

УДК 502.51:504.5-036.5 (282.247.211)

## РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АКВАТОРИИ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА ЧАСТИЦАМИ МИКРОПЛАСТИКА

**М. Б. Зобков<sup>1</sup>, Н. М. Калинкина<sup>1</sup>, В. В. Ковалевский<sup>2</sup>,  
А. В. Багаев<sup>3</sup>, Н. А. Белкина<sup>1</sup>, Н. В. Кулик<sup>1</sup>, М. В. Зобкова<sup>1</sup>,  
Т. А. Ефремова<sup>1</sup>, Н. Е. Галахина<sup>1\*</sup>, Н. А. Ефременко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН»  
(пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185030),  
\*kulakovanata@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН» (ул. Пушкинская, 11,  
Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910)

<sup>3</sup> ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН» (ул. Капитанская, 2, Севастополь, Россия,  
299011)

В рамках проекта РФФИ выполнено междисциплинарное исследование загрязнения микропластиком (МП, размер от 0,2 до 5,0 мм) акватории Онежского озера. Ставилась задача оценить современное состояние этого крупного водного объекта в плане загрязнения частицами синтетических полимеров и ассоциированными с ними тяжелыми металлами, идентифицировать источники и зоны аккумуляции микропластика в озере, выявить закономерности его накопления и транспорта, а также возможные экологические риски такого загрязнения. В статье приведены обзор и обобщение полученных результатов. На основе сезонных гидрохимических данных 2019–2021 гг. определено современное состояние озера и установлена степень его загрязнения МП, тяжелыми металлами и другими химическими веществами. Наибольшее содержание МП обнаружено в воде и донных отложениях вершинной части Кондопожской губы, принимающей сточные воды Кондопожского ЦБК. Установлено активное аккумулятивное МП в донных осадках Онежского озера, содержание которого примерно в 2 раза выше по сравнению с Балтийским морем. Выявлены пространственные и сезонные закономерности в распределении МП в водном столбе Онежского озера. Установлено, что в условиях современного уровня загрязнения литорали Онежского озера частицами МП неправильной формы и размером около 100 мкм маловероятно их негативное действие на популяцию инвазивного вида, байкальской амфиподы *Gmelinoides fasciatus*. С помощью SEM-EDS и рамановской спектроскопии выявлен механизм минералогической деструкции пластику, определяемый кристаллизацией и ростом микроминералов, что приводит к локальным разрывам пластика и ускорению процессов его деструкции. Разработаны методики фракционирования частиц МП и десорбции металлов с поверхности частиц МП, позволившие получить сопоставимые и воспроизводимые результаты анализа содержания металлов на их поверхности. Впервые предложены модель генерации МП из набора макрофрагментов за счет стохастического разрушения и модель

фильтрации трехмерных фрагментов МП на сетке. Результаты моделирования хорошо согласуются с соотношениями, полученными в результате натуральных экспериментов. Выявленная зависимость может быть использована для корректировки наблюдаемых в природе уровней МП в зависимости от размера ячеек сети, применяемой при отборе проб.

Ключевые слова: микропластик; тяжелые металлы; химический состав воды; загрязнение; вода; донные отложения; рамановская спектроскопия; микро-ИК-фурье-спектроскопия; сорбция; разрушение микропластика; оценка опасности; амфиподы

Для цитирования: Зобков М. Б., Калинин Н. М., Ковалевский В. В., Багаев А. В., Белкина Н. А., Кулик Н. В., Зобкова М. В., Ефремова Т. А., Галахина Н. Е., Ефременко Н. А. Результаты междисциплинарных исследований загрязнения акватории Онежского озера частицами микропластика // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 6. С. 32–52. doi: 10.17076/lim1707

Финансирование. Статья подготовлена за счет средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН). Исследования выполнены в 2019–2021 гг. при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-17-00035).

**M. B. Zobkov<sup>1</sup>, N. M. Kalinkina<sup>1</sup>, V. V. Kovalevski<sup>2</sup>, A. V. Bagaev<sup>3</sup>, N. A. Belkina<sup>1</sup>, N. V. Kulik<sup>1</sup>, M. V. Zobkova<sup>1</sup>, T. A. Efremova<sup>1</sup>, N. E. Galakhina<sup>1\*</sup>, N. A. Efremenko<sup>1</sup>.  
RESULTS OF INTERDISCIPLINARY STUDIES OF THE CONTAMINATION OF LAKE ONEGO WATER AREA BY MICROPLASTIC PARTICLES**

<sup>1</sup> Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (50 Al. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia), \*kulakovanata@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia)

<sup>3</sup> Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Sciences (2 Kapitanskaya St., 299011 Sevastopol, Russia)

An interdisciplinary study of microplastic (MP) contamination in the water area of Lake Onego was conducted within a project funded by the Russian Science Foundation. The aim of the project was to assess the current state of this large water body, specifically its contamination with synthetic polymer particles and the associated heavy metals, to identify the sources and areas of MP accumulation, patterns in its sedimentation and transport, and to conduct a hazard assessment of this pollution. The article provides an overview and a summary of the obtained results. Based on seasonal hydrochemical data for 2019–2021, the current state of the lake was identified and the degree of its contamination with microplastics, heavy metals, and other chemicals was determined. The highest MP content was found in the water and in the bottom sediments of the upper, most heavily contaminated, part of the Kondopoga Bay, where wastewater from the Kondopoga Pulp and Paper Mill enters the lake. Active accumulation of MP was detected in the bottom sediments of Lake Onego, its content being about twice that of the Baltic Sea. Spatial and seasonal patterns of MP distribution in the water column of Lake Onego were revealed. It has been established that with the current level of Lake Onego littoral area contamination by irregularly shaped MP particles sized about 100 microns, their negative impact on the population of invasive species, Baikal amphipod *Gmelinoides fasciatus*, is unlikely. Having applied SEM-EDS and Raman spectroscopy, we revealed the mechanism for mineralogical destruction of plastics driven by the crystallization and growth of microminerals, which leads to local ruptures of the plastic and accelerates its destruction. Methods for fractionation of MP particles and desorption of metals from their surface have been developed, making it possible to obtain comparable and reproducible results when analyzing the metal content on their surface. For the first time, models were suggested to simulate microplastic generation from a set of macrofragments through stochastic destruction and filtering of three-dimensional microplastic fragments on a grid. The simulation results are in good agreement with the ratios obtained during field experiments. The revealed relationships can be used to adjust the detected levels of microplastics in the nature depending on the mesh size of the net used in sampling.

**Keywords:** microplastic; heavy metals; water chemical composition; contamination; water; bottom sediments; Raman spectroscopy; micro-IR-Fourier spectroscopy; sorption; destruction of microplastics; hazard assessment; amphipods

**For citation:** Zobkov M. B., Kalinkina N. M., Kovalevski V. V., Bagaev A. V., Belkina N. A., Kulik N. V., Zobkova M. V., Efremova T. A., Galakhina N. E., Efremenko N. A. Results of interdisciplinary studies of the contamination of Lake Onego water area by microplastic particles. *Trudy Kareli'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2023. No. 6. P. 32–52. doi: 10.17076/lim1707

**Funding.** The article was prepared using federal budget funding under state assignment to KarRC RAS (Northern Water Problems Institute KarRC RAS). The studies were carried out in 2019–2021 with financing from the Russian Science Foundation (project #19-17-00035).

## Введение

Загрязнение окружающей среды синтетическими полимерными материалами находится в одном ряду с такими глобальными проблемами современности, как изменение климата, закисление океана и разрушение озонового слоя [Amaral-Zettler et al., 2015]. Из-за длительного разложения синтетических полимеров особое беспокойство вызывает загрязнение водной среды этими материалами, которые напрямую влияют на водных животных, вызывая их гибель из-за проглатывания или запутывания [Gregory, 2009]. Кроме того, плавающий пластиковый мусор, остающийся долгое время на поверхности воды, способствует миграции и распространению биоинвазий. В результате нахождения в окружающей среде пластиковые изделия постепенно разрушаются с образованием более мелких частиц, получивших название «микропластик» (МП) [Moore et al., 2001; Andrady, 2011]. До сих пор нет единого мнения, какого размера частицы следует относить к микропластику, однако в большинстве случаев под этим термином понимают частицы размером менее 5 мм [Andrady, 2011; UNEP..., 2015]. Загрязнение водной среды МП вызывает особое опасение ввиду его способности сорбировать на своей поверхности различные загрязняющие вещества, проникать в тела водных организмов и переноситься на большие расстояния. Активное изучение воздействия МП на водную среду началось около 20 лет назад. В настоящий момент активно исследуется загрязнение океанов и морей частицами МП, с каждым годом появляется все больше информации о содержании этих частиц и в водах суши, вместе с тем большинство работ сосредоточено непосредственно на количественной оценке загрязнения вод и донных осадков МП. Поэтому, несмотря на большой объем полученного при

исследованиях фактического материала и наличие научных публикаций, касающихся этой проблемы, экологическая опасность и отдаленные последствия загрязнения вод частицами МП остаются не до конца ясны.

Поступление МП в водные объекты происходит в процессе разрушения пластиковых изделий на водосборе, с коммунально-бытовыми сточными водами в результате применения населением косметических средств, содержащих пластиковые микрогранулы (различные скрабы, пасты и т. д.) [Fendall, Sewell, 2009], и при повседневной стирке одежды, которая в основном состоит из полимерных волокон. Так, было обнаружено, что при стирке только одного синтетического изделия образуется до 1900 волокон [Browne et al., 2011]. На настоящий момент синтетические волокна являются наиболее часто встречающимся видом пластикового загрязнения в водной среде [Browne et al., 2011; Dubaish, Liebezeit, 2013]. Современные очистные сооружения позволяют существенно уменьшить поступление МП со сточными водами и сократить число сбрасываемых частиц на 95–99 % [Magnusson, Norén, 2014; Talvitie et al., 2017]. Вместе с тем проведенное в 2014 г. сотрудниками ИВПС КарНЦ РАН обследование очистных сооружений, расположенных на водосборе Онежского озера, показало [Лозовик и др., 2016], что две трети из них фактически не функционируют и сточные воды поступают в озеро без очистки.

В настоящее время установлены факты обнаружения повышенных концентраций тяжелых металлов (ТМ) на частицах пластика, находившихся в природной среде [Ashton et al., 2010]. Установлено, что они могут многократно превышать содержание, наблюдаемое в окружающей их водной среде [Brenneke et al., 2016]. Однако методика подобных исследований не унифицирована, ограниченная выборка изученных акваторий не позволяет говорить о каких-либо

закономерностях и тем более зависимости от условий окружающей среды.

В этой связи актуальной задачей является оценка уровня и потенциальной опасности загрязнения окружающей среды полимерными материалами. Она осложняется тем, что в настоящее время не существует ни одного стандартизированного метода определения содержания МП, хотя имеются рекомендации по его разработке [International..., 2020]. Различными организациями предложены протоколы, например рекомендации национального управления океанических и атмосферных исследований (NOAA, США) [Masura et al., 2015], однако зачастую они разрабатываются для локального использования или применения к определенным видам сред и условий, и в каждом конкретном случае возникает необходимость их адаптации под задачи отдельного исследования [Dris et al., 2015; Zobkov, Esiukova, 2018], что затрудняет сравнение результатов, полученных в разных географических районах.

Крупные озера содержат около 68 % запаса жидкой пресной воды на планете, но в то же время представляют собой крайне уязвимый ресурс в связи с ее активным использованием в экономике и социальной сфере [Beeton, 2002]. Для комплексного изучения загрязнения второго по величине озера Европы – Онежского – в рамках проекта Российского научного фонда «Распространение микропластика и ассоциированных с ними тяжелых металлов и их соединений в крупных водных объектах суши (на примере Онежского озера)» проведено междисциплинарное исследование загрязнения водной среды новым типом загрязняющих веществ – микропластиком. Требовалось оценить современное состояние этого крупного водного объекта относительно загрязнения частицами синтетических полимеров и ассоциированными с ними ТМ, идентифицировать источники и зоны аккумуляции микропластика в озере, выявить закономерности его накопления и транспорта, а также выявить возможные экологические риски такого загрязнения.

