- и влажнолуговые пырейные, мятликово-пырейные, разнотравно-полевцевые, разнотравно-мятликовые и разнотравно-пырейные сообщества на пойменных почвах (участки вдоль русел ериков и рукавов Дона).

4. Долгопоемные свеже- и влажнолуговые бескильницевые, ситниково-бескильницевые, разнотравно-бескильницевые сообщества на пойменных луговых солончаковых почвах, приурочены к пониженным участкам.

5. Долгопоемные сыролуговые осоково-злаковые и пырейно-манниковые травостой на пойменных лугах, заболоченных почвах (в неглубоких понижениях или окаймляющие более глубокие понижения с болотной растительностью).

6. Крупнотравная болотная тростниковая и камышовая растительность на лугово-болотных и болотных почвах глубоких замкнутых понижений.

Типичные черноземы, формирующиеся на лессовидных отложениях, располагаются на наиболее возвышенных территориях. Южные черноземы отличаются разнообразием своего состава. В речных долинах Северского Донца и Калитвы можно встретить аллювиальные, луговые, лугово-болотные и болотные почвы, которые различаются по степени солонцеватости и наличию солончаков. На склонах долин и балок преобладают щебнистые почвы [26, 41].

В отношении ландшафта Нижний Дон относится к характерному нижнедонскому типу субаридных и аридных пойм, он примечателен неоднородностью растительного покрова, развитым мезорельефом, комплексным разнообразием почвенного покрова и трансформацией под антропогенным воздействием. Растительность здесь степная, с пойменными лугами, болотами, древесно-кустарниковыми скоплениями [27].

2.2 Физико-географическая характеристика Цимлянского водохранилища

Географическое положение. Цимлянское водохранилище было создано в 1951 г., на 309 км выше устья Дона, расположено между р. Иловля и г. Цимлянк, оно является главным элементом Волго-Донского водного пути. Полное заполнение было произведено в 1953 году, после этого годовой сток Дона уменьшился с 29 до 18 км³ [94]. В цели строительства входило устранение неравномерности стока, водопользование и водоснабжение, водный транспорт, орошение, рыбное хозяйство и гидроэнергетика [45].

Полный объём водохранилища составляет 23,8 км³, из них 11,5 км³ составляют полезный объём, площадь зеркала 2702 км². Ширина водохранилища на самом большом участке 38 км, максимальные глубины 30 м, при среднем значении глубины 8,8 м. [9].

Акваториальное районирование Цимлянского водохранилища, произведенное по морфометрическим характеристикам, включает четыре участка (рисунок 7):

- Калачевский - от устья р. Иловля до х. Логовский;
- Чирский - от х. Логовский до х. Ильмень-Суворовский;
- Центральный - между сужениями у х. Ильмень-Суворовский и х. Кривский;
- Приплотинный - от х. Кривского до плотины.

Верхний участок относится к русловой, а три нижних - к озеровидной части водохранилища [45].

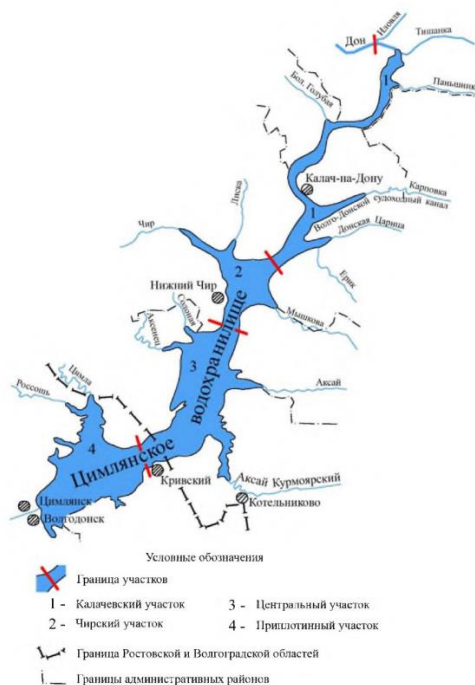


Рисунок 7 – Схема районирования акватории Цимлянского водохранилища по морфометрическим характеристикам [98]

Геология, тектоника и рельеф. Цимлянское водохранилище

расположено в южной части Восточно-Европейской равнины. Местность была сформирована неогеновыми и четвертичными тектоническими воздействиями, которые в современный период выражены медленными вертикальными движениями, со скоростью 0,5-1,0 см/год. В пределах исследуемого региона расположены Северо-Приазовская и Доно-Егорлыцкая равнины (рисунок 8).

Геологические характеристики Цимлянского водохранилища выражаются в наличии отложений различных периодов формирования: девонские, каменноугольные, пермские, триасовые, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные [92].



Рисунок 8 – Тектоническое строение территории, прилегающей к Цимлянскому водохранилищу [92]

Берега Цимлянского водохранилища были классифицированы по разным типам: абразионные, аккумулятивные, низкие берега затопления; абразионноаккумулятивно-бухтовые [68-69]. Некоторые процессы изменения берегов происходят и сейчас, в связи с особенностями слагаемых пород, а именно, лёссовидных, и аллювиально-флювиогляциальных песков. К этому фактору добавляется антропогенная деятельность, нерациональное природопользование, усугубляющие ситуацию [37].

Гидрологические условия. Первоочередным фактором, влияющим на действующий режим Цимлянского водохранилища, является речной сток [94], также важную роль играют колебания осадков и испарения с поверхности, режим забора воды гидроэлектростанцией, оросительными системами и шлюзами. При НПУ полный объем водохранилища 36.0 м БС – 23.86 км³, площадь зеркала – 2702 км² [115].

Выделяют три периода внутригодовой динамики уровня воды Цимлянского водохранилища:

- 1- подъем воды во время весеннего половодья (апрель – май)
- 2-летнее высокое стояние горизонта (июнь-июль)
- 3- медленное и длительное понижения уровня (август-декабрь)

Температура воды в поверхностном слое Цимлянского водохранилища в летнее время составляет 21.5-26.6 °С, максимум 31.8 °С, в вертикальном распределении она снижается до 15.0 °С. В межсезонье температура становится равномерной в вертикальном распределении. Подъем показателей происходит в середине марта, а снижение – в середине ноября. Морфометрические характеристики водохранилища обуславливают различия температуры на разных участках: в северных районах температура воды на 3-7°С больше, чем в приплотинных, а осенью - на 2-6°С ниже [94].

Образование льда на Цимлянском водохранилище происходит с востока, где находятся более мелководные участки, до запада. Первые ледовые образования, такие как забереги, блинчатый лед, сало и шуга появляются обычно после продолжительно пониженной температуры менее 0°С, вначале в заливах (16-21 ноября) на верхнем участке водохранилища, затем у открытых отмелых берегов (23 ноября). На приплотинном участке лед образуется в начале декабря. При штилевой погоде поверхность льда гладкая, лёд зеленоватого цвета однородного строения. При ледоставе характер ледяного покрова не постоянный. Под действием ветра он ломается, на берегах образуются навалы льда, а в открытой части водохранилища – торосы. По откосам земляной плотины Цимлянского гидроузла лёд поднимается вверх на

расстояние до 25 м, при этом навалы льда достигали высоты 7 м при толщине льда 50 см. Торосы образуются ежегодно; высота их – 1.5-2.0 м. Максимальная толщина льда – 80-100 см. Разрушение ледяного покрова происходит одновременно сверху и снизу; оно наступает примерно в те же сроки, что и на реках – в третьей декаде марта. В течение 10-15 дней происходит перемещение льдин под воздействием ветра, при этом образуются навалы льда у берегов. Очищение водохранилища ото льда происходит обычно в первой декаде апреля.

Волнения на Цимлянском водохранилище имеют ветровой характер, и начинается одновременно с ветром, их высоты составляют 65 см при скоростях 5 м/с, и увеличиваются до 1-1,5 м при 10 м/с, наибольшая высота волны, за период наблюдений, составляла 3,5 м.

В Цимлянском водохранилище наблюдаются стоковые и ветровые течения, с различными скоростями – от максимума в 7,2 км/ч возле Рычковского моста, до среднего значения на прочих участках в 1,8 км/ч.

Для водохранилища, также, как и для всего Нижнего Дона, характерны ярко выраженные сгонно-нагонные колебания уровня вследствие ветрового волнения. Продолжительность сгонов и нагонов колеблется от нескольких часов до 10 суток (средняя – 30-40 часов) [94]

Гидрографическая сеть. Общая площадь водосбора Цимлянского водохранилища равна 255 тыс. км², что составляет 60% от водосбора Дона. При НПУ полный объем водохранилища 36.0 м БС - 23.86 км³, площадь зеркала - 2702 км² [115].

Гидрографическая сеть водохранилища включает в себя 15 притоков, эти реки, которые имеют сложный гидрологический характер, морфометрически обуславливаются литологией местности: так, при твёрдых породах больше крутизна профиля, рыхлые приводят к образованию выпуклого профиля.

К рекам, впадающим в Цимлянское водохранилище относятся Иловля, Тишанка, Пашенная, Донская Царица, Аксай Есауловский, Аксай

Курмоярский, Мышковка (левобережные) Голубая, Лиски, Чир, Аксенец, Солоня, Цимла и Россошь (правобережные) – в приустьевых зонах притоки формируют заливы, с небольшими глубинами [98]. Общая водосборная площадь этих мелких притоков равна 33200 км², остальные 89% материкового стока приходится на Дон.

Климат. Область Цимлянского водохранилища входит в зону умеренно-континентального климата. Летом для него характерна жаркая и сухая погода, а зимой – продолжительный холод, с недостатком влаги. Наибольшее количество безоблачных дней в августе, преобладание пасмурных приурочено к декабрю и январю [112]. Большое количество солнца и тепла является отличительной особенностью климата над Цимлянским водохранилищем. В связи со значительной площадью водоёма, в пределах его акватории и береговой линии создаётся характерный микроклимат, влияние которого больше всего ощущается в тёплый период [89].

Зима типичная для данной климатической зоны – наблюдаются неустойчивые температуры, с резкими перепадами от минимумов в диапазоне значений -8 – 16 °С до максимумов в пределах +4 до +9 °С. Помимо снега в это время года часто происходят дожди и гололёд. Весна непродолжительная, ясная, сухая, средние температуры в этот период составляют 7 до +11 °С, характерны ночные заморозки до -3 °С. Лето жаркое, засушливое и знойное – осадки, обычно кратковременные ливни, зачастую с грозами, приходятся на первую половину сезона. Температура летом в среднем равна 23 - 30 °С, наиболее значения составляют 41 °С. Осень тёплая, в первой половине сухая и ясная, во второй – дождливая, с низкими температурами, а порой с заморозками в пределах от -3 до -5 °С [106].

Абсолютная влажность своих максимумов в 15.5-15.0 Мб достигает в июле, а минимумы, в 3.8-3.2 Мб, приходятся на январь. Значения относительной влажности в среднем равны 69-76%, с наибольшими значениями 84-90% в период низких температур холодного времени года.

Ветровой режим водохранилища обуславливается циркуляционными

процессами, самые высокие скорости ветра наблюдаются в холодное время года (конец осени – начало весны), средняя скорость ветра составляет 4-5 м/с, максимальная зафиксированная 28 м/с. Летом возможны шквалистые ветра, во время атмосферных фронтов. При появлении ветровых воздействий возможно образование штормов, самые продолжительные из которых происходят в юго-западной части района и могут длиться более 4-х дней.

Среди погодных явлений, над территорией водоёма также характерны ливневые дожди и грады в летний сезон, усиление ветра и появление редких и непродолжительных туманов осенью, в частности в октябре и ноябре. Появление снежного покрова происходит в ноябре, его таяние приходится на март, реже, в северных районах – апрель. Осадки на акватории Цимлянского водохранилища распределены неравномерно. Атмосферная циркуляция приводит к тому, что на западном побережье в среднем выпадает около 400 мм осадков в год, в то время как восточное побережье получает меньше, примерно 350 мм. Наибольшее количество осадков наблюдается в тёплый период года. Средний уровень испарения с поверхности водоёма составляет 880 мм в год, с максимумами до 1002 мм в год. [79]

Таким образом, зона климатического воздействия водохранилища распространяется на сравнительно небольшую территорию, сопоставимую с площадью его зеркала. Микроклимат прилегающих районов определяется увеличением суммарной радиации, изменением радиационного баланса, большей теплоёмкостью водохранилища по сравнению с сушей.

Ландшафты, растительный и животный мир. Бассейн Цимлянского водохранилища простирается среди степных и пустынно-степных ландшафтов, характеризующиеся высокими значениями теплообеспеченности и очень низкой увлажнённости, и невысокой устойчивостью к антропогенному воздействию [98]. Рассматриваемая территория находится в пределах степного, сухостепного зональных типов ландшафтов, сформирован луговой интразональный тип ландшафта [84]. Растительность береговой зоны типична для степей, это плотный травянистый покров, кустарники и деревья,

которые произрастают в балках и оврагах: клен, тополь, вяз, ясень, ива, лох узколистный.

Что касается животного мира, то в водохранилище обитает 50 видов рыб (синец, карась, карп, сазан, щука, лещ, судак, берш, окунь, сом, и пр.), множество птиц (утки, дикие гуси, чайки, цапли) и земноводные. На побережье встречаются грызуны (суслик малый, суслик крапчатый, тушканчик, хомяк, песчанка, полевка, крот), несколько видов жаб и лягушки. Среди пресмыкающихся представителями являются: болотная черепаха, ящурка разноцветная и ящурка быстрая, степная гадюка и обыкновенная гадюка, водяной и обыкновенный ужи. Распространены насекомые.

2.3 Физико-географическая характеристика Нижней Волги

Географическое положение. Нижняя Волга расположена на юго-востоке Русской равнины, она протекает по Приволжской возвышенности и Прикаспийской низменности лесостепной, полупустынной и пустынной зонам к Каспийскому морю; она включает в себя Саратовское и Волгоградское водохранилища, Волго-Ахтубинскую пойму и дельту Волги [8], большую её часть (60%) занимает Астраханская область [100]. Современное состояние бассейна Волги характеризуется целым комплексом взаимосвязанных социальных, экономических и экологических проблем.

Нижняя Волга разделена на несколько подбассейнов [86]:

1. Река Волга и реки, впадающие в Куйбышевское водохранилище;
2. Притоки Волги между Куйбышевским водохранилищем и створом Саратовской плотины;
3. Реки, впадающие в Волгоградское водохранилище;
4. Реки Волго-Ахтубинской поймы и дельты.

Бассейн Волги является зарегулированным рядом гидроузлов Волжско-Камского Каскада, что, совместно с антропогенными воздействиями, приводит к существенным изменениям естественных гидрологических

условий, негативной трансформации экосистем и геосистем [25].

Устьевая область Волги является одной из крупнейших таковых в мире, её площадь равна 49000 км², она включает в себя масштабных размеров дельту – 11000 км² и устьевое взморье – 38000 км² (рисунок 9).

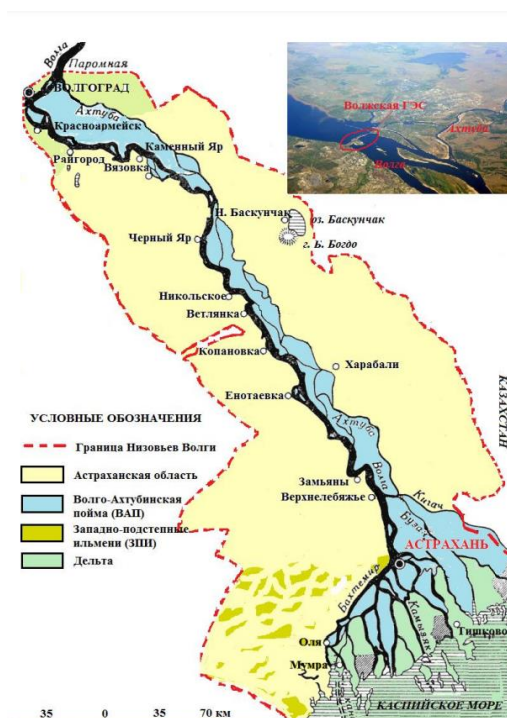


Рисунок 9 – Нижняя Волга, расположение и районирование: Волго-Ахтубинская пойма и дельта

Дельта реки Волги – это одна из самых обширных дельтовых систем в России и крупнейшая в Европе, представляющая собой сложный и уникальный природный комплекс [18]. Она начинается в районе, где река Бузан отделяется от главного русла Волги, недалеко от города Астрахань. Внутри дельты насчитывается до 500 рукавов, протоков и мелких речек, создающих сложную сеть водных путей. Среди основных рукавов выделяются Бузан, Бахтемир, Камызяк, Старая Волга, Болда и Ахтуба. Из них в судоходном состоянии поддерживается лишь Бахтемир, который образует часть Волго-Каспийского канала. Один из рукавов нижнего течения Волги — река Кигач — пересекает границы Казахстана. Именно от этого рукава

начинается стратегически важный водовод «Волга — Мангышлак», который обеспечивает пресной водой различные районы Мангистауской области Казахстана [46, 108].

Сейчас бассейн Волги подвержен ряду проблем разнопланового характера, возникших в результате промышленных, энергетических и сельскохозяйственных процессов, активной урбанизации приведших к огромной антропогенной нагрузке.

Геология, тектоника, рельеф. В триасовый период большая часть Нижней Волги оставалась сушей, а в юрский — вновь затоплена морем, вследствие чего образовались глины, горючие сланцы, песчано-глинистые породы и известняки. В конце мезозоя, в меловом периоде, образовались толщи переслаивающихся мергелей, белого мела, песчаников, песков, фосфоритов и глин.

Третичный период ознаменовался очередным наступлением моря на сушу, в результате чего образовались отложения палеогенового моря — кремнистые темные глины, диатомиты, трепелы, песчаники и пески — широко используются как строительные материалы.

В плиоцене (верхний неоген) Каспийский бассейн полностью отделился от Черноморского, а размеры Каспийского моря приближались к современным. Позже, в результате поднятий земной коры, границы Каспия сократились настолько, что дельта древней Волги доходила до современного Апшеронского полуострова. Волга и другие, впадавшие в древний Каспий реки, накопили здесь мощную толщу богатых нефтью осадков [94].

На протяжении плейстоценовой истории нижней Волги ее долина неоднократно в течение последних 600 — 700 тыс. л. превращалась в глубокий и длинный ингрессионный залив, вершина которого в максимальную фазу раннехвалынской трансгрессии 40–70 тыс. л.н. [88]. Русло древней Волги непрерывно перемещается к Западу, а в её долине накапливаются толщи речных наносов и формируются широкие террасы. В долине древней Волги, русло которой в течение четвертичного времени непрерывно перемещается к

западу, накапливаются толщи речных наносов и формируются широкие террасы, связанные с крупными трансгрессиями Каспийского моря: бакинской, хазарской и хвалынской.

В период новокаспийских трансгрессий голоцена долинный залив мигрировал в пределах Волго-Ахтубинского участка долины Волги и в максимальную фазу (около 6 тыс. л.н.) находился на отметках –20 м абс. После дербентской регрессии (I тыс. н.э.), когда уровень моря опускался до отметок –32...–34 м абс., Каспий не поднимался выше отметки –25 м абс. и море не проникало в пределы Волго-Ахтубинской долины [94].

Новейший этап развития Нижней Волги характеризуется увеличением воздействия речных гидрологических процессов, формирующих флювиальные формы рельефа – поймы, русла, прирусловые валы и т.д. В этот период происходит выдвижение морского края дельты, появление множества низменных островов. Наиболее активно выдвижение дельты происходило на участках рукавов Бахтемир, Камызяк и банков Белинский и Карайский. Начавшийся в 1978 г. подъем уровня Каспийского моря, когда в 1995 г. он достиг отметки –26,6 м абс. [88].

Особенности тектонического строения и последующие трансгрессивно-регрессивные стадии Каспия способствовали формированию равнинного аккумулятивного рельефа.

В дельте Волге условно выделяют три части [14]:

1. Северная (привершинная), граница которой проходит по условной линии Атрахань-Красный Яр, представляет самую древнюю часть дельты, в виде старично-проточной дельтовой равниной.

2. Центральная (бугровая) часть современной дельты располагается на бывшей авандельте Волги, которая предположительно существовала на начальных стадиях новокаспийской трансгрессии. Это самый большой участок дельты, сочетающий разновозрастные формы [13]. Её граница проходит в месте резкого уменьшения глубин, расположенных на ранее существовавшем приустьевом взморье. В этой части дельты широко

распространены останцы новокаспийских террас, окружённые многочисленными рукавами Волги, и бэровские бугры, представляющие собой вытянутые, нередко соединяющиеся между собой, положительные формы рельефа высотой до 10–12 м, с пологими склонами, образующие системы субширотного простирания.

3. Приморский район дельты представляет низкую аллювиальную култучно-дельтовую равнину, образованную конусами выноса терригенного материала большого количества дельтовых протоков и лавинной седиментацией.

Местность Нижней Волги равнинная, преобладают флювиальные формы рельефа, многочисленные рукава; в рельефе речного русла прослеживаются ультрамикроморфы (рифели) и микроморфы (дюны) [8, 9].

Особенно интересны такие образования как бэровские бугры – положительные формы рельефа, представляющие собой субширотные гряды и холмы, состоящие из двух компонентов, сильно различающихся по минеральным и гранулометрическим характеристикам, слоистость и присутствие сингенетическое осадконакопление глауконита, что говорит о явном морском происхождении их толщи [100]. В межбугровых понижениях расположены отмирающие пойменные протоки или изолированные зарастающие водоёмы. Бугровые зоны приводят к контрастным значениям густоты речной сети – от 0,4 км/км² в местах скопления бугров и до 1,2 км/км² на границе с нижней частью дельты. Бэровские бугры служат причиной вынужденных меандров дельтовых протоков [14].

Гидрологические условия. Расход воды на Нижней Волге, около Волгограда составляет 8060 м³/с, речной сток равен 254 м³ в год. Из-за создания плотин твёрдый сток Волги значительно снизился, и сейчас находится в диапазоне 1,6-14,3 млн т, эти колебания связаны с периодами водности и попусков воды из водохранилищ [53]. На гидрологический режим Нижней Волги в первую очередь влияет пропускание воды из плотины Волжской ГЭС – это воздействие прослеживается и в Северной части Каспийского моря [52]. Важным фактором является климат, который определяет общую величину

стока и его годовое распределение.

Основную долю питания Волги составляет снеговое (60%), за ним следует дождевое (30%) и минимальная доля, в 10% приходится на грунтовые воды. В связи с этим для реки характерны высокое и продолжительное весеннее половодье, устойчивая летняя межень и низкая зимняя межень, а также подъёмы уровня во время осенних дождей. По мере продвижения вниз по реке по причине отсутствия крупных притоков, а также регулирующим влиянием широкой поймы, высота половодья снижается. Общая продолжительность половодья около Астрахани составляет более 100 дней. Меженный период на Нижней Волге в связи с более поздним окончанием половодья, значительно сокращается, у Волгограда она приходится на период августа-ноября. Зимняя межень устанавливается в конце декабря, начале января и обычно бывает устойчива, с медленным спадом к весне. Таким образом, по характеру внутригодового распределения стока, Волга относится к рекам с весенним половодьем снегового происхождения [36]. Что касается дельты Волги, то здесь колебания выражены в её начале, а по мере приближения Каспийского моря затухают – в этой части выражены сгонно-нагонные явления. В характеристиках расхода и стока воды прослеживается тенденция потери воды в виде испарений (2%) ниже Волгограда. В целом, нижняя Волга является транзитным участком, без постоянного дополнительного питания – в этой части лишь переносятся воды, полученные в средней и верхней частях бассейна в Каспийское море [11].

Гидрографическая сеть. На гидрографическую сеть Низовья Волги значительное влияние оказывает зарегулированность – «Волжский каскад» – на реке сооружены следующие водохранилища с функционирующими ГЭС: Ивановское, Угличское, Рыбинское, Нижегородское, Чебоксарское, Самарское, Саратовское и Волгоградское, а также 3 водохранилища, относящиеся к реке Кама (Камское, Воткинское и Нижне-Камское). Это изменило природные особенности стока Волжского бассейна [86].

Отличительной особенностью Нижней Волги является отсутствие

притоков. На территории Волгоградской области, около г. Волжский от неё отделяется Ахтуба – крупнейший рукав, протекающий параллельно самой Волге, и вбирающий в себя примерно 2% её стока. Расстояние между ними изменяется от 7 до 30 км, и в его пределах располагается Волго-Ахтубинская пойма, от истока Ахтубы, до отделения рукава Бузан, общей протяженностью 340 км. Сток Ахтубы и Волго-Ахтубинской поймы непостоянен и изменяется от 10–15 % стока в вершине дельты р. Волги на пике половодья до полного отсутствия стока в межень [11].

В Волго-Ахтубинской пойме расположено огромное количество водоёмов, которые классифицированы на ряд типов:

- проточные постоянно, к которым относятся сама Волга и Ахтуба, а также соединяющие их протоки;

- проточные в период половодья водоемы: ерики, протоки, старицы, заполняющиеся во время половодья понижения между прирусловых валов.

- малопроточные водоемы центральной части поймы в виде неглубоких блюдцеобразных озер, которые затапливаются во время половодья, но не промываемые до глубин сплошными водными потоками.

- водоемы, в которые не проникают или проникают редко полые воды, расположены восточнее Ахтубы и наполняются водами фильтрацией из соседних водоёмов.

Дельта Волги – уникальное и наиболее сохранившееся, а также наиболее крупное в Европе водно-болотное угодье [12, 27]. Она начинается от отделения рукава Бузан и разветвляется на огромное множество рукавов, самыми крупными из которых являются Старая Волга, Кизань, Болда, Кигач и Бахтемир, по последнему также проходит Волго-Каспийский судовой канал. Эти рукава также разветвляются на ерики и протоки – таким образом, впадая в Каспийское море, Волга насчитывает около 800 устьев [108].

Климат. Климат Нижней Волги изменяется умеренно-континентального до континентального на юге, он формируется под влиянием континентальных воздушных масс умеренных широт и имеет ярко

выраженную сезонность. Отличительной его чертой является засушливость, которая возрастает с северо-запада на юго-восток, суховеи и значительные годовые амплитуды экстремальных температур 70°C - 80°C . В дельтовой области наблюдается смягчающее воздействие Каспийского моря.

Для температуры воздуха свойственен резко выраженный годовой ход, большие запасы тепловых ресурсов. Продолжительность тёплого периода, с температурой свыше 0°C составляет 235-260 дней, абсолютный максимум здесь достигает 39°C - 40°C и отмечается в июле. Минимумы абсолютных температур приходятся на январь, и находятся на отметке -36°C ; -38°C .

Количество осадков, выпавших в течении года варьирует в пределах 160-180 мм до 240-260 мм на севере-западе области, большая их часть приходится на тёплый сезон. Относительная влажность воздуха находится в минимальных пределах 40-50% в июле, 15-25% [29].

Осенью средняя температура составляет 10 - 5°C , начинаются заморозки. Зима малоснежная, средние температуры составляют от -15 до -7 от севера до юга, могут наблюдаться морозы с опусканием температуры до -30 , -35°C . Важной особенностью этого сезона является регуляция режима Нижней Волги и её дельты попусками воды из Волжской ГЭС (8-9 тыс. м³); также наблюдаются высокие зимние паводки. Высокие температуры характерны для июля от $+18$ до $+25$, случаются периоды с жаркой, сухой погодой в $+28$ - 33°C .

В течении всего года ярко выражена широтная циркуляция воздушных масс, свойственны восточные и юго-восточные ветра, в летнее время выраженные в виде суховеев. Преобладающая в течении года скорость ветров 4-8 м/с, порой она повышается до 12-20 м/с, в летнее время проявлены бризы. Формирование в осенне-зимний период года антициклона над Казахстаном и Черноморского минимума атмосферного давления приводит к возрастанию горизонтальных барических градиентов, увеличению скоростей ветров восточных (до 70%) румбов [24].

Ландшафты, растительный и животный мир. Ландшафты Нижней Волги относятся преимущественно к равнинным, за исключением

Баскунчакского района. Также к её территориям относится наиболее сохранившееся в Европе водно-болотное угодье. Нижняя Волга протекает по территориям степной, сухостепной, полупустынных природно-климатических зон [49].

Выделяется несколько зон и подрайонов ландшафтов этой местности. Полупустынная зона включает два подрайона: Волго-Сарпинский и Баскунчакский. Первый делится на Северную и Южную части. На севере преобладают светло-каштановые почвы и полынно-ковыльная растительность, редки западинные урочища с полынно-злаковой и злаково-полынной растительностью. Южный подрайон представлен слабоволнистой морской равниной, с бурыми полупустынными почвами, на которых произрастают полынно-злаковая растительность и волнисто-равнинные урочища; характерны лиманы с заболоченными участками и пырейно-разнотравными лугами [21].

Зона Баскунчакского ландшафта состоит из Северного района, Южного и Прибаскунчакского. Она характеризуется волнисто-равнинными западинными урочищами, карстовыми воронками, котловинами, пещерами. Представлены также и природные зоны эрозионного происхождения: овраги, балки, которые зачастую заканчиваются конусами выноса около озера Баскунчак. Само озеро является крупнейшим месторождением поваренной соли в России. Стоит отметить в данном районе и гору Большое Богдо, появившуюся в результате соляно-купольных тектонических процессов [20].

К пустынной зоне относятся Волжско-Приергенинский ландшафт, Западный и Восточный ильменно-бугровой ландшафт а также Волго-Уральский ландшафт. К внутризональным ландшафтам относятся важные для рассмотрения данного вопроса участки: Волго-Ахтубинская пойма и дельта Волги [30]. Волжско-Приергенинский ландшафт состоит из супесчаных и песчаных отложений, и представлен как слабо-волнистыми, холмисто-грядовыми равнинами, так и грядовыми, бугристыми песками (Астраханские пески). Растительность преобладает полынно-злаковая и полынная. Волго-

Уральский ландшафт расположен на месте морской пологоволнистой равнины и сложен супесями и песками: бугристыми, грядовыми и барханскими. На бурых почвах произрастают полынь белая и рогач, в понижениях мезорельефа находятся солончаки. Севернее находятся бугристо-равнинные и бугристо-грядовые урочища.

