



Научная статья

Оловоорганические загрязнители в формирующихся прибрежно-морских отложениях Калининградского шельфа, Балтийское море

З.А.Жаковская¹✉, Г.И.Кухарева¹, П.В.Баш¹, Д.В.Рябчук², А.Ю.Сергеев²¹ Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН, Санкт-Петербург, Россия² Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Жаковская З.А., Кухарева Г.И., Баш П.В., Рябчук Д.В., Сергеев А.Ю. Оловоорганические загрязнители в формирующихся прибрежно-морских отложениях Калининградского шельфа, Балтийское море // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 356-371. EDN NLLQGT

Аннотация. На основе двухлетнего мониторинга современных донных отложений двух участков Калининградского шельфа Балтийского моря – «Куршская коса» и «Северный Самбийский» – проведена оценка источников загрязнения оловоорганическими соединениями (ООС) и тяжелыми металлами. Содержание отдельных ООС и спектры ООС, полученные при анализе методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией относительно крупнозернистых донных отложений, указывают на присутствие оловоорганики в значимых количествах – суммарное содержание ООС (Σ ООС) от 0,6 до 8,3 нг/г. Однако содержание трибутилолова (ТБО), основного компонента противообрастающих систем для морских судов и наиболее опасного для морских экосистем эндокринразрушающего соединения из ряда ООС, находится на низком уровне (0-2,3 нг/г) во всех изученных пробах и не увеличилось за двухлетний период наблюдений (коэффициент биодegradации 1,7-12,4). В то же время присутствие в осадках участка «Северный Самбийский» аномально высоких содержания моно-, трифенил- и трициклогексилолова (до 30, 7 и 6,4 нг/г соответственно) свидетельствует о дополнительном источнике загрязнений прибрежных вод и шельфовых осадков (например, пластиковым мусором и сельскохозяйственными стоками). Отсутствие значимого судоходства в изучаемых районах обеспечивает устойчиво низкий уровень загрязнения трибутилоловом и его производными (менее 0,3 и 2,3 нг/г ТБО в 2017 г. и менее 0,1 и 1,3 нг/г в 2018 г. для участков «Куршская коса» и «Северный Самбийский» соответственно), что свидетельствует об активности процессов трансформации ТБО и самоочистки песчаных осадков. Однако установленные тенденции и их прогнозная корректность требуют долговременного наблюдения и мониторинга состояния осадков с привлечением данных по глубоководной части шельфа, обогащенной глинистой и гумусной составляющей.

Ключевые слова: оловоорганические соединения; трибутилолово; донные отложения; Куршская коса; Балтийское море

Благодарность. Отбор проб донных отложений выполнен при полевых работах по проекту «Государственный мониторинг состояния недр прибрежно-шельфовой зоны Балтийского, Белого и Баренцева морей». Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 122041100086-5).

Поступила: 30.03.2024

Принята: 13.06.2024

Онлайн: 04.07.2024

Опубликована: 04.07.2024

Введение. Оловоорганические соединения (ООС) – высоко востребованные современной промышленностью вещества, которые используются во всем мире в качестве стабилизаторов для ПВХ и при производстве полиуретанов, силиконов, красок и пестицидов [1-3]. До недавнего времени соединения трибутилолова (ТБО) широко применялись в качестве биоцидных компонентов противообрастающих систем в судостроении [4]. Однако с 70-х годов прошлого века стало очевидным вредное воздействие этих компонентов, являющихся эндокринразрушающими соединениями [5], на нецелевую морскую биоту: появление мужских половых признаков у самок морских улиток и моллюсков, брюхоногих и двустворчатых; нарушения репродукции и роста у мидий; аномалии кальцификации раковин устриц и ракообразных; иммунологические дисфункции у рыб [6]. При этом ТБО имеет высокую токсичность (хроническую) даже в предельно низких концентрациях (1 нг/л), и его присутствие в морской экосистеме оказывает серьезное воздействие на всех уровнях пищевой



цепи – от фитопланктона [7] до морских млекопитающих [8], а также потенциально опасно для человека – нарушается природное связывание стероидов/рецепторов и передача сигналов стероидов, приводящее к избыточному ожирению [5].

В настоящее время проблема загрязнения морских и пресноводных акваторий оловоорганическими соединениями актуальна для всего мира – от Европы [3, 9, 10], Азии [8, 11], Африки, Северной и Южной Америки [5, 12] до Арктики и Антарктики [13]. Некоторые страны ввели строгие стандарты в отношении содержания ТБО в воде, донных отложениях и биоте. В 2012 г. Российская Федерация присоединилась к Международной конвенции о контроле за вредными противобрастающими системами на судах (AFS-конвенции), запрещающей или ограничивающей использование любых противобрастающих систем¹. Ранее, в 1998 г., Российская Федерация, войдя в состав Хельсинкской комиссии (ХЕЛКОМ), ратифицировала Конвенцию по защите морской среды района Балтийского моря. Конвенция определила список приоритетных опасных загрязнителей морской среды, в который вошли ТБО и его производные². Однако, несмотря на введенные международные ограничения в использовании, уровень содержания ООС в современных осадках остается высоким на протяжении последних десятилетий, в том числе и в регионе Балтийского моря [14, 15]. Недавние исследования подтвердили высокое содержание ТБО в донных отложениях вдоль фарватерной и портовой зон Финского залива [16].

Аккумуляция ООС в донных отложениях представляет большую проблему для морской среды и определяется поступлением техногенного загрязнения, его устойчивостью и скоростью деградации в донных отложениях. Если в водной среде период полураспада ООС составляет несколько дней, то в донных отложениях этот процесс может продолжаться несколько лет [14, 17]. Понимание того, какие факторы окружающей среды и каким образом влияют на распределение и накопление оловоорганических соединений в морских отложениях, является необходимым для прогнозирования ситуации с загрязнителями такого рода в конкретных регионах.