В данной статье представлен обзор основных результатов, полученных во время реализации проекта по следующим взаимосвязанным направлениям:

- Разработка новых методов анализа содержания МП в донных осадках [Zobkov et al., 2020б];
- Определение уровня загрязнения водной среды МП, ТМ и другими химическими веществами [Zobkov et al., 2020а; Galakhina et al., 2022];

- Изучение взаимодействия ТМ и МП в условиях бореальных водных объектов [Kulik, Efremenko, 2021; Kulik et al., 2023];
- Исследование влияния МП на водную биоту [Kalinkina et al., 2022];
- Изучение химического состава частиц МП и процессов их деструкции в водной среде инструментальными методами анализа (рамановская спектроскопия, ИК-фурье-микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, 3D лазерная микроскопия) [Kovalevskii, Zobkov, 2021];
- Математическое моделирование процессов фрагментации полимеров и изучение размерно-частотных распределений МП с целью выявления влияния пробоотборных устройств на наблюдаемые в природе распределения МП по размерам [Bagaev, Zobkov, 2021].

Исследования проведены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

## Материалы и методы

Онежское озеро – второй по величине водоем в Европе, площадь его водосбора составляет 53 100 км<sup>2</sup>, объем воды – 295 км<sup>3</sup>, средняя и максимальная глубины – 30 и 120 м соответственно [Онежское..., 2010]. Притоками озера являются 1152 реки, крупнейшие из них, Шуя, Суна и Водла, обеспечивают около 60 % речного стока [Балаганский и др., 2015]. Численность населения на водосборной территории Онежского озера составляет около 412 тыс. человек, при этом большая его часть проживает в городе Петрозаводске (281 тыс. человек) [Росстат..., 2020].

Микропластик может поступать в водоемы как со сточными водами, так и с речным стоком в результате его выноса с водосборной территории, а также образовываться в прибрежной зоне водных объектов в процессе разрушения крупных пластиковых изделий. При реализации проекта помимо определения уровня загрязнения Онежского озера МП проведена оценка современного состояния озера по другим химическим показателям. В этой связи отбор проб на определение содержания МП во время всех полевых работ был совмещен с отбором проб воды на химический анализ. Экспедиционные исследования Онежского озера, его притоков (реки Шуя, Водла, Вытегра, Андома, Неглинка и Лососинка), истока из озера, р. Свирь, а также малых водотоков (реки Нелукса

и Сельгская) и поступающих в них фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) и активных илов (АИ) станции биологической очистки г. Петрозаводска (рис. 1) были выполнены в различные сезоны 2019–2021 гг. в период открытой воды с использованием научно-исследовательских судов «Эколог» и «Посейдон»; зимой 2021 г. отбор проб вели с поверхности льда. Всего отобрано 300 проб воды на содержание  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , органического вещества ( $\text{C}_{\text{орг}}$ , ХПК, ПО, цветность, БПК<sub>5</sub>, гумусовые вещества, лигносульфонаты), биогенных элементов ( $\text{P}_{\text{мин}}$ ,  $\text{P}_{\text{общ}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_{\text{орг}}$ ),  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{TM}$ , взвешенного вещества, а также электропроводность, pH воды и содержание растворенного кислорода. В пробах малых водотоков помимо вышеперечисленных компонентов было определено содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Si}$ , загрязняющих веществ (фенолы, нефтепродукты, СПАВ) и  $\text{CO}_2$ .

За время работы над проектом пробы донных осадков на анализ содержания МП отобраны на 36 станциях. В статье приведена подробная информация о содержании МП в донных осадках на 17 станциях в зонах наибольшего антропогенного влияния. Для определения содержания МП в водном столбе отобрано 129 проб воды в различные гидрологические сезоны 2019–2021 гг., однако к моменту написания статьи обработаны только 18. Кроме того, осуществлялся отбор проб с поверхности воды нейстонной сетью, но так как из них обработан лишь небольшой процент, результаты по ним в настоящую публикацию не вошли.

### Отбор проб

Пробы воды на химический анализ отбирали с помощью батометра, фиксировали на борту судна. Пробы для определения ТМ в воде отбирали фторопластовым батометром с тех же горизонтов и консервировали.

Отбор проб воды для анализа содержания МП осуществляли из толщи воды с помощью вертикальной сети с размером ячеи 174 мкм. Размер сети составлял: входное отверстие 50×50 см, длина 2,5 м. При отборе проб сеть опускалась до дна так, чтобы груз не касался донного осадка. Глубину контролировали по эхолоту. Затем сетка равномерно поднималась с помощью бортовой лебедки. Концентрат, образовавшийся в сетке, сливался в стеклянную бутылку с притертой пробкой, после чего сеть несколько раз промывалась снаружи, а фильтрат отводился в бутылку. Контроль внешнего загрязнения на борту судна проводили путем периодического сбора фильтрата, образующегося при промы-

ве сетки снаружи (раз в сутки), с его последующим лабораторным анализом аналогично холостой пробе. Объем профильтрованной воды для формирования одной пробы на различных станциях составлял от 3 до 20 м<sup>3</sup> в зависимости от глубины. Всего для отбора 18 проб профильтровано 158 м<sup>3</sup> воды.

Пробы донных отложений для определения физико-химических параметров осадка и содержания МП отбирали с помощью дночерпателей (Петерсона и коробчатый дночерпатель Hydrobios). Поверхностный слой осадка толщиной 5 см помещали в чистые полиэтиленовые пакеты со струной и хранили при температуре 4 °С до анализа в лаборатории, где часть пробы массой около 50 г отбирали из общей массы для определения физико-химических параметров осадка, а 400 г – на анализ содержания МП. Гранулометрический состав осадка определен с использованием лазерного анализатора частиц Beckman Coulter LS 13 320.

### Анализ проб

Химический анализ проб воды проводился по стандартным методикам [Аналитические..., 2017] в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН. Достоверность полученных результатов проверялась путем внутреннего и внешнего контроля. Впервые отбор и определение тяжелых металлов в воде выполнено не только с поверхностного, но и с придонного горизонта Онежского озера. Анализ металлов осуществлен методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомной абсорбцией.

Содержание МП в донных осадках определялось по разработанной в ходе выполнения проекта методике [Zobkov et al., 2020b]. Донные осадки во влажном состоянии подвергали предварительному окислению содержащегося в нем органического вещества путем добавления 50 мл 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что позволяло разрушить устойчивые связи между частицами осадка и пластика. Затем для удаления мелкоалевритовых фракций, мешающих плотностному разделению, осуществлялась фильтрация пробы донных отложений через каскад из трех фильтров с ячейками 333, 174 и 100 мкм соответственно. Эта модификация позволяет удалить из системы мешающую илистую и алевритовую фракции и другие включения размером меньше 100 мкм. Остальные манипуляции с пробой проводили с использованием сетей с размером ячеи 174 мкм. Для плотностного разделения МП и осадка использовали формиат калия ( $\text{HCOOK}$ ,  $\rho = 1,5$  г/мл). Эффективность

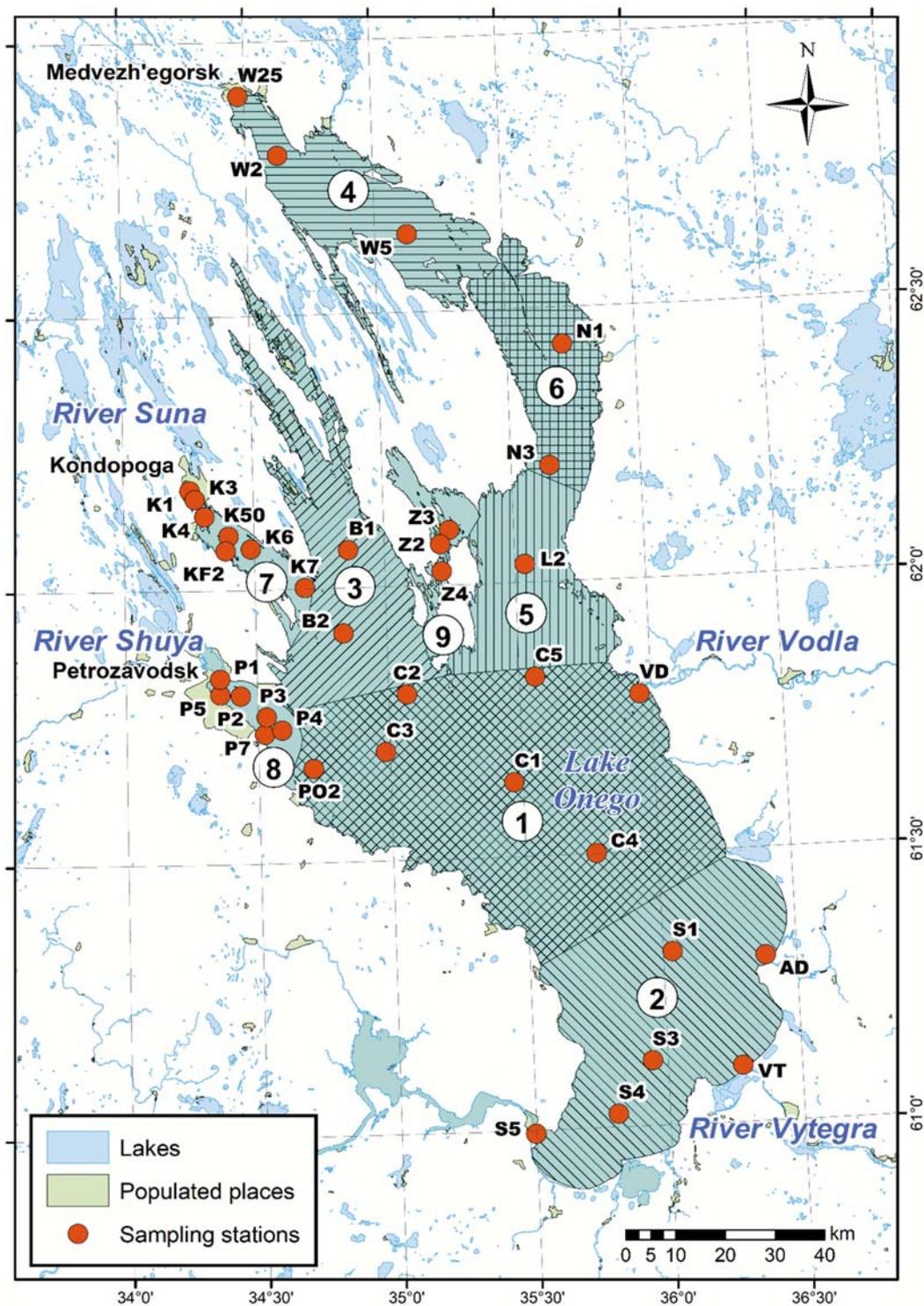


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб воды на химический анализ, содержание МП в воде и донных осадках. Цифрами обозначены лимнические районы Онежского озера: 1 – Центральное Онего; 2 – Южное Онего; 3 – Большое Онего; 4 – Повенецкий залив; 5 – Малое Онего; 6 – Заонежский залив; 7 – Кондопожская губа; 8 – Петрозаводская губа; 9 – Кижские шхеры

Fig. 1. Schematic map of water sampling sites for chemical analysis and microplastic content in water and sediments. Numbers represent limnic regions of Lake Onego: 1 – Central part of the lake (Tsentral'noe Onego); 2 – South Onego (Yuzhnoe Onego); 3 – Large Onego (Bol'shoe Onego); 4 – Povenets Bay (Povenetskii zaliv); 5 – Small Onego (Maloe Onego); 6 – Zaonezhsky Bay (Zaonezhskii zaliv); 7 – Kondopoga Bay (Kondopozhskaya guba); 8 – Petrozavodsk Bay (Petrozavodskaya guba); 9 – Kizhi skerries (Kizhskie shkhery)

выделения искусственных референсных РЕТ частиц (artificial reference particles, ARP) [Zobkov, Esiukova, 2017] составила в среднем  $88 \pm 6\%$  ( $N = 8$ ), что практически не уступает эффективности, полученной при использовании  $ZnCl_2$  для выделения МП из морских осадков [Zobkov, Esiukova, 2017]. Это позволяет сравнивать результаты, полученные с использованием двух методик. Применение сетей и фильтров с одинаковым размером ячеек 174 мкм для различных природных матриц позволило нам сравнивать наблюдаемые концентрации МП как в воде, так и в донных осадках Онежского озера. Основной проблемой при отборе и лабораторной обработке проб воды является их внешнее загрязнение из окружающей среды, которое может превышать наблюдаемое в пробе и приводить к существенному искажению результатов. Для оценки качества анализа была введена процедура многоступенчатого контроля, включающего следующие этапы:

1. Контроль загрязнения на протяжении всего цикла обработки от отбора до подсчета количества МП путем отбора холостой пробы из вертикальной сети (пробы воды).