Уникален Западный ильменно-бугровой ландшафт – здесь, на протяжении сотен метров наблюдается перемена природных комплексов от пустынных и степных до луговых и водно-болотных. Восточный ильменно-бугровой ландшафт значительно меньше, представлен бэровскими буграми, урочищами соленых озёр и солончаков [14, 21].

В ландшафте Волго-Ахтубинской поймы преобладают в местах сужения - природные комплексы крупногривистой поймы, а при расширении - плоские и мелкогривистые. За прирусловыми отмелями формируются крупногривистые природные комплексы. Они представлены песчаными и супесчаными валами и гривами, достигающими высоты 6–8 м над меженью. На их поверхности формируются злаково-разнотравная растительность. По крупным гривам широко распространены леса ленточного или галерейного типов из дуба черешчатого, вяза мелколистного, чёрного и серебристого тополей, ивы белой.

Сложным и неоднородным является ландшафт дельты Волги. Она содержит междельные острова, ерики, ильмени, старицы, свежие и переувлажнённые луга. Приморская дельта состоит из молодых култушных ильменей, прирусловых валов и мелкогривистых урочищ [117, 118].

2.4 Физико-географическая характеристика Северного Каспия

Географическое положение. Каспийское море-озеро представляет самый крупный на планете замкнутый водоём, бессточное солоноватое озеро, также классифицируемое как замкнутое внутриматериковое море, что делает его единственным в своём роде. Оно располагается на границе Европы

и Азии, на побережье находятся такие страны как Россия, Казахстан, Туркмения и Азербайджан. Площадь моря составляет около 390 000 км², объем воды 79 000 км³ средняя глубина у береговой линии 4-5 м, максимальная глубина 1025 м. Протяженность с севера на юг на самых отдалённых точках 1200 км, а с запада на восток 200-450 км. Некоторые параметры моря, такие как площадь зеркала, глубина, протяженность береговой линии и др., изменяются в зависимости от уровня моря [60].

В связи с удлинённостью Каспия в меридианном направлении (рисунок 10) выделяют три его части: Северную, Среднюю и Южную. Это исследование охватывает Северный и частично Средний Каспий – от устья Волги до г. Махачкалы. В пределах Северного Каспия выделяется ещё и восточная и западная части, граница которых проходит в направлении о-ва Новинский – архипелага Тюленьих островов. На долю Северного Каспия приходится 24,3% площади всего моря, это 90 129 км².

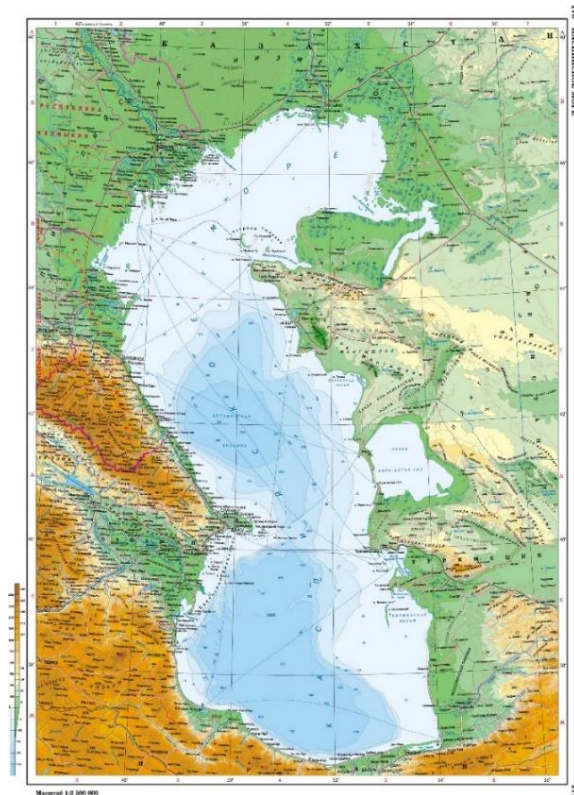


Рисунок 10 – Физико-географическая карта Каспийского моря

Геология, тектоника и рельеф. Северная часть Каспийского моря расположена в пределах обширной Прикаспийской низменности, являющейся в далеком прошлом дном моря в период хвалынских и новокаспийских трансгрессий, западное побережье примыкает к горам Кавказа, а восточный берег – к пустынным областям Средней Азии. На юге вблизи берега проходят горные хребты Богровдаг и Эльбурс. Северный Каспий расположен в пределах Прикаспийской синеклизы, и частично, вместе со Средним Каспием – на молодой Скифско-Туранской платформе [32].

Здесь происходит интенсивная эндогеодинамика, в виде современных движений, землетрясений и вулканизм грязевого характера. Каспийское море – останки древнего Паратетиса, в связи с чем его дно выражено океаническим базальтом, а не континентальным гранитным материалом. Отделение произошло приблизительно 5,5 млн лет назад в следствии тектонического подъёма и падения уровня моря [74].

Побережье Северного Каспия относится к окраине Восточно-Европейской равнины, Прикаспийская низменности; существенно проявлены также дельтовые формы рельефа (влияние Волги и Урала). Исследуемое побережье Каспия – от устья Волги до Махачкалы – является единообразной морской равниной, где преобладает аккумулятивный рельеф, изрезанный водными протоками впадающих рек [34, 35].

Дно Северного Каспия представляет пологую мелководную равнину, с островами, террасами и руслами древних рек и их водоразделами, выраженными в островах, банках и барах. Основные морфологические элементы: шельф, склон, ассиметричное ложе впадины. Подводный склон с глубин 600-700 м переходит в Дербентскую котловину – абисальную равнину Среднего Каспия. Донные отложения в Каспийском море распределяются в зависимости от рельефа дна, гидродинамических и гидрохимических процессов. В первую очередь они формируются стоком рек в Северный Каспий, где происходят главные процессы перераспределения взвешенных веществ. Около 90% и 75% жидкого и твёрдого стока соответственно,

поступают в эту область, и значительно меньшее количество терригенного вещества образуется абразионными процессами [61].

В формировании донных отложений Каспийского моря основная роль принадлежит обломочному и карбонатному материалу как биогенного, так и хемогенного генезиса. Донные отложения представлены известковыми, слобо-известковыми и терригенными осадками. Присутствуют участки известкового крупного алеврита с ракушкой, распространены ракушечные пески [61].

Гидрологические и гидрохимические условия. Важной чертой Северного Каспия является то, что он представляет наибольшую зону смешения морских и речных вод, являясь эстуарной зоной Волги. Поэтому здесь выделяют несколько типов воды: пресные или почти пресные (0,3–2 ‰), смешанные речные и морские (2–12 ‰), морские (>12 ‰) [67]. Они создают геохимические барьеры, влияющие на поступление загрязняющих веществ, а именно их осаждение вместе со взвесью – маргинальный фильтр. Пределы этих зон могут меняться под воздействие речного стока и действия ветров – первый фактор определяет положение границы смешения вод, второй является главным динамическим фактором перемешивания [75].

Расположение изогалин параллельно изобатам. Зона смешения вод явно выражена в 50 км от морского края дельты, в период межени, и в 10-15 км в сезоны половодья. Весной и осенью речные воды распространяются в крайние западные и восточные область взморья, между которых расположен слой солёных морских вод, в более глубоководной зоне. Летом ярко выражена стратификация вод: поверхностный слой занимают распреснённые воды, на глубине распложены морские [60].

В связи с проявленными в области Северного Каспия сгонно-нагонными явлениями, смешение вод происходит неоднородно, преобладает вертикальное распределение; самое интенсивное смешивание характерно для западной части области, где максимумы градиентов солёности могут повышаться до 1‰/км. В целом, по мере отдаления от устья Волги показания солёности поднимаются от 0 до 13 ‰. В пределах морской области с

соленостью от 2 до 10‰ градиенты солености, как правило, значительно выше, чем за её пределами. Эта зона гидрофронта, и её ширина колеблется от 20 до 60 км, а иногда и больше, до и после нее изменения солености происходят более плавно [35]. Водообмен происходит и между различными частями Каспийского моря – Северной и Центральной, Центральной и Южной. Средний Каспий осолоняет Северный Каспий, подавая солёной воды около 2000 км³ в год, что и обуславливает формирование поля солёности, также оказывают влияния течения квазипостоянного характера. Граница гидрофронта приурочена к изогалине 6,5‰ [22].

Таким образом, область, на которой фокусируется наше исследование, смешение речных волжских и морских каспийских вод, солёностью 2-8‰, начинается около изобаты 3 м и заканчивается на изобатах 8-15 м, в зависимости от сезона, так как главным фактором формирования этой зоны является сток Волги и объём расхода воды [66].

Так как основные гидродинамические процессы Северного Каспия непосредственно связаны с речным стоком, в частности Волги, мы рассмотрим эти два параметра в одном параграфе. Так, направление течений здесь проходит вдоль устьевого бара Волги и северного побережья, поэтому главный перенос воды происходит в юго-западном направлении. Как в любой устьевой области здесь прослеживаются сгонно-нагонные явления. При преобладании ветров юго-восточного и восточного направления, происходят сгоны на устьевом взморье Волги, более редкие северо-западные и западные вызывают наоборот – нагоны. Это приводит и к кратковременным колебаниям уровня моря [36].

Волнение в море обусловлено главным образом ветром, зыбь наблюдается редко. «Седой Каспий», как называют его местные жители из-за постоянно вспененных волн, знаменит своими часто возникающими штормами, а наибольшие волны достигают 5 м, с периодом 10 с, а длиной в 85 м. Средняя скорость течений в Северном Каспии составляет 14-18 м./с, их направление проходит вдоль [35,36].

В Каспийское море впадает 130 водотоков, общая водосборная площадь которых составляет 3,5 млн. км², таким образом соотношение площади моря к водосборному бассейну составляет приблизительно 1:10, 40% стока приходится на Волгу. Основная масса поступающих пресных вод приходится на западное побережье, восточное имеет крайне слабую гидрографическую сеть. Кроме Волги, подробно описанной в предыдущем разделе, в Каспийское море приносят свои воды такие реки как Урал, Терек, Сулак, Самур, Кура. Уровень воды определяется только водным балансом моря и возможными изменениями объемов его котловины.

Климат. Климат Каспийского моря очень разнообразен, что связано с его вытянутостью в меридиональном направлении, он расположен на границе зон умеренных и субтропической широт, что приводит к взаимодействию разных воздушных масс. Также влияет и его нахождение в низких широтах, что приводит к активному поступлению солнечной радиации. Вся акватория Каспия настолько велика, что над ней образуются отдельные воздушные массы морского характера.

Северная часть моря относится к умеренно-континентальной климатической зоне, характеризующейся морозной и малоснежной зимой, но жарким и сухим летом. В зимний период среднемесячная температура воздуха изменяется от $-8...-10$, в летний период – от $+24...+25$ в северной части, среднегодовые показатели температуры воздуха составляют $8-10^{\circ}$. Радиационный баланс моря положителен с марта по октябрь и имеет максимум в июне и июле ($11-12$ ккал/см² в месяц). Отрицательный баланс в декабре изменяется от -2 ккал/см² на севере моря до -1 ккал/см² на юге. Среднегодовое количество осадков составляет 200 миллиметров, испарение воды с поверхности Каспийского моря – около 1000 миллиметров в год [35].

В ветровом режиме выделяются 5 типов ветровых полей: тип I - северо-западный; тип II - северо-северо-восточный; тип III – восточно-северо-восточный; тип IV – юго-восточный; тип V – вихревой. Они, в свою очередь, подразделены на подтипы: слабые, умеренные, сильные, штормовые ветры.

Среднегодовая скорость ветра составляет 3– 7 метра в секунду, с преобладанием северных ветров. В осенние и зимние месяцы ветры усиливаются, скорость ветров нередко достигает 35– 40 метров в секунду [70]. Наиболее ветреные территории – Апшеронский полуостров, окрестности Махачкалы и Дербента, там же зафиксирована наиболее высокая волна высотой 11 метров. Атмосферные осадки выпадают равномерно, их количество равно 180 мм год, испарения составляют 910 мм в год.

Животный и растительный мир. В целом, так как в предыдущей главе были подробно описаны ландшафты Нижней Волги, которые также являются и ландшафтами побережья Каспийского моря, то подробно останавливаться на них не будем.

Фауна Каспийского моря сформировалась в неогеновый период, и подвергалась влиянию неоднократных колебаний солёности, которые порой имели большой размах. Многие более «современные» представители живого мира моря, можно считать вселенцами, но некоторые из них появились здесь очень давно. [117]. Процесс нахождения вселенцев, представителей, как и животного, так и растительного мира, наблюдается и по настоящее время. Он попадают с балластными водами большого количества грузовых судов, направляющихся в этот замкнутый водоём из разных районов Мирового океана. Так, в Северном Каспии последним таким значительным открытым вселенцем организмом оказался гребневик *Beroe ovata* Bruguière, 1789, обнаруженный во время экспедиционного рейса ЮНЦ РАН [99].

Что касается общего биоразнообразия, то в Каспийском море находится большая часть мировых запасов осетровых, плотвы, карпа, судака – хоть их численность потерпела огромного ущерба. Всего здесь насчитывается 101 вид рыб, 415 беспозвоночных, а общее количество животных насчитывает 1809 вид. Фауна моря состоит из 728 видов, это сине-зелёные, диатомовые, красные и бурые водоросли [148].

ГЛАВА 3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Область исследований включает несколько наиболее крупных пресноводных объектов на юге европейской части России, а именно Нижний Дон, Северский Донец, Цимлянское водохранилище, и Нижнюю Волгу [1]. Также были затронуты водохранилища Волго-Донского судоходного канала (Карповское, Береславское, Варваровское), и Волго-Каспийский судоходный канал (рисунок 11). Работы производились в летний и летне-осенний меженный период.

Экспедиционные работы, проводимые в июне 2021 года на НИС «Профессор Панов» охватывали Цимлянское водохранилище, Нижний Дон, и Северский Донец. Исследование 2022-го года, на ПТР «Денеб» кроме Нижнего Дона и Цимлянского водохранилища включало также Нижнюю Волгу и каскад водохранилищ Волго-Донского канал, но был исключен Северский Донец. Маршрут 2023 года повторял предыдущий.

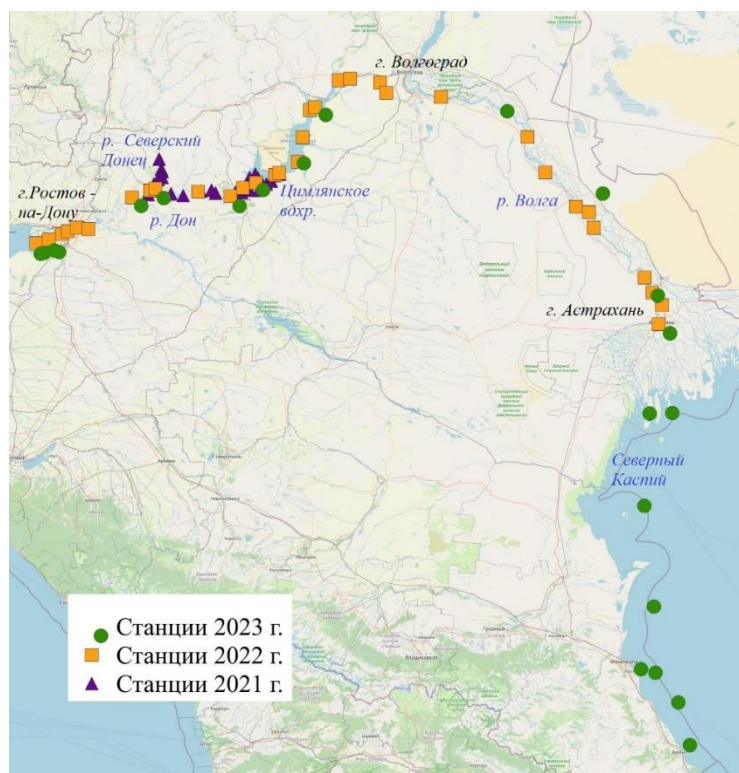


Рисунок 11 – Картограмма станций отбора проб в ходе экспедиционных работ

Для проведения отбора проб выбирались места, приуроченные к вероятным источникам выброса, с ориентированием на уровень антропогенной нагрузки, гидрологические и гидродинамические показатели, уровень загрязнения, определяемый по показаниям мутности.

В работе использованы материалы, полученные в ходе реализации КНП 13.1902.24.06 «Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов» (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2024-258 от 24.04.2024 г.), в рамках реализации пп. 1.6, 1.25, 2.3 Плана-графика исполнения обязательств и пп. 4.6, 4.25, 4.36, 5.13 Технического задания.

3.1 Методы отбора проб воды для определения содержания микропластика

В ходе исследований, исходя из анализа литературных данных, описанных в первой части работы, были опробованы разные методы пробоотбора. В 2021 и 2022 году применялась полнообъемный метод: забор воды производился батометром Нискина, далее проба, объемом 1 л, переливалась в стеклянные бутылки, и хранилась в тёмном месте для дальнейшего лабораторного анализа.

Второй способ – концентрированный, заключающийся в тралении нейстонной сети типа Манта, применялся в 2023 году. Его использование обосновывается, в первую очередь возможностью получить концентрат взвеси с больших объемов воды, и, соответственно, большее количество образцов микропластика для проведения дальнейшего качественного и количественного анализа и получения более точных результатов. Работы осуществлялись оборудованием, собранным в лаборатории приборостроения ЮНЦ РАН (рисунок 12). Процесс концентрирования воды заключается в буксировке нейстонной сети за судном в горизонтальном положении и сборе взвеси в выбранном горизонте, в ходе которого ловушка скользит по

поверхности воды в полупогружном состоянии (глубина погружения в водный слой составляет 20 см) привязанная по двум осям сбоку от тралового судна.



Рисунок 12 – Траление сети Манты в Каспийском море, около г. Махачкала
(фото Московца А.Ю.)

Время отбора проб в среднем составляло 15 минут, но могло продлеваться до 30–40 минут, при работе на водотоках со скоростью течения менее 0,5 м/с, либо сокращаться при чрезмерном загрязнении ловушки органическим или антропогенным материалом, ухудшающим фильтрационную способность ячеек (рисунок 13), как происходило во время работ на Цимлянском водохранилище.

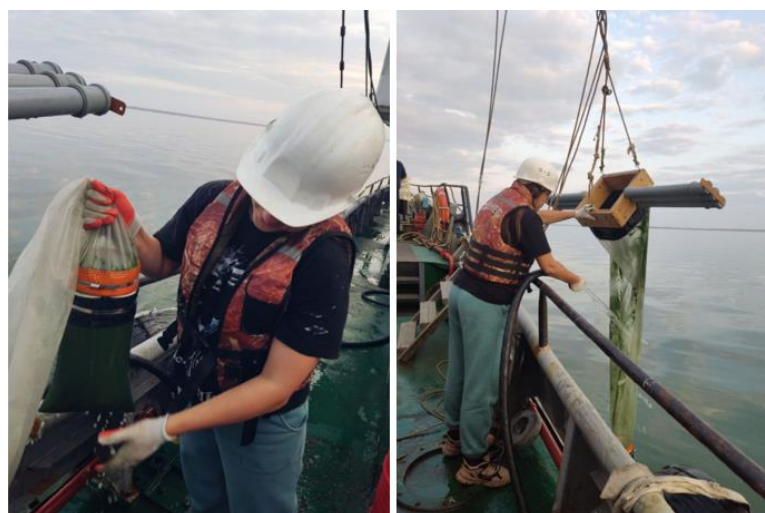


Рисунок 13 – Отбор проб на Цимлянском водохранилище, в период активного цветения водоема (фото Московца А.Ю.)

При проведении исследований в водотоках, фильтрация воды через сеть происходит за счёт течения (рисунок 14), измерения которого проводятся в течении всего времени пробоотбора, гидрологической вертушкой ГР-21М. В водоёмах траление воды обеспечивается циркуляцией судна, движения «толчками»: чередованием тихого хода, на скорости 1-2 узла и инерции.

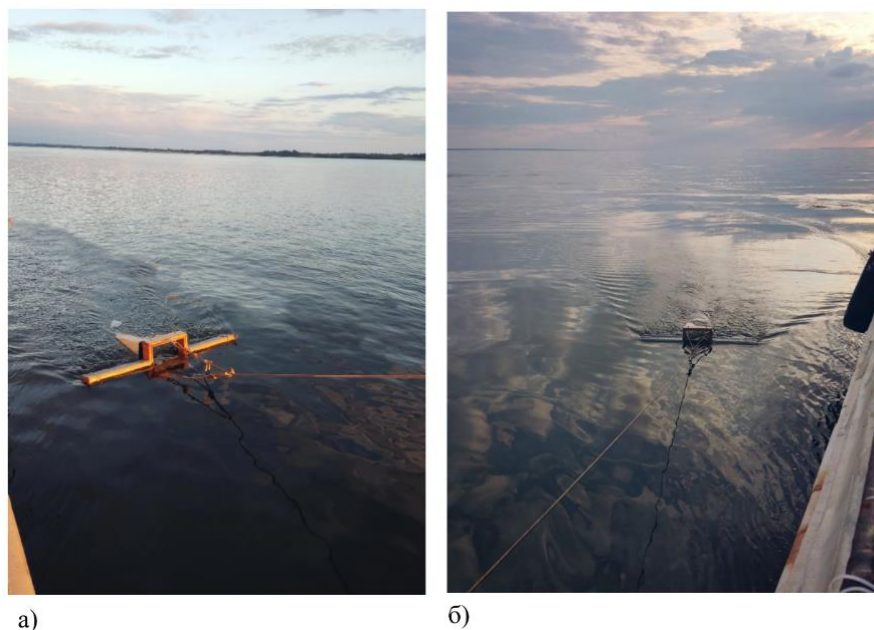


Рисунок 14 – Отбор пробы тралением (а – течением в р. Волга, б – циркуляцией в Цимлянском вдхр.)

Во время отбора проб фиксировались метеопараметры (температура воздуха, скорость и направление ветра) с помощью судовой метеостанции Vaisala MAWS410 (№ГРСИ 57121-14), замерялись основные показатели состояния водной среды зондом гидрологическими зондами STD-48 и R-5000, определялась температура термометром ТМ 10-3 и мутность вод по показаниям датчика турбидиметра HI 98703.

Таким образом, методики пробоотбора обуславливают наличие частиц в двух разных размерных диапазонах: в 2021-2022 гг., при полнообъёмном пробоотборе от 0,1 и до 0,5 мм и в 2023 при концентрированном пробоотборе от 0,3 до 5 мм.

3.2 Пробоподготовка и лабораторные исследования образцов микропластика

Для проведения данного исследования применялся наиболее распространённый для анализа в водной среде микропластика лабораторный метод NOAA [168]. Можно выделить четыре основных этапа обработки проб согласно этому методу: 1 – просеивание и/или фильтрация, 2 – плотностное разделение, 3 – очистка от органического материала, 4 – фильтрация (согласно схеме, представленной на рисунке 15) [55]. Эти процессы сепарируют частицы микропластика от естественных составляющей пробы и её основного материала. Первоначально над пробой проводился простой визуальный осмотр – крупные фракции удалялись пинцетом, ополаскиваемом в дистилляте, макропластик также убирался для хранения со стабильной температурой. Далее проба фильтровалась через полиамидную мелкоячеистую сеть (100 мкм).



Рисунок 15 – Схема этапов обработки проб воды для обнаружения микропластика (составлено по: [168])

После производилось жидкое окисление для удаления органики: 20 мл жидкого раствора 0.05 М Fe(II), 20 мл 30% перекиси водорода смешиваются с

пробой в высоком лабораторном стакане из стекла. Полученная смесь отстаивается и нагревается до 75°C на лабораторной плите до образования пузырьков газа на поверхности пробы затем снимается с плиты и помещается в лабораторный шкаф, до тех пор, пока кипение не прекратиться. Для проб с крайне высоким содержанием природного органического вещества, процедура экстракции повторялась несколько раз. Каждая стадия обработки завершается фильтрованием пробы через мелкоячеистую сеть.

Следующий этап – плотностное разделение – проводился для того, чтоб удалить из пробы минеральные составляющие. Для этого осадок, оставшийся после проводимого жидкого окисления, помещается в плотный раствор ZnCl_2 , тщательно перемешивается и отстаивается в течении нескольких часов, накрытый алюминиевой фольгой во избежание попадания сторонних частиц. Затем всплывшие частицы отфильтровываются через мелкоячеистую сетку, а тяжелый осадок выливается.

В конце фильтр высушивается при комнатной температуре в течение 24 часов, или в сушильном шкафу при температуре не выше 75°C , накрытый мелкоячеистой сеткой большей площади (рисунок 16).

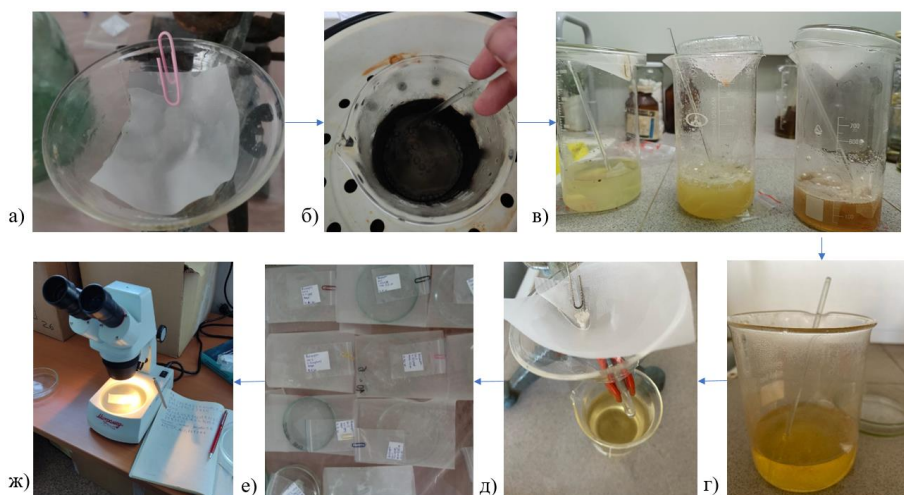


Рисунок 16 – Стадии обработки проб воды по лабораторному методу NOAA (а – фильтрация, б, в – окисление, г – плотностное разделение, д – фильтрация, е – сушка, ж – сортировка)

В процессе пробоотбора и анализа тщательно соблюдаются меры контроля качества, и предотвращения повторного загрязнения пробы. Этот аспект является критически важным в проведении исследований, так как источником микропластика может быть одежда, косметика, воздух, и, особенно, кусочки краски с борта судна. Поэтому, при обработке используются хлопковые халаты, металлические или стеклянные приборы и посуда, все используемые средства, в том числе нейлоновые фильтры, тщательно промываются дистиллятом и спиртом, процесс анализа ведется под вытяжкой. Используемое оборудование хранится накрытое фольгой в стеклянных контейнерах. Также экспонируются контрольные холостые пробы во время лабораторных анализов и процессов обработки, количество попавшего в них микропластика усреднялось и вычитывалось из пробы. При отборе записывалась краска борта судна и похожие частицы в дальнейшем также удалялись из общего анализа. Если в процессе дальнейшей идентификации физическими методами частицы, предварительно принятые за полимеры, таковыми не являлись, они также удалялись из перечня полимеров. В среднем, ошибочных частиц встречалось от 0 до 5 на пробу в общем. Чаще всего ими являлись образцы, ошибочно принятые за полимеры – волокна перьев, минералы, целлюлоза (рисунок 17).

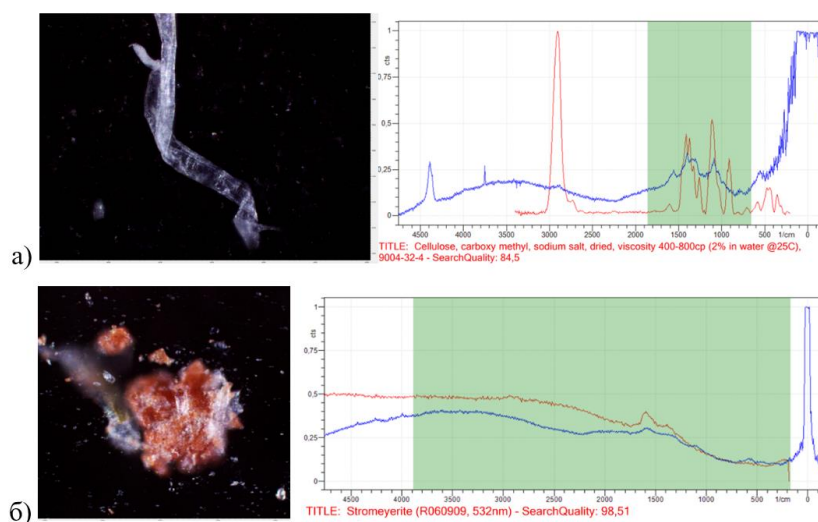


Рисунок 17 – Образцы, при визуальной сортировке ошибочно принятые за микропластик (а – целлюлоза, б – минерал)

Для оценки степени извлечения микрочастиц из пробы использовались контрольные образцы, так называемые искусственные эталонные частицы (artificial reference particles – ARPs), которые добавлялись в пробу перед началом цикла обработки. Для избегания путаницы с аналитом, они изготавливаются в виде ярких, правильной формы кусков пластика, относительно крупного размера. Минимальная степень извлечения составляла 80% (для проб, с большим количеством органического и минерального материала, которые проходили цикл обработки несколько раз), но в большинстве случаев достигала 100%. Кроме того, использование эталонных частиц продемонстрировало, что данный метод является действительно щадящим для находящихся в пробе микропластиков.

Модифицированный метод NOAA на практике показал высокую степень очистки и целостность полимеров. Так, пробы из Каспийского моря были очищены на 80–90% с первого раза, для проб из водохранилища, отбираемых во время цветения, понадобилось несколько циклов. Однако, в пробе всё ещё могут оставаться природные матрицы и для того, чтоб избежать заблуждения при оценке уровня загрязнения, применяются, во-первых, визуальная сортировка, во-вторых, качественные методы анализа.

Прошедшую все этапы обработки и очищенную от стороннего материала проба, в виде сухого остатка на фильтре, исследовалась оптическим микроскопом (рисунок 18), и подвергалась визуальной сортировке. Частицы, предварительно определенные как пластиковые, описываются, подсчитываются и переносятся на покровные стёкла для дальнейшей идентификации. Таким образом устанавливаются морфологические и морфометрические особенности полимеров (цвет, размер, форма) и их число.