2. Контроль при фильтрации проб в судовой лаборатории путем установки холостых фильтров на время экспозиции пробы. Включает этапы анализа от фильтрации пробы до подсчета количества МП (пробы воды).

3. Контроль при окислении и плотностном разделении проб в лаборатории путем установки холостых фильтров на время экспозиции пробы (пробы воды и донных осадков). Включает этапы анализа от окисления пробы до подсчета количества МП.

4. Контроль при подсчете количества МП под микроскопом в пробе путем установки холостых фильтров на время экспозиции пробы (пробы воды и донных осадков).

В условиях стационарной лаборатории для уменьшения внешнего загрязнения пробы работы проводились в ламинарном шкафу. По результатам оценки внешнего загрязнения устанавливался источник его происхождения, который по мере возможности устранялся. Выявленное внешнее загрязнение проб вычиталось из результатов анализа.

Для анализа химического состава частиц МП, извлеченных из природных матриц и использованных в экспериментах, применялись рамановский спектрометр Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific, США) и ИК-фурье-микроскоп «МИКРАН-2» со спектрометром ФТ-801 («Симэкс», Россия). Для исследования с помощью рамановской спектрометрии использовался красный лазер с длиной волны

785 нм. Определение состава частиц на микроскопе «МИКРАН-2» проводилось в режиме двойного пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения. Полученные спектры подвергались коррекции по базовой линии, удалению шумов, после чего осуществлялся поиск аналогичных спектров по специализированным библиотекам спектров. Совпадение с референсным спектром полимера считалось значимым, если составляло более 70 %.

Для исследования морфологии поверхности полимерных частиц и полуколичественного анализа тяжелых металлов на их поверхности использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA II LSH (Tescan, Чехия), укомплектованный энергодисперсионным модулем Oxford INCA Energy350 и детектором SDDX-Act3 (Oxford Instruments, Великобритания).

#### *Постановка экспериментов*

Для оценки возможности взаимодействия МП и ТМ проведены лабораторные эксперименты с искусственно измельченными образцами, состаренными в естественных условиях. Образцы (коричневая РЕТ бутылка и новая РЕТ бутылка) измельчались с помощью высокоскоростной мельницы. Для экспериментов путем просеивания и фильтрации отобранась фракция от 0,45 до 100 мкм [Kulík et al., 2023].

Для подготовленных таким образом частиц была оценена сорбционная способность [Rozhkova, Kovalevski, 2019] путем сорбции красителей метанилового желтого (МЖ) и метиленового синего (МС) с сопоставимым размером молекул и противоположным ионным характером: кислотный МЖ и основной МС. Для оценки адсорбционной активности образцов МП по отношению к растворенным в воде красителям проводили адсорбцию МС и МЖ из водных растворов. Концентрацию красителя в растворе определяли с применением рамановской спектроскопии.

Сорбционная способность синтетических полимеров по отношению к различным ТМ оценивалась в воде Онежского озера, отобранной в центральной его части (станция СЗ). В выбранных для эксперимента образцах воды кроме концентрации металлов определены значения рН и цветность. Поскольку содержание металлов в пробах природной воды (кроме железа) достаточно низкое, дополнительно были приготовлены образцы этих проб с добавками исследуемых элементов. Объем добавки подбирали таким образом, чтобы не изменился рН раствора. Полученные растворы до и после экспериментов анализировали на содержание

металлов методом ИСП-МС и методом атомной абсорбции [Kulik et al., 2023].

Лабораторные эксперименты по оценке воздействия частиц МП на водные организмы были выполнены с использованием тест-объекта *Gmelinoides fasciatus* Stebbing (Amphipoda), вселенца в Онежское озеро из оз. Байкал. Исследование возможного поглощения МП рачками *G. fasciatus* проведено в четырех сериях экспериментов с частицами сополимера полистирола неправильной формы (ABS, искусственно измельченные). В каждой серии использованы частицы одного из размерных классов (<50; 50–100; 100–250; >250 мкм) [Kalinkina et al., 2022]. Всего в экспериментах использовано 144 экз. рачков. По окончании эксперимента (5 суток) рачки изымались из среды, подвергались разложению в перекиси водорода, после чего проводилось определение размера и количества частиц МП, проглоченных организмами в каждой повторности опыта.

Для описания процессов фрагментации МП использовались наблюдаемые в природе размерно-частотные распределения частиц МП, теоретические представления о фрактальной размерности распределений и методы математического моделирования.

## Результаты и обсуждение

### *Химический состав воды Онежского озера и некоторых его притоков, содержание тяжелых металлов*

Анализ сезонных гидрохимических данных за 2019–2021 гг. позволил установить, что пелагиаль Онежского озера (Центральная и Южная части, Заонежский залив, Большое и Малое Онего) сохраняет высокое качество воды, которое существенно не изменилось за последние несколько десятилетий [Galakhina et al., 2022]. Основные источники загрязнения Онежского озера сосредоточены в его крупных заливах (Петрозаводская и Кондопожская губы), но, благодаря разбавлению водных масс и трансформации химических веществ, в открытой части озера их влияние не проявляется. В то же время признаки эвтрофирования воды пелагической части озера, а также Петрозаводской и Кондопожской губ определяются по снижению соотношения  $N_{\text{мин}} : P_{\text{общ}}$  за последние тридцать лет. Несмотря на то что на Петрозаводскую губу влияют два мощных фактора (сток р. Шуя, одного из крупнейших притоков с высокой степенью урбанизации водосбора, и сточные воды г. Петрозаводска), интенсивный водообмен губы с открытой частью озера обеспечивает

приемлемое качество воды в заливе в осенне-летний период, однако его ухудшение наблюдается зимой и весной. Кондопожская губа является наиболее загрязненным районом озера, подверженным влиянию Кондопожского ЦБК и форелевых хозяйств. В центральной ее части, где расположены форелевые хозяйства, наблюдается тенденция увеличения содержания  $P_{\text{общ}}$ . Сток р. Суны способствует улучшению качества воды в вершине губы, одновременно усиливая перенос загрязняющих веществ в открытую часть озера. В Повенецком заливе по сравнению с предыдущими исследованиями наблюдаются процессы олиготрофизации.

Современное содержание металлов в воде поверхностного и придонного горизонтов Онежского озера по таким элементам, как Zn, Pb, Cd и Ni, находится существенно ниже их ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Более высокие концентрации, превышающие ПДК, отмечены для Cu и в ряде случаев для Fe и Mn, что связано с региональными особенностями поверхностных вод Карелии [Лозовик, 2015]. Содержание Pb в озерной воде на порядок ниже, чем Zn. Пространственному распределению большинства рассмотренных металлов по акватории озера свойственна значительная неоднородность, однако концентрации Pb и Cr по акватории озера изменяются незначительно.

Концентрации Fe, Mn и Zn в воде Онежского озера намного ниже их региональных фоновых величин [Лозовик, Платонов, 2005; Лозовик, 2015], а также ниже их содержания во всех источниках формирования химического состава воды озера, что может быть связано с процессами их трансформации в озере и захоронением в донных отложениях [Сабылина, Рыжаков, 2007; Лозовик и др., 2020]. Для Кондопожской и Петрозаводской губ, принимающих промышленные и бытовые сточные воды крупных промцентров, характерно повышенное содержание металлов по сравнению с другими районами озера, однако их концентрация не превышает ПДК. В процессе исследований не выявлено значимой разницы в содержании металлов в приустьевых зонах рек и в воде принимающих их заливов. Содержание ТМ в воде устьев рек сопоставимо с результатами предыдущих исследований [Сабылина, Рыжаков, 2007; Сабылина, 2015; Лозовик и др., 2020].

Анализ воздействия полигонов захоронения ТБО и АИ на химический состав воды малых водотоков позволил выявить основные компоненты-маркеры, показывающие влияние стоков этих полигонов на качество воды рек Нелукса и Сельгская [Зобков и др., 2021a]. В указанных реках выявлено значительное превышение ПДК

по Fe, Mn, Zn и Cu. На основе водного баланса полигонов определен объем эмиссии химических веществ с их территории, а также их вклад в вынос этих веществ с реками в Онежское озеро. Так, на долю полигона АИ приходится около 20 % всех выносимых р. Сельгской взвешенных веществ, 17 % органических легкоокисляемых веществ, 14 % азота нитритного, 3,2 %  $N_{орг}$  и 10 %  $N_{общ}$ . При этом весь аммонийный азот, выносимый рекой, поступает с полигона. Наиболее значимый вклад в вынос химических веществ с водами р. Нелукса полигон ТБО вносит по  $NH_4^+$  (12 %),  $N_{общ}$  (2,0 %),  $Cl^-$  (2,5 %) и  $Na^+$  (1,2 %). За счет небольшого объема поступления сточных вод с полигона ТБО загрязнение р. Нелукса в настоящий момент незначительное, и на всем протяжении ее воды относятся к «слабозагрязненным». Основной сток загрязненных вод поступает в р. Сельгскую, которая по критерию УКИЗВ [РД 52.24.643-2002] классифицируется как «грязная» ниже точки впадения стоков полигона АИ.

#### *Содержание микропластика в Онежском озере*

Микропластик выявлен во всех проанализированных пробах донных осадков Онежского озера, в среднем его содержание составляло  $989,1 \pm 644,1$  ( $n = 36$ ,  $P = 0,95$ ) пластиковых частиц ( $>174$  мкм) на кг сырого веса осадка (шт./кг), или  $6667,1 \pm 4326,8$  ( $n = 36$ ,  $P = 0,95$ ) частиц на кг сухого веса осадка (шт./кг СВ). Внешнее загрязнение по результатам анализа 12 холостых проб в среднем составило  $55 \pm 12$  ( $p = 0,95$ ) частиц МП на пробу донных отложений. Внутренний контроль показал, что извлекаемость МП из донных осадков в среднем составила  $93 \pm 2$  % ( $n = 36$ ,  $p = 0,95$ ).

Минимальное содержание МП установлено в донных осадках на станции W2 в Повенецком заливе ( $234,8$  шт./кг СВ) и на станциях L1811 и L1812 в Малом Онего ( $766,5$  и  $380,0$  шт./кг СВ соответственно). Максимальное его содержание обнаружено на станциях K4 и K1 в вершинной части Кондопожской губы –  $33142$  и  $52107$  шт./кг СВ соответственно (рис. 2). Выявлено, что фрагменты пленки и гранулы концентрируются возле источников их поступления, а волокна накапливаются в крупных зонах седиментации с глубинами более 20 м и в пелагиали озера [Zobkov et al., 2020a].

Полученные результаты в среднем оказались довольно близкими к содержанию МП в донных осадках в урбанизированных областях мира: в бассейне р. Атояк в Мексике ( $1133$  шт./кг СВ (Atoyac River),  $1633$  шт./кг СВ (Zahuapan River),

размер МП  $> 1,2$  мкм [Shruti et al., 2019]) и в р. Жемчужной в Китае ( $1669$  шт./кг СВ, размер МП  $> 20$  мкм [Lin et al., 2018]). В донных осадках Онежского озера они были вдвое выше по сравнению с оз. Юэцзинь в Китае ( $867$  шт./кг СВ, размер МП  $> 1,2$  мкм [Wen et al., 2018]), прибрежными осадками оз. Онтарио в Канаде ( $760$  шт./кг СВ, размер МП  $> 63$  мкм [Ballent et al., 2016]) и речными осадками в городе Шанхай, Китай ( $802$  шт./кг СВ, размер МП  $> 1,0$  мкм) [Peng et al., 2018]. И как минимум в два раза выше, чем в донных осадках Балтийского моря ( $876$  шт./кг СВ, размер МП  $> 174$  мкм [Esiukova et al., 2020]).