Рисунок 18 – Оптический микроскоп стерео Микромед МС-1 Вар.2С Digital с увеличением 20-40-х, для сортировки и изучения частиц

При осмотре сухого остатка (рисунок 19) на фильтре, для отличия микропластика от сторонних объектов руководствуются следующими характеристиками: поведение при надавливании горячей иглой, отсутствие клеточной или волокнистой структуры, цвет, форма, упругость.



Рисунок 19и– Микропластик под микроскопом стерео Микромед МС-1 на этапе визуальной сортировки

3.3 Изучение микропластика растровой электронной микроскопией

Несколько отобранных частиц МП, а именно по 1 штуке из каждой пробы, подробно изучались сканирующей растровой электронной микроскопией на наличие деформированности поверхности и деградации микрочастиц. Были использованы: Tescan Vega из ЦКП ИНОЗ, и Carl Zeiss EVO 40 из сектора 3Д-микроскопии ЮНЦ РАН (рисунок 20).

Данный метод в настоящее время является наиболее популярным из микроскопических методов, позволяющих получать изображения с высоким разрешением и контрастом. Он позволяет изучать:

- формы и линейные размеры с очень высоким разрешением;
- качественный химический анализ на основе регистрации рентгеновского излучения;
- частицы, в широком размерном диапазоне, от 5 до 0,01 мкм;
- морфологию поверхности отдельных видов микропластика.



Рисунок 20 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO

С помощью ЭДС-детектора также можно получить данные об элементном составе частицы [171]. Характеристический сигнал рентгеновского излучения конкретного элемента из таблицы Д.И. Менделеева может быть обработан и развернут в гистограмму распределения различных элементов на поверхности. Однако, этот способ оказался не совсем подходящим для идентификации пластика.

Говоря о применении сканирующей растровой электронной микроскопии для изучения полимерных соединений, то ее применяют при исследовании морфологии поверхности частиц МП различных видов [120]. По гладкой или наоборот шероховатой поверхности можно судить о принадлежности к определенной группе МП, особенно если речь идет об наиболее распространенных видах.

Ввиду технических ограничений данного метода, определение наличия легких элементов, являющихся основой полимерных соединений, сильно затруднено (а для некоторых элементов вообще невозможно). Это происходит из-за того, что внутри камеры рентгеновские лучи низких энергий (т.е. от легких элементов) поглощаются. При этом точное определение содержания углерода осложняется его присутствием не только в качестве основы частиц микропластика, но и в любом органическом соединении, рабочей камере прибора и фиксирующих составах, используемых в РЭМ (например, углеродный скотч, проводящие клеящие составы и пр.). Поэтому, даже если максимально исключить его внешнее присутствие, оценка его количественного содержания всегда будет неточной.

Несмотря на то, что ЭДС-анализ, как одиночный метод, плохо подходит для определения непосредственно микропластика, его применение в совокупности с РЭМ или оптической микроскопией может оказать помощь. При анализе потенциальных частиц методом ЭДС-анализа можно выявить фрагменты, имеющие схожую форму и размеры, ошибочно попавшие в поле зрения для изучения.

3.4 Использование методов ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии для идентификации состава микропластика

После визуальной сортировки, изъятый из пробы микропластик анализировался на тип полимера. Изначально, на материалах, полученных полнообъёмным методом, была предпринята попытка определить состав ИК-Фурье спектрометром (ФСМ 2202): частицы прессовались в таблетку калий брома (KBr) и помещались в прибор. Но из-за крайне малого общего объёма частиц, что связано с их размером и формой, никаких выраженных спектров снять не получилось.

Поэтому оставшаяся часть материалов изучалась Рамановской спектроскопией - полученные в течении двух съёмки частицы выступали тестовыми образцами для прибора (RAMOS S120). Всего удалось идентифицировать не более 30 % образцов, которые были отобраны в течении 2021 и 2022 года.

Отдельно, в процессе исследования, составлялась библиотека спектров по эталонным образцам полимеров, которые чаще всего встречались в различных исследованиях, при составлении литературного обзора.

Основными техническими причинами, по которым не удалось определить состав частиц микропластика спектроскопией комбинационного рассеяния являются: сильная флуоресценция, приводящая либо к полному отсутствию характеристических пиков рамановского рассеяния, либо к их недостаточному количеству и малой интенсивности для корректной идентификации по базе спектров; горение микропластика под воздействием лазерного излучения; наличие добавок и всевозможных красителей тоже приводит к трудностям на пути идентификации состава микропластика. Эффективно решить данную проблему возможно только путем составления базы данных со спектральными характеристиками таких присадок, которые позволят проводить корректную постобработку результатов. На данном этапе работы проводилось создание библиотеки спектров, ограниченной

стандартными образцами наиболее распространённых полимеров. Также часть образцов была просто утрачена во время проведения различных манипуляций над ними, переноса на прибор и т.д.

На пробах, отобранных в 2023 году тралением удалось использовать ИК-Фурье спектроскопию, Рамановскую спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию – сначала методы дублировались на наиболее характерных образцах из выборки, после чего дополняли друг друга, благодаря чему удалось идентифицировать большую часть образцов микропластика.

В этот раз инфракрасная спектроскопия проводилась с использованием преломляющей луч призмы, что позволило проводить анализ каждой отдельной частицы, но определить состав получилось не во всех случаях. Основная причиной этому являются слабые линии спектра, что определяется, прежде всего, малыми размерами и сложной формой частиц.

Основываясь на данных о преобладающих полимеров был рассчитан вес частиц и их сток всеми водными объектами.

Рамановская спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния – метод молекулярной спектроскопии, основанный на эффекте неупругого рассеяния света, который позволяет оценивать структуру и состав исследуемого вещества. Результатом данного метода является спектральная характеристика, отражающая колебательные свойства молекул. В отличие от ИК-Фурье спектроскопии (FTIR), использующей принцип поглощения излучения, приборы, основанные на комбинационном рассеянии, могут дать дополнительную информацию о низкочастотном структурном отклике системы [184].

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из хорошо зарекомендовавших себя в научном сообществе приемов диагностики частиц микропластика, который, в совокупности с оптической микроскопией и ИК-спектроскопией позволяет дать комплексную оценку результатам [209]. Из перечисленных, рамановская спектроскопия обладает наибольшей точностью.

Кроме того, метод обладает дополнительными преимуществами, такими как широкий спектральный охват, высокая чувствительность к неполярным функциональным группам и низкий уровень интерференции в воде.

Одним из основных ограничений рамановской спектроскопии в случае работы с МП является наличие сопутствующих помех, связанных с флуоресценцией, которые могут быть обусловлены как основным полимерным компонентом, так и примесями. В число последних входят красители, продукты разложения и остатки биологического материала [132]. Как отмечено, интенсивность флуоресценции может быть на порядки больше, чем рамановское рассеяние, что затрудняет интерпретацию результатов. Подобный фон обычно проявляется в виде увеличенной базовой линии, которая перекрывает признаки комбинационного рассеяния.

Специфическим решением, позволяющим преодолеть эффект флуоресценции, для рамановской спектроскопии высокого разрешения является использование объектива с большим увеличением, высокой числовой апертурой и малым конфокальным отверстием. Однако, эту процедуру нельзя использовать для образцов, подверженных фотодеградациии, и даже при ее применении она не всегда эффективна.

Ещё одной проблемой идентификации состава является неровность и сложная поверхность изучаемых микрочастиц. МП в окружающей среде подвержен различным деструктивным процессам, включая УФ-излучение, биодеградацию, физическое истирание и химическое окисление. В этой связи спектры, получаемые методом комбинационного рассеяния на образцах, могут существенно отличаться от эталонных значений для конкретного полимера

Также, трудностью для рамановского анализа микропластика является частое наличие в последнем добавок, например, наполнителей, красителей, пластификаторов и модификаторов, которые, помимо флуоресценции, могут давать побочные пики в спектре.

Однако, даже если нельзя определить спектры комбинационного рассеяния полимера, некоторую информацию все же можно получить исходя

из типа используемого красителя. Отработанные в массовом производстве технологические процессы подразумевают устоявшийся перечень пигментов, используемых для изготовления того или иного типа изделий. Например, кубовые красители индиго используются исключительно для окрашивания джинсовой ткани, тогда как дисперсные аналоги применяют для синтетики, а именно, полиэфирных и полиолефиновых волокон. На основе этой информации разработали многоэтапный метод анализа микроволокон, который может помочь в идентификации окрашенных текстильных волокон.

Помимо красителей, в промышленности также активно используются пластификаторы, однако их применение преимущественно ограничено поливинилхлоридами и редко распространяется на другие типы полимеров. В настоящее время промышленно освоено 500 типов пластификаторов среди которых фталаты являются наиболее широко используемыми.

В общем случае наличие добавок, не удаляемых на этапе подготовки проб к рамановскому анализу, является неизбежной трудностью на пути идентификации частиц микропластика. Эффективно решить данную проблему возможно только путем составления базы данных со спектральными характеристиками таких присадок, которые позволят проводить корректную постобработку результатов. В данном исследовании применялся Рамановский спектрометр RAMOS S120 (рисунок 21).

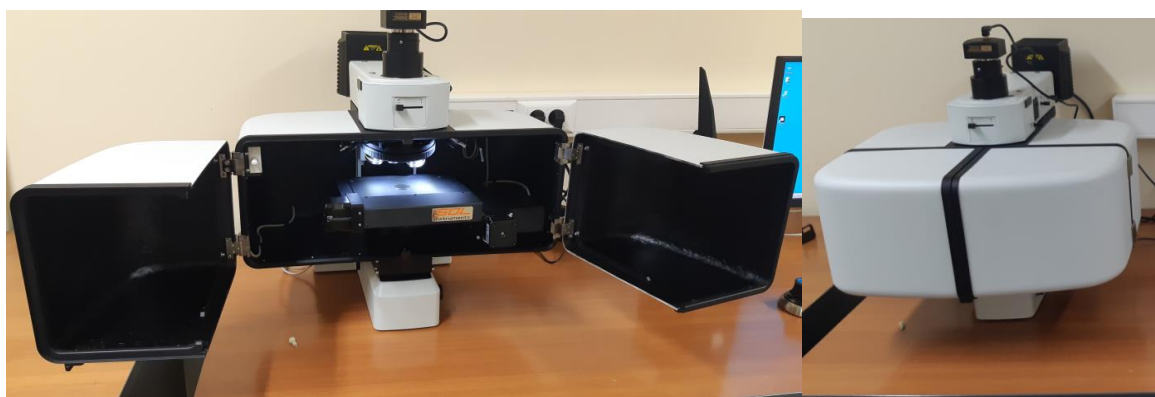


Рисунок 20 – Рамановской спектрометр RAMOS S120

Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия функционирует в диапазоне, где традиционные оптические материалы, такие как стекло, кварц и вода, становятся непрозрачными. В настоящее время наиболее популярным методом спектроскопического анализа материалов полимерного происхождения является ИК-Фурье-спектрометр, который часто дополняется приставкой для нарушения полного внутреннего отражения [146]. В данной работе использовался ИК-Фурье спектрометр модели ФСМ 2202 (см. рисунок 22). Приставка для НПВО позволяет получать ИК-спектры материалов, просто прижимая образец к прозрачному кристаллу, чаще всего алмазу. ИК-излучение направляется на внутреннюю границу прозрачного элемента под углом, обеспечивающим полное внутреннее отражение.

Модификация поверхности образцов может влиять на качество получаемого сигнала, что, возможно, ограничивает процентную достоверность идентификации МП окружающей среды из библиотек спектров (рисунок 22). Для более точной идентификации МП требуются специализированные библиотеки для микрочастиц с сильно шероховатой нарушенной и модифицированной поверхностью. Исследователи по всему миру уже формируют такие библиотеки, что находится на начальной стадии.



Рисунок 21 – ИК-Фурье спектрометр ФСМ 2202

Модификация поверхности образцов может влиять на качество получаемого сигнала, что, возможно, ограничивает процентную достоверность идентификации МП окружающей среды из библиотек спектров. Для более точной идентификации МП требуются специализированные библиотеки для микрочастиц с сильно шероховатой нарушенной и модифицированной поверхностью. Исследователи по всему миру уже формируют такие библиотеки, но их систематизация пока находится на начальной стадии.

Частицы МП размером от 5 мм до 100 мкм видны невооруженным глазом, и ими можно манипулировать с помощью пинцета. Спектроскопическая система, необходимая для их анализа, относительно проста. Инфракрасный свет проходит через кристалл в образец, где энергия частично поглощается образцом, а остальной свет отражается обратно в кристалл, создавая спектр. Диаметр алмаза составляет обычно несколько миллиметров, и его не обязательно полностью покрывать образцом. Этим способом можно обнаруживать также материалы, находящиеся на поверхности образца, например, абсорбированный токсин. Однако, если образец подвергся выветриванию и имеет неровную поверхность, идентификация может быть затруднена. В режиме НПВО отдельные частицы идентифицируются под микроскопом, а затем изучается их спектр поглощения с помощью приставки.

3.5 Расчёт РНІ (Polymer Hazard Index), определение объема выноса микропластика речным стоком

По данным о составе микропластика, полученных расписанными в предыдущем разделе методах, были рассчитаны несколько важнейших критериев, помогающих оценить уровень загрязнения его частицами водных объектов Европейской части России. Это общий вынос пластиковых

микрочастиц и индекс опасности полимеров.

Зная плотность распространённых частиц, был изначально рассчитан их вес в каждой пробе. Затем, бралась информация о стоке исследуемых объектов в период наблюдений и вычислялся общий вынос частиц (таблица 3). Одним из критериев, для оценки уровня опасности загрязнения микропластиком, в последние несколько лет, является так называемый индекс опасности полимеров РНІ (Polymer Hazard Index), который представляет особый интерес

2
0
1
1

Таблица 3 – Плотность наиболее распространенных видов пластика

Пластики	Плотность г/см ³
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	1.37–1.45
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	0.94–0.97
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	0.91–0.93
Поливинилхлорид (ПВХ)	1.16–1.58
Полипропилен (ПП)	0.83–0.85
Экструдированный пенополистирол	0.028–0.045
Вспененный пенополистирол	0.08–0.75
Полистирол (ПС)	1.04–1.1
Полиамид (ПА), нейлон	1.02–1.05

г
о
д
у
Л
и
т
н
е
р
о
м
о
ш
д
е
р
М

Классификация состоит из 5-ти уровней опасности от наименьшего (I) к

Разница в оценках опасности среди полимеров, состоящих из мономеров уровня V, велика и варьируется от 13844 до 871. За исключением примера и бополимера полиоксиметилена, в котором канцерогенный и мутагенный оксид

этилена используется только в количестве 4 мас.%, все вышеупомянутые полимеры занимают верхние позиции в рейтинге, с оценками опасности от 13850 до 1628. Тридцать один полимер состоял из мономеров, которые были классифицированы как вещества уровня V и/или уровня IV. Они заняли места с 1 по 29. Наименее опасные мономеры обнаружены в самых распространённых полимерах, это полипропилен, поливинилацетат, этиленвинилацетат и полиэтилен высокой и низкой плотности. Полиэтилентерефталат (PET) также получил низкую оценку опасности, но состоит на 60 мас.% из неклассифицированного вещества. Отсутствуют классификации для мономеров в следующих полимерах: нейлон 11 и 12, полилактическая кислота, поли(butylene terephthalate), политетрафторэтилен (PTFE, известный как Тефлон) и поливиниденфторид [159]. Сам индекс выглядит следующим образом:

$$PNI = \sum P_n \times S_n [202]$$

где PNI – общий индекс опасности полимера,

P_n – процент конкретных типов обнаруженных полимеров,

S_n – баллы опасности полимерных типов МП согласно классификации.

Для оценки опасности полимеров брались данные всех методов идентификации, как ИК-Фурье спектроскопии, так и Рамановской.

Для определения объема переноса реками микропластика высчитывался его вес по следующей формуле:

$$m = \rho \times L,$$

где m – масса микропластика,

ρ – плотность полимера,

L – размер частицы (дина и ширина).

Затем масса частиц суммировалась и таким образом определялись концентрации микропластика в каждом объекте в гр/м³. Данные по стоку в период исследований брались с ресурса АИС ГМВО и использовался для расчета общего стока частиц.

Таким образом, в ходе практической части работы, были отобраны

пробы воды полнообъемным и концентрированным методом, проведена их обработка по методу NOAA. С помощью оптической микроскопии исследовано количество частиц микропластика, их морфологические и морфометрические характеристики (размер, форма, цвет). Определен состав спектроскопическими методами – Рамановской и ИК-Фурье спектроскопией. Комплексно использовалась Растровая электронная микроскопия для изучения поверхности и состава микропластик. Полученная база данных хранится в Excel. Создание карт осуществлялось в программном обеспечении QGIS.

Результатами проведенных исследований удалось оценить основные критерии загрязнения микропластиком:

- концентрации в шт./л и шт./м³
- размер частицы и среднестатистические показатели
- форма частицы (волокна, фрагменты, пленки, гранулы)
- цвет частицы (прозрачный, черный, розовый, и т.д.)
- состав частицы (тип полимера)

Полученные данные о концентрациях не приводились к одной единице измерения, так как это было бы некорректно, учитывая особенности каждого метода, которые будут рассмотрены в следующей главе, посвященной результатам.

ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ. ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКОМ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ЮГА РОССИИ

4.1 Загрязнение микропластиком Нижнего Дона и Северского Донца

Первые две съёмки были проведены полнообъёмной методикой. В 2021 году район исследований охватывал территорию от нижнего бьефа Цимлянского водохранилища, до Кочетовского гидроузла, включая приток Северский Донец, а в 2022 году – была проведена съёмка от самого устья Дона, возле о. Донской до Цимлянского водохранилища.

По данным съёмки 2021 года, Северский Донец оказался наиболее загрязненным объектом, со средним содержанием частиц 38 шт/л, а наибольшее значение (43 шт/л) установлено в месте впадения р. Кундрючья и предположительно связано с её стоком, также высокие значения (40 шт/л) отмечены на двух станциях выше по течению, минимум отмечается на точке, расположенной в месте впадения Северского Донца в Нижний Дон (рисунок 23), что не вписывается в общемировые тенденции распределения микропластика, в том числе, наблюдаемые в этом исследовании – обычно в устьях рек концентрации выше, чем по её течению

В самом Нижнем Дону концентрации МП составили 36 шт/л, с повышением показателя до 48 шт/л и 45 шт./л – в обоих случаях станции располагались в верхних бьефах гидроузлов, Константиновского и Николаевского соответственно, также, достаточно большое количество частиц (36 шт/л) обнаружено на станции 55Б-1, которая находится под Цимлянской плотиной, на неотрегулированном ответвлении реки (рисунок 23).

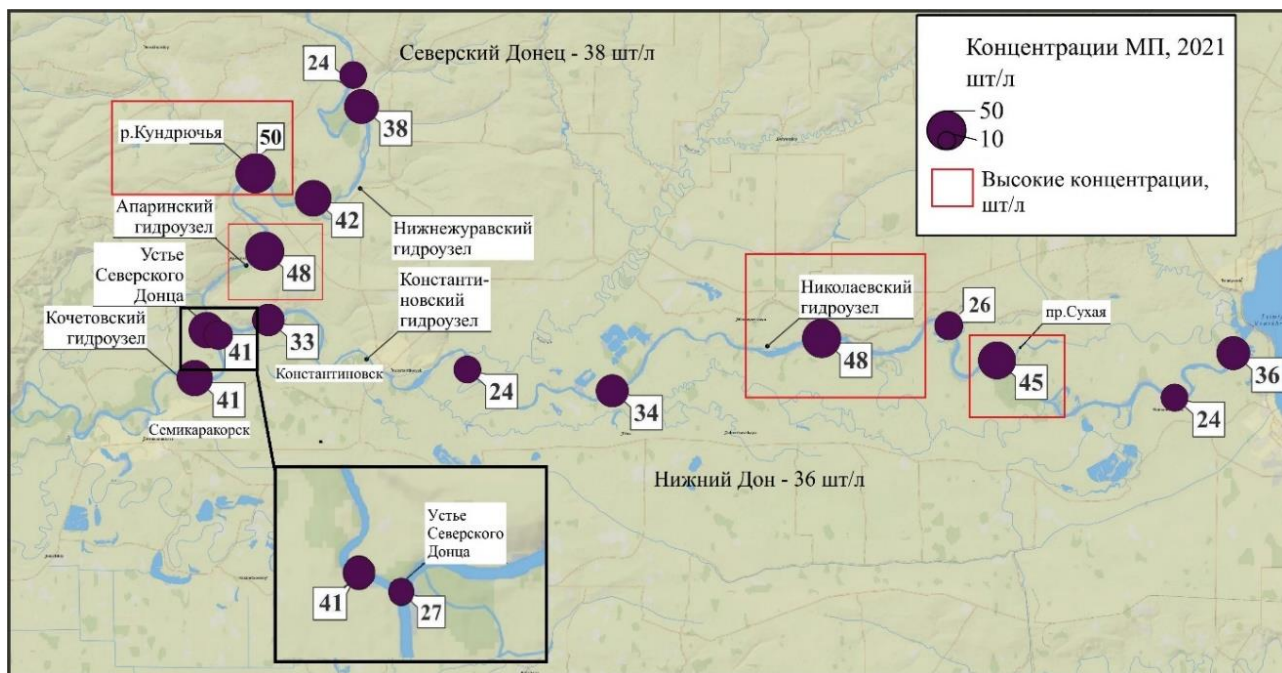


Рисунок 23 – Концентрации и распределение микропластика по данным съемки 2021 года, Нижний Дон и Северский Донец

В следующем, 2022 году, концентрации частиц в Нижнем Дону колебались от 10 до 41 шт/л, со средними значениями 21 шт/л. В этом периоде наблюдений высокие концентрации МП характерны для урбанизированных территорий (Акса́й) и устьев (Маныч, Дон) (рисунок 24). В то же время, минимумы отмечены возле города Ростов-на-Дону, возможно, это связано с работой очистных сооружений. Следующий пик значений был зафиксирован уже в устье Дона. Также было отмечено низкое количество МП в месте впадения Северского Донца.

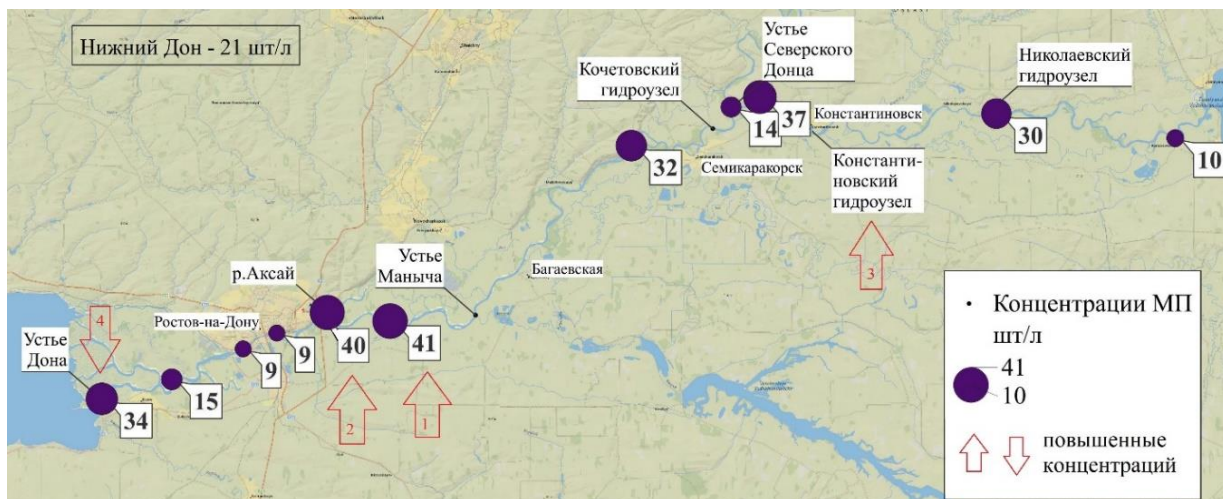


Рисунок 24 – Концентрации и распределение микропластика по данным съемки 2022 года, Нижний Дон

В связи с тем, что в 2023 году была использована более трудоёмкая методика траления сети, которую невозможно использовать повсеместно, в связи с активным судоходством, в эту съёмку было отработано всего 4 станции на Нижнем Дону, локализованные возле: о. Донского, ст. Раздорской, ст. Старозоловской и ст. Романовской.

Согласно полученным данным, средние концентрации микропластика в Дону составили $94,32 \text{ шт/м}^3$, самые высокие показатели зафиксированы около станции Романовской - $131,91 \text{ шт/м}^3$, что, на наш взгляд, связано со сбросом вод Цимлянского водохранилища с придонного слоя [3] и вновь повторяет закономерность взаимосвязи высоких концентраций и работы гидроузлов (рисунок 25). Меньше всего МП содержится возле станции Раздорской – 62 шт/м^3 , что противоречит данным 2022 года. Однако, в данном месте нет очевидных источников поступления и накопления микропластика, что наталкивает на вывод получения более логичных данных в последней экспедиции.

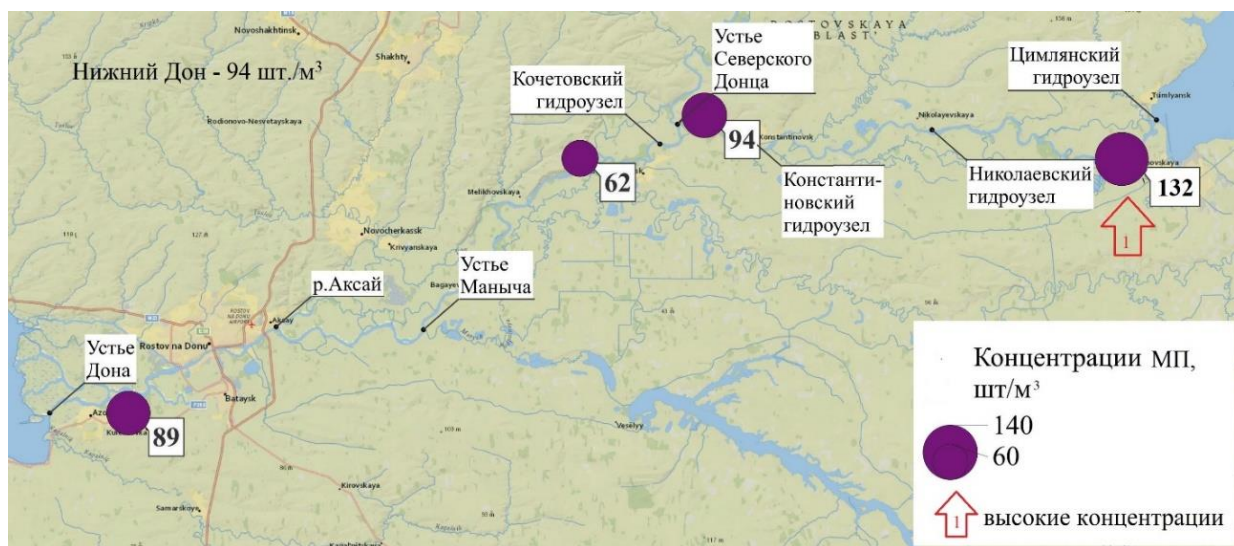


Рисунок 25 – Концентрации и распределение микропластика по данным съёмки 2023 года, Нижний Дон

Таким образом, высокое содержание микропластика приурочено характерно для бьефов гидроузлов (Константиновский, Николаевский, Цимлянский), в самом устье Дона и месте впадения притоков (Кунрючья, Маныч). Последнее вызывает предположение, что притоки более низкого порядка могут быть больше подвержены загрязнению.

Морфологические и морфометрические особенности представлены на Рисунке 26 и в таблице 4. В рамках съёмки одной методикой характеристики частиц мало отличаются – так, в 2021 и 2022 годах преобладают мелкие частицы, размером около 0,3 мм, часто в пределах 0,1-0,5 мм, и редко более крупные образцы, по форме это в основном прозрачные волокна (рисунок 26). Другие формы и цвета представлены в единичных случаях.

Более разнообразная ситуация наблюдается по данным съёмки проведённой в 2023 году, тралением – так, характеристики частиц оказались более репрезентативными и охватывали множество подвидов микропластика. Волокна оставались преобладающей формой, но довольно часто обнаруживались фрагменты, гранулы (в основном пенопластовые), распространённого размера 0,5 и 0,7 мм (таблица 4), подавляющее большинство частиц находилось в размерном диапазоне от 0,3 до 2 мм.

Таблица 4 – Среднестатистические показатели размера частиц

Показатель	2021 г.	2022 г.	2023 г.
число определений	581	295	125
среднее (\bar{x})	0,6	0,5	0,5
мода (M_0)	0,3	0,3	0,5
медиана (M_e)	0,4	0,3	1,2

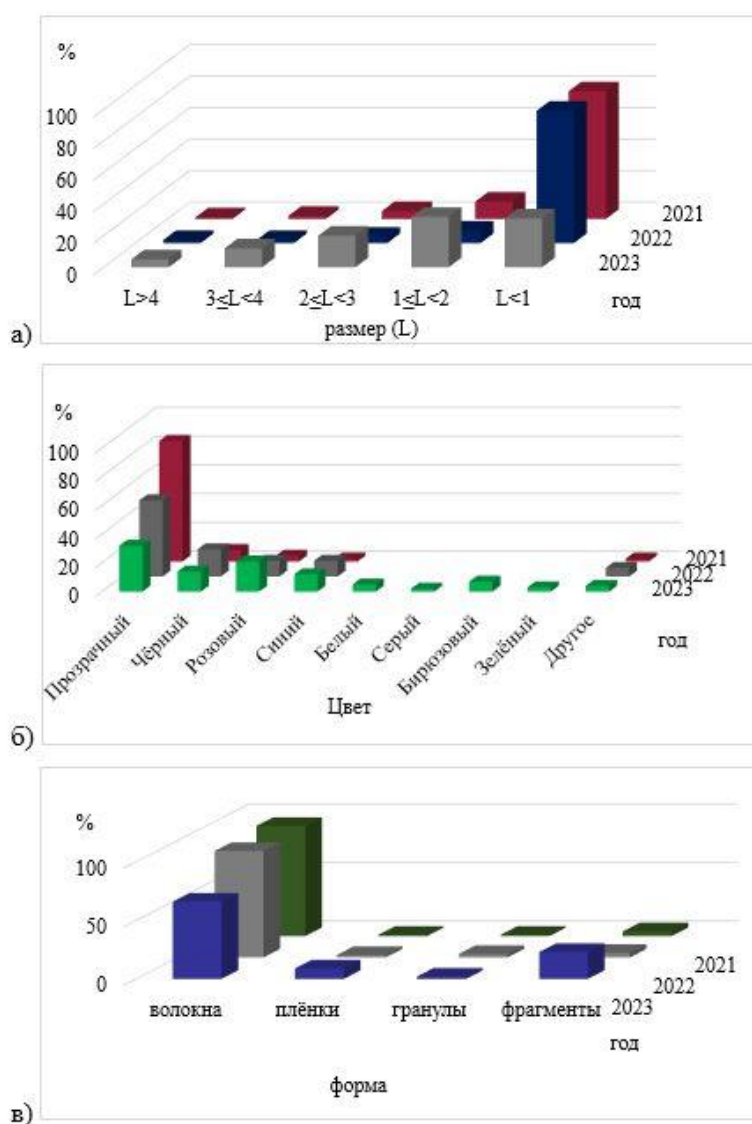


Рисунок 26 – Морфологические и морфометрические характеристики частиц, отобранных в Нижнем Дону (а – цвет, б – форма, г – размер)

Что касается состава, то в целом, объединяя материалы наблюдений всех трёх лет, полученных разными методиками как отбора проб, так и их идентификации, можно выделить несколько преобладающих типов полимеров (рисунок 27, 28).