Высокое содержание МП в донных осадках Онежского озера подчеркивает важную роль больших озер в процессах его накопления в донных осадках водных объектов суши. Статистически более высокое содержание МП в Онежском озере по сравнению с Балтийским морем указывает на большую скорость его накопления в этом пресноводном водоеме по сравнению с морем, несмотря на значительно меньшую плотность населения на водосборе озера, интенсивность хозяйственной деятельности и урбанизации [Зобков и др., 2021б].

Внешнее загрязнение проб из водного столба было на 98 % представлено волокнами. По результатам анализа оно составило около  $197$  шт./пробу или  $34$  шт./м<sup>3</sup>, что существенно ниже, чем содержание МП в пробах. Максимальное количество МП обнаружено в воде Кондопожской губы в районе выпуска сточных вод Кондопожского промцентра (ст. K3), где оно достигало  $3680$  шт./м<sup>3</sup>. При этом на глубоководной ст. K6 в центральной части губы наблюдалась минимальная концентрация МП ( $78$  шт./м<sup>3</sup>).

Распределение частиц МП в водном столбе Кондопожской губы и Большом Онего различалось по сезонам. Так, весной 2019 г. среднее содержание МП без учета экстремальных значений составило  $449$  ( $SD^1 322$ ) шт./м<sup>3</sup>. Весной 2020 г. в центральной части озера и Кондопожской губе содержание МП в воде было выше по сравнению с 2019 г. В среднем, без учета экстремальных значений, оно составило  $2456$  ( $SD 1177$ ) шт./м<sup>3</sup>. Экстремально высокое количество МП обнаружено на станции B2, где оно превышало  $21$  тыс. шт./м<sup>3</sup>. В Кондопожской губе наибольшее содержание МП наблюдалось на станции K3, рядом с выпуском сточных вод. Летом 2020 г. содержание МП в водном столбе изученных районов было существенно

<sup>1</sup> SD – standard deviation, стандартное отклонение.

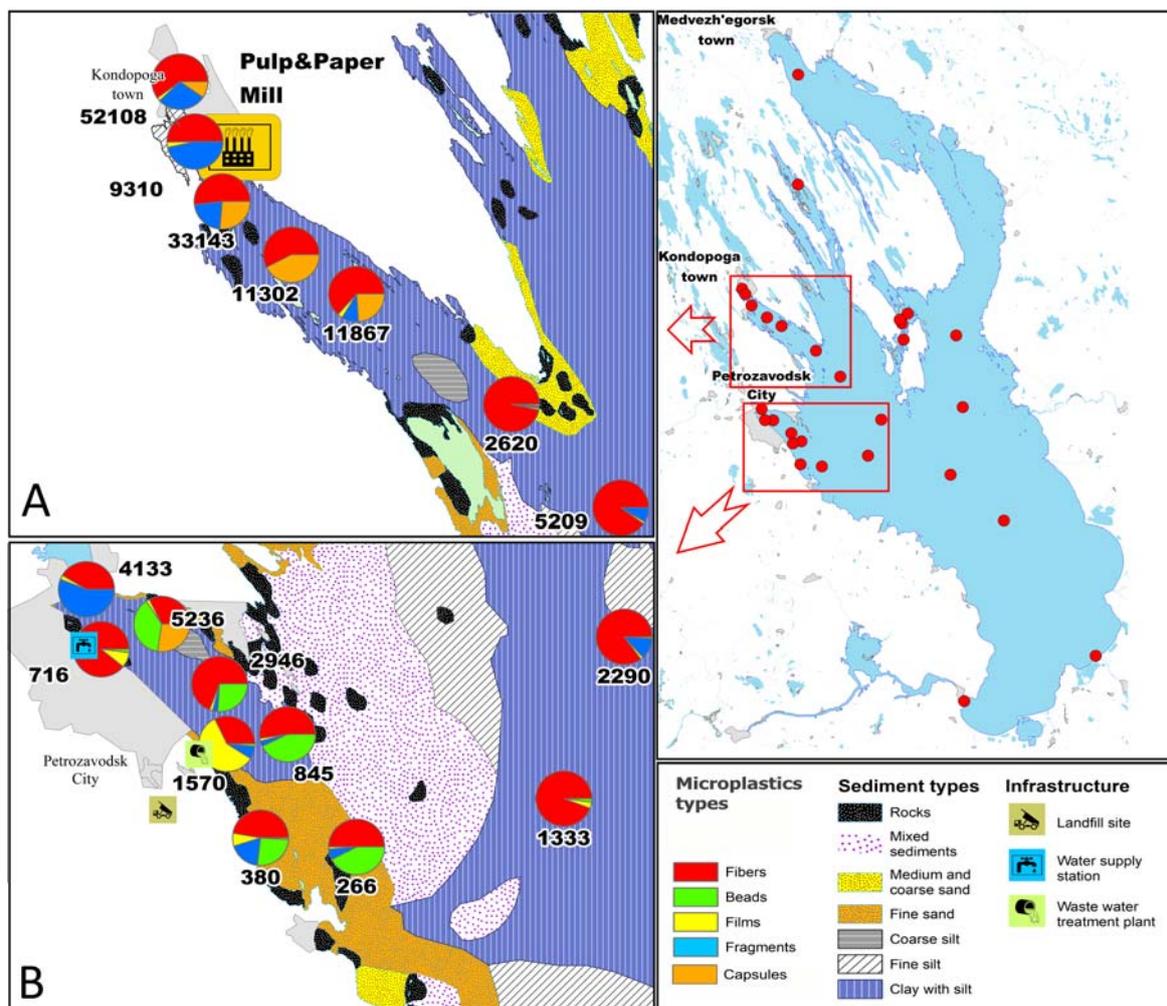


Рис. 2. Содержание микропластика в донных осадках (шт./кг СВ) и типы грунтов в некоторых районах Онежского озера [Zobkov et al., 2021б]. А – Петрозаводская губа и Центральное Онего; В – Кондопожская губа

Fig. 2. Microplastic content (pcs/kg DW) in different types of bottom sediments of some areas of Lake Onego [Zobkov et al., 2021б]. А – Petrozavodsk Bay and Central Onego; В – Kondopoga Bay

ниже, чем наблюдалось ранее в весенние периоды. Максимальное его количество обнаружено опять же на ст. КЗ в вершине Кондопожской губы, где достигало 820 шт./м<sup>3</sup>. В среднем, без учета экстремальных значений, в губе оно составило 109 (SD 52) шт./м<sup>3</sup>, что сопоставимо с данными, полученными ранее в весенний период для Балтийского моря в зоне влияния пресных вод Балтийского канала с использованием ячеи аналогичного размера [Zobkov et al., 2019], где в среднем по объему оно составило 79,1 шт./м<sup>3</sup>. В другие сезоны содержание МП в водном столбе Онежского озера было существенно выше, чем в Балтийском море, что согласуется с ранее полученными выводами о высоком содержании МП в донных осадках озера по сравнению с Балтийским морем [Zobkov et al., 2020а].

Во всех водных пробах преобладали волокна, в среднем их количество составило 99 % от общего. В донных отложениях МП также в основном был представлен волокнами, но их доля составила всего 50–60 %. В целом закономерности распределения МП, содержащегося в водном столбе Кондопожской губы (рис. 3), соответствуют тенденциям, выявленным для донных осадков этого залива, где максимальное количество МП было также обнаружено в вершинной его части (ст. К1, до 52 тыс. шт./кг СВ).

*Химический состав частиц микропластика по данным рамановской и микро-ИК-фурье-спектроскопии*

Рамановская спектроскопия позволила успешно идентифицировать в донных осад-

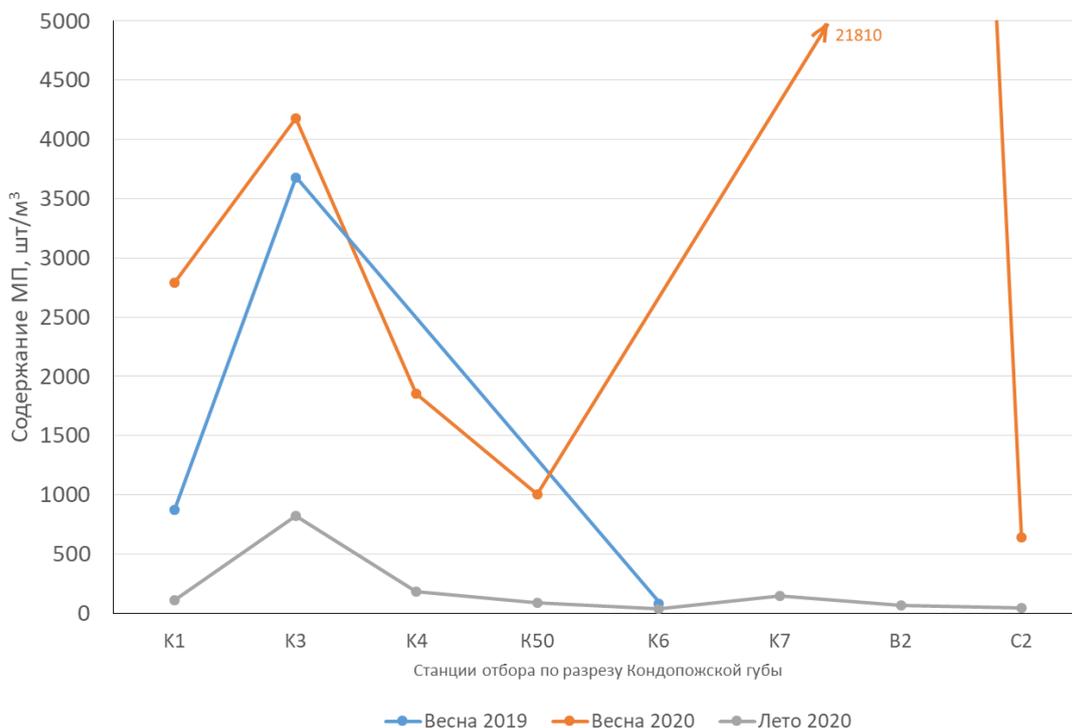


Рис. 3. Содержание волокон (шт./м<sup>3</sup>) в водном столбе Онежского озера по разрезу K1-B2 в различные сезоны

Fig. 3. Fibers (pcs/m<sup>3</sup>) in the water column of Lake Onego along the vertical profile K1-B2 in different seasons

ках Онежского озера 54 частицы МП, или 74 % от исследованных образцов. Всего в осадках обнаружено 16 различных классов полимеров. Наиболее распространенным полимером является полиэтилен и его сополимеры – 17 % от общего количества, на втором месте акрил и поликарбонат – по 15 %, остальные – менее 15 % каждый (рис. 4). При этом 72 % из идентифицированных МП составляют полимеры, плотность которых выше плотности воды (PC, PET, AC, PS, PTFE и др.), что указывает на их преимущественное накопление в озерах и подтверждает ранее полученный вывод для Петрозаводской губы [Zobkov et al., 2020a].

В воде Онежского озера с помощью рамановской и ИК-фурье-спектроскопии успешно идентифицированы 95 образцов МП (81 %). В воде преобладали синтетические полимеры, идентифицированные по присутствию различных синтетических добавок (пластификаторы, стабилизаторы и др., 30 % от общего количества идентифицированных частиц) (рис. 4). На втором месте находились полипропилен PP и PET, на каждый из которых приходилось по 12 %. Доля полимеров естественного происхождения составила 12 %.

В воде Онежского озера обнаружено существенно больше полипропилена, чем в его донных

осадках; доля PET и PVC в воде также была существенно выше. Вместе с тем PE в воде было более чем в 2 раза ниже, чем в осадках. В обеих средах наблюдалось близкое содержание полиамида (нейлона, PA), модифицированной целлюлозы (MCE) и природных полимеров (NP).

Исследование частиц МП с применением рамановской и ИК-фурье-спектроскопии позволило оценить долю синтетических полимеров в общем пуле обнаруженных частиц, которая в целом составила 90 %.

#### Морфология частиц микропластика

Электронная сканирующая микроскопия позволила установить тонкие детали морфологического строения полимеров, а EDS-микроанализ – получить информацию об относительном содержании химических элементов в поверхностном слое полимеров.