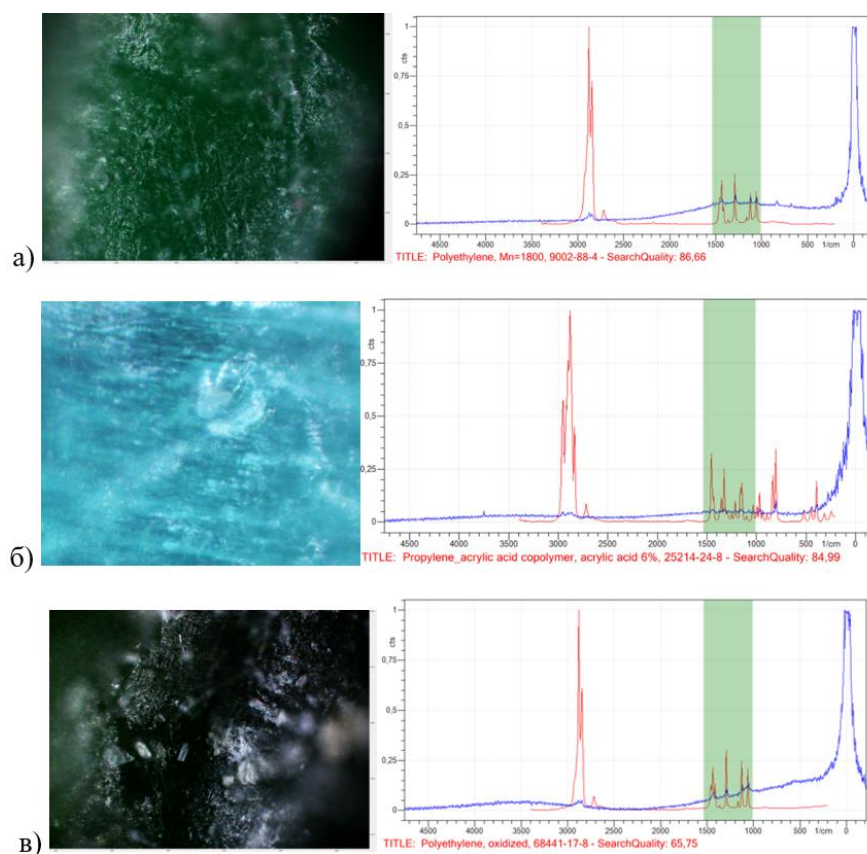


Рисунок 27 – Рамановские спектры и изображения некоторых полимеров, отобранных в водах Нижнего Дона (а, в – полиэтилен, б – полипропилен)

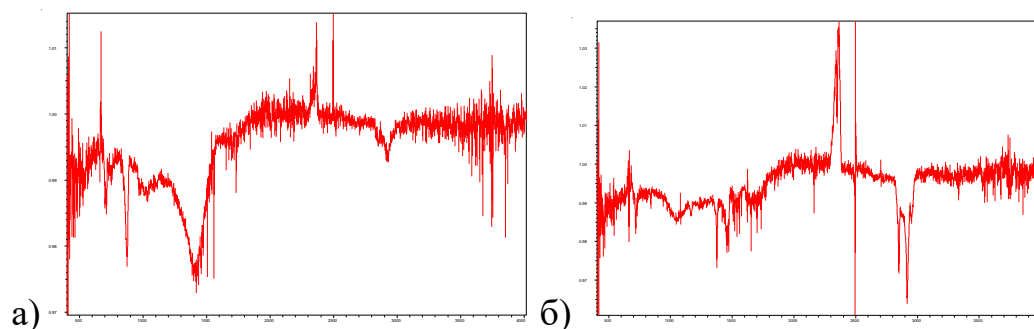


Рисунок 28 – ИК-спектры некоторых образцов микропластика отобранных в водах Нижнего Дона (а-полиэтилен, б-полипропилен)

Чаще всего в пробах встречались полиэтилен и полипропилен, за ними следуют полиамид, редко встречаются полиэтилентерфталат и полистирол, другие типы полимеров, такие как поливинилхлорид, поливинилацетат были найдены в самом малом количестве. Все преобладающие полимеры относятся ко второму классу опасности согласно РНІ.

Таким образом, из особенностей содержания микропластика в Нижнем Дону и Северском Донце можно выделить привнесение его частиц различными притоками, в том числе малыми, а также воздействие искусственной зарегулированности на распространение. Последнее возможно также связано с активным судоходством и скоплением кораблей в шлюзовых системах.

4.2 Содержание микропластика в Цимлянском водохранилище

По итогам экспедиционных исследований в акватории Цимлянского водохранилища и лабораторного анализа отобранного материала микропластик был обнаружен во всех пробах [3]. По результатам съёмки 2021 года, охватывающую большую площадь водного, среднее содержание частиц составило 33 шт/л. Максимумы фиксируются на узком участке водохранилища и некоторых станциях, расположенных возле левого берега, минимумы – на выходе из водохранилища (рисунок 29). В 2022 году количество микропластика в водоёме колебалось от 5 до 18 шт/л (верхний бьеф) со средним 10 шт/л (рисунок 30). Подобные различия в средних концентрациях получились из-за разной сетки станций (рисунок 29-31) – вторая съёмка проходила по центру водохранилища и соответственно не охватывала наиболее загрязненные участки, расположенные близко берегу. Но несколько точек отбора повторялись, и если концентрации на первой точке после шлюза совпадают – 19 и 18 шт/л, то там, где было во второй год обнаружено 11 и 14 единиц, в первый – 53 и 57.

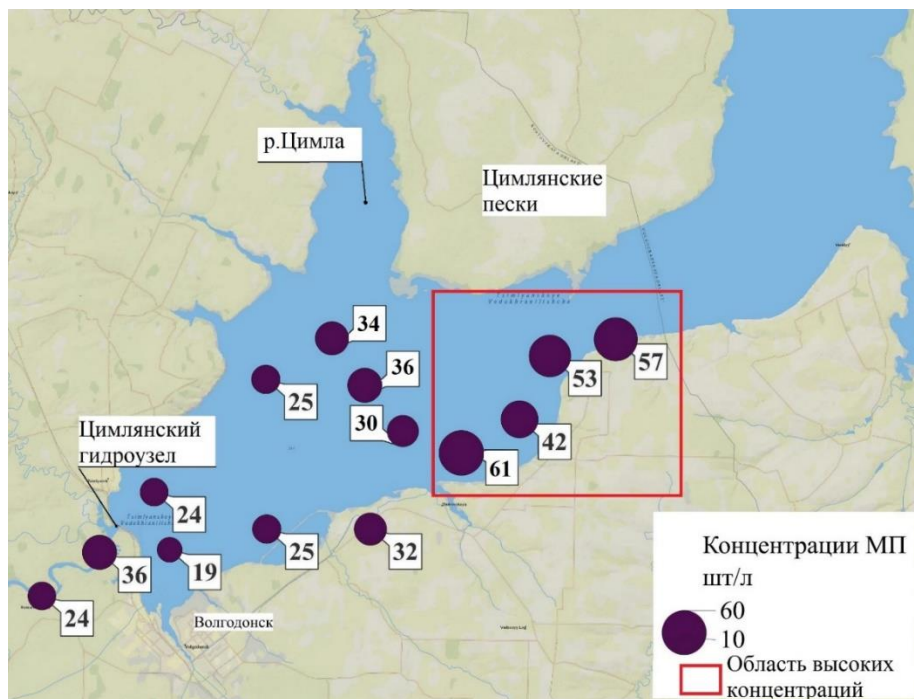


Рисунок 29 – Концентрации и распределение частиц микропластика в Цимлянском водохранилище в 2021 году по данным полнообъемного метода

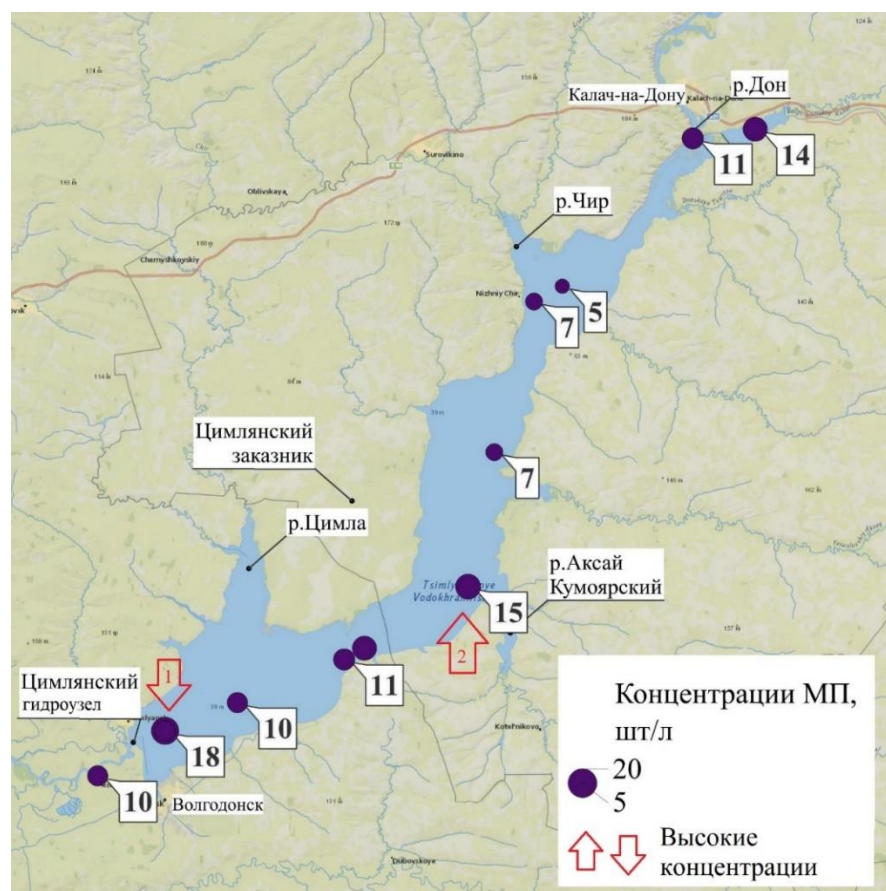


Рисунок 30 – Концентрации и распределение микропластика в Цимлянском водохранилище в 2022 году по данным полнообъемного метода

В 2023 году было отобрано только три пробы: в нижней, средней и верхней частях водохранилища. «средняя концентрация по всем станциям наблюдений составила 12 шт/м³, в нижней и центральной частях водохранилища – 9 шт/м³, перед Волго-Донским каналом – 19 шт/м³. Содержание микропластика в нижнем бьефе Цимлянского гидроузла составляло 132 шт/м³ [3] (рисунок 31).

Для сравнения, при проведении съемки в Нижнем Дону, в ходе аналогичного экспедиционного рейса, максимальные концентрации были отмечены на этой же станции, при среднем содержании в реке на несколько порядков выше (94 шт/м³).

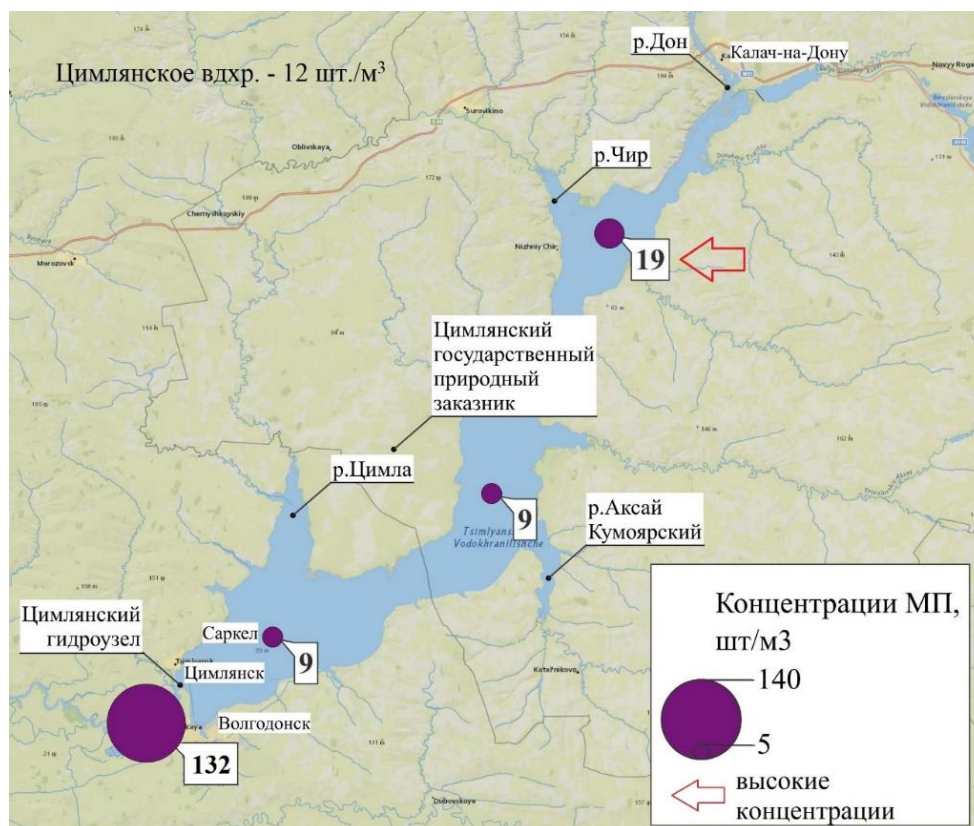


Рисунок 31 – Концентрации и распределение микропластика в Цимлянском вдхр. (концентрированная методика)

Вероятно, высокое значение концентрации микропластика в этой точке наблюдений обусловлено сбросом вод с придонного слоя водохранилища. К тому же в условиях активного развития фитопланктона в процессе

эвтрофирования происходит ускорение седиментации частиц микропластика в результате их обрастания органическим материалом [3]. Наблюдаемое пространственное распределение связано с тем, что основные источники микропластика расположены на побережье, и по мере приближения к нему, загрязнённость возрастает. Регулярно отмечаются высокие значения на участке Дона, расположенных ниже Цимлянского водохранилища, причиной чему, предположительно, является сброс воды.

При определении морфологических и морфометрических характеристик было отмечено преобладания волокон микропластика в количестве 71 %, за которыми следовало 18% фрагментов, остальные формы, такие как плёнки и гранулы обнаружены единично. Частицы имели различный окрас, но наибольшее их количество было прозрачным (рисунок 32), реже встречались розовые, после – синие и черные цвета.

Наиболее распространенный размер частиц находился в диапазоне от 0,5 до 2,0 мм [3]. в 2021 году обнаружено больше всего частиц размером 0,2 мм, в 2022 и 2023 году – 0,6 мм (таблица 5). При этом, преобладание прозрачных волокон остаётся неизменным для всех съёмов.

Таблица 5 – Среднестатистические параметры размера МП

показатель	2021	2022	2023
число определений	568	127	65
среднее (\bar{x})	0,6	0,5	0,7
мода (M_0)	0,2	0,4	0,5
медиана (M_e)	0,4	0,4	0,5

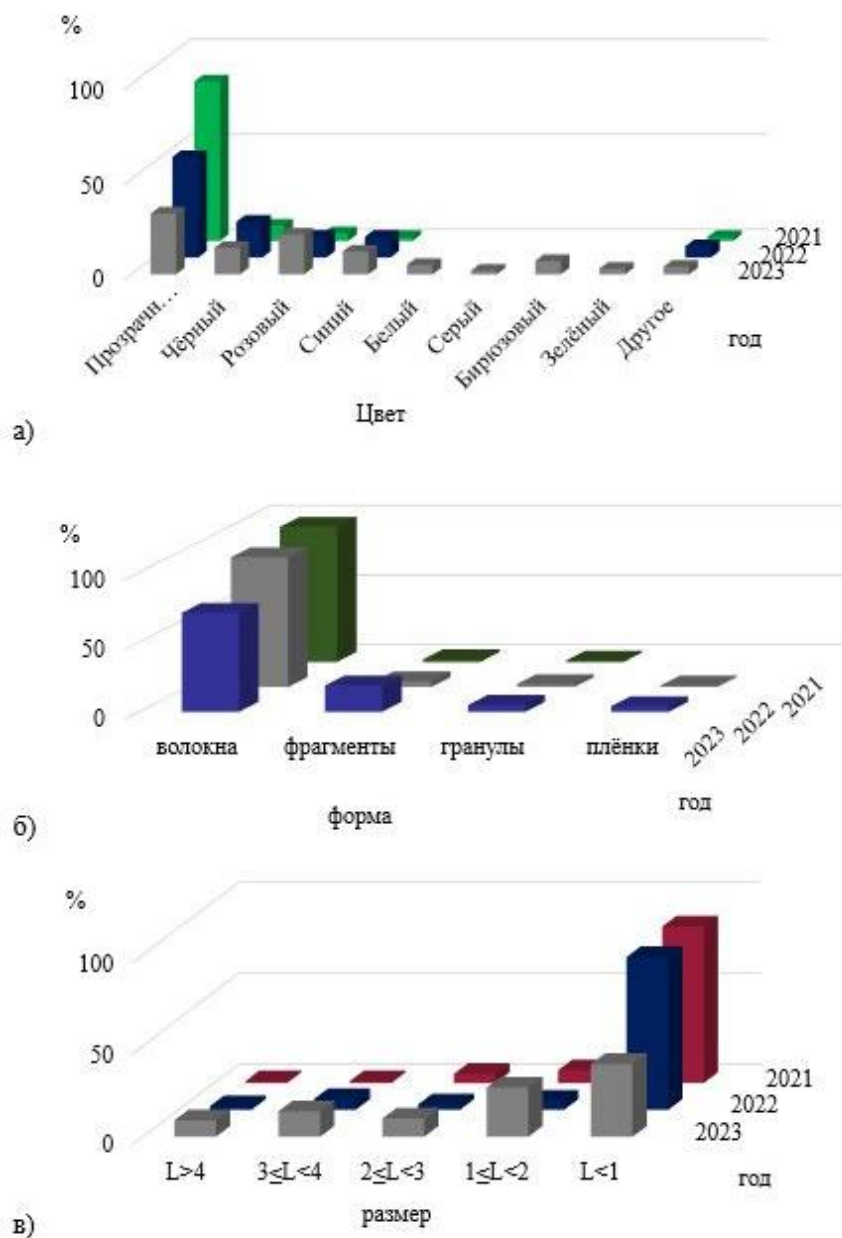


Рисунок 32 – Морфологические и морфометрические характеристики микропластика, отобранного в Цимлянском водохранилище по данным съёмки 2021 г. (а-цвет, б-форма, г-размер)

Интересен состав обнаруженных полимеров. Помимо таких распространённых материалов, как полиэтилен и полипропилен (рисунок 33) идентифицированных инфракрасной спектроскопией, с помощью Рамановской спектроскопии были определены нетипичные полимеры, а также примеси – их изображения и спектрограммы представлены на рисунках 33-34.

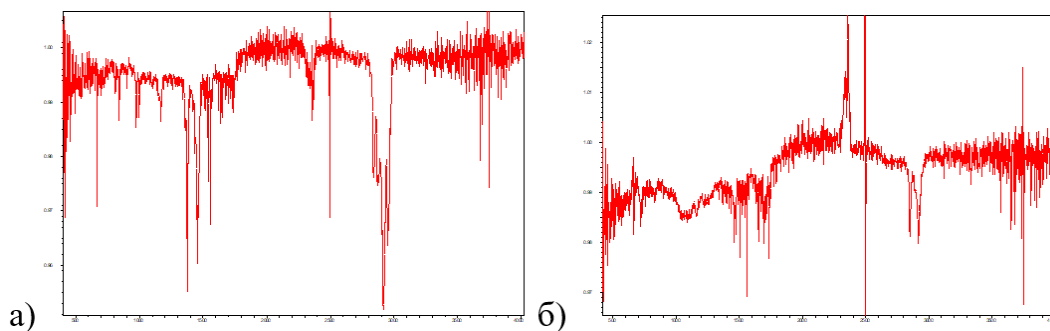


Рисунок 33 – Спектр пропускания некоторых образцов микропластика
(а – полипропилен, б – полиэтилен)

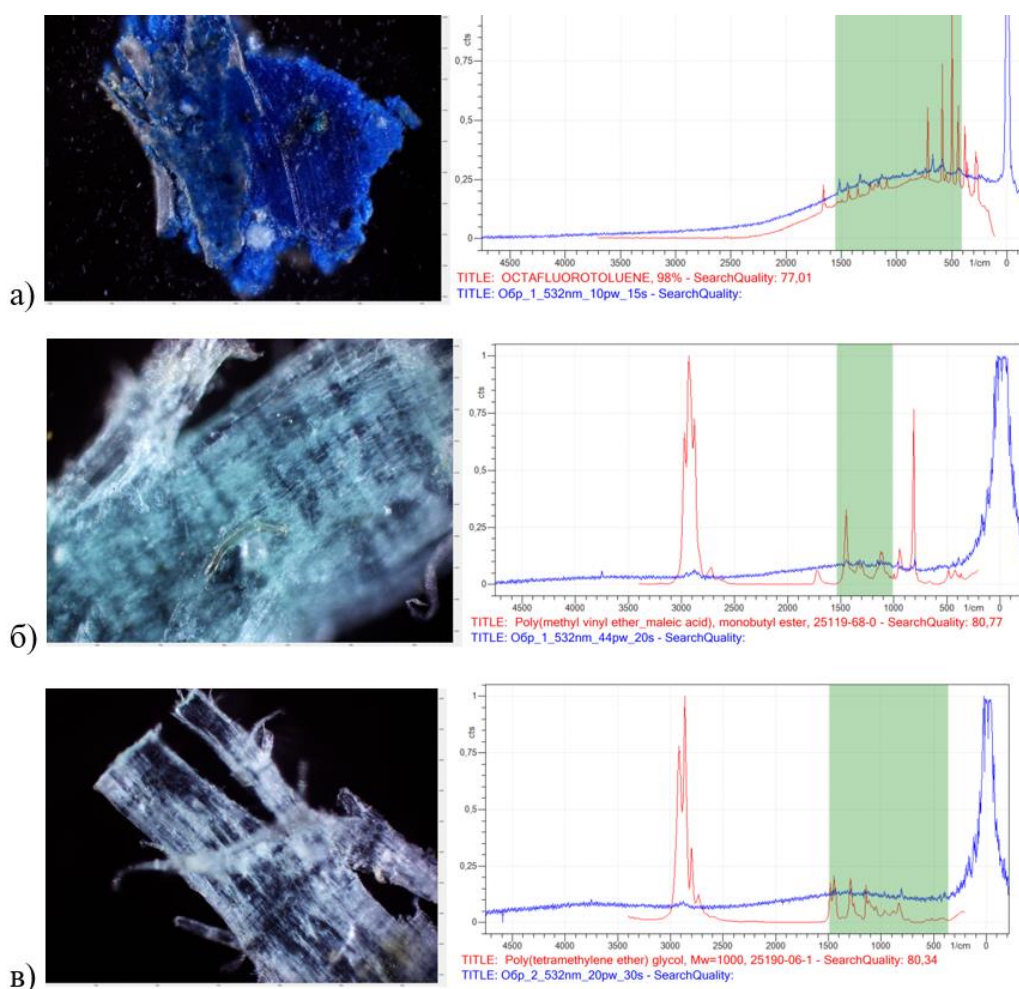


Рисунок 34 – Рамановские спектры некоторых полимеров и примесей (а – краситель октафлюорин, б – Поливиниметилловый эфир (ПМВЭ), в – Полиметилвиниловый эфир-альт-малеиновая кислота (ПМВЭАМ)

Например, на рисунке 34а, изображен ярко-синий фрагмент, который был определён как октафлюорин – данное вещество не является пластиком, но

используется как краситель. Политетраметилен-эфир (ПТМЭГ), на рисунке 34б, также называемый Политетрагидрофуран, является важным сырьем для производства полиуретана, полиэфиров и полиамидов. Так и РМВЕМА, на рисунке 34в является примесью, используемой для улучшения стабильности полианилина, целлюлозы которая используется в медицинских и пищевых упаковках. Этих веществ нет в классификации опасности, но, полимеры для которых они используются относятся к самому высокому, 5-му классу. Также, данный случай отлично демонстрирует описанный в «Материалах и методах» пример, что даже не получив данные о самом веществе, можно выяснить его состав по определенным присадкам.

К распространённым пластикам, кроме полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), часто встречаемых и в Дону, относятся также полиэтиленвинилацетат (ПЭВА), полиамид (ПА), полиэтилентерфталат (ПЭТ). Таким образом, многие вещества, согласно расчётами, относятся ко 2-му классу опасности, но, предполагается, что существует ряд материалов к 5-го класса опасности.

Таким образом, интересной особенностью содержания микропластика в Цимлянском водохранилище можно считать его насыщенное видовое разнообразие по составу, связанное с присутствием примесей, возрастание концентраций при приближении береговой линии, а также вероятное взаимодействие с фитопланктоном, приводящее к ускоренному депонированию частиц.

4.3 Микропластик в Нижней Волге

Исследования содержания микропластика в Нижней Волге проводилось в 2022 и 2023 годах, от Волгограда до Астрахани, включительно Волго-Донской судоходный канал в 2022 году.

По материалам первой съёмки, содержание в реке МП составило 16 шт/л, варьируя в пределах от 8 до 34 единиц (рисунок 35) – повышенные

концентрации частиц характерны для антропогенно-трансформированных участков, таких как Волгоград (34 шт/л), Астрахань (24 шт/л), Нариманов, где находится судостроительный завод «Лотос» (34 шт/л). «Концентрации частиц в Волго-Донском судоходном канале определялись отдельно для каждого из входящих в него водохранилища и составили: в Карповском водохранилище 11 шт/л, в Береславском – 14 шт/л, в Варваровском – 19 шт/л» [1].

В 2023 г. «средние концентрации микропластика в водах Нижней Волги составляют 81,06 шт/м³. Отмечено три точки с высокими значениями: 100 шт/м³ на участке реки, относящейся к респ. Калмыкии (место водозабора), в Астрахани 98 шт/м³, Волгограде 92 шт/м³. Если в двух последних случаях очевидна приуроченность загрязнения к урбанизированной территории, то в первом, скорее всего, главными были природные факторы – пробы отбирались после ливня и некоторые частицы могли попасть в воду с дождевым стоком» [4, с. 24].



Рисунок 35 – Концентрации и распределение частиц микропластика в Нижней Волге, по данным 2023 года (концентрированная методика)

Крайней съёмкой отмечено высокое содержание частиц (100 шт/м³) на коротком участке Волги, относящемуся к респ. Калмыкии, в месте водозабора, к тому же, в это точке отбор проб производился после сильного ливня, что могло повлиять на обилие микропластика. Доподлинно утверждать, что высокие концентрации в этой точке связаны с дождевым стоком нельзя, но подобная взаимосвязь наблюдается в других исследованиях. Атмосферные осадки, в целом, считаются одним из важных путей попадания микропластика в водные объекты. Высокое содержание микропластика приурочено к крупным населённым пунктам (Астрахань, Волгоград). Следовательно, множество урбанизированных территорий, которые прилегают к речным берегам на протяжении километров, в качестве основного источника пластика и стоки с них, как его основной способ транспортировки – основные факторы, влияющие на распространённость микропластика в Нижней Волге.

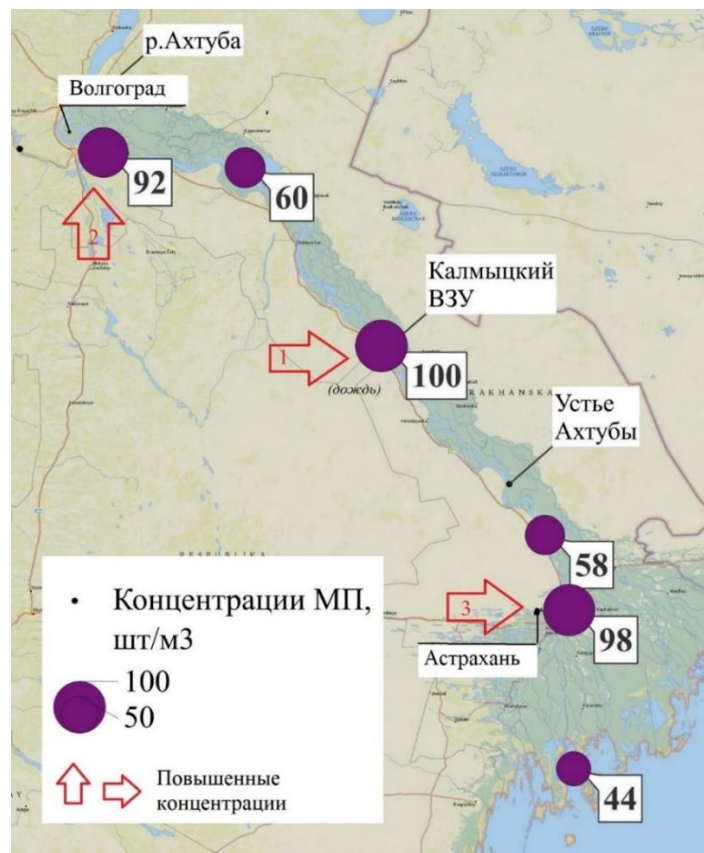


Рисунок 36 – Концентрации и распределение частиц микропластика в Нижней Волге, по данным 2023 года (концентрированная методика)

Морфологические и морфометрические особенности схожи с данными, полученными по другим объектам, то есть, однообразны в рамках одной съёмки, но различные, при сравнении используемых методик. В 2022 году, полнообъёмным методом захвачены прозрачные волокна, преобладающим размером 0,5 мм (таблица 6), встретилось несколько плёнок и гранул. Концентрированным методом отобраны крупные частицы, волокна (59%), значительное количество фрагментов (35%), однако преобладали частицы в размерном диапазоне 0,3-1 мм, и наиболее часто встречаемый размер частицы, также, как и при полнообъёмном методе составлял 0,5 мм (рисунок 37). Цвет частиц стандартно преобладал прозрачный окрас частиц, несколько меньше – чёрный и синий, а также белый и розовый.

Таблица 6 – Среднестатистические характеристики размера МП

Показатель	2022	2023
число определений	172	152
среднее (\bar{x})	0,4	1,5
мода (M_0)	0,5	0,7
медиана (M_e)	0,4	1

Что касается состава частиц, то «обнаружен схожий с предыдущим перечень материалов, среди которых также присутствуют также полиэтилен высокого и низкого давления, полиэтилентерефталат, полиамид, полипропилен, полистирол, полиакрилат, полиуретан, ПВА, ПВХ и пр. Большинство волокон, по составу являются полиэтиленом, полиамидом (в особенности нейлоном) и полиакрилатом» [7, с. 510] (рисунок 38, 39).

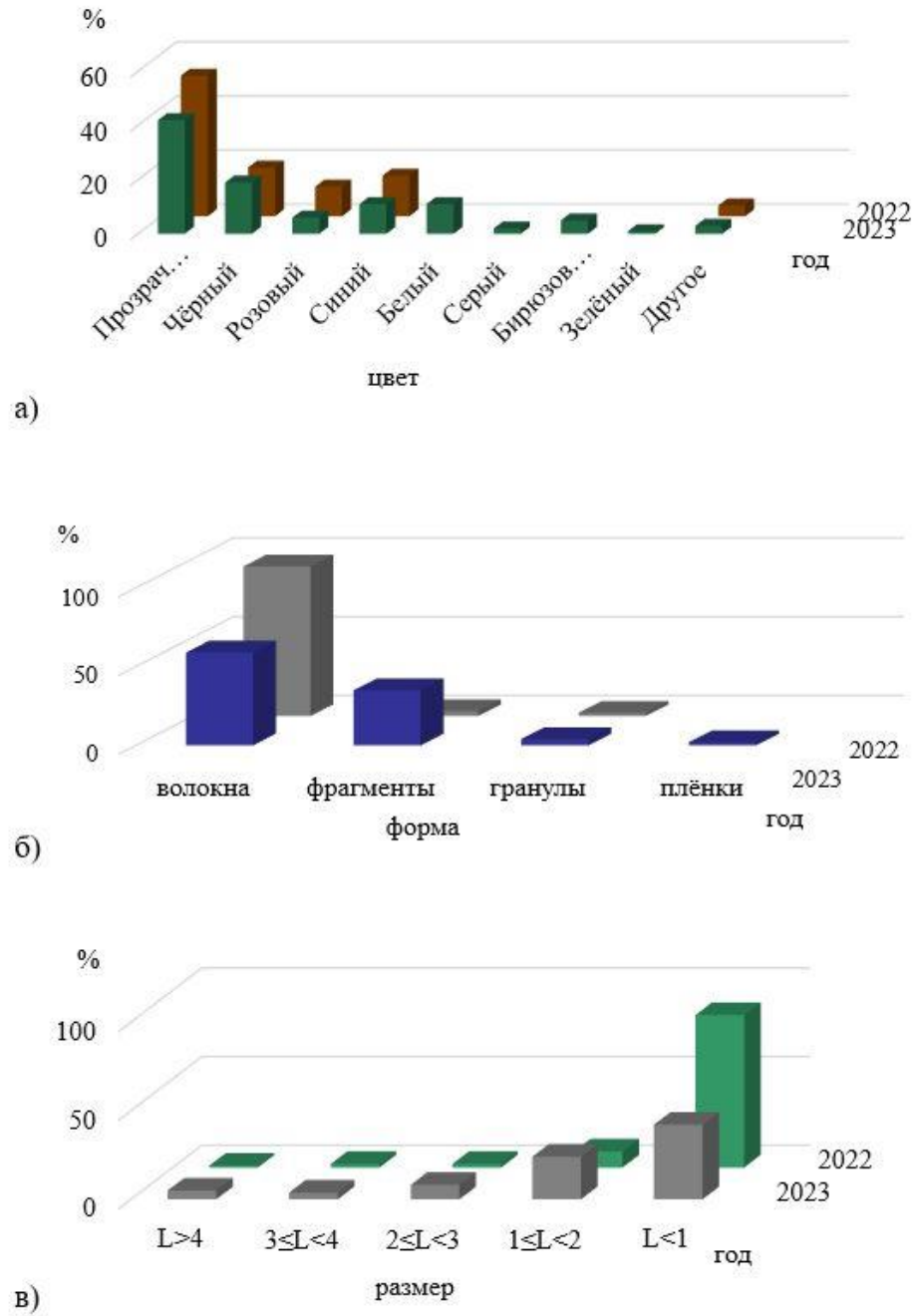


Рисунок 37 – Морфологические и морфометрические особенности частиц микропластика по данным съемки 2022 года в Нижней Волге (а – цвет, б – форма, в – размер)

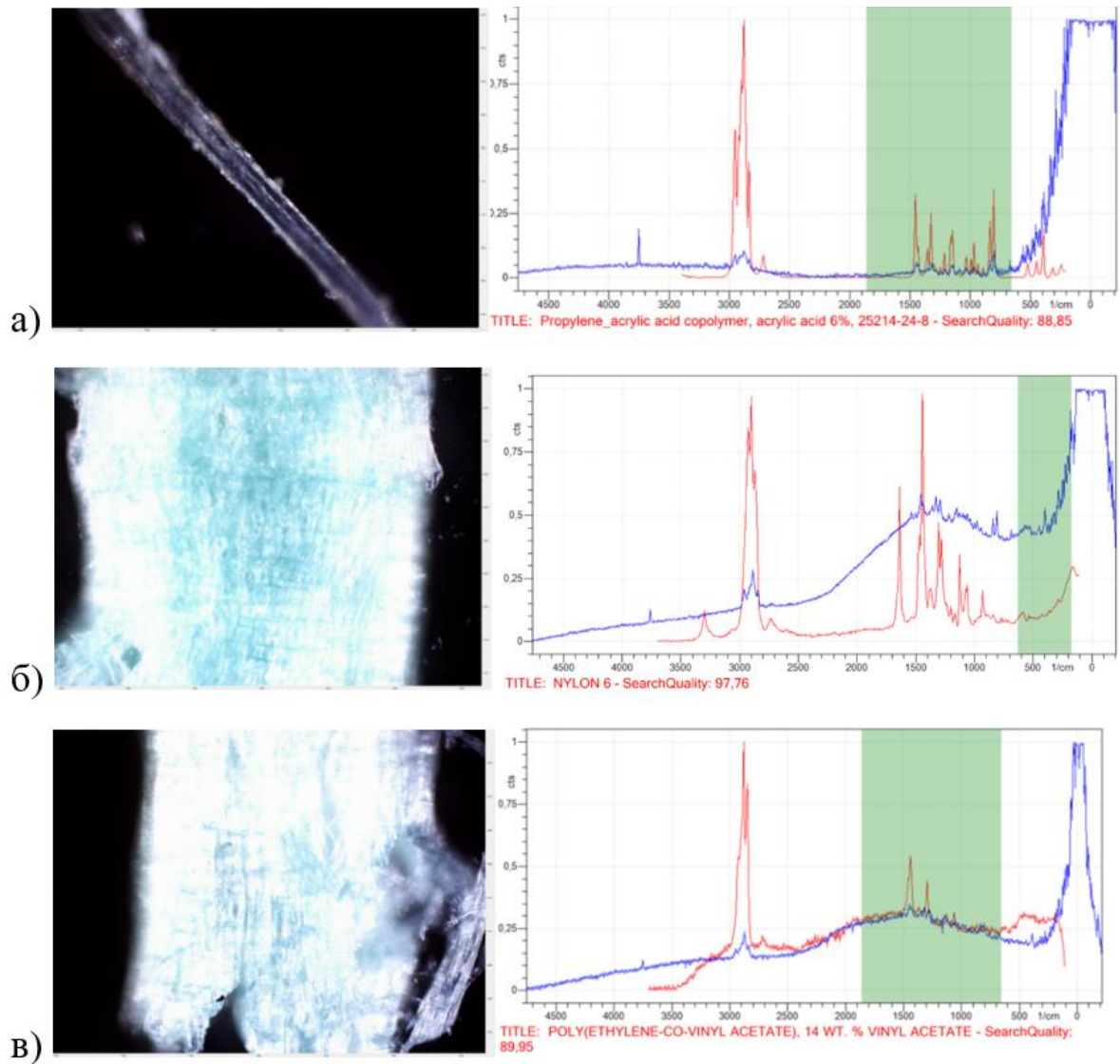


Рисунок 38 – Рамановские спектры полимеров, распространённых в водах Нижней Волги (а – полипропилен, б – полиамид, в-полиэтиленвинилацетат)

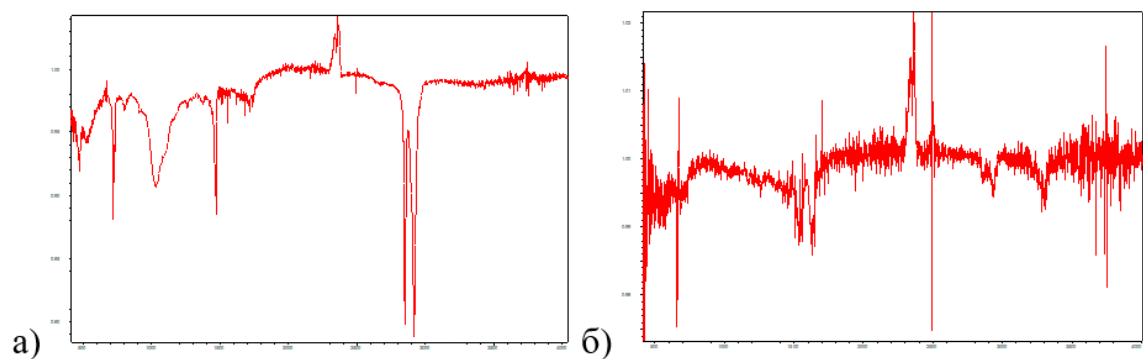


Рисунок 39 – Спектр пропускания некоторых образцов микропластика в водах Нижней Волги (а – полиэтилен, б – полиамид)

Таким образом, что касается содержания микропластика в Нижней Волге, то из наиболее четких особенностей можно отметить высокое содержание микропластика, связанное со наземными стоками. Остальные же особенности частиц, как морфология и морфометрия, как и в Нижнем Дону и Цимлянском водохранилище разнятся в зависимости от методики и представлены прозрачными мелкими волокнами, преимущественно полиэтиленом.

4.4 Особенности концентраций и распределения микропластика в Северном Каспии

Микропластик в водной среде обнаружен повсеместно на протяжении всего маршрута исследований: в Каспийском море от Дамчикского участка Волго-Каспийского судоходного канала (ВКСК) до Избербаша.

«Средние концентрации микропластика в северо-западной части Каспийского моря составляют 13 шт/м³. Наибольшие значения зафиксированы при выходе из Волго-Каспийского судоходного канала (44 шт/м³); затем одинаковые показатели в количестве 13 шт/м³ на двух станциях подряд около острова Чечень, отработанных в послештормовой период (рисунок 40). Снижение концентраций наблюдается выше Махачкалы (3 шт/м³), но при продвижении вдоль берега после крупного города число частиц микропластика снова несколько повысилось (3 шт/м³). В целом натурные данные подтверждают главную роль стока Волги в загрязнении Каспийского моря микропластиком» [5, с. 278].

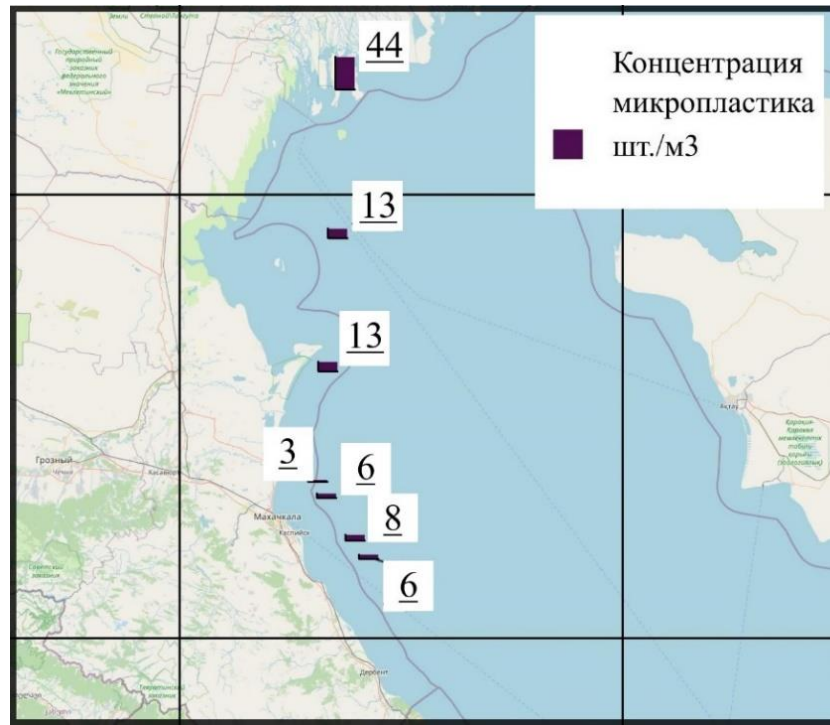


Рисунок 40 – Концентрации и распределение микропластика в Северном Каспии

Так как микропластик является частью разнообразного взвешенного вещества и ожидается некоторая корреляция его распределения с общими закономерностями [82, 42, 43], то уменьшение концентраций частиц может быть связано с работой маргинального фильтра [71, 72]. В Каспийском море границы этой области условно выделяются между изогалинами 0,2 – 11 е.п.с., снижение концентраций микропластика отмечается возле о. Чечень, на гравитационной ступени маргинального фильтра между изогалинами 0,2 и 2 е.п.с. Сильная отрицательная (-0,8) корреляция между количеством частиц и солёностью на станциях служит подтверждением того, что обильное содержание микропластика приурочено к пресным волжским водам и его снижение – солёным морским (рисунок 40).

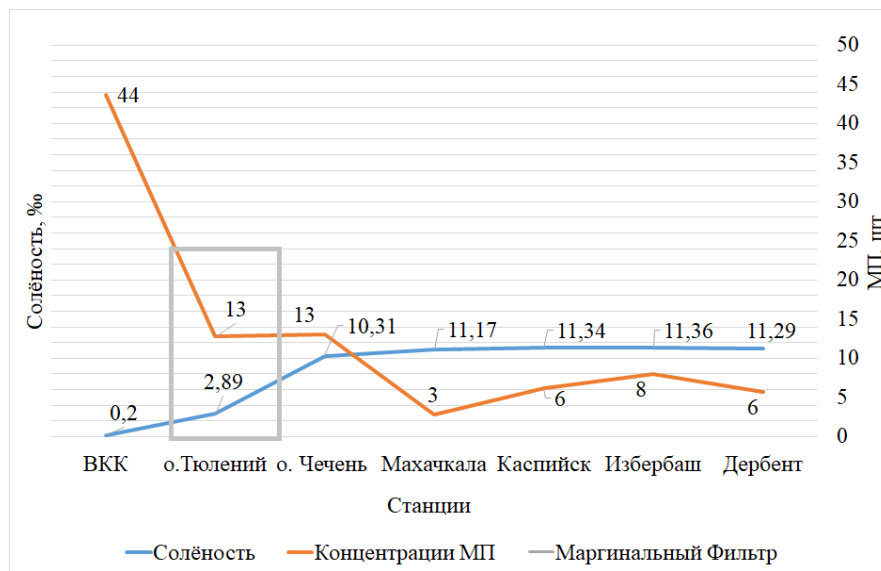


Рисунок 41 – Взаимосвязь показателей концентраций микропластика и солёности воды в Каспийском море

Однако, следует не забывать, что многие пластики имеют положительную плавучесть, в связи с чем это может быть лишь предварительным предположением и для его подтверждения или опровержения необходимо большее количество исследований в данном географическом регионе, с более густой сеткой станций, учетом вертикального распределения и отбором проб донных отложений. Отдельно следует отметить, что коэффициент корреляции между мутностью и содержанием микропластика оказался невелик, и равен 0,4 (рисунок 42).

В целом, вынос микропластика речным стоком и его высокие концентрации в зонах смешения вод подтверждаются другими исследованиями.

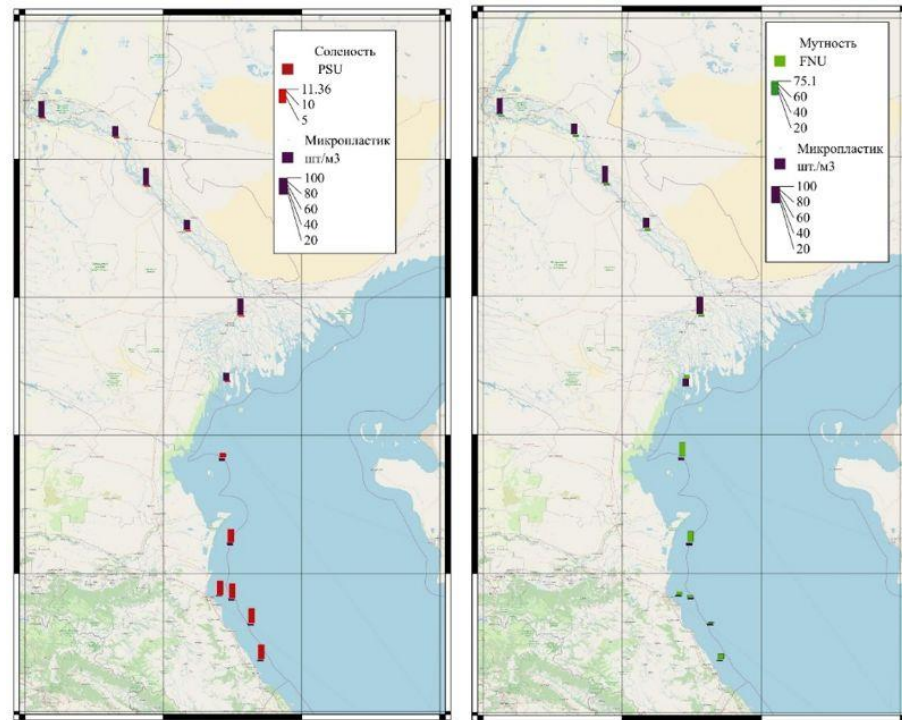


Рисунок 42 – Соотношение таких параметров как солёность (а) и мутность (б) с концентрациями микропластика в Каспийском море

Первым делом, нужно отметить что объём профильтрованной в море воды составлял около $1,5 \text{ м}^3$, поэтому, хоть концентрации в море меньше, чем в реках, фактическое число отобранных, а соответственно и изученных частиц больше. Частично с этим связан факт того, что относительно характеристик частиц по цвету и геометрии наблюдается более разнообразная ситуация, чем в описанных ранее объектах: помимо волокон, составляющих чуть больше половины всех частиц, часто встречаются фрагменты, доля которых занимает 30%, следующие по частоте встречаемости гранулы (пенопласт) и меньше всего найдено плёнок. Палитра достаточно широкая, но всё так же преобладают прозрачные образцы, а следующие по распространённости цвета – белый и розовый, также в отличие от предыдущих объектов, выделяется наличие зелёных частиц (10%). В размерном ряде одинаково представлены образцы как в размерном диапазоне от 0,3 до 1, так и от 1 до 2 мм. (рисунок 43). Средний размер всех частиц (x) составляет 1,9 мм, наиболее распространены частицы размером 0,7 мм, медианой ряда стал размер 1,3 мм.

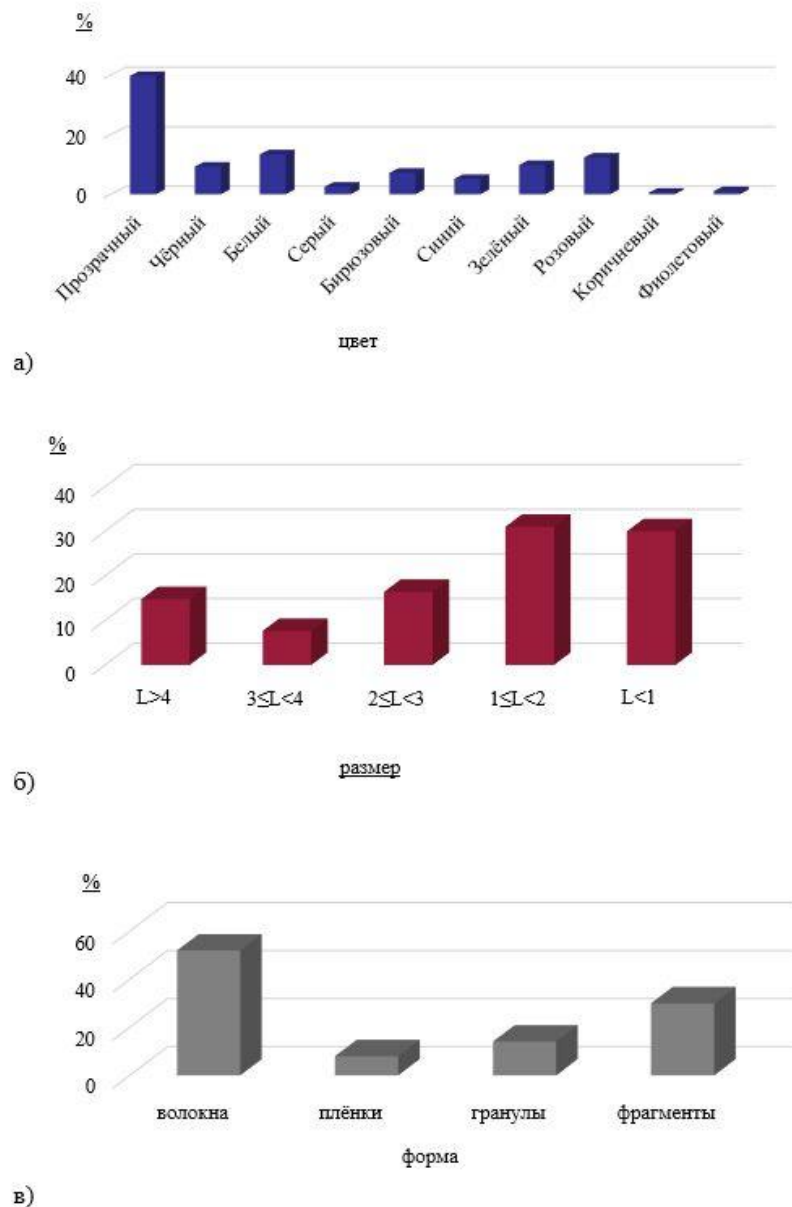


Рисунок 43 – Морфологические и морфметрические характеристики микропластика в Северном Каспии (а – цвет, б – размер, в – форма)

Отмечено широкое разнообразие синтетических полимеров в Каспийском море – в целом, одинаково преобладают полиэтилен, полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтиленвинилацетат (ПЭВА), далее следуют полиамид (ПА), полипропилен (ПП) и полистирол (ПС) (рисунок 48, Рисунок 49). Наблюдается пространственное распределение частиц, так ПЭТФ часто обнаруживается на трёх станциях около Махачкалы и ниже, где наблюдается небольшой рост концентраций после их снижения.

Также обнаружены примеси – зелёный краситель Флуоресцеин (рисунок 48а), относящийся к группе ксантеновых красителей, входящей в класс трифенилметановых красителей, является плохо растворимым в воде. Следующий компонент, используемый в качестве добавок и обнаруженный на образце микропластика из Каспийского моря – анилин солянокислый, он применяется в подготовке поли покрытий, как краситель для печати, окрашивании, фотографии, в резиновой промышленности. Общий уровень опасности полимеров (РНІ) в Каспийском море равен 2.

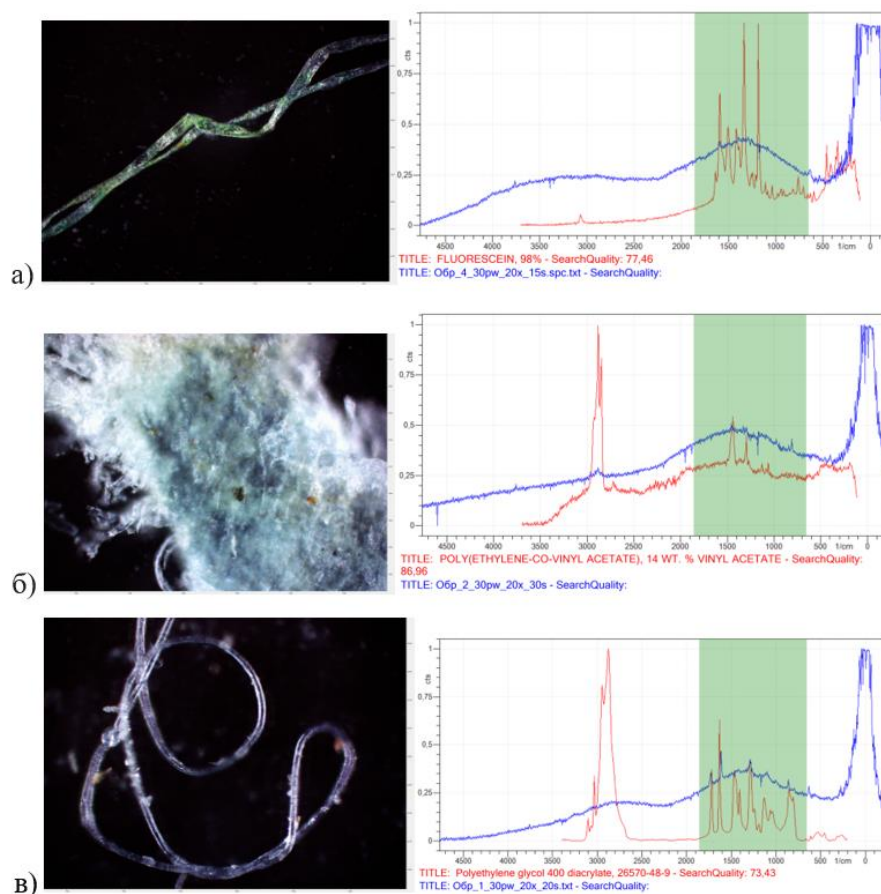


Рисунок 48 – Рамановские спектры типов полимеров и их примесей образцов микропластика в пробах воды Каспийского моря (а – краситель, б – полиэтиленвинилацетат, в – полиэтилен)

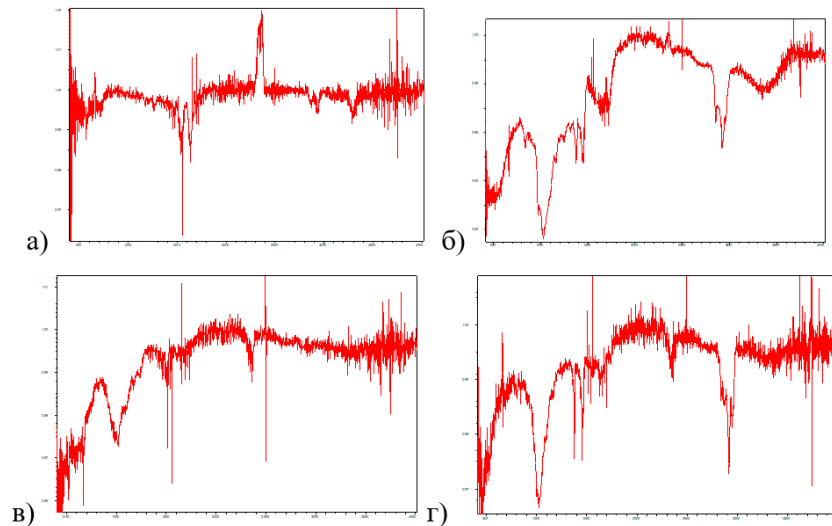


Рисунок 49 – Спектры пропускания некоторых образцов микропластика в пробах воды Каспийского моря (а – полиамид, б – полиуретан, в – полиэтилентерефталат, г – полипропилен)

Таким образом, по сравнению с описанными ранее объектами в Северном Каспии установлено несколько ярких отличий и интересных закономерностей. Во-первых, это более разнообразная морфология и морфометрия: гораздо чаще встречались частицы более 1 мм, широкой палитры, со значительным процентным соотношением фрагментов. В распределении наблюдается взаимосвязь высоких концентраций со стоком Волги.

4.5 Изучение поверхности и деградации микропластика

Полученные сканирующей электронной микроскопией изображения (рисунок 50, 51), помогли определить наличие деформированности на поверхности микропластика, таких как трещины, полости и заусенцы, которые были связаны с воздействием окружающей среды. Отчётливо видно, как частицы растрескиваются, раскручиваются, и таким образом происходит фрагментация микропластика. переход его в более мелкую форму – нанопластик.

«Морфология поверхности очевидно такая же, как и в оптическом

микроскопе. Основная масса МП имеет неправильную форму, отличается шероховатостью, наличием ячеистой структуры, слоистым и/или волокнистым строением» [85, с. 327-328]. Наблюдаемые неровности и изменения поверхности могут быть, во-первых, индикатором уровня воздействия условий окружающей среды на частицу, во-вторых, они свидетельствуют об увеличении площади частицы и усложнении формы, что может способствовать адсорбции различных загрязнителей на её поверхности. Как следствие, более деградированный микропластик, вероятно, может представлять больший вред.