Морфологическое строение полимеров характеризуется наличием микро- и наноразмерных слоев, пор, трещин, причем их количество зависит от типа пластика и степени его деструкции (рис. 5). На поверхности пластиков, как волокон, так и частиц, выделенных из водных проб, обнаружены диатомовые водоросли *Aulacoseira islandica*, *Tabellaria flocculosa*,

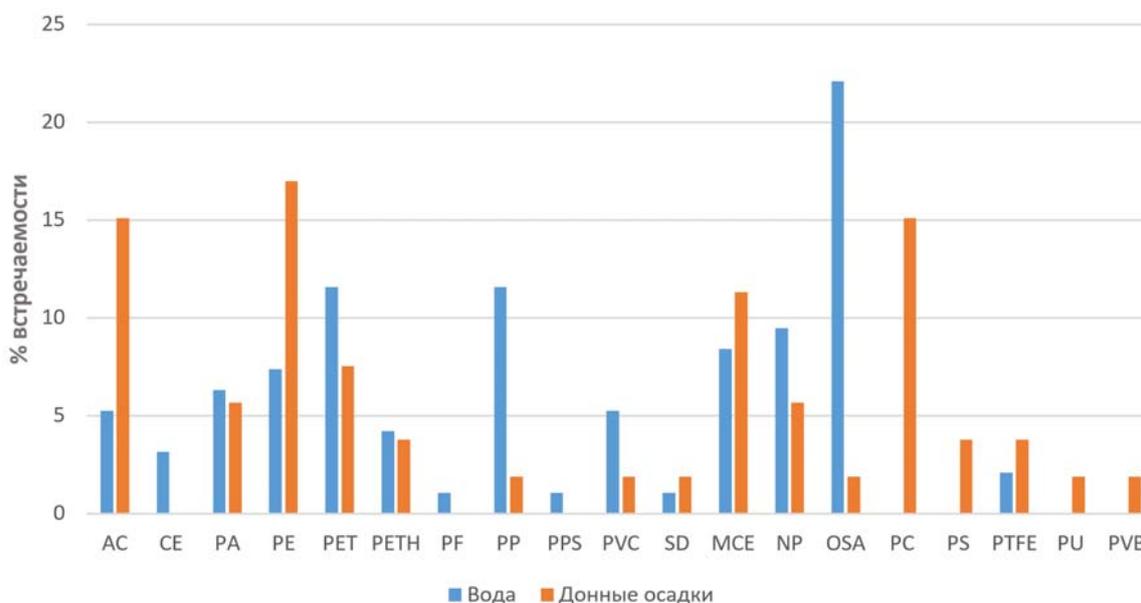


Рис. 4. Процент встречаемости различных полимеров и других веществ в воде и донных осадках Онежского озера. PE – полиэтилен и его сополимеры, PET – полиэтилентерефталат, PP – полипропилен и его сополимеры, PVC – поливинилхлорид и его сополимеры, PS – полистирол, PA – полиамид, PU – полиуретан, PC – поликарбонат, AC – акрил, PTFE – политетрафторэтил и другие фторопласты, PVB – поливинилбутираль, SD – синтетические красители, OSA – другие синтетические добавки, PETH – алкидные (полиэфирные) смолы, краски и клеи на их основе, PF – фенол-формальдегидные смолы, PPS – полифениленсульфид, MCE – модифицированная целлюлоза, CE – целлюлоза, NP – другие органические материалы природного происхождения

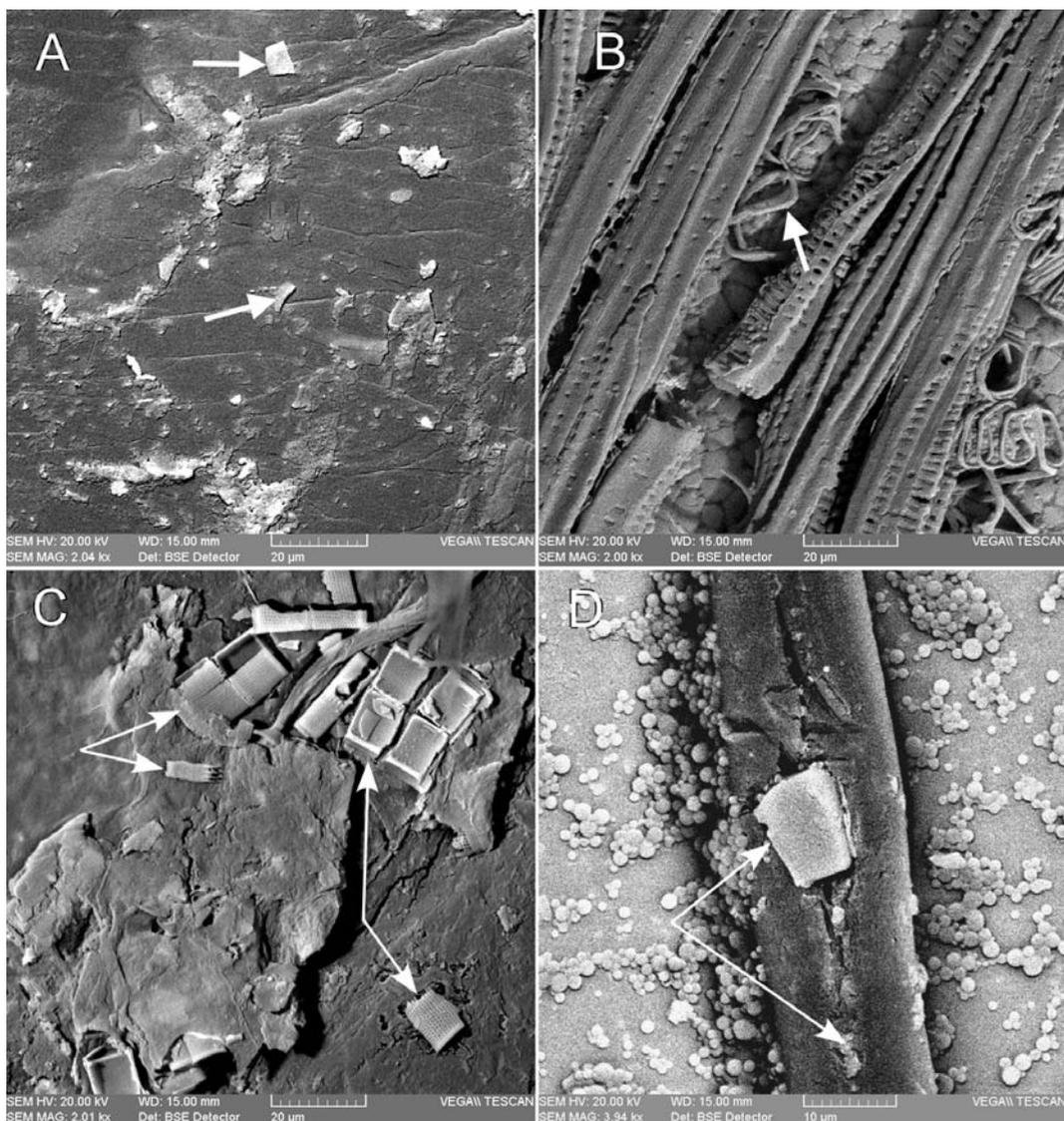
Fig. 4. Relative abundance of different polymer types in water and sediments of Lake Onego. PE – polyethylene and co-polymers, PET – polyethyleneterephthalate, PP – polypropylene and co-polymers, PVC – polyvinylchloride and co-polymers, PS – polystyrol, PA – polyamide, PU – polyurethane, PC – polycarbonate, AC – acrylic, PTFE – polytetrafluoroethylene and other fluoropolymers, PVB – polyvinilbutiral, SD – synthetic dies, OSA – other synthetic additives, PETH – polyester resins, dies and glues, PF – phenol formaldehyde resins, PPS – polyphenylene sulfide, MCE – artificially modified cellulose, CE – cellulose, NP – other natural polymers

*Aulacoseira* sp. и др. [Kovalevski, Zobkov, 2021]. На поверхности МП, выделенных из донных отложений, диатомеи не обнаружены. Минеральные включения выявлены фактически на всех микропластиках. Элементный состав некоторых из них характерен для красителей, например Ba-содержащих. Однако в более чем 10 образцах, отобранных из водных проб и донных отложений, выявлены минеральные зерна и агрегаты со следами огранки, свидетельствующие об их непосредственной кристаллизации в пластике [Kovalevski, Zobkov, 2021]. Минеральные включения имеют комплексный элементный состав, в который входит Ca, и расположены в порах и трещинах, которые, исходя из их морфологии, образовались при кристаллизации и росте минеральных включений. Данный фактор, который нами отмечен ранее и назван минералогическим фактором деструкции пластика, обнаружен в волокнах и частицах различных пластиков, как из водных проб, так и из донных отложений Онежского озера (рис. 5, D).

Кроме того, установлено, что различные пластики в различной степени являются носителями ТМ [Kovalevski, Zobkov, 2021]. Например, на поверхности частиц полиэтилена помимо предполагаемых зерен красителя обнаружен только Fe, тогда как на поверхности волокон и частиц полипропилена, полиакрилонитрила, нейлона 6 и др. – широкий спектр таких тяжелых металлов, как Fe, Cr, Ni, Mn, Zn, Sn, Pb.

#### Размерный ряд микропластика и его моделирование

В процессе работы над проектом выдвинута гипотеза о возможности применения теории фрактальной размерности для описания распределений микропластика по размерам. В развитие идеи о фрактальном подобию, характерном для разных размерных классов МП в природе, была разработана математическая модель стохастического разрушения макрочастиц пластика до размера микропластика



**Рис. 5.** SEM-изображения, иллюстрирующие различные механизмы разрушения микропластика (показаны стрелками): А – локальное отслоение частиц нанопластика; В – разрушение двухкомпонентной частицы с образованием микроволокон; С – микробиологическое разрушение под действием диатомовых водорослей при их росте; D – минералогическое разрушение, вызванное ростом микрокристалла в теле волокна

**Fig. 5.** SEM-images, illustrating the mechanisms of microplastics destruction: A – local flake of nanoplastics particles; B – destruction of bicomponent polymer with microfibers formation; C – microbiological destruction under the impact of diatoms; D – mineralogical destruction caused by crystal formation in the fiber

с размерами 0,01–5,00 мм [Bagaev, Zobkov, 2021]. В модель внесены эмпирические параметризации положения разлома, вероятности разлома в зависимости от формы частицы и удаление самых мелких частиц при переходе в микронный размерный класс (нанопластик).

Для моделирования собственно процесса фильтрации на сетке была разработана модель, которая пропускает заданный набор трехмерных частиц (в квазиэллиптическом приближении) через двумерную сетку с задан-

ым размером ячейки [Bagaev, Zobkov, 2021]. Случайно задаваемые параметры определяют угол поворота частицы в пространстве, размер ее проекции на двумерную плоскость и положение центра частицы относительно углов ячейки. Проведено сопряжение результатов моделирования разрушения пластика со стохастической моделью фильтрации частиц МП. Эта модель позволила качественно показать, как изменяется форма размерно-частотного распределения частиц МП, если они фильтруются через

нейстонную сеть. С использованием опубликованных данных уточнены формы размерно-частотных распределений МП, выделена область гистограммы, которая хорошо аппроксимируется степенным законом распределения случайной величины, что согласуется с известными в природе распределениями, например размеров обломков камней [Turcotte, 1997] и органической взвеси [Davies et al., 2021].

При сравнении отклонения модельного размерно-частотного распределения при различных размерах ячейки фильтрующей сетки удалось показать, что использование фильтрующей сети при отборе проб вносит искажение в общее размерно-частотное распределение частиц и занижает оценку общего количества частиц в пробе. Данная эмпирическая зависимость была выражена в аналитическом виде, что в дальнейшем позволит ее применять для коррекции наблюдаемых в природе распределений и проводить сравнение результатов, полученных с применением сетей с различной ячейкой (рис. 6). Сравнение получаемых с помощью модели результатов сопоставимо с результатами натуральных исследований, проведенных с использованием сетей различного размера [Michida et al., 2019].

### Сорбция тяжелых металлов частицами микропластика

Выявлена сорбционная способность образцов микропластика к красителям МС и МЖ [Kulik et al., 2023]. Адсорбция МС говорит о наличии функциональных групп кислотного характера на поверхности образцов, причем для состаренных пластиков это значение выше, чем для новых, что может быть связано с увеличением количества кислородсодержащих групп, которые, как правило, выступают активными центрами, присутствующими на поверхности пластика. Присутствие активных функциональных групп, сорбирующих основной краситель МС, позволило предположить наличие взаимодействия кислородсодержащих функциональных групп с катионами тяжелых металлов. В дальнейших экспериментах было показано наличие взаимодействия тяжелых металлов с частицами МП, а также получены его сорбционные характеристики [Kulik et al., 2023].