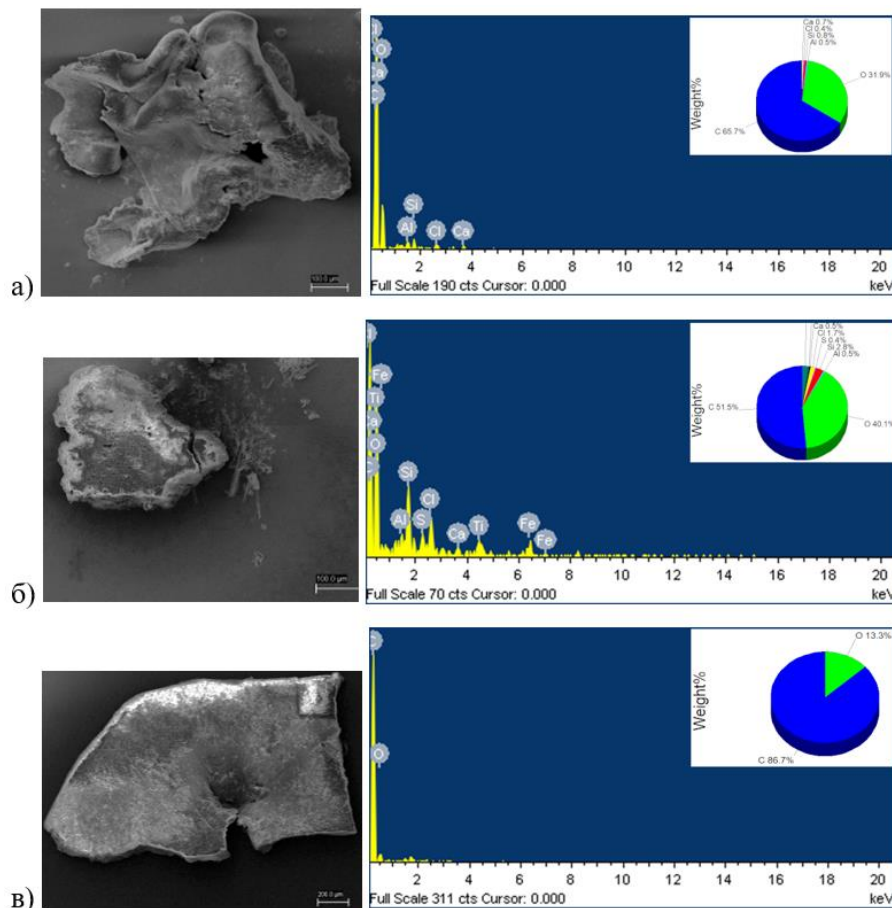


Рисунок 50 – Изображения образцов микропластика, снятые растровым электронным микроскопом Carl Zeiss EVO (а – фрагмент размером $\sim 0,5 \times 0,5$ мм, со сторонними веществами с кремниевым основанием на поверхности, б – фрагмент неправильной формы размером $\sim 0,3 \times 0,3$ мм, с микротрещинами, в – частица размером $\sim 2,0 \times 1,2$ мм)

В образцах часто попадались волокна или нити нескольких групп толщин (10–15 мкм, 20–25 мкм, 30–35 мкм и около 50 мкм). Основная масса исследуемых частиц имеют неправильную и нитевидную форму. Часто были отмечены загрязнения, вероятно абсорбированные из внешней среды. «Также с помощью метода электронной микроскопии удастся опровергнуть принадлежность потенциальных частиц к МП. Так, особенности морфологии (слоистая поверхность, заужение толщины ближе к краю нити) в совокупности с анализом ЭДС (зарегистрированы линии серы) показали, что некоторые нити на самом деле не являются полимерами, а представляют собой фрагменты, повидимому, волосяного покрова животных, птиц или насекомых» [85, с. 239].

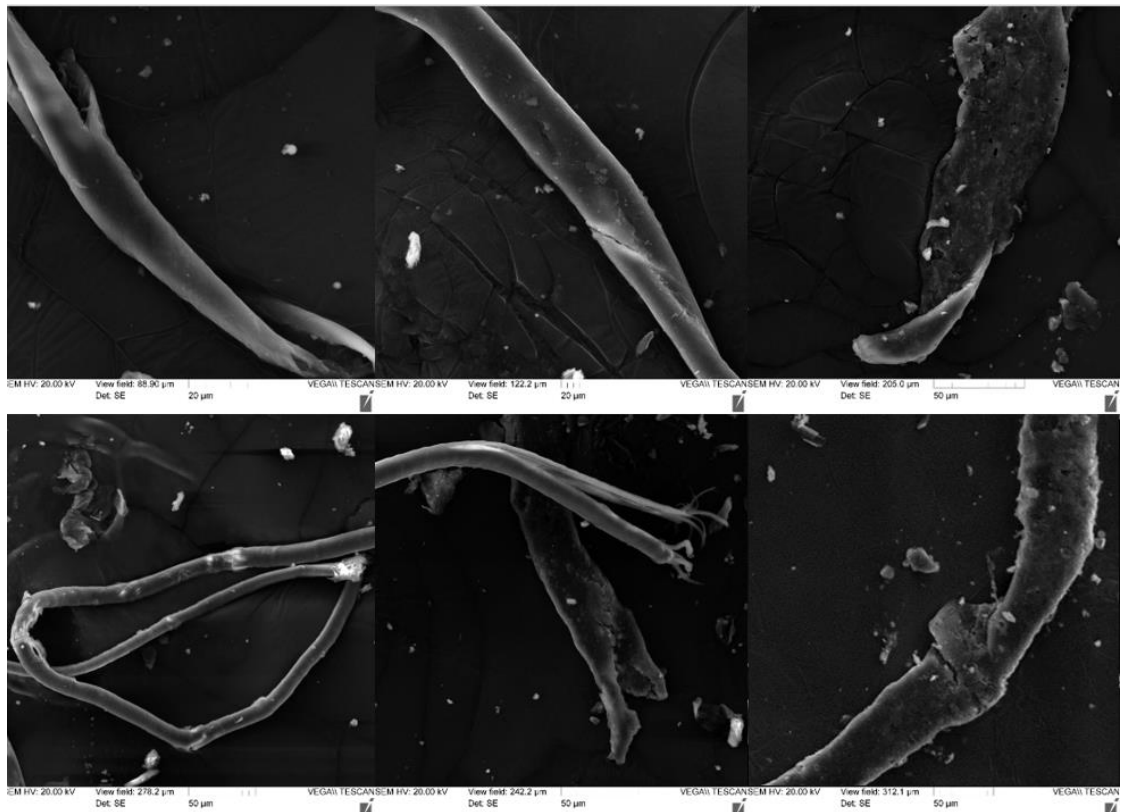


Рисунок 51 – Изображения образцов микропластика, снятые растровым электронным микроскопом (Tescan Vega)

Как объяснялось в «Материалах и методах» метод сканирующей растровой электронной микроскопии также применялся для определения

состава пластика, однако, с его помощью удалось установить, что большинство полимеров относились к С-Н группы (ПП, ПЭ, ПС), конкретные полимеры можно было установить с небольшой долей вероятности, вследствие чего некоторые дополнительно дообследованы спектроскопическими способами.

4.6 Содержание микропластика в сточных водах г. Ростова-на-Дону

Так как стоки с урбанизированных территорий могут являться основным источником поступления микропластика в природные воды, было проведено в рамках диссертационной работы исследование сточных вод для определения в них частиц микропластика.

Согласно Российскому экологическому законодательству, сточные воды: дождевые, талые, инфильтрационные, поливомоечные, дренажные воды, сточные воды централизованной системы водоотведения и другие воды, отведение (сброс) которых в водные объекты осуществляется после их использования или сток которых осуществляется с водосборной площади [44]

Отбор сточных вод осуществлялся на территории Ростовской агломерации, в которую входят города Ростов-на-Дону, Таганрог, Новочеркасск, Азов, Аксай, Батайск и территории Азовского, Аксайского и Неклиновского районов. Город Ростов-на-Дону является областным центром Ростовской области, столицей Южного Федерального округа и занимает 10-е место в списке городов-миллионников Российской Федерации. Численность населения города на начало 2021 г. составила 1 142 162 человек. Площадь городского округа составляет 35583,22 га. Город расположен в пойме р. Дон и её притоков: р. Темерник и р. Кизитеринка.

Сложность исследования сточных вод связана с их разнородностью как по источникам образования, так и по составу. Очистные сооружения в любой стране – это комплекс специальных сооружений как муниципальных

городских, так и частных, предназначенный для очистки сточных вод от содержащихся в них загрязнений. Далее очищенная вода либо используется в дальнейшем, либо сбрасывается в природные водоёмы.

Отводимые поверхностные стоки сбрасываются в р. Дон, р. Темерник, р. Кизитеринка и другие водотоки (балки) и водоемы. Также на территории города имеются естественные ручьи, которые в т.ч. выступают в роли водоприемников ливневых и дренажных вод – Безымянный, Кульбакина, Черикановская, Рябирина и др. Кроме того указанные водоприемники подвержены в значительной мере поступлению в них многочисленных несанкционированных отводов хозяйственно-бытовых сточных вод от частных домов и зон малоэтажной застройки не обеспеченных централизованной системой отвода сточных вод.

Помимо вышеуказанного, за счет сложившейся разрозненной сети дождевой канализации с многочисленными выпусками, большая часть ливневых сточных вод сбрасывается в транзитные водные объекты без очистки. Существующие очистные сооружения ливневых вод, расположенные в городе, представляют собой небольшие локальные установки, собирающие ливневые сточные воды с небольших территорий, как правило, это территории крупных торговых центров, жилых комплексов, автомобильных стоянок, автозаправочных станций и промышленных предприятий. Устройство крупных очистных сооружений открытого типа для каждого водосборного бассейна невозможно из-за отсутствия доступных площадей для их строительства в условиях сложившейся застройки.

В ходе полевых исследований 2023г. была выбрана 21 точка пробоотбора сточных вод на территории г. Ростова-на-Дону и Ростовской области (рисунок 52) с учетом рекомендаций «Отбора проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод» от [44] и руководящего документа «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод» [94].

При выборе мест отбора проб сточных вод одним из критериев выбора являлось наличие централизованного выпуска сточных вод с очистных

сооружений в водные объекты. К таковым участкам относятся точка отбора проб в микрорайоне Суворовский, сброс сточных вод с очистных сооружений, обслуживающих г. Аксай и сброс сточных вод с очистных сооружений ОАО «Ростовводоканал» в р. Дон.

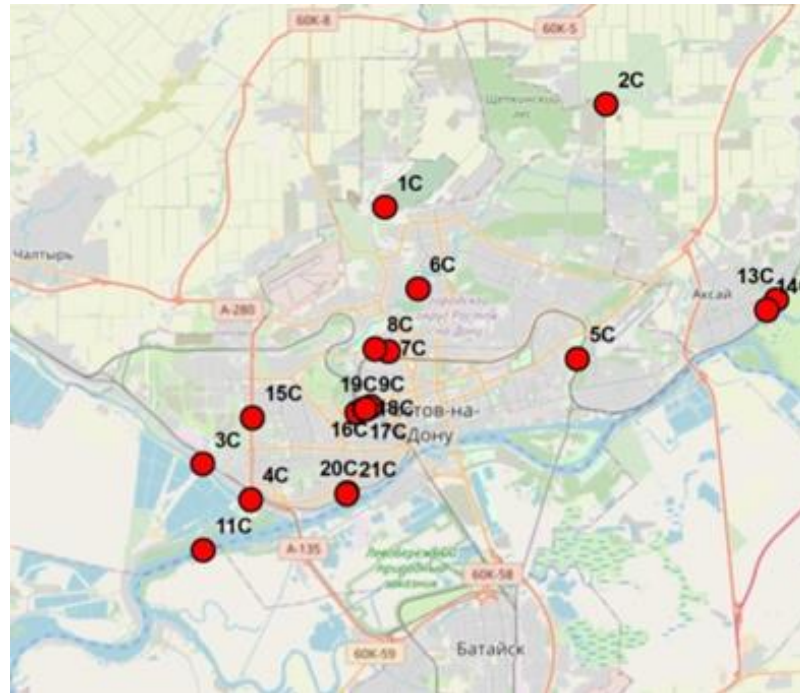


Рисунок 52 – Картограмма расположения точек отбора проб сточных вод для оценки содержания микропластика (в пределах г. Ростова-на-Дону)

Вторым критерием выбора места отбора сточных вод являлось наличие установленных мест сброса хозяйственно-бытовых сточных вод и атмосферных вод с прилегающего бассейна в транзитный дренажный водоток (руч. балки Кульбакина, руч. балки Рябинина, р. Кизетеринка, р. Темерник). При этом, принималось во внимание включенность водотока в градостроительную структуру города, административное деление, протяженность дренажного водотока и водосборная площадь, антропогенная нагрузка на дренажный водоток с учетом функциональных зон города. Помимо указанных выше, отбирались пробы сточных вод непосредственно в центральных магистралях водоотведения (коллекторы) хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод, а также воды атмосферного

дождевого стока. Пример различных точек приведен на рисунке 54.



Рисунок 54 – Отбор сточных вод (а – в транзитных дренажных городских магистралях, б – в централизованных магистралях водоотведения (коллекторах), г – централизованные выпуски сточных вод с очистных сооружений, в – атмосферный дождевой сток)

Сточные воды отбирались портативной системой для отбора проб микропластика (МПН). Контроль за степенью загрязненности водного объекта осуществлялся с помощью мутномера HI 98713, измерялась температура воды термометром ТМ10-3. Объем отобранной пробы фиксировался с помощью входящего в состав МПН водосчетчика ВКМ-20. Во время отбора проб фиксировались метеопараметры. Отнесение отбираемых вод к сточным в полевых условиях в местах отбора производилось по органолептическим показателям согласно ПНДФ 12.16.1–10. Отбор проб производился с глубины 20 см, так как наибольшая часть МП, как правило, сосредоточена в поверхностном горизонте. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Содержание микропластика в сточных водах и малых реках г. Ростова-на-Дону

№	Локация, обоснование выбора места отбора	Концентрации, шт/м ³
1	г. Ростов н/Д, Суворовский мкр., сброс сточных вод в р. Темерник	14
2	г. Аксай, балка Жанкина, сброс сточных вод	7
3	г. Ростов н/Д, ул. 30 лет Октября, балка Рябинина, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод	5
4	г. Ростов н/Д, ул. Всесоюзная, д. 2, балка Кульбакина, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод	5
5	г. Ростов н/Д, ул. Сквозная, д. 84, балка Кизетеринка, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод	9
6	г. Ростов н/Д, пер. Облепиховый, д. 52/19, р.Темерник, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод	4
7	г. Ростов н/Д, ул. Безымянная балка, д. 2, руч. Безымянный, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод	3
8	г. Ростов н/Д, ул. Балочная, д. 16, коллектор сточных вод	5
9	г. Ростов н/Д, ул. Балочная, д. 16, коллектор сточных вод	6
10	г. Ростов н/Д, сброс сточных вод, Роствводоканал, донный коллектор	12
11	г.Аксай, ул. Лермонтова, д. 150, ниже установленного сброса хозяйственно-бытовых вод в руч. Малый Лог	3
12	г.Аксай, ул. Набережная, д. 203, коллектор сточных вод	3
13	г. Ростов н/Д, ул. Малиновского 58А, коллектор сточных вод	10
14	г. Ростов н/Д, Балочная,36, коллектор сточных вод	10
15	г. Ростов н/Д, выход коллектора в р. Темерник, коллектор сточных вод	12
16	г. Ростов н/Д, ул. Катаева ³ / ₄ , коллектор сточных вод,	19
17	г. Ростов н/Д, ул. Балочная, д. 10, коллектор сточных вод	7
18	г. Ростов н/Д, Верхний Железнодорожный проезд, д. 55а, ливневый сток	8
19	г. Ростов н/Д, Верхний Железнодорожный проезд, коллектор сточных вод	5

4.7 Закономерности содержания микропластика в водных объектах

В 2021 году «Средний уровень загрязнения в Нижнем Дону составляет 21 шт/л (общее количество обнаруженных частиц – 281 шт), в Цимлянском водохранилище – 10 шт/л (общее количество – 98 шт), в Нижней Волге – 16 шт/л (общее количество – 176 шт)» [1, с. 31].

Таким образом, при сравнении концентраций внутри одного метода отбора проб, средние концентрации 2022 года показывают более низкие показатели, по сравнению с 2021 годом, когда количество частиц во всех объектах оказались примерно на одном уровне. Однако, в 2021 году была охвачена часть Нижнего Дона от Цимлянского водохранилища до места впадения Северского Донца, а в 2022 году река была изучена до самого устья. То же самое наблюдается в исследованиях по Цимлянскому водохранилищу.

Благодаря разным подходам и ежегодному расширению района исследований, получена подробная информация о пространственном распределении микропластика. Наблюдается прямая зависимость между уровнем загрязнения, антропогенной деятельностью, урбанизацией территории и характеристиками водного объекта. Распределение частиц по различным применяемым методикам, объединённые по всем объектам, представлено на рисунках 55-57.

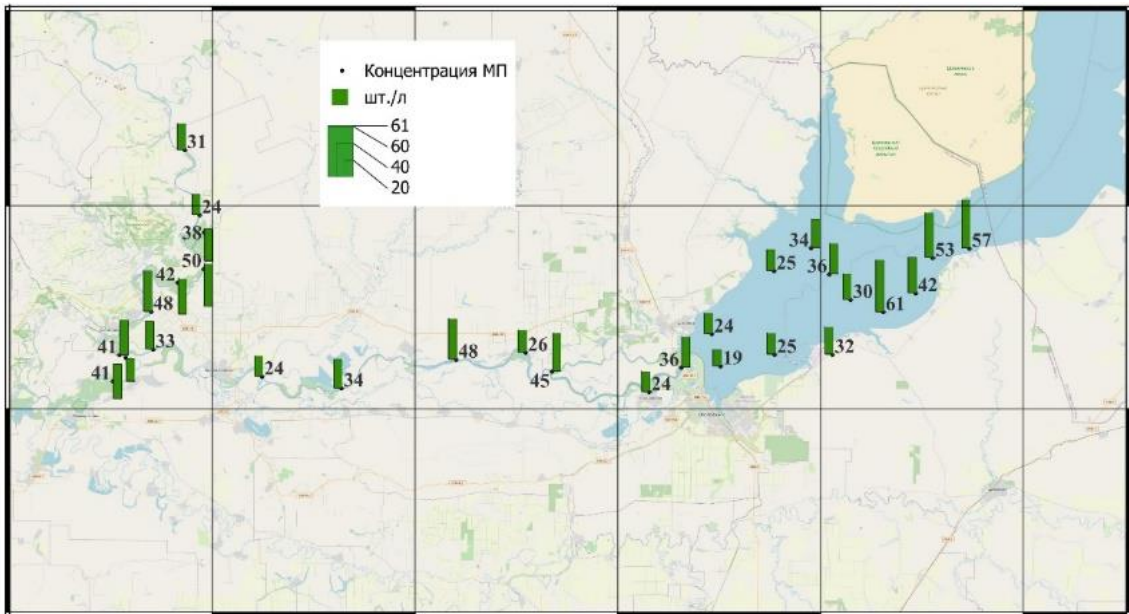


Рисунок 55 – Распределение микропластика в 2021 году, Нижний Дон, Северский Донец и Цимлянское водохранилище, полнообъемная методика

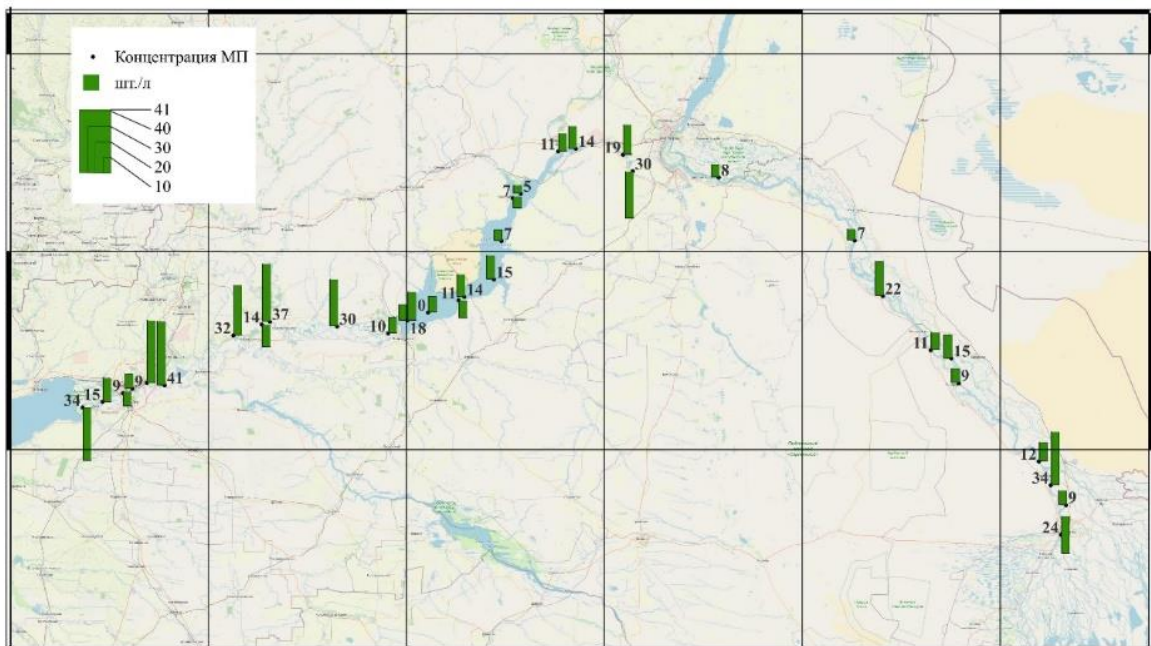


Рисунок 56 – Распределение микропластика в 2022 году, Нижний Дон, Цимлянское водохранилище Нижняя Волга, полнообъемная методика

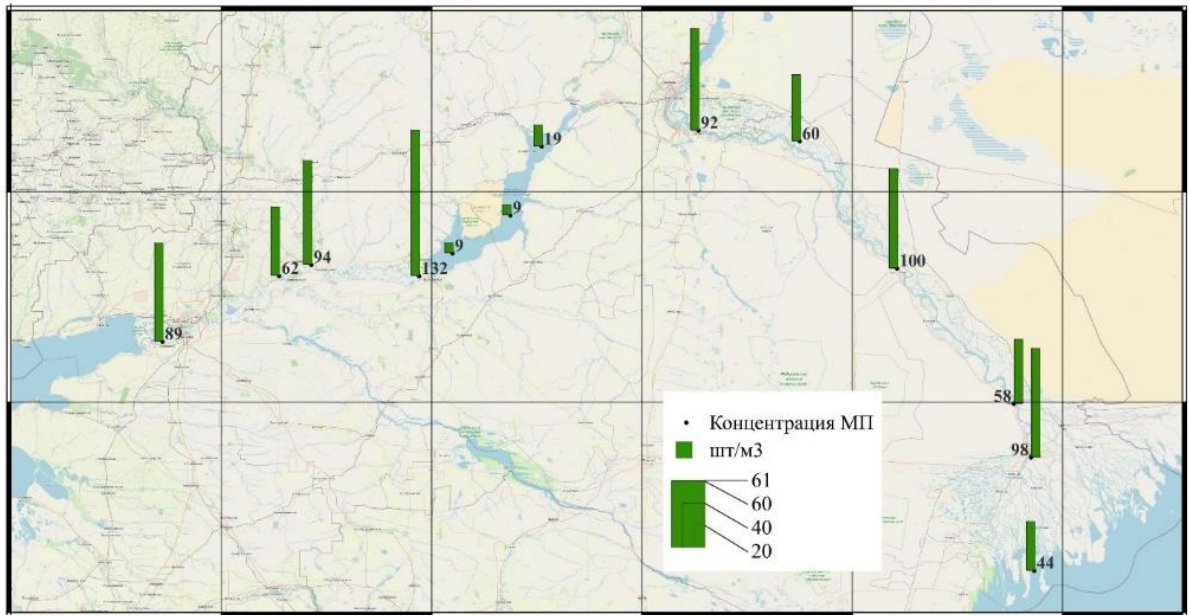


Рисунок 57 – Распределение микропластика в 2023 году, Нижний Дон, Цимлянское водохранилище Нижняя Волга, концентрированная методика

Съёмкой 2023 отмечено высокое содержание частиц (100 шт/м^3) на участке Волги, относящемуся к респ. Калмыкии, в месте водозабора, к тому же, в этой точке отбор производился после сильного ливня, что могло повлиять на обилие микропластика в результате плоскостного смыва. Доподлинно утверждать, что высокие концентрации в этой точке связаны с дождевым стоком нельзя, но подобная взаимосвязь наблюдается в других исследованиях.

Высокое содержание микропластика приурочено к крупным населённым пунктам (Астрахань, Волгоград), бьефам гидроузлов (Константиновский, Цимлянский), в самом устье Дона и месте впадения притоков (Кунрючья, Северский Донец, Маныч). Последнее вызывает предположение, что притоки более низкого порядка могут быть больше подвержены загрязнению. Это подтверждает необходимость расширения исследовательского фокуса на пресноводные объекты, включая водоёмы и малые реки.

Отмечено более низкое содержание частиц в водохранилище, по сравнению с реками, что вероятно объясняется большей площадью рассеяния

и оседанием частиц в стоячей воде, что усиливается в связи с цветением водоёма, происходящим в период отбора проб.

Подобные тенденции пространственного распределения наблюдаются повсеместно во многих работах, как и количественные значения не выходят за общие пределы, при довольно высоком разбросе значений.

Сток микропластика при полнообъёмном методе составил в Нижнем Дону 203,8 т, С. Донце 143,2 т, Цимлянском вдхр 98,1 т, Волга 367,1 т. При концентрированном методе: в Нижнем Дону 41,3 т, Цимлянском вдхр. 17,2 т.

Характеристики частиц, в рамках первой съёмки, как при сравнении между годами, так и между объектами, являются однообразными – особенных отличий в морфологии и морфометрии микропластика не обнаружено. При нижней размерной границе в 0,1 мм, преобладали образцы длиной 0,3–0,5 мм, преимущественно прозрачные волокна, но встречались и разноцветные частицы – черные, розовые, синие. Во всех пробах доминировали нитевидные волокна, фрагменты, гранулы и прочие формы отмечены единично. По данным съёмки 2023 года, когда отбор проб выполнялся тралением, морфология и морфометрия частиц более разнообразны. Помимо преобладающих нитевидных волокон часто встречаются фрагменты, реже плёнки и гранулы, окрашенные в различные цвета. Средний размер микропластика (длина по наибольшей оси) колебался от 0,5 мм до 2 мм. попадались волокна нескольких групп толщин (10–15 мкм, 20–25 мкм, 30–35 мкм и около 50 мкм).

Установлены следующие распространённые виды пластика: полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиамид, поли/этиленвинилацетат, полипропилен, полистирол, экструдированный пенополистирол, полиуретан, поливинилхлорид. Редко были определены поливинилметиловый, политетраметиловый, поливинилбутиловый эфиры; поливинилхлорид (ПВХ), поливинилацетат (ПВА), полиоксиметилен (ПОМ), полиметилметакрилат (ПММА). Расчётом РНІ выявлено, что большая часть полимеров относится ко 2-му классу опасности (полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиамид,

этиленвинил, полистирол), следующие по частоте пластики 1-го класса опасности (полипропилен и поливинилацетат), реже встречаются представители 5-го класса опасности (полиуретан и поливинилхлорид), единично – 3-го (экструдированный полистирол) и 4-го (полиоксиметилен, полиметилакрил). Обращаясь к данным о применении самых распространённых пластиков (таблица 8), можно предположить, что большинство материалов относятся к предметам бытового назначения.

Таблица 8 – Использование типов полимеров, идентифицированных в данном исследовании

Обнаруженные полимеры	Применение
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	бутылки для напитков, плёнка, упаковка, пакеты, банки, наполнители для подушек, спальных мешков, волокна, снаряжение, ткани
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	плёнки, пакеты, бутылки и пищевая упаковка, флаконы для косметики, парфюмерии, бытовой химии, ёмкости, буи, трубы, ламинаты, детские товары, крышки
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	пакеты, мешки, бутылки, сетки, соломинки, упаковка, контейнеры, подгузники, кабели, оплётки, игрушки, трубы, фитинги, медицинские принадлежности, изоляция и т.д
Поливинилхлорид (ПВХ)	автомобильные чехлы, занавески для душа, плащи, бутылки, козырьки, оконные рамы, профили, напольное и стеновое покрытие, трубы, изоляция, шланги, надувные бассейны и т.д
Полипропилен (ПП)	плёнки, упаковка, тросы, нити, сети, ткани, пищевые контейнеры, посуда, автозапчасти, канцелярские товары, изоляция, медицинское оборудование, предметы гигиены
Полистирол (ПС)	пищевые контейнеры, одноразовая посуда, упаковка, поддоны для продуктов, медицинские контейнеры и бутылки, футляры, игрушки, теплоизоляционные и

Обнаруженные полимеры	Применение
	отделочные строительные материалы, корпусные элементы бытовых приборов.
Поливинилметилвый эфир (ПВМЭ)	адгезивы, поверхностные покрытия, смазки, эластомеры, антикоррозионные агенты, формовочные смеси, средства личной гигиены, текстильные покрытия
Сополимер этилена и этилакрилата (ЭЭА)	термоклей, компаунд, композиты, электроизоляционные материалы
Сополимеры винилацетата (ЭВА)	клеевые растворы, термоклей, адгезивы, самовыравнивающиеся смеси, герметики, термоизоляционные материалы, кабельная изоляция, подошвы для обуви и др
Полиакрилонитрил (ПАН)	текстиль, акриловая ткань
Поливинилацетат (ПВА)	клей ПВА, водоземulsionные и акриловые краски, термоплавкие клеи, герметики, отделка тканей, пластмассовая древесина, пластик для 3D-печати, чернила
Полиметилакрилат РМА	кожаная отделка и текстиль
Полиакрилаты (ПММА)	лакокрасочные материалы, клеи, покрытия, листы, плёнки, протезы зубов, связующие для слоистых пластиков, конструкционные материалы и др.
Полиуретаны (ПУ)	пенообразующие и теплоизоляционные пены, покрытия, печатные ролики, шины, прокладки, бамперы, изоляция холодильников, губки, подушки для мебели, спасательные жилеты и т.д.
Поливинилбутиловый эфир (ВБЭ)	антипирен для волокон и тканей, загущающий компонент пленкообразователей, адгезив, пластифицирующие добавки, улучшает сцепление лакокрасочных покрытий

Руководствуясь РНІ, можно утверждать, что микропластик, загрязняющий воды Нижнего Дона, Цимлянского водохранилища, Нижней Волги имеет невысокий уровень опасности (рисунок 58). Однако, во-первых,

не каждая частица в пробе была идентифицирована, во-вторых, не все определенные вещества есть в используемой классификации (поливинилметиловый, полиметилвиниловый, политетраметиловый эфиры). Они используются в качестве добавок для улучшения свойств пластмассы, и, согласно утверждению о том, что именно примеси могут являться более опасными для живых организмов чем сам пластик, данная оценка условна.

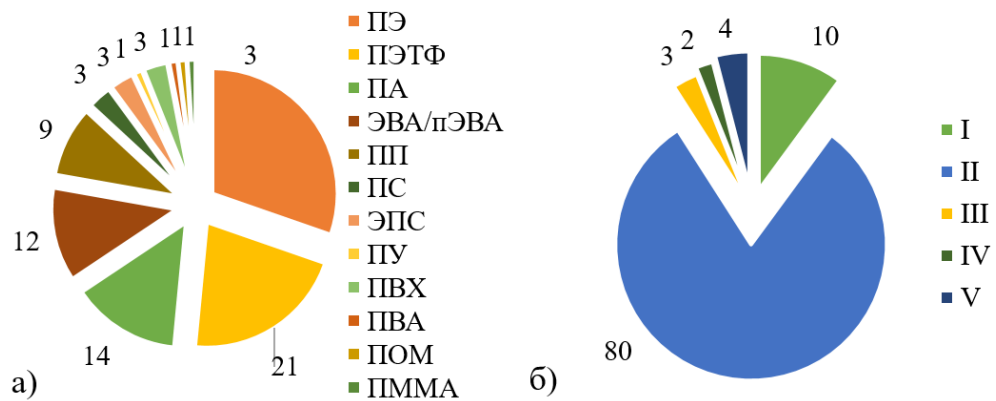


Рисунок 58 – Обобщенные данные об обнаруженных полимерах (а – соотношение идентифицированных видов: ПЭ – полиэтилен, ПЭТФ – полиэтилентерфталат; ПА – полиамид, пЭВА – (поли)этиленвинилацетат, ПП – полипропилен, ПС – полистирол, ЭПС – эскудированный полистирол, ПУ – полиуретан, ПВХ – поливинилхлорид, ПВА – поливинилацетат, ПОМ – полиоксиметилен, ПММА – полиметилакрилат; б – индекс опасности полимеров (1– низкий, 2 умеренный, 3 - средний, 4- повышенный, 5 - высокий)

Сравнение количественных данных, полученных в результате, не может быть произведено в силу отличающихся методик работы, чем и обусловлена большая разница в результатах. Однако отмечен ряд аспектов, которые прослеживаются вне зависимости от техники работы, что позволяет отнести их к общим тенденциям загрязнения. Это, в первую очередь, места наибольших скоплений микропластика и его состав. Отличия проявляются, главным образом в форме и меньше размере частиц и, следовательно, концентрациях, также в меньшей степени в цветовом разнообразии

микропластика.

Существенных различий в характеристиках частиц между точками отбора и объектами, в рамках работы одной методикой не обнаружено. В целом, по данным всех съёмок, преобладающей формой являются волокна, затем идут фрагменты; частицы имеют преимущественно прозрачный цвет и длину от нижней границы до 2 мм. Это согласуется с полученными данными о распространённых полимерах – наиболее часто встречаемые полиэтилен, полиэтилентерефталат и полиамид производятся в виде плотных волокон, цвет которым придаёт последующее добавление красителей (некоторые из которых были идентифицированы с помощью Рамановской спектроскопии, например, октафлюорин). В виде фрагментов, среди распространённых полимеров, часто встречаются полипропилен, полистирол, полиэтиленвинилацетат.

В распределении частиц одинаково прослеживается закономерность их повышенного содержания на антропогенно-трансформированных территориях и в устьях рек.

4.8 Анализ используемых методов отбора, количественного и качественного определения микропластика в водной среде

В ходе исследования апробировано несколько методов пробоотбора (полнообъёмный и концентрированный) и качественного анализа (РЭМ, ИК-Фурье и Рамановская спектроскопия).

Рассматривая количественные данные, полученные разными полевыми исследованиями в разные года, отмечается большая разница в концентрациях: то есть, единиц МП в литре содержится больше, чем в 1 м³. Данная закономерность может, на первый взгляд показаться нелогичной, однако, она обусловлена морфологическими и морфометрическими особенностями частиц и разными размерными диапазонами, которые позволяют отбирать эти два метода. В полнообъёмном методе эти размерные границы составляют от 0,1 до 5 мм, в концентрированном они обусловлены номиналом ячейки

пробоотборной сети, и в нашем случае составляют 0,3-5 мм. Получается, что частицы меньше 0,3 мм не будут удерживаться при тралении. Стоит также иметь ввиду, говоря о размере микропластика всегда имеется ввиду его наибольшая длина, тогда как ширина частицы часть опускается, но в данном исследовании, с помощью СЭМ-анализа был учтён и этот параметр.

Обращаясь к морфологии и морфометрии микропластика можно отметить несколько тенденций. Во-первых, полнообъёмным методом отобраны преимущественно прозрачные, тонкие волокна, средней длиной 0,3-0,5 мм диаметром 0,01-0,05 мм. Во-вторых, концентрированным методом отобраны крупные волокна (размером около 0,7-2 мм и диаметром 0,01-0,05 мм) и фрагменты, обладающие разными длинами сторон.

Также стоит отметить, что чем меньше размер частиц, тем выше их встречаемость в водной среде, так что потеря частиц в диапазоне 0,1-0,3 мм играет действительно существенную роль, и нужно учитывать не только распространённое значение, но и весь размерный диапазон. Очевидно, что большая часть волокон, и частицы менее 0,3 мм теряются при концентрированном методе, что влияет на разницу в количественных показателях (90% волокон при полнообъёмном методе, против 66% волокон при концентрированном методе (таблица 9)).

Относительно общего разнообразия частиц, по форме, цвету и составу тралением нейстонных сетей получается более репрезентативный результат, так как он получен с больших объёмов воды. В свою очередь, полнообъёмная методика не охватывает всего существующего разнообразия частиц, зато направлена на учёт самых мелких частиц.

Таблица 9 – Числовые характеристик микропластика по форме, размеру и цвету (%), полученные с использованием двух методик

Форма	методики		Размер	методики		Цвет	методики	
	Полнообъемный	Концентрированный		Полнообъемный	Концентрированный		Полнообъемный	Концентрированный
волокна	91	66	$L < 1$	84	34	прозрачный	90	38
фрагменты	3	23	$1 \leq L < 2$	8	31	белый	<1	10
плёнки	2	9	$2 \leq L < 3$	4	19	бирюзовый	<1	8
гранулы	4	2	$3 \leq L < 4$	2	11	зеленый	<1	10
-	-	-	$L > 4$	2	5	черный	4	16
-	-	-	-	-	-	серый	<1	2
-	-	-	-	-	-	синий	2	5
-	-	-	-	-	-	розовый	3	12

Именно формой частиц, и в меньшей степени размерным диапазоном обусловлена возникшая разница в количестве единиц частиц при пересчёте на 1 м^3 и, в дальнейшем на расход. В среднем, полнообъемной методикой было отобрано от 5 до 61 шт/л, концентрированной от 9 до 131 шт/м³, при более разнообразном наборе частиц микропластика (таблица 10).

Что касается идентификации состава, то из трёх опробованных методик две оказались наиболее успешными – Рамановская и ИК-Фурье спектроскопия. Установлены следующие распространённые виды пластика: полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиамид (нейлон), единично материалы поливинильных групп. На образцах последней съёмки, с высокой вероятностью достоверности, удалось установить материал около 70% частиц.

Таблица 10 – Концентрации микропластика в водных объектах Юга европейской части России по результатам применения различных методов

Год	Водные объекты				Размер, мм	Методики	
	Нижний Дон	Северский Донец	Цимлянское вдхр.	Нижняя Волга		Проботбора	Определения состава
2021	36 шт/л	38 шт/л	33 шт/л	нет данных	0,1 – 0,5	полнообъёмный	Рамановская спектроскопия
2022	21 шт/л	нет данных	10 шт/л	16 шт/л			Рамановская спектроскопия
2023	94 шт/м ³	нет данных	12 шт/м ³	81 шт/м ³	0,3-2	концентрированный	Рамановская, ИК-Фурье спектроскопия, РЭМ

При сравнении различных методик (таблица 11), основываясь на полученных результатах, можно сделать предположение, что для отбора проб природных вод более предпочтительным методом является использование нейстонной сети (сети Манта или аналогичной), объёмом концентрированной воды 1м³, так как она обеспечивает большую репрезентативность данных и более разнообразный материал.

Таблица 11 – Достоинства и недостатки разных методик проботбора микропластика

Характеристика метода	Полнообъемный (батометром)	Концентрированный (траление сети)
Высокое разнообразие частиц	нет	да
Учет мелких частиц	да	нет
Чистота отбора	да	нет
Простота использования	да	нет
Большие объемы отобранной воды	нет	да
Распространенность среди исследований	нет	да

Таким образом, более предпочтительный метод пробоотбора микропластика В целях идентификации МП предпочтительнее проводить анализ двумя независимыми методами – ИК спектрометрия и рамановская спектрометрия для минимизации возможных ошибок в определении полимеров.

4.9 Некоторые рекомендации по доработке РНІ (Polymer Hazard Index) для оценки загрязнения микропластиком водных объектов

Объективная оценка уровня загрязнения водного объекта микропластиком в настоящее время является острой нерешенной проблемой. Определить «высокое» загрязнение или «низкое», можно лишь исходя из сравнений с другими исследованиями, на схожих водных объектах, но в этом случае нужно учитывать методические аспекты, а также характеристики исследуемого региона. Как не существует стандартизированных методов отбора, так нет и стандартизированных методов оценки. На данный момент, работы по всему миру сводятся к перечислению количества микропластика в штуках и характеристик самих частиц, что и было сделано в проведенном диссертационном исследовании.

В данной работе используется индекс РНІ, который подробно описан в разделе «Материалы и методы». Однако, он основывается лишь на двух критериях – концентрации определённых полимеров, и не учитывает специфики, характерные именно для микропластика. Они подробно описывались в первой главе: размер, цвет, форма. К этому также стоит учесть химическую инертность пластиков.

Рекомендуется переработать данный индекс, с учётом всех параметров. Опираясь на изученные литературные источники по воздействию МП на живые организмы, можно предположить, что наиболее решающую роль стоит отводить размеру частиц: чем он мельче, тем выше должен быть индекс

опасности. Вероятно, меньшую роль отдать цвету: ярко окрашенные частицы содержат более опасные примеси, красители. Что касается геометрии частиц, то её роль в воздействии МП на экосистемы незначительна, или пока не выявлена, единственным критерием можно считать обрастание патогенными организмами образцов более сложной формы.

Пластик – важный и незаменимый материал во многих отраслях человеческой жизни, но проблема, которая взята в фокус этого исследования демонстрирует, в первую очередь, насколько глубокими и глобальными могут быть последствия повседневной бытовой деятельности. Учитывая современные темпы производства, и количество уже выброшенного мусора, эта проблема будет обостряться. Несмотря на множество, на данный момент, спорных вопросов и неоднозначных суждений, повсеместное присутствие микропластика – неоднократно доказанный факт. Это не только загрязняющие частицы, с вероятно пагубным воздействием, но и объект, который встроился в окружающую среду и взаимодействует с ней, зачастую непредсказуемо, потому что, как упоминалось в начале, представляет собой слишком разнородную группу.

Необходима группировка всех характеристик, подробно описанных в этом диссертационном исследовании на примере Нижнего Дона и Волги, Северского Донца, Цимлянского водохранилища и Северного Каспия, а также разработка точных критериев, по которым можно было бы оценивать водный объект как более или менее загрязненный.

Ряд результатов диссертационного исследования представлены в Отчете по Этапу 1 КНП 13.1902.24.06 «Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов» (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2024-258 от 24.04.2024 г.), и будут представлены в отчетах за Этапы 2-3.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенного исследования получены фактические данные о содержании микропластика в водоемах и водотоках Юга европейской части России: Нижнего Дона, Цимлянского вдхр., Нижней Волги, Северного Каспия. Выбор объектов связан с фрагментарной информацией о концентрациях микропластика в водах суши и большой их ролью в перемещении частиц. Отдельно исследованы сточные воды г. Ростова-на-Дону, как основного источника поступления частиц пластика.

По данным литературных источников выделены особенности микропластика как объекта исследования, степень разработанности проблемы, а также изучены физико-географические характеристики исследуемого района. В основу работы положены материалы экспедиционных, лабораторных, инструментальных исследований. В связи с существующими методическими проблемами в данной области, применялись несколько методов пробоотбора и качественного определения.

Таким образом, установлены следующие параметры: концентрации микропластика на каждой станции и в среднем по объекту, распределение, морфологические и морфометрические характеристики частиц (размер, форма, цвет), состав. Полученные данные могут использоваться в дальнейшем мониторинге загрязнения микропластиком, служить основой для определения точек распространения и урегулировании проблемы.

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие основные **выводы**:

1. Микропластик является следствием комплексного изменения окружающей среды под воздействием урбанизации, хозяйственной и бытовой деятельности человека. Он загрязняет природные воды, ухудшая условия жизни гидробионтов и, потенциально – человека.

2. В Нижнем Дону средний уровень концентраций МП составил: в

2021 году 36 шт./л, 2022 – 21 шт./л, 2023 г. – 94 шт./м³, в Северском Донце – 38 шт./л. В Цимлянском вдхр. среднее количество микропластика в 2021 году составило 33 шт./л, в 2022 г. 10 шт./л, в 2023 – 12 шт./м³. В Нижней Волге уровень загрязнения достиг 16 шт./л в 2022 году и 81 шт./м³ в 2023 году. В Северном Каспии концентрации составили 13 шт./м³

3. При каждом способе отбора наблюдаются одни и те же закономерности пространственного распределения МП, вне зависимости от применяемой методики. Максимальные концентрации зафиксированы на участках: бьефов гидроузлов (Цимлянский, Константиновский, Апаринский) крупных населённых пунктов (Волгоград, Астрахань) впадения притоков (Кундрючья, Маныч, Аксай), устьевых областях крупных рек, вблизи побережья (в Цимлянском водохранилище).

4. Наибольшие скопления частиц зависят как от природных, так и от антропогенных факторов. Природные выступают в качестве транспорта и выступают естественными барьерами, антропогенные являются источниками поступления микропластика.

5. Основным источником поступления микропластика в природные воды являются стоки с урбанизированных территорий, что подтверждается работами, проведенными на сточных водах г. Ростова-на-Дону. Общее поступление МП с территории города в р. Дон составило 102 шт./м³.

6. Большинство частиц по форме представлено волокнами (91-66%) и фрагментами (23-4%), редко встречаются плёнки и гранулы. Преобладающий цвет – прозрачный, за ним следуют черный, розовый, бирюзовый/синий, белый. Наиболее распространенный диапазон длины частиц 0,1-1 мм, ширины 10–15 мкм, 20–25 мкм, 30–35 мкм, 50 мкм.

7. Морфологические и морфометрические характеристики частиц мало отличаются между объектами, но напрямую зависят от способа отбора проб. При концентрированном (траление нейстонной сети) наблюдается

большее количество фрагментов и разноцветных частиц. При этом, мелкие волокна, являющиеся доминирующими в водной среде, не учитываются, в связи с чем концентрации получаются несколько заниженными. Полнообъемный метод предоставляет ограниченную информацию о разнообразии, при этом направлен на определение мелких частиц.

8. Микропластик деформируется под воздействием окружающей среды, вследствие чего увеличивается его удельная площадь, что может привести к увеличению количества нарастающих организмов и адсорбирующихся загрязнителей.

9. Обнаруженные частицы микропластика по составу преимущественно представляют собой: полиэтилен, полиэтилентерфталат, полистирол, полипропилен, полиамид, этиленвинилацетат. Также идентифицированы некоторые токсичные примеси. Общий индекс опасности (PHI) всех объектов относится ко 2-му классу.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

L – размер микропластика

PHI – Polymer Hazard Index, индекс опасности полимеров

PMA – Полиметилакрилат

ВБЭ – Поливинилбутиловый эфир

ИК – инфракрасный

МП – микропластик

НИС – научно-исследовательское судно

ПАН – Полиакрилонитрил

ПВА – Поливинилацетат

ПВД – Полиэтилен высокого давления

ПВМЭ – Поливинилметиловый эфир

ПВХ – Поливинилхлорид

ПММА – Полиакрилаты

ПНД – Полиэтилен низкого давления

ПП – Полипропилен

ПС – Полистирол

ПУ – Полиуретаны

ПЭТ – Полиэтилентерефталат

шт – штук

ЭВА – Сополимеры винилацетата

ЭЭА – Сополимер этилена и этилакрилата

ЮНЦ РАН – Южный научный центр Российской академии наук

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферова, М.А. Загрязнение микропластиком вод Нижнего Дона, Цимлянского водохранилища и Нижней Волги / М. А. Анциферова, Л. А. Беспалова, А. В. Клещенко, Э. М. Данилина, Ю. И. Юрасов // Наука Юга России. – 2024. – Т. 20, № 2. – С. 33-43.
2. Анциферова, М. А. Загрязнение микропластиком атмосферы г. Таганрог / М. А. Анциферова, А. Е. Глушко // Общество. – 2021. – № 1(20). – С. 65-69.
3. Анциферова, М.А. Закономерности распределения микропластика и качество воды в акватории Цимлянского водохранилища в современный период / М. А. Анциферова, А. Д. Сазонов // Успехи современного естествознания. – 2024. – № 5. – С. 8-13.
4. Анциферова, М. А. Загрязненность вод нижней Волги микропластиком // Микропластик в науке о полимерах: сборник тезисов. Великий Новгород, Россия, 01–05 октября 2024 года. Великий Новгород: Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 2024. С. 89.
5. Анциферова, М. А. Концентрации микропластика в водах Северного Каспия // Стратегические проблемы, угрозы и риски Азовского бассейна и Приазовья ("Опасные явления - V"): Материалы V Международной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова, Ростов-на-Дону, 10–14 июля 2024 года. Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. С. 277-279.
6. Анциферова, М. А. Микропластик в окружающей среде Таганрога / М. А. Анциферова, Л. А. Беспалова // Наука Юга России. – 2022. – Т. 18, № 3. – С. 29-34.

7. Анциферова, М. А. Содержание микропластика в пресноводных системах Юга России / М. А. Анциферова, Л. А. Беспалова, А. В. Клещенков // Комплексные исследования Мирового океана: Материалы VIII Всероссийской научной конференции молодых ученых, Владивосток, 13–17 мая 2024 года. – Владивосток: Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, 2024. – С. 509-510.

8. Атлас русловой морфодинамики Нижней Волги / В.Н. Коротаяев, Д.Б. Бабич, Р. С. Чалов. – М.: Изд-во Московского ун-та, 2009. —232 с.

9. Бабич, Д. Б. Структура руслового рельефа Нижней Волги / Д. Б. Бабич, В. В. Иванов, В. Н. Коротаяев // Закономерности проявления эрозионных и русловых процессов в различных природных условиях: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием, объединенной с XXXIV пленарным совещанием Межвузовского научно-координационного совета по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов. – Москва: Ленанд, 2019. – С. 89-90.

10. Багаев, А. В. Комплексные исследования микропластика в Мировом океане / А. В. Багаев, И. П. Чубаренко // В книге: Комплексные исследования Мирового океана: Материалы IV Всероссийской научной конференции молодых ученых, Севастополь, 22–26 апреля 2019 года; Севастополь: Морской гидрофизический институт РАН, 2019; С. 20–21.

11. Байдин, С.С. Сток и уровни дельты Волги. – Л.: Гидрометеиздат, 1962. – С. 337.

12. Байдин, С. С. Гидрология дельты Волги / С. С. Байдин, Ф. Н. Линберг, И. В. Самойлов – Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1956. – С. 332.

13. Барсукова, Л.А. Гидрохимическая характеристика дельты и авандельты Волги // Труды ВНИРО. – 1956. – Т. 32. – С. 178-196.
14. Белевич, Е. К. Районирование дельты реки Волги // Труды Астраханского государственного заповедника. – 1963. – Вып. 8. – С. 401-421.
15. Бердников, С. В. Влияние речного стока и морских нагонов на дельту Дона: выводы на основе статистического моделирования / С. В. Бердников, С. В. Веневский, Д. В. Дэй и др. // Стратегические проблемы, угрозы и риски Азовского бассейна и Приазовья ("Опасные явления - V"): Материалы V Международной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова, Ростов-на-Дону, 10–14 июля 2024 года. –Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. –С. 110-113.
16. Беркович, К.М. Морфология и направленные деформации русла нижнего Дона / К. М. Беркович., В. В. Тимофеева // Геоморфология. – 2007. – № 3. – С. 54–62.
17. Беспалова, Л. А. Оценка воздействия городов на приморские экосистемы юга России с использованием ГИС-технологий / Л. А. Беспалова, Кропянко Л. В. // Материалы II конференции «Геоинформационные технологии и космический мониторинг» (9-11 сентября 2009 г.). / Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2009. С. 30-35.
18. Бесчетнова Э. И. Гидрологический обзор р. Волги в 1931-1963 гг. // Аннотация к работам, выполненным КаспНИРХ в 1963 г – 1965
19. Блиновская, Я. Ю. Анализ загрязнения акватории залива Петра Великого (Японского моря) микропластиком / Я. Ю. Блиновская, А. Л. Якименко // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 1. – С. 68-73.

20. Большев Н.Н. Генезис и эволюция солончаков Западного Прикаспия // Вестник Московского Университета. – 1956. – № 3. – С. 101-116.
21. Большев Н.Н. Почвы Волго-Ахтубинской долины и дельты реки Волги. –М., 1962. –С. 57-117.
22. Бондаренко, А. Л. Течения Каспийского моря и формирование поля солености вод Северного Каспия. –М.: Наука, 1993. —122 с.
23. Брызгало, В. А. Устьевые экосистемы крупных рек России: антропогенная нагрузка и экологическое состояние / В. А. Брызгало, А. М. Никаноров, Л. С. Косменко, О. С. Решетняк. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2015. – 164 с.
24. Будыко, М.И. Климат в прошлом и будущем. –М.: Гидрометеиздат, 1980. – 351 с.
25. Бухарицин П.И., Овчарова А Ю., Токарева А.А., Кутлусурина Г.В. Геоэкология природных комплексов низовьев Волги в условиях антропогенного воздействия: коллект. монография / П.И. Бухарицин, А.Ю. Овчарова, А.А. Токарева, Г.В. Кутлусурина. – Saarbrucken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 288 с.
26. Вальков В.Ф. Почвоведение (почвы Северного Кавказа). – Краснодар: Советская Кубань, 2002. – 728 с.
27. Водно-болотные угодья России. Том 3. Водно-болотные угодья, внесенные в Перспективный список Рамсарской конвенции. – М.: Wetlands International Global Series No. 32000. – 490 с.
28. Власов, А. В. Микропластик в водных акваториях: взаимосвязь концентраций микропластика и солености вод / А. В. Власов // Материалы международной научно-практической конференции молодых исследователей им. Д. И. Менделеева: сборник

статей, Тюмень, 27 ноября 2020 года. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2021. – С. 214-216.

29. Вознесенская, Л. М. Климатические особенности и опасные явления погоды Астраханской области в XX веке / Л. М. Вознесенская, Э. И. Бесчетнова // Астраханский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – Астрахань: 2002. – 111 с.

30. Волынкин И. Н. Природные ландшафты Астраханской области // Ученые записки АГПИ. – Астрахань, 1967. – Том 11, выпуск 2. – С. 59-83.

31. Геология Азовского моря. – Киев: Наукова думка, 1974. –247 с.

32. Геология СССР. – Т. 46. –М.: Недра, 1970.

33. Гидрологический ежегодник: 1961 г., т. 4 / Гл. упр. гидрометеорологической службы при Совете Министров СССР, Упр. гидрометеорологической службы Центр. областей. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1964. –353 с.

34. Гидрологический ежегодник: Том 4: Бассейн Каспийского моря (без Кавказа и Средней Азии). Вып. 8-9: Бассейн р. Волги ниже устья р. Камы и бассейнов рек между бассейнами р. Волги и восточным водоразделом р. Эмбы, 1936-1955 гг.

35. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1996. –Т. 6, Вып. 2. –322 с.

36. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. Вып. 1: Гидрометеорологические условия. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. – С. 359.

37. Глинка, В. В. Геоэкологическая оценка водоохранной зоны Цимлянского водохранилища / В. В. Глинка, Л. А. Беспалова // Наука Юга России. – 2022. – Т. 18, № 1. – С. 46-54.

38. Глушко, А. Е. Микропластик в пляжевых отложениях Азовского моря: морфологические и морфометрические особенности / А. Е. Глушко, Л. А. Беспалова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2021. – № 1. – С. 99-110.
39. Глушко, А. Е. Анализ источников поступления микропластика в Азовское море / А. Е. Глушко, Л. А. Беспалова, Е. В. Беспалова // Успехи современного естествознания. – 2023. – № 4. – С. 38-42.
40. Глушко, А. Е. Загрязнение микропластиком донных отложений Азовского моря / А. Е. Глушко, Л. А. Беспалова, Е. В. Беспалова, Т. Б. Картамышева // Наука Юга России. – 2021. – Т. 17, № 2. – С. 57-65.
41. Гончарова, Л. Ю. Современное состояние черноземов обыкновенных особо охраняемых территорий Нижнего Дона / Л. Ю. Гончарова, Т. М. Минкина, С. С. Манджиева [и др.] // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. – 2015. – № 4(20). – С. 210-227.
42. Гордеев, В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. –М.: Наука, 1983. – 160 с.
43. Гордеев, В.В., Лисицин А.П. Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов осадочным материалом / Гордеев В. В., Лисицин А. П. // Доклады АН СССР. –1978. –Т. 238, № 1. –С. 225–228.
44. ГОСТ 17.1.3.02-2012. Экология. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Общие требования. Москва: Стандартинформ, 2012.
45. Дандара, Н. Т. Цимлянское водохранилище на реке Дон и гидротехнические сооружения его напорного гидроузла / Н. Т. Дандара, Д. Е. Немыкина // Инновационные аспекты развития науки и техники: Сборник избранных статей II Международной научно-

практической конференции, Саратов, 24 ноября 2020 года. – Саратов: НОО «Цифровая наука», 2020. – С. 195-207.

46. Дельта Волги. Эволюция природной среды в условиях изменений климата / ред. Т.А. Янина, Н.С. Болиховская, Е.И. Полякова, А.А. Свиточ, Е.Н. Бадюкова, Р.Р. Макшаев, Д.М. Лобачева, Е.И. Штыркова. –М.: Географический факультет МГУ, ООО «Красногорская типография», 2019. – 168 с.

47. Джамалов, Р. Г. Современные изменения водного режима рек в бассейне Дона / Р. Г. Джамалов, Н. Л. Фролова, М. Б. Киреева // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 6. – С. 544.

48. Джамалов, Р. Г. Водные ресурсы бассейна Дона и их экологическое состояние / Р. Г. Джамалов, М. Б. Киреева, А. Е. Косолапов, Н. Л. Фролова. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство ГЕОС", 2017. – 205 с.

49. Доскач, А. Г. Природное районирование Прикаспийской пустыни / А. Г. Доскач – М.: Наука, 1979. – С. 143.

50. Дроздов, О. А. Климат Северного Кавказа и прилежащих степей – Л: Гидрометеиздат, 1959. – 368 с.

51. Ершова, А. А. Исследование загрязнения микропластиком морей российской Арктики и Дальнего Востока / А. А. Ершова, Т. Р. Еремина, А. Л. Дунаев [и др.] // Арктика: экология и экономика. – 2021. – Т. 11, № 2. – С. 164-177.

52. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. Б. Ф. Бреховских, Е.В. Островская. – Астрахань: Издатель Сорокин Роман Васильевич, 2017. –408 с.

53. Законнов, В. В. Каскад водохранилищ и его роль в регулировании твердого стока и управлении качеством воды Нижней Волги / В. В. Законнов, З. В. Волкова, А. В. Законнова // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2022. – № 4. – С. 5-21.

54. Закруткин, В. Е. Экологический атлас Ростовской области: структура, содержание и методика оценки ситуации / В. Е. Закруткин, М. М. Рышков, М. И. Кизицкий [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 1999. – № 1. – С. 88-95.
55. Зобков, М. Б. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов / М. Б. Зобков, Е. Е. Есюкова // Океанология. – 2018. – Т. 58, № 1. – С. 149-157.
56. Озера как аккумуляторы микропластика на пути с суши в Мировой океан: обзор исследований / М. Б. Зобков, И. П. Чубаренко, Е. Е. Есюкова [и др.] // Известия Русского географического общества. – 2021. – Т. 153, № 4. – С. 68-86.
57. Иванов, В. В. Строение поймы и динамика русла нижнего Дона / В. В. Иванов, В. Н. Коротаев, Н. А. Римский-Корсаков [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2013. – № 5. – С. 60-66.
58. Ивлиева, О. В. Техногенный седиментогенез в Азовском море: специальность 25.00.36 "Геоэкология (по отраслям)": автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора географических наук / Ивлиева Ольга Васильевна. Ростов-на-Дону, 2007. 48 с.
59. Казак, Е. С. Микро- и нанопластик в природных водах России и проблемы его определения / Е. С. Казак, Е. А. Филимонова, А. Е. Преображенская // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – № 6. – С. 110-123.
60. Каспийское море: Гидрология и гидрохимия. – М.: Наука, 1986. – 261 с.
61. Каспийское море: проблемы седиментогенеза / Под ред. Холодова В.Н., Хрусталева Ю.П., Лубченко И.Ю., и др. – М.: Наука, 1989. – 182 с.