По результатам 24-часовых экспериментов, проведенных с искусственно измельченными частицами РЕТ в воде Онежского озера, были получены изотермы сорбции  $\Gamma = f(C_p)$  на поверхности частиц РЕТ для пяти металлов (Co, Ni, Cu,

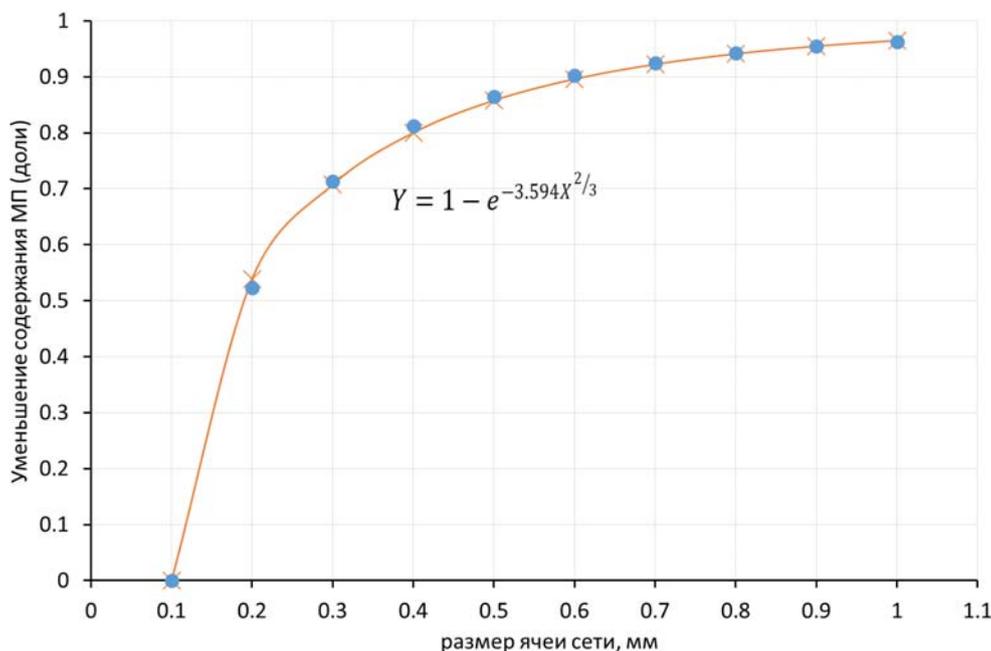


Рис. 6. Доля потерь частиц микропластика при использовании сетей с ячейкой различных размеров: от 0,1 (условно принято как нулевые потери) до 1,0 мм (96 % потерь) согласно разработанной модели. Синие круги – точки, полученные по модели; оранжевая линия – результат интерполяции аналитической зависимостью

Fig. 6. Calculated microplastics loss in meshes of different sizes: from 0.1 (conventionally attributed to zero loss) to 1.0 mm (96 % loss). Blue circles – points from mathematical model, orange line – interpolation with analytical function

Cd, Pb). Выявлено, что изотермы сорбции ТМ в природных водах существенно отличаются от получаемых в дистиллированной воде. В первую очередь это связано с присутствием в природных водах органического вещества, с которым ТМ образуют стойкие комплексы, а также относительно высокой концентрацией в них Fe и Mn, конкурирующих с другими металлами за активные центры и влияющих на их сорбционную способность [Kulik et al., 2023].

#### Поглощение частиц микропластика водными организмами

Во всех вариантах опыта с частицами ABS четырех размерных классов (<50; 50–100; 100–250; >250 мкм) рачок *G. fasciatus* активно поглощал частицы МП [Kalinkina et al., 2022]. В опытах с частицами размером 100–250 мкм рачками потреблено наибольшее количество частиц. Ракообразные, выжившие в пятисуточном эксперименте, проглатывали более мелкие частицы, чем погибшие. Кроме того, установлено, что ракообразные *G. fasciatus* предпочитают наиболее мелкие частицы среди тех, что находились в суспензии (рис. 7). Средний размер проглоченных частиц составил  $100 \pm 5$  мкм. При сопоставлении количества проглоченных рачками *G. fasciatus* частиц с их концентрацией в тестируемой среде рассчитана максимальная

скорость поглощения частиц микропластика:  $2 \times 10^{-5}$  (экз. · сут)<sup>-1</sup> [Kalinkina et al., 2022].

Чтобы оценить последствия загрязнения частицами МП литоральной зоны Онежского озера для популяции *G. fasciatus*, использованы данные по концентрации фрагментов микропластика в донных отложениях устья р. Шуя, впадающей в Петрозаводскую губу Онежского озера [Zobkov et al., 2020a]. Концентрация фрагментов МП в илах этого района составила 2314 фрагментов МП/кг СВ. Оказалось, с учетом максимальной продолжительности активного питания взрослых самцов *G. fasciatus* около 6 месяцев, максимальной концентрации фрагментов, наблюдаемой нами в Онежском озере, и расчетной скорости потребления рассматриваемой размерной фракции МП можно ожидать, что в природных условиях одна особь *G. fasciatus* может проглотить только одну частицу МП за свой жизненный цикл. Таким образом, в условиях современного уровня загрязнения литорали Онежского озера частицами МП неправильной формы и размером около 100 мкм их негативное действие на популяцию *G. fasciatus* маловероятно. Для оценки влияния других форм и размеров МП на экосистему озера в целом требуется дальнейшее изучение скорости потребления водными организмами волокон, которые преобладают в воде и донных осадках Онежского озера, а также возможности передачи МП по пищевым цепям.

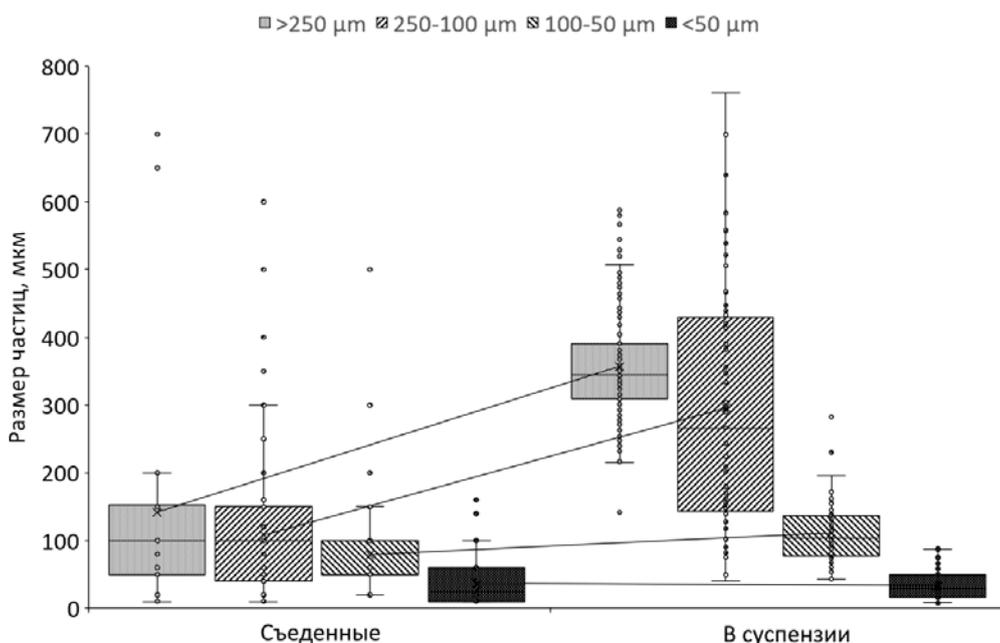


Рис. 7. Зависимость между размером частиц, съеденных рачками *G. fasciatus* в эксперименте, и размером частиц, присутствовавших в воде

Fig. 7. Box plot of the size of the ingested polymer particles and those that were in the suspension in different treatments

## Выводы

Сезонные гидрохимические исследования на Онежском озере, проведенные в 2019–2021 гг., позволили оценить современное его состояние по химическим показателям. Проанализировано изменение некоторых характеристик химического состава воды в многолетнем плане с привлечением архивных данных. Установлено, что пелагиаль Онежского озера (центральная и южная части, Большое и Малое Онего, Заонежский залив) сохраняет высокое качество воды. Вместе с тем отмечается тенденция к снижению соотношения  $N_{\text{мин}} : P_{\text{общ}}$  за последние тридцать лет в большинстве районов озера, что свидетельствует о признаках его эвтрофирования. По химическим показателям качества воды определена степень загрязнения малых притоков Онежского озера, подверженных влиянию полигонов захоронения ТБО и активных илов станции биологической очистки сточных вод г. Петрозаводска. Определены объемы выноса загрязняющих веществ с водами этих рек в Онежское озеро.

Современное содержание Zn, Pb, Cd и Ni в воде Онежского озера существенно ниже их ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Концентрации, превышающие ПДК, отмечены для Cu и в ряде случаев для Fe и Mn, что характерно для поверхностных вод Карелии. Вместе с тем за счет протекания внутриводоемных процессов трансформации веществ в воде Онежского озера их концентрация намного ниже, чем в среднем по региону. Повышенное содержание металлов по сравнению с открытой частью озера отмечается в Кондопожской и Петрозаводской губах, принимающих промышленные и бытовые сточные воды, однако концентрация ТМ в них не превышает ПДК.

Определено содержание микропластика и установлены закономерности его распределения в донных осадках Онежского озера. Обнаружено активное аккумулятивное микропластика в донных осадках озера. Содержание МП в осадках озера примерно в 2 раза выше, чем Балтийского моря. Установлено, что накопление МП зависит от гидродинамических факторов и находится во взаимосвязи с физико-химическими параметрами осадка. Эти результаты показывают, что крупные водные объекты суши являются первичными приемниками и накопителями этого нового вида загрязнения, что необходимо учитывать при обосновании инновационной стратегии охраны водных объектов.

Выявлены пространственные и сезонные закономерности распределения микропластика в водном столбе Онежского озера. В весенний

период наблюдается максимальное его содержание в воде озера, в то время как летом оно существенно ниже. Вместе с тем содержание микропластика в воде озера существенно выше, чем ранее было установлено для Балтийского моря с применением ячеей такого же размера, что согласуется с данными по донным осадкам, полученными нами ранее.

С помощью SEM-EDS и рамановской спектроскопии выявлен механизм минералогической деструкции пластика, определяемый кристаллизацией и ростом микроминералов, что приводит к локальным разрывам пластика и ускорению процессов его деструкции. Обнаружено, что пластики являются носителями ТМ в форме нано- и микроразмерных включений на поверхности, в порах и трещинах пластика. Диатомовые водоросли *Aulacoseira islandica*, *Tabellaria flocculosa*, *Aulacoseira* sp. и др., обнаруженные на поверхности и в порах пластика, выделенных из водных проб, увеличивают удельную плотность частиц МП. Морфологическая структура поверхности полимеров, найденных в природе, характеризуется наличием микро- и наноразмерных слоев, пор, трещин, причем их количество зависит от типа пластика и степени его деструкции.

В результате экспериментальных работ модифицирована методика экстракции МП из донных отложений. Разработаны методики фракционирования частиц МП и десорбции металлов с поверхности частиц МП, позволившие получить сопоставимые и воспроизводимые результаты анализа содержания металлов на их поверхности. При изучении процесса сорбции получены его количественные и качественные характеристики.

Впервые предложены модель генерации МП из набора макрофрагментов за счет стохастического разрушения и модель фильтрации трехмерных фрагментов МП на сетке. Установлено хорошее соответствие результатов, полученных с помощью моделей, с наблюдаемыми в природе распределениями. Впервые предложена модель фильтрации трехмерных фрагментов МП, которая позволяет объяснить форму некоторых наблюдаемых в природе распределений. Проведенные эксперименты показали, что использование сети при отборе проб воды влияет на форму размерно-частотного распределения частиц. Проведенный регрессионный анализ зависимости величины потерь от размера сетки позволил выявить и параметризовать эту зависимость в виде аналитической функции. Выявленная зависимость может быть использована для корректировки наблюдаемых в природе уровней МП

в зависимости от размера ячеек сети, применяемой при отборе проб.

Установлено, что в условиях современного уровня загрязнения литорали Онежского озера частицами МП неправильной формы и размером около 100 мкм их негативное действие на популяцию *G. fasciatus* маловероятно.

## Литература

Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике / Под ред. П. А. Лозовика, Н. А. Ефременко. СПб.: Нестор-История, 2017. 272 с.

Балаганский А. Ф., Карпечко В. А., Литвиненко А. В., Сало Ю. А. Ресурсы речного стока и водный баланс // Крупнейшие озера-водохранилища северо-запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 31–38.

Зобков М. Б., Зобкова М. В., Сабылина А. В., Ефремова Т. А. Оценка воздействия фильтрационных вод полигонов захоронения отходов и активных илов на качество воды малых рек гумидной зоны // Теоретическая и прикладная экология. 2021а. № 4. С. 119–126. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126

Зобков М. Б., Чубаренко И. П., Есюкова Е. Е., Белкина Н. А., Ковалевский В. В., Зобкова М. В., Ефремова Т. А., Галахина Н. Е. Озера как аккумуляторы микропластика на его пути с суши в Мировой океан. Обзор исследований // Известия РГО. 2021б. Т. 15, № 4. С. 68–86. doi: 10.31857/s0869607121040054

Лозовик П. А. Нормирование допустимой антропогенной нагрузки на водные объекты с экологических и геохимических позиций // Научное обеспечение реализации «Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 года». Петрозаводск, 2015. С. 446–452.

Лозовик П. А., Бородулина Г. С., Карпечко Ю. В., Кондратьев С. А., Литвиненко А. В., Литвинова И. А. Биогенная нагрузка на Онежское озеро по данным натурных наблюдений // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. № 5. С. 35–52. doi: 10.17076/lim303

Лозовик П. А., Кулик Н. В., Ефременко Н. А. Литофильные элементы и тяжелые металлы в Онежском озере: источники поступления, содержание и трансформация // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. № 4. С. 62–74. doi: 10.17076/lim1189

Лозовик П. А., Платонов А. В. Определение региональных предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ на примере Карельского гидрографического района // Геоэкология, инженерная геология, гидрология, геохронология. 2005. № 6. С. 527–532.

Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н. Н. Филатов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. 151 с.

РД 52.24.643-2002. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Ростов-на-Дону, 2002. 49 с.

Росстат, 2020. Федеральная служба государственной статистики. Показатели муниципальных районов.

Сабылина А. В. Химический состав воды Онежского озера // Крупнейшие озера-водохранилища северо-запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2015. С. 72–77.

Сабылина А. В., Рыжак А. В. Химический состав воды Онежского озера // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 29–40.

Amaral-Zettler L. A., Zettler E. R., Slikas B., Boyd G. D., Melvin D. W., Morrall C. E., Proskurowski G., Mincer T. J. The biogeography of the Plasticsphere: implications for policy // *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2015. Vol. 13(10). P. 541–546. doi: 10.1016/S0025-326X(01)00114-X

Andrady A. L. Microplastics in the marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. Vol. 62. P. 1596–1605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

Ashton K., Holmes L., Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment // *Mar. Pollut. Bull.* 2010. Vol. 60. P. 2050–2055. doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.014

Bagaev A., Zobkov M. Prediction of microplastics particles size-frequency distribution via the stochastic modelling of their formation and filtration on the net // EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-7761. doi: 10.5194/egusphere-egu21-7761

Beeton A. M. Large freshwater lakes: present state, trends, and future // *Environ. Conserv.* 2002. Vol. 29(1). P. 21–38. doi: 10.1017/S0376892902000036

Ballent A., Corcoran P. L., Madden O., Helm P. A., Longstaffe F. J. Sources and sinks of MPs in Canadian Lake Ontario nearshore, tributary and beach sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. Vol. 110(1). P. 383–395. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.037

Brennecke D., Duarte B., Paiva F., Caçador I., Canning-Clode J. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2016. Vol. 178. P. 189–195.

Browne M. A., Crump P., Niven S. J., Teuten E. L., Tonkin A., Galloway T., Thompson R. C. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45. P. 9175–9179. doi: 10.1021/es201811s

Dris R., Imhof H., Sanchez W., Gasperi J., Galgani F., Tassin B., Laforsch C. Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-) plastic particles // *Environ. Chem.* 2015. Vol. 12(5). P. 539–550. doi: 10.1071/EN14172

Dubaish F., Liebezeit G. Suspended microplastics and black carbon particles in the jade system, Southern North Sea // *Water Air Soil Pollut.* 2013. Vol. 224. doi: 10.1007/s11270-012-1352-9

Esiukova E., Zobkov M., Chubarenko I. Data on microplastic contamination of the Baltic Sea bottom sediment samples in 2015–2016 // *Data in brief*. 2020. Vol. 28. Art. 104887. doi: 10.1016/j.dib.2019.104887

- Fendall L. S., Sewell M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastic facial cleansers // *Mar. Pollut. Bull.* 2009. Vol. 58. P. 1255–1228. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.025
- Galakhina N., Zobkov M., Zobkova M. Current chemistry of Lake Onego and its spatial and temporal changes for the last three decades with special reference to nutrient concentrations // *Environ. Nanotechnol. Monit. Mag.* 2022. Vol. 17. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100619
- Gregory M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions // *Philos. Trans. R. Soc. B.* 2009. Vol. 364(1526). P. 2013–2025.
- International Organization for Standardization (ISO) TR 21960:2020. Plastics-Environmental aspects - State of knowledge and methodologies. 2020.
- Kalinkina N., Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N. Assessment of the microplastics size range and ingestion intensity by *Gmelinoides fasciatus* Stebbing, an invasive species of Lake Onego // *Environ. Toxicol. Chem.* 2022. Vol. 41(1). P. 184–192. doi: 10.1002/etc.5257
- Kovalevski V., Zobkov M. Destruction of microplastics in the natural environment // EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-5407. doi: 10.5194/egusphere-egu21-5407
- Kulik N., Efremenko N. Assessment of the sorption capacity of PET microparticles in natural water with respect to metals // EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-4438. doi: 10.5194/egusphere-egu21-4438
- Kulik N. V., Zobkov M. B., Efremenko N. A., Kovalevski V. V., Rozhkova V. S. Features of Heavy Metals Sorption by Microplastics in Environmentally Relevant Conditions // *Water Resources.* 2023. Vol. 50, no. 6. P. 897–910. doi: 10.1134/S0097807823700203
- Lin L., Zuo L. Z., Peng J. P., Cai L. Q., Fok L., Yan Y., Li H., Xu X. R. Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: a case study in the Pearl River along Guangzhou City, China // *Science of the total environment.* 2018. Vol. 644. P. 375–381. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.327
- Magnusson K., Norén F. Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant: Report C 55. IVL Swedish Environmental Research Institute. 2014.
- Masura J., Baker J. E., Foster G. D., Arthur C., Herring C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. 2015. URL: [https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa\\_microplastics\\_methods\\_manual.pdf](https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf) (дата обращения: 06.07.2015).
- Michida Y., Chavanich S., Chiba S., Cordova M. R., Cozsar Cabanas A., Glagani F., Hagmann P., Hinata H., Isoze A., Kershaw P., Kozlovskii N., Li D., Lusher A. L., Marti E., Mason S. A., Mu J., Saito H., Shim W. J., Syakti A. D., Takada H., Thompson R., Tokai T., Uchida K., Vasilenko K., Wang J. Guidelines for harmonizing ocean surface microplastic monitoring methods. Version 1.1. Ministry of the Environment, Japan. 2019. doi: 10.25607/OBP-867
- Moore C. J., Moore S. L., Leecaster M. K., Weisberg S. B. A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre // *Mar. Pollut. Bull.* 2001. Vol. 42(12). P. 1297–1300. doi: 10.1016/S0025-326X(01)00114-X
- Peng G., Xu P., Zhu B., Bai M., Li D. Microplastics in freshwater river sediments in Shanghai, China: a case study of risk assessment in megacities // *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 234. P. 448–456. doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.034
- Rozhkova V. S., Kovalevski V. V. Determination of adsorption of cationic and anionic dyes onto shungite by Raman spectroscopy // *Spectroscopy.* 2019. Vol. 34(7). P. 45–54.
- Shruti V. C., Jonathan M. P., Rodriguez-Espinosa P. F., Rodríguez González F. Microplastics in freshwater sediments of Atoyac River basin, Puebla city, Mexico // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 654. P. 154–163. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.054
- Talvitie J., Mikola A., Setälä O., Heinonen M., Koistinen A. How well is microliter-purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microliter in a tertiary level wastewater treatment plant // *Water Res.* 2017. Vol. 109. P. 164–172.
- Turcotte D. L. Fractals and chaos in geology and geophysics, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.; New York, 1997.
- Wen X., Du C., Xu P., Zeng G., Huang D., Yin L., Yin Q., Hu L., Wan J., Zhang J., Tan S., Deng R. Microplastic pollution in surface sediments of urban water areas in Changsha, China: abundance, composition, surface textures // *Mar. Pollut. Bull.* 2018. Vol. 136. P. 414–423. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.043
- UNEP. Plastic in cosmetics. 2015. 33 p.
- Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V., Zobkova M., Efremova T., Galakhina N. Microplastic abundance and accumulation behavior in Lake Onego sediments: a journey from the river mouth to pelagic waters of the large boreal lake // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020a. Vol. 8(5). doi: 10.1016/j.jece.2020.104367
- Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V., Zobkova M., Efremova T., Galakhina N. Microplastics in Lake Onego sediments: occurrence and accumulation patterns // EGU General Assembly 2021, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-4028. doi: 10.5194/egusphere-egu21-4028
- Zobkov M. B., Esiukova E. E. Evaluation of the Munich Plastic Sediment Separator efficiency in extraction of microplastics from natural marine bottom sediments // *Limnol. Oceanogr. Methods.* 2017. Vol. 15. P. 967–978. doi: 10.1002/lom3.10217
- Zobkov M. B., Esiukova E. E. Microplastics in a marine environment: Review of methods for sampling, processing, and analyzing microplastics in water, bottom sediments, and coastal deposits // *Oceanology.* 2018. Vol. 58. P. 137–143. doi: 10.1134/S0001437017060169
- Zobkov M. B., Esiukova E. E., Zyubin A. Y., Samusev I. G. Microplastic content variation in water column: The observations employing a novel sampling tool in stratified Baltic Sea // *Mar. Pollut. Bull.* 2019. Vol. 138. P. 193–205. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.047
- Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N., Efremova T. Method for microplastics extraction from Lake sediments // *MethodsX.* 2020b. Vol. 7. doi: 10.1016/j.mex.2020.101140