62. Клещенок, А. В. Интрузии соленых вод в дельту Дона: закономерности развития и последствия / А. В. Клещенок, А. Ю. Московец // Наука Юга России. – 2021. – Т. 17, № 3.
63. Клещенок, А. В. Современные проблемы исследования микропластика в природных и сточных водах / А. В. Клещенок, М. А. Анциферова, А. Е. Глушко, А. М. Коршун // Экология. Экономика. Информатика. Серия: Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем. – 2023. – Т. 1, № 8. – С. 94-97.
64. Клещенок, А. В. Взвешенное вещество вод от Цимлянского водохранилища до Таганрогского залива в период длительного маловодья 2006-2020 гг / А. В. Клещенок, В. С. Герасюк, В. В. Кулыгин, С. В. Бердников // Наука Юга России. – 2023. – Т. 19, № 1. – С. 29-39.
65. Кобышева, Н. В. Климат России. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – 654с.
66. Косарев А.Н. Водные массы Каспийского моря // Вестник МГУ, Серия 5: География, 1962, № 5. – С. 45-51. (66)
67. Косарев А. Н. Климатические термохалинные поля Каспийского моря / А. Н. Косарев, В. С. Тужилкин // М.: СОРБИС, 1995.
68. Косолапов, А. Е. Районирование берегов Цимлянского водохранилища по степени проявления опасных экзогенных геологических процессов / А. Е. Косолапов, Г. И. Скрипка, Л. А. Беспалова [и др.] // Естественные и технические науки. – 2017. – № 10(112). – С. 59-68.
69. Косолапов, А. Е. Водохозяйственные проблемы бассейна реки Западный Маныч / А. Е. Косолапов, Н. Т. Дандара, В. Н. Шкура // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2004. – Т. 6, № 4. – С. 288-301.

70. Кошинский, С. Д. Режимные характеристики сильных ветров на морях Советского Союза. Ч. 1, Каспийское море. – Ленинград: Гидрометеоздат, 1975. – С. 412. (70)
71. Кравчишина, М. Д. Распределение взвешенного вещества в Каспийском море / М. Д. Кравчишина, А. А. Клювиткин, В. Н. Лукашин [и др.] // Метеорология и гидрология. – 2018. – № 10. – С. 96-107.
72. Кравчишина, М. Д. Гранулометрический состав взвешенных веществ в маргинальном фильтре реки Северной Двины / М. Д. Кравчишина, А. П. Лисицын // Океанология. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 94 –109.
73. Курепин, В. В. Опыт применения растений-индикаторов для выделения литологических вариантов зональных степей в Ростовской и Волгоградской областях / В. В. Курепин, Т. И. Абрамова // Изв. Северо-Кавказ. НЦ высшей школы. Серия Естественные науки. – Ростов н/Д.–С. 42–44.
74. Леонтьев, О. К. Геоморфология берегов и дна Каспийского моря / О. К. Леонтьев, Маев Е. Г., Рычагов Г. И. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 208 с.
75. Лисицын А. П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. –1994. –Т. 34. – № 5. – С. 735—747.
76. Лихтанская, Н. В. Твердый сток реки Дон и поступление взвеси в дельту при нагонах: статистическое моделирование и сопоставление в период маловодья / Н. В. Лихтанская, С. В. Бердников, А. В. Клещенко // Russian Journal of Earth Sciences. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 4010.
77. Лукашин, В. Н. Геохимия взвешенного вещества в маргинальном фильтре реки Волги / В. Н. Лукашин, М. Д. Кравчишина, А. А. Клювиткин [и др.] // Океанология. – 2019. – Т. 59, № 3. – С. 421-432.

78. Лукин, А. А. Современные методы очистки сточных вод от микропластика / А. А. Лукин // Экологический Вестник Северного Кавказа. – 2023. – Т. 19, № 3. – С. 54-59.
79. Лурье, П. М. Река Дон: гидрография и режим стока / П. М. Лурье, В. С. Панов // Ростов н/Д, Донской издательский дом: 592 с.
80. Матишов Г.Г., Палеогеография Приазовья в голоцене / Г. Г. Матишов, В. В. Титов, Г. В. Ковалева [и др.]. – Ростов-на-Дону: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», 2019. – 224 с.
81. Матишов, Г. Г. Экстремальное наводнение в дельте Дона (23-24 марта 2013 Г.) и факторы, его определяющие / Г. Г. Матишов, А. Л. Чикин, С. В. Бердников, И. В. Шевердяев // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 455, № 3. – С. 342.
82. Матишов, Г. Г. Нижний Дон: уникальная речная артерия и ее экологические проблемы / Г. Г. Матишов, О. А. Хорошев, К. С. Сушко [и др.] // Природа. – 2023. – № 3(1291). – С. 36-50.
83. Михайлов В.Н. Устья рек России и сопредельных стран: прошлое, настоящее и будущее. –М.: ГЕОС, 1997. –413 с.
84. Назаренко, О. Г. Сравнительная характеристика морфологических свойств почв подтопленных территорий Цимлянского водохранилища / О. Г. Назаренко, Н. М. Новикова, А. Ю. Рыльчиков // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – 2008. – № 12. – С. 34-40.
85. Назаренко, А. В. Качественное изучение микропластика из реальных проб поверхностных вод прибрежных районов Азовского моря и Таганрогского залива методами электронной и оптической микроскопии / А. В. Назаренко, А. И. Ермолаев, М. А. Анциферова, Ю. И. Юрасов // Стратегические проблемы, угрозы и риски Азовского бассейна и Приазовья («Опасные явления – V»): Материалы V

Международной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова, Ростов-на-Дону, 10–14 июля 2024 года. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. – С. 324-330.

86. Научно-прикладной справочник: Основные гидрологические характеристики рек бассейна Нижней Волги / под редакцией Георгиевского В.Ю. – Ливны: Издатель Мухаметов Г. В., 2015.

87. Никаноров, А. М. Антропогенная нагрузка на устьевую область р. Дон в современных условиях техногенного воздействия / А. М. Никаноров, В. А. Брызгалов, Л. С. Косменко, М. Ю. Кондакова, О. С. Решетняк // Вода: химия и экология. 2011б.

88. Нижняя Волга: геоморфология, палеогеография и русловая морфодинамика / под ред.: Г.И. Рычагова, В.Н. Коротаева.– М.: ГЕОС, 2002. – 242 с.

89. Панов, В. Д. Климат Ростовской области / В. Д. Панов, П. М. Лурье, Ю. А. Ларионов // Ростов-на-Дону, 2006. – 487 с.

90. ПНД Ф 12.15.1-08. Правила безопасности при работе с химическими веществами. Москва: Стандартинформ, 2008.

91. Поздняков, Ш. Р. Исследование загрязнения микропластиком акватории и притоков Ладожского озера / Ш. Р. Поздняков, Иванова Е. В. // Материалы I Всероссийской конференции с международным участием по загрязнению окружающей среды микропластиком «MicroPlasticsEnvironment-2022» (МРЕ-2022), 02–06 августа 2022 г., п. Шира, Хакасия / общ. ред. Ю.А. Франк. – Томск: издательство Томского государственного университета, 2022. –132 с.

92. Потапов, И. И. О тектоническом районировании территории Дона и Нижней Волги. Геология и полезные ископаемые бассейна Дона и Нижнего Поволжья / И.И. Потапов, Н. И. Погребнов // Изд-во Ростовского ун-та, 1962.

93. Проект “Моря СССР”. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 5. Азовское море. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1991. – 238 с.
94. Ресурсы поверхностных вод СССР: Гидрологическая изученность. Т. 7. Донской район / под ред. Д. Д. Мордухай-Болтовского. –Л.: Гидрометеоиздат, 1964. –267 с.
95. Решетняк, О. С. Антропогенная трансформация водной экосистемы Нижней Волги / О. С. Решетняк, А. М. Никаноров, В. А. Брызгало, Л. С. Косменко // Водные ресурсы. – 2013. – Т. 40, № 6. – С. 623.
96. Родионов Н.А. Гидрология устьевой области Дона. – М.: Гидрометеоиздат, 1958. –95 с.
97. Рыльщиков А.Ю., Богачев А.Н. Оценка влияния Цимлянского водохранилища на наземные экосистемы / А. Ю. Рыльщиков, А. Н. Богачев // Материалы молодежной научной конференции «Актуальные проблемы экологии сельскохозяйственного производства», п. Персиановский, 24-25 ноября 2004 года. –2004. –С. 88.
98. Самохин, А. Ф. Река Дон и ее притоки. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1958. – 120 с.
99. Саяпин, В. В. Гребневик *Veroe ovate* Bruguière, 1789 – новый вселенец в экосистеме Каспийского моря / В. В. Саяпин, В. Б. Ушивцев, Е. П. Олейников, Ф. Г. Досаев // Океанология. – 2021. – Т. 61, № 5. – С. 753-758.
100. Свиточ, А. А. Строение бэровских бугров Нижнего Поволжья / А. А. Свиточ, Т. С. Клювиткина // Геоморфология. – 2005. – № 1. – С. 67-81.
101. Скриптунов, Н.А. Гидрология предустьевого взмора Волги – Москва: Гидрометеоиздат, 1958. –143 с.
102. Современные проблемы развития природно-территориальных систем Цимлянского водохранилища и Нижнего Дона

/ Г. Г. Матишов, А. В. Клещенко, Н. И. Булышева [и др.] // Научные проблемы оздоровления российских рек и пути их решения: Сборник научных трудов, Нижний Новгород, 08–14 сентября 2019 года. – Нижний Новгород: Студия Ф1, 2019. – С. 30-35.

103. Соколов А.А. Гидрография СССР. –Л.: Гидрометеиздат, 1952.

104. Соколов А.А. История развития гидрографической сети СССР // Гидрография СССР. – Л.: Гидрометеиздат, 1952.

105. Сперанская, О. А. Российский рынок пластика и пластиковых отходов / О. А. Сперанская, О. А. Понизова, Я. Г. Гурский, О. Ю. Цитцер // Твердые бытовые отходы. – 2021. – № 12(186). – С. 42-47.

106. Справочник по климату СССР Вып. 13, Ч. 1-5. –Л.: Гидрометиздат, 1966-1970. –191 с.

107. Троицкий, С. К. Рыбы бассейнов Нижнего Дона и Кубани: руководство по определению видов / С. К. Троицкий, Цуникова Е. П. // Ростов-на-Дону, 1988. (108)

108. Устьевая область Волги: гидролого-морфологические процессы, режим загрязняющих веществ и влияние колебаний уровня Каспийского моря / Под ред. В. Ф. Полонского, В. Н. Михайлова, С. В. Кирьянова. –М.: ГЕОС, 1998. –278 с. (108)

109. Уточнение морфометрических характеристик Цимлянского водохранилища с целью повышения эффективности режима его эксплуатации / Институт Гидропроект. М., 2004.

110. Физическая география Нижнего Дона / под ред. В.М. Чупахина. –Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского ун-та, 1971. –149 с.

111. Франк, Ю. А. Загрязнение речной экосистемы микропластиком на примере притока Енисея, Р. Нижняя Тунгуска / Ю. А. Франк, Е. Д. Воробьев, А. А. Трифонов [и др.] // Материалы I Всероссийской конференции с международным участием по

загрязнению окружающей среды микропластиком, Шира, Хакасия, 02–06 августа 2022 года. – Шира, Хакасия: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2022. – С. 95-100.

112. Хрусталеv Ю.П., Богучарсков В.Т., Назаренко В.С., Смагина Т.А. Природные условия и естественные ресурсы СССР. Южный округ. Ростовская область. –Ростов н/Д, 2002. –430 с.

113. Хрусталеv Ю.П., Василенко В.Н., Свисюк И.В. и др. Климат и агроклиматические ресурсы Ростовской области. –Ростов-на-Дону: Батайское книжное изд-во, 2002. –184 с.

114. Хрусталеv, Ю. П., Ивлиева, О. В. Проблемы антропогенной морской седиментологии (на примере Азовского моря). Ростов-на-Дону: Гефест, 1999. 196 с. ISBN 5-87442-182-3.

115. Цимлянский гидроузел на р. Дону. Технический проект / Гидропроект. –М., 1951. –225 с. (115)

116. Цимлянское водохранилище: состояние водных и прибрежных экосистем, проблемы и пути решения / отв. ред. акад. Г.Г. Матишов. –Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. – 216 с.

117. Чубаренко И.П., Есюкова Е.Е., Хатмуллина Л.И., Лобчук О.И., Исаченко И.А., Буканова Т.В. Микропластик в морской среде. – М.: Научный мир, 2021. – 520 с.

118. Чуйков Ю. С. О сохранении биоразнообразия дельты Волги и Северного Каспия // Астраханский вестник экологического образования. –2006. –№ 1(8-9). –С. 43-46.

119. Чуйков Ю. С. Типология водоемов дельты Волги, подстепных ильменей и Волго-Ахтубинской поймы / Ю. С. Чуйков, Л. А. Киселева, В. А. Фильчаков // Экология Астраханской области (информационный сборник). – Астрахань, 1994. – Выпуск 3. – С. 23-27.

120. Южный вектор национальной безопасности в условиях геополитических и климатических вызовов: отчет о НИР / КНП / рук. Г.Г. Матишов; исполн.: В.В. Титов, К.С. Григоренко, В.А. Авксентьева,

Е.Н. Пономарева. Ростов-на-Дону, 2025 г. № 075-15-2024-528 от 24.04.2024.

121. Юрасов, Ю. И. Анализ распределения микропластика в донных отложениях от реки Дон до Азовского моря / Ю. И. Юрасов, М. И. Толстунов, А. В. Клещенко // Микропластик в науке о полимерах: сборник тезисов. Великий Новгород, Россия, 01–05 октября 2024 года. Великий Новгород: Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 2024. С. 89.

122. Andrady, A. L. Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers // J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev. 1994. Vol. 34, № 1. P. 25–76.

123. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment // Mar. Pollut. Bull. 2011. Vol. 62. P. 1596–1605.

124. Bagheri, T. Microplastics distribution, abundance and composition in sediment, fishes and benthic organisms of the Gorgan Bay, Caspian Sea / T. Bagheri, M. Gholizadeh, S. Abarghouei [et al.] // Chemosphere. – 2020. – Vol. 257. – P. 127201.

125. Baldwin, A. K. Plastic debris in 29 Great Lakes tributaries: Relations to watershed attributes and hydrology / A. K. Baldwin, S. R. Corsi, S. A. Mason // Environmental Science Technology. – 2016. – Vol. 50, P. 10377–10385.

126. Bergmann, M. High Quantities of Microplastic in Arctic Deep-Sea Sediments from the HAUSGARTEN Observatory / M. Bergmann, M. B. Tekman, V. Wirzberger [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2017. – Vol. 51, No. 19. – P. 11000-11010.

127. Boerger, C. M. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre / C. M. Boerger, G. L. Lattin, S. L. Moore, C. J. Moore // Marine Pollution Bulletin. – 2010. – Vol. 60 (12). – P. 2275–2278.

128. Browne, M. A. Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? / M.A. Browne, T. Galloway, R. Thompson // *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2007. Vol. 3. P. 559–561.
129. Campanale, C. Microplastics and their possible sources: The example of Ofanto river in southeast Italy / C. Campanale, F. Stock, C. Massarelli [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 258. – P. 113284.
130. Carlson, D. J. Description of and results from a new surface microlayer sampling device / D. J. Carlson, J. L. Cantey, J. J. Cullen // *Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*. – 1988. – Vol. 35 (7). – P. 1205–1213.
131. Carpenter, E. J. Plastics on the Sargasso Sea Surface / E. J. Carpenter, K. L. Smith // *Science*. – 1972. – Vol. 175. – P. 1240-1241.
132. Carson, H. S. Tracking the sources and sinks of local marine debris in Hawaii / H. S. Carson, M. R. Lamson, D. Nakashima, D. Toloumu, J. Hafner, N. Maximenko, K. J. McDermid // *Marine Environmental Research*. – 2013. – Vol. 84. – P. 76–83.
133. Chen, Q. A review of recent progress in the application of Raman spectroscopy and SERS detection of microplastics and derivatives / Q. Chen, J. Wang, F. Yao [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2023. – Vol. 190, No. 12. – P. 465.
134. Cooper, D. A. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii / D. A. Cooper, P. L. Corcoran // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. Vol. 60. P. 650–654.
135. Costa M. F. On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach / M. F. Costa, Ju. A. Ivar Do Sul, Ja. S. Silva-Cavalcanti [et al.] // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2010. – Vol. 168, No. 1. – P. 299-304.
136. D'Hont A., Gittenberger A., Leuven R.S.E.W., Hendriks A.J. Dropping the microbead: Source and sink related microplastic distribution in

the Black Sea and Caspian Sea basins // *Marine Pollution Bulletin*. – 2021. – T. 173 (A).

137.

138. Desforges, J. P. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean / J. P. Desforges, M. Galbraith, N. Dangerfield, P.S. Ross // *Marine Pollution Bulletin*. – 2014. – Vol. 79. – P. 94–99.

139. Dris, R. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations / R. Dris, J. Gasperi, V. Rocher, B. Tassin // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol. 618. – P. 157–164.

140. Duis, K. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects / K. Duis, A. Coors // *Environ Sci Eur*. – 2016. – 28:2.

141. Efimova, I. Secondary microplastics generation in the sea swash zone with coarse bottom sediments: Laboratory experiments / I. Efimova, M. Bagaeva, A. Bagaev [et al.] // *Frontiers in Marine Science*. – 2018. – Vol. 5, No. SEP. – P. 313.

142. Egessa, R. Microplastic pollution in surface water of Lake Victoria / R. Egessa, A. Nankabirwa, H. Ocaya, W. G. Pabire // *Science of the Total Environment* – 2020. – Vol. 741. – P. 140201.

143. Eo, S. Spatiotemporal distribution and annual load of microplastics in the Nakdong River, South Korea / S. Eo, S. Hee, Y. Kyoung, G. Myung // *Water Research*. – 2019. – Vol. 160, P. 228–237.

144. Eriksen, M. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes / M. Eriksen, Sh. Mason, S. Wilson, C. Box, A. Zellers, W. Edwards, H. Farley, S. Amato // *Marine Pollution Bulletin*. – 2013. – Vol. 68. – P. 71–76.

145. Ershova, A. Combining citizen and conventional science for microplastics monitoring in the White Sea basin (Russian Arctic) / A.

Ershova, I. Makeeva, E. Malgina [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2021. – Vol. 173, No. Part A. – P. 112955.

146. Frank, Yu. A. Pollution of Beach Sands of the Ob River (Western Siberia) with Microplastics and Persistent Organic Pollutants / Yu. A. Frank, Yu. S. Sotnikova, V. Yu. Tsygankov [et al.] // *Journal of Xenobiotics*. – 2024. – Vol. 14, No. 3. – P. 989-1002.

147. Frank, Yu. A. Microplastics in fish gut, first records from the Tom River in West Siberia, Russia / Yu. A. Frank, E. D. Vorobiev, I. B. Babkina [et al.] // *Tomsk State University Journal of Biology*. – 2020. – No. 52. – P. 130-139.

148. Frost, R. L. Chapter 6 Heating stage spectroscopy: infrared, raman, energy dispersive x-ray and x-ray photoelectron spectroscopy / R. L. Frost, J. Theo Kloprogge // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – Vol. 5. – P. 171-208.

149. Galgani, L. Microplastics increase the marine production of particulate forms of organic matter / Galgani L., Tsapakis M., Pitta P., Tsiola A., [et al.] // *Environmental Research Letters*. – 2019. – T. 14, № 12: 124085.

150. Ginzburg A.I., Goryunova V.B., Gul A.G., et al. *The Caspian Sea Environment*. – Berlin: Springer-Verlag GmbH. – 2005. – 274 p.

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

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

153. Hitchcock, J.N., Mitrovic, S.M. Microplastic pollution in estuaries across a gradient of human impact // *Environmental Pollution*. – 2019.

154. Ivanova, E.V. Ocenka sodержaniya chasticz mikroplastika v Ladozhskom ozere / Ivanova E.V., Tixonova D.A. // Trudy` Karel`skogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk – 2022. – Vol. 6, P. 58-67.
155. Khoironi, A. Evaluation of polypropylene plastic degradation and microplastic identification in sediments at Tambak Lorok coastal area, Semarang, Indonesia / A. Khoironi, H. Hadiyanto, S. Anggoro, S. Sudarno // Marine Pollution Bulletin. – 2020. – Vol. 151. – P. 110868.
156. Kundungal, H. Efficient biodegradation of polyethylene (HDPE) waste by the plastic-eating lesser waxworm (*Achroia grisella*) / H. Kundungal, M. Gangarapu, S. Sarangapani [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – Vol. 26, No. 18. – P. 18509-18519.
157. Lahens, L. Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity / Lahens L., Strady E., Kieu-Le T.C., [et al.] // Environmental Pollution. –2018. – P. 661–671.
158. Lebreton L. River plastic emissions to the world's oceans / L. Lebreton, J. van der Zwet, J. W. Damsteeg // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8 – Article e15611.
159. Lechner, A. The Danube so colourful: A potpourri of plastic litter outnumbered fish larvae in Europe's second largest river / A. Lechner, H. Keckeis, F. Lumesberger-Loisl [et al.] // Environmental Pollution. – 2014. – Vol. 188. – P. 177-181. – DOI 10.1016/j.envpol.2014.02.006.
160. Lisina, A. A. Microplastic Abundance in Volga River: Results of a pilot study in summer 2020 / A. A. Lisina, M. M. Platonov, O. I. Lomakov [et al.] // Geography, Environment, Sustainability. – 2021. – Vol. 14, No. 3. – P. 82-93.
161. Lithner, D. Environmental and health hazard ranking, and assessment of plastic polymers based on chemical composition / Lithner D., Larsson Å., Dave G. // Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409, № 18. P. 3309–3324.

162. Liu, Y. Occurrence and characteristics of microplastics in the Haihe River: An investigation of a seagoing river flowing through a megacity in northern China / Ya. Liu, J. Zhang, Ch. Cai [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 262. – P. 114261.

163. Lusher A. Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects // *Marine anthropogenic litter* / eds. M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages. –Switzerland: Springer International Publishing AG, 2015. – P. 245–307.

164. Macleod, M. The global threat from plastic pollution / M. Macleod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, A. Jahnke // *Science*. – 2021. – Vol. 373, No. 6550. – P. 61-65.

165. Maes, T. Microplastics baseline surveys at the water surface and in sediments of the North-East Atlantic / Maes T., Van der Meulen M.D., Devriese L.I. [et al.] // *Front. Mar. Sci.* 2017. Vol. 4. P. 135.

166. Mai, L. A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments / L. Mai, L. J. Bao, L. Shi [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25, No. 12. – P. 11319-11332.

167. *Marine anthropogenic litter* / eds. M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages. –Switzerland: Springer International Publishing AG, 2015. –447 p.

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

169. Masura J. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in water and sediments / J. Masura, J. Baker, G. Foster, C. Arthur // *NOAA Technical Memorandum NOS-ORR-48*. – U.S. Department of Commerce, 2015. – 31 c.

170. Mato, Y. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment / Y. Mato, T. Isobe, H. Takada,

H. Kanehiro, [et al.] // *Environmental Science Technology*. – 2001. – Vol. 35. – P. 318–324.

171. Meijer, L. J. More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean / L. J. J. Meijer, T. Van Emmerik, R. Van Der Ent [et al.] // *Science Advances*. – 2021. – Vol. 7, No. 18.

172. Miserli, K. Screening of Microplastics in Aquaculture Systems (Fish, Mussel, and Water Samples) by FTIR, Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive Spectroscopy and Micro-Raman Spectroscopies / K. Miserli, Ch. Lykos, A. G. Kalampounias, I. Konstantinou // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2023. – Vol. 13, No. 17. – P. 9705.

173. Mohd Ali, A. A review on the presence of microplastics in environmental matrices within Southeast Asia: elucidating risk information through an analysis of microplastic characteristics such as size, shape, and type.

174. Morét-Ferguson, S. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean / S. Morét-Ferguson, K. L. Law, G. Proskurowski, [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2010. – Vol. 60 (10). – P. 1873–1878.

175. Mu, J. Microplastics abundance and characteristics in surface waters from the Northwest Pacific, the Bering Sea, and the Chukchi Sea / J. Mu, S. Zhang, L. Qu, [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2019. – Vol. 143. – P. 58–65.

176. Moore, C. J. Quantity and Type of Plastic Debris Flowing from Two Urban Rivers to Coastal Waters and Beaches of Southern California. *Revista de Gestão Costeira Integrada* / C. J. Moore, G. L. Lattin, A. F. Zellers). *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, – 2011. – Vol. 11 – P. 65-73.

177. Nematollahi, M. J. Microplastic particles in coastal waters of the southern Caspian Sea / M. J. Nematollahi, F. Moore, B. Keshavarzi, R. D.

Vogt, // The 6th International Conference on Environmental Engineering and Natural – 2020.

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

179. Norén F. Small plastic particles in Coastal Swedish waters // KIMO Sweden Report N-Research. – 2007. – P. 111.

180. Rai, P.K. Adsorption of environmental contaminants on micro- and nano-scale plastic polymers and the influence of weathering processes on their adsorptive attributes / P. K. Rai, Ch. Sonne, R. J. C. Brown [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 427. – P. 127903.

181. Rocha-Santos, T. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment / T. Rocha-Santos, A. C. Duarte // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 65. – P. 47–53.

182. Rochman, C. Classify plastic waste as hazardous / C. Rochman, M. A. Browne, B. Halpern [et al.] // Nature. 2013. Vol. 494. P. 169–171.

183. Rodriguez-Saona, L., Ayvaz, H. Infrared and Raman Spectroscopy. –2024.

184. Sagawa, N. Abundance and size of microplastics in a coastal sea: Comparison among bottom sediment, beach sediment, and surface water / N. Sagawa, K. Kawaai, H. Hinata // Marine Pollution Bulletin. – 2018. – Vol. 133. – P. 532–542.

185. Serrona, K. Addressing marine litter through sustainable tourism: the case of the Siargao Islands in the Southern Philippines / K. Serrona, J. Yu, M. Camarin // SSRN J. – 2022.

186. Setälä, O. Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods / O. Setälä, M. Lehtiniemi, K. Magnusson, F. Norén // *Marine Pollution Bulletin*. – 2016. – Vol. 110, No. 1. – P. 177-183.

187. Siddique, M.A. Microplastic contamination in commercial fish feeds: A major concern for sustainable aquaculture from a developing country / M. A. M. Siddique, T. Tahsin, I. Hossain [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2023. – Vol. 267. – P. 115659.

188. Song, Y.K. Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer / Y.K Song., S. H. Hong, M. Jang, [et al.]// *Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 48 (16). – P. 9014–9021.

189. Stapleton, M. J. Microplastics as an emerging contaminant of concern to our environment: a brief overview of the sources and implications / M. J. Stapleton, F. I. Hai // *Bioengineered*. – 2023. – Vol. 14, No. 1.

190. Stock, F. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review / F. Stock, C. Kochleus, B. Bänisch-Baltruschat [et al.] // *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 113. – P. 84-92.

191. Strokal, M. River export of macro- and microplastics to seas by sources worldwide / M. Strokal, P. Vriend, M. P. Bak [et al.] // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14, No. 1. – P. 4842.

192. Sugiura, M. Microplastics in urban wastewater and estuarine water: Importance of street runoff / M. Sugiura, H. Takada, N. Takada [et al.] // *Environmental Monitoring and Contaminants Research*. – 2021. – Vol. 1, No. 0. – P. 54-65.

193. Tamminga, M. On the representativeness of pump water samples versus manta sampling in microplastic analysis / M. Tamminga, S. C. Stoewer, E. K. Fischer // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 254. – P. 112970.

194. Thompson, R. C. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? / R. C. Thompson., Y. Olsen, R. P. Mitchell [et al.] // *Science*. – 2004. – T. 304. – P. 838–838.
195. Tokiwa, Y. Biodegradability of plastics / Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba // *Int. J. Mol. Sci.* – 2009. – Vol. 10, № 9. – P. 3722–3742.
196. Van Cauwenberghe, L. Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects / L. Van Cauwenberghe, L. Devriese, F. Galgani, J. R. Robbens, C. Janssen // *Marine Environmental Research*. – 2015. – Vol. 111. – P. 5–17.
197. van der Wal, M. Identification and Assessment of Riverine Input of (Marine) Litter / M. van der Wal, M. van der Meulen, G. Tweehuijsen, [et al.] – IFREMER: Brest, France – 2015 – 186 p.
198. Van Emmerik, T. Rivers as Plastic Reservoirs / T. Van Emmerik, Y. Mellink, R. Hauk [et al.] // *Frontiers in Water*. – 2022. – Vol. 3. – P. 786936.
199. Wang, W. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis / W. Wang, J. Wang // *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 108. – P. 195-202.
200. Wang, W. Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China / W. Wang, W. Yuan, Y. Chen, J. Wang // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 633. – P. 539–545.
201. Wright, S. L. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review / S.L. Wright, R.C. Thompson, T.S. Galloway // *Environmental Pollution*. – 2013. – Vol. 178. – P. 483–492.
202. Xu, P. Microplastic risk assessment in surface waters: A case study in the Changjiang Estuary, China / P. Xu, G. Peng, L. Su, Y. Gao, L. Gao, D. Li // *Marine Pollution Bulletin*. – 2018. – Vol. 133. – P. 647–654.

203. Xue, Q. Detection of microplastics based on spatial heterodyne Raman spectroscopy / Q. Xue, N. Wang, H. Yang, // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2022. – Vol. 283. – P. 121712.

204. Yonkos, L. T. Microplastics in four estuarine rivers in the Chesapeake Bay, USA / L. T. Yonkos, E. A. Friedel, A. C. Perez-Reyes, S. Ghosal, C. D. Arthur // *Environmental Science Technology*. –2014. –Vol. 48 (24). –P. 14195–14202.

205. Yu, J. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy / J. Yu, P. Wang, F. Ni [et al.] // *Mar. Pollut. Bull.* 2019. Vol. 145. P. 153–160.

206. Zhang, W. Microplastic pollution in the surface waters of the Bohai Sea, China / W. Zhang, S. Zhang, J. Wang, [et al.] // *Environmental Pollution*. –2017. – Vol. 231. –P. 541–548.

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