## References

- Amaral-Zettler L. A., Zettler E. R., Slikas B., Boyd G. D., Melvin D. W., Morrall C. E., Proskurowski G., Mincer T. J. The biogeography of the Plastisphere: implications for policy. *Front. Ecol. Environ.* 2015;13(10): 541–546. doi: 10.1016/S0025-326X(01)00114-X
- Andrady A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 2011;62:1596–1605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- Ashton K., Holmes L., Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 2010;60:2050–2055. doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.014
- Bagaev A., Zobkov M. Prediction of microplastics particles size-frequency distribution via the stochastic modelling of their formation and filtration on the net. *EGU General Assembly 2021*, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-7761. doi: 10.5194/egusphere-egu21-7761
- Balaganskii A. F., Karpechko V. A., Litvinenko A. V., Salo Yu. A. Water runoff resources and water balance. *Krupneishie ozera-vodokhranilishcha severo-zapada evropeiskoi territorii Rossii: sovremennoe sostoyanie i izmeneniya ekosistem pri klimaticheskikh i antropogennykh vozdeistviyakh = The largest lakes-reservoirs of the North-West European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and anthropogenic impact.* Petrozavodsk: KarRC RAS; 2015. P. 31–38. (In Russ.)
- Ballent A., Corcoran P. L., Madden O., Helm P. A., Longstaffe F. J. Sources and sinks of MPs in Canadian Lake Ontario nearshore, tributary and beach sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 2016;110(1):383–395. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.037
- Beeton A. M. Large freshwater lakes: present state, trends, and future. *Environ. Conserv.* 2002;29(1):21–38. doi: 10.1017/S0376892902000036
- Brennecke D., Duarte B., Paiva F., Caçador I., Canning-Clode J. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2016;178:189–195. doi: 10.1016/j.ecss.2015.12.003
- Browne M. A., Crump P., Niven S. J., Teuten E. L., Tonkin A., Galloway T., Thompson R. C. Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 2011;45:9175–9179. doi: 10.1021/es201811s
- Dris R., Imhof H., Sanchez W., Gasperi J., Galgani F., Tassin B., Laforsch C. Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-) plastic particles. *Environ. Chem.* 2015;12(5):539–550. doi: 10.1071/EN14172
- Dubaish F., Liebezeit G. Suspended microplastics and black carbon particles in the jade system, Southern North Sea. *Water Air Soil Pollut.* 2013;224. doi: 10.1007/s11270-012-1352-9
- Esiukova E., Zobkov M., Chubarenko I. Data on microplastic contamination of the Baltic Sea bottom sediment samples in 2015–2016. *Data in Brief.* 2020;28:104887. doi: 10.1016/j.dib.2019.104887
- Fendall L. S., Sewell M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplasticin facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 2009;58:1255–1228. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.025
- Filatov N. N. (ed.). Lake Onego. Atlas. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2010. 151 p. (In Russ.)
- Galakhina N., Zobkov M., Zobkova M. Current chemistry of Lake Onego and its spatial and temporal changes for the last three decades with special reference to nutrient concentrations. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022;17. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100619
- Gregory M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions. *Philos. Trans. R. Soc. B.* 2009;364(1526):2013–2025.
- International Organization for Standardization (ISO) TR 21960:2020. Plastics-Environmental aspects - State of knowledge and methodologies. 2020.
- Kalinkina N., Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N. Assessment of the microplastics size range and ingestion intensity by *Gmelinoides fasciatus* Stebbing, an invasive species of Lake Onego. *Environ. Toxicol. Chem.* 2022;41(1):184–192. doi: 10.1002/etc.5257
- Kovalevski V., Zobkov M. Destruction of microplastics in the natural environment. *EGU General Assembly 2021*, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-5407. doi: 10.5194/egusphere-egu21-5407
- Kulik N., Efremenko N. Assessment of the sorption capacity of PET microparticles in natural water with respect to metals. *EGU General Assembly 2021*, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-4438. doi: 10.5194/egusphere-egu21-4438
- Kulik N. V., Zobkov M. B., Efremenko N. A., Kovalevski V. V., Rozhkova V. S. Features of Heavy Metals Sorption by Microplastics in Environmentally Relevant Conditions. *Water Resources.* 2023;50(6):897–910. doi: 10.1134/S0097807823700203
- Lin L., Zuo L. Z., Peng J. P., Cai L. Q., Fok L., Yan Y., Li H., Xu X. R. Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: a case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. *Sci. Total Environ.* 2018;644:375–381. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.327
- Lozovik P. A. Regulation of the permissible anthropogenic loads on water bodies through the lens of ecology and geochemistry. *Nauchnoe obespechenie realizatsii "Vodnoi strategii rossiiskoi federatsii na period do 2020 goda" = Scientific foundations of the "Water Strategy of the Russian Federation for the period up to 2020".* Petrozavodsk; 2015. P. 446–452. (In Russ.)
- Lozovik P. A., Borodulina G. S., Karpechko Yu. V., Kondrat'ev S. A., Litvinenko A. V., Litvinova I. A. Nutrient load on Lake Onego according to field data. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS.* 2016;5:35–52. doi: 10.17076/lim303 (In Russ.)
- Lozovik P. A., Efremenko N. A. (eds.). Analytical, kinetic and computational methods in hydrochemical practice. St. Petersburg: Nestor-Istoriya; 2017. 272 p. (In Russ.)
- Lozovik P. A., Kulik N. V., Efremenko N. A. Lithophile elements and heavy metals in Lake Onego: sources, concentrations and transformation. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian*

Research Centre RAS. 2020;4:62–74. doi: 10.17076/lim1189 (In Russ.)

Lozovik P. A., Platonov A. V. Determination of regional maximum permissible concentrations of pollutants by the example of Karelia hydrographic region. *Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrologiya, geokriologiya = Environmental Geoscience*. 2005;6:527–532. (In Russ.)

Magnusson K., Norén F. Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant: Report C 55. IVL Swedish Environmental Research Institute. 2014.

Masura J., Baker J. E., Foster G. D., Arthur C., Herring C. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. 2015. URL: [https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa\\_microplastics\\_methods\\_manual.pdf](https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf) (accessed: 06.07.2015).

Michida Y., Chavanich S., Chiba S., Cordova M. R., Cozsar Cabanas A., Glagani F., Hagmann P., Hinata H., Isobe A., Kershaw P., Kozlovskii N., Li D., Lusher A. L., Marti E., Mason S. A., Mu J., Saito H., Shim W. J., Syakti A. D., Takada H., Thompson R., Tokai T., Uchida K., Vasilenko K., Wang J. Guidelines for harmonizing ocean surface microplastic monitoring methods. Version 1.1. Ministry of the Environment, Japan. 2019. doi: 10.25607/OBP-867

Moore C. J., Moore S. L., Leecaster M. K., Weisberg S. B. A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre. *Mar. Pollut. Bull.* 2001;42(12): 1297–1300. doi: 10.1016/S0025-326X(01)00114-X

Peng G., Xu P., Zhu B., Bai M., Li D. Microplastics in freshwater river sediments in Shanghai, China: a case study of risk assessment in megacities. *Environ. Pollut.* 2018;234:448–456. doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.034  
RD 52.24.643-2002. Guidance document. The method of complex assessment of the degree of contamination of surface waters by hydrochemical indicators. Rostov-na-Donu; 2002. 49 p. (In Russ.)

Rozhkova V. S., Kovalevski V. V. Determination of adsorption of cationic and anionic dyes onto shungite by Raman spectroscopy. *Spectroscopy*. 2019;34(7):45–54.

Rosstat, 2020. Federal State Statistics Service. Municipal districts data. (In Russ.)

Sabylina A. V. Chemical composition of Lake Onego water. *Krupneishie ozera-vodokhranilishcha severo-zapada evropeiskoi territorii Rossii: sovremennoe sostoyanie i izmeneniya ekosistem pri klimaticheskikh i antropogennykh vozdeistviyakh = The largest lakes-reservoirs of the North-West European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and anthropogenic impact*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2015. P. 72–77. (In Russ.)

Sabylina A. V., Ryzhakov A. V. Chemical composition of Lake Onego water. *Sostoyanie vodnykh ob'ektov Respubliki Kareliya. Po rezul'tatam monitoringa 1998–2006 gg. = State of water bodies in the Republic of Karelia. According to the monitoring results in 1998–2006*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2007. P. 29–40. (In Russ.)

Shruti V. C., Jonathan M. P., Rodriguez-Espinoza P. F., Rodríguez González F. Microplastics in freshwater

sediments of Atoyac River basin, Puebla city, Mexico. *Sci. Total Environ.* 2019;654:154–163. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.054

Talvitie J., Mikola A., Setälä O., Heinonen M., Koistinen A. How well is microliter-purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microliter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Res.* 2017;109:164–172.

Turcotte D. L. Fractals and chaos in geology and geophysics, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.; New York; 1997.

Wen X., Du C., Xu P., Zeng G., Huang D., Yin L., Yin Q., Hu L., Wan J., Zhang J., Tan S., Deng R. Microplastic pollution in surface sediments of urban water areas in Changsha, China: abundance, composition, surface textures. *Mar. Pollut. Bull.* 2018;136:414–423. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.043

UNEP. Plastic in cosmetics. 2015. 33 p.

Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V., Zobkova M., Efremova T., Galakhina N. Microplastic abundance and accumulation behavior in Lake Onego sediments a journey from the river mouth to pelagic waters of the large boreal lake. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020;8(5). doi: 10.1016/j.jece.2020.104367

Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V., Zobkova M., Efremova T., Galakhina N. Microplastics in Lake Onego sediments: occurrence and accumulation patterns. *EGU General Assembly 2021*, online, 19–30 Apr 2021, EGU21-4028. doi: 10.5194/egusphere-egu21-4028

Zobkov M. B., Chubarenko I. P., Esiukova E. E., Belkina N. A., Kovalevskij V. V., Zobkova M. V., Efremova T. A., Galakhina N. E. Lakes as accumulators of microplastics on the way from land to the World ocean: A review. *Izvestiya RGO = Proceedings of the Russian Geographical Society*. 2021;15(4):68–86. doi: 10.31857/s0869607121040054 (In Russ.)

Zobkov M. B., Esiukova E. E. Evaluation of the Munich Plastic Sediment Separator efficiency in extraction of microplastics from natural marine bottom sediments. *Limnol. Oceanogr. Methods*. 2017;15:967–978. doi: 10.1002/lom3.10217

Zobkov M. B., Esiukova E. E. Microplastics in a marine environment: Review of methods for sampling, processing, and analyzing microplastics in water, bottom sediments, and coastal deposits. *Oceanology*. 2018;58:137–143. doi: 10.1134/S0001437017060169

Zobkov M. B., Esiukova E. E., Zyubin A. Y., Samusev I. G. Microplastic content variation in water column: The observations employing a novel sampling tool in stratified Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 2019;138: 193–205. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.047

Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N., Efremova T. Method for microplastics extraction from Lake sediments. *MethodsX*. 2020;7. doi: 10.1016/j.mex.2020.101140

Zobkov M. B., Zobkova M. V., Sabylina A. V., Efremova T. A. Assessment of the impact of seepage waters in landfills for solid waste and activated sludge on the water quality of small rivers in the humid zone. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya = Theoretical and Applied Ecology*. 2021;4:119–126. doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-119-126 (In Russ.)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### **Зобков Михаил Борисович**

канд. техн. наук, старший научный сотрудник,  
руководитель лаборатории гидрохимии и гидрогеологии  
*e-mail: ya-mikhailz@yandex.ru*

### **Калинкина Наталия Михайловна**

докт. биол. наук, руководитель лаборатории гидробиологии  
*e-mail: cerioda@mail.ru*

### **Ковалевский Владимир Викторович**

докт. геол.-мин. наук, заведующий лабораторией геологии  
и технологии шунгитов Отдела минерального сырья  
*e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru*

### **Багаев Андрей Владимирович**

канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник  
*e-mail: a.bagaev1984@gmail.com*

### **Белкина Наталья Александровна**

докт. геогр. наук, ведущий научный сотрудник,  
руководитель группы исследований донных отложений  
*e-mail: bel110863@mail.ru*

### **Кулик Наталья Владимировна**

младший научный сотрудник  
*e-mail: nadiet11@rambler.ru*

### **Зобкова Мария Валентиновна**

научный сотрудник  
*e-mail: rincalika21@yandex.ru*

### **Ефремова Татьяна Алексеевна**

младший научный сотрудник  
*e-mail: efremova.nwpi@mail.ru*

### **Галахина Наталия Евгеньевна**

канд. хим. наук, старший научный сотрудник  
*e-mail: kulakovanata@mail.ru*

### **Ефременко Наталья Анатольевна**

главный химик лаборатории гидрохимии и гидрогеологии  
*e-mail: efremna@mail.ru*

## CONTRIBUTORS:

### **Zobkov, Mikhail**

Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of Hydrochemistry  
and Hydrogeology

### **Kalinkina, Natalia**

Dr. Sci. (Biol.), Head of Laboratory of Hydrobiology

### **Kovalevski, Vladimir**

Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory of Shungite  
Geology and Technology, Department of Mineral Raw Materials

### **Bagaev, Andrey**

Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher

### **Belkina, Natalya**

Dr. Sci. (Geogr.), Leading Researcher, Leader of Bottom  
Sediment Research Group

### **Kulik, Natalya**

Junior Researcher

### **Zobkova, Maria**

Researcher

### **Efremova, Tatyana**

Junior Researcher

### **Galakhina, Natalia**

Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory  
of Hydrochemistry and Hydrogeology

### **Efremenko, Natalya**

Chief Chemist, Laboratory of Hydrochemistry  
and Hydrogeology