Ранее было изучено загрязнение донных отложений оловоорганикой и тяжелыми металлами в районе островов Гогланд и Мощный восточной части Финского залива, а также проведена оценка влияния условий среды – характера осадков, гранулометрического состава, присутствия тех или иных химических элементов и неорганических соединений, газонасыщенности, наличия аноксических зон – на распространение и подвижность ООС в отложениях этого региона [18].

Обнаружено увеличение содержания ООС в газонасыщенных зонах осадков и уменьшение их содержания при повышении щелочности осадков. При этом в зоне аноksии зафиксировано двукратное увеличение содержания ООС, а тетрабутилолова – десятикратное по сравнению с аэробной зоной. Это указывает на стимулирующую роль кислорода в биотической деградации ООС и отрицательное влияние постоянно расширяющихся аноксидных зон Балтийского моря на процессы деградации накопленной оловоорганики.

Установлена прямая корреляция содержания ООС и тяжелых металлов и металлоидов в тонкозернистых отложениях. Анализ профилей оловоорганических соединений в образцах, отобранных за двухлетний период в восточной части Финского залива, показал наибольший вклад трибутилолова, высокий уровень содержания которого и низкие значения коэффициента деградации свидетельствуют о наличии постоянного источника загрязнения [18].

Целью работы является изучение состояния загрязнения оловоорганикой и тяжелыми металлами современных осадков шельфовых участков Балтийского моря в районе Калининграда при антропогенных нагрузках, существенно отличающихся от района Финского залива. Особое внимание уделено изучению влияния гранулометрических характеристик осадка на аккумуляцию металлоорганических соединений, процессы сорбции и связывания ООС в осадке, а также деградацию ТБО и возможную самоочистку осадка с течением времени.

¹ International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. URL: <https://www.ecolex.org/details/treaty/international-convention-on-the-control-of-harmful-anti-fouling-systems-on-ships-tre-001394/> (дата обращения 30.05.2024).

² Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea. Final report of the HAZARDOUS project. Helsinki: HELCOM, 2009. Baltic Sea Environment Proceedings № 119. 96 p. URL: <https://www.helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/BSEP119.pdf> (дата обращения 30.05.2024).

Baltic Sea Action Plan. 2021 update. Helsinki: HELCOM, 2021. 60 p. URL: <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2021/10/Baltic-Sea-Action-Plan-2021-update.pdf> (дата обращения 30.05.2024).

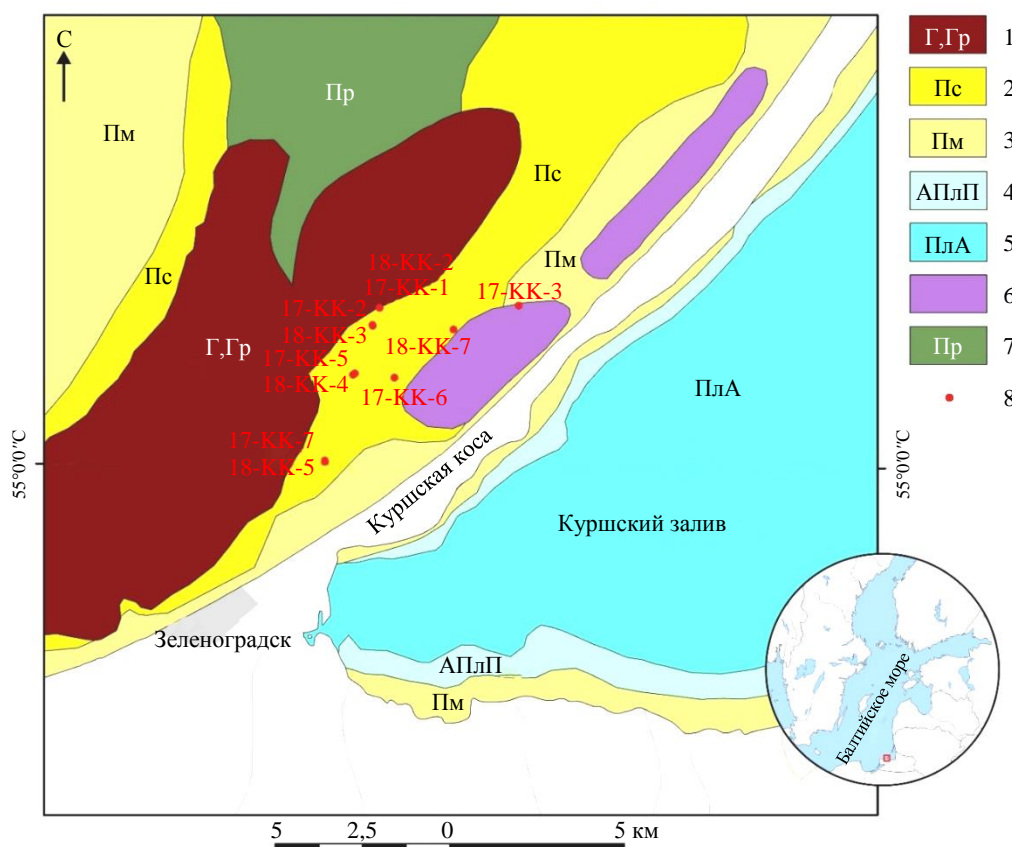


Рис.1. Точки пробоотбора на литологической карте (по [19]) района Куршской косы

1 – грубообломочные отложения; 2 – песок среднезернистый; 3 – песок мелкозернистый;
4 – алевропелитовый песок; 5 – пелитовый алевроит; 6 – выходы четвертичных отложений; 7 – песок различного гранулометрического состава; 8 – точка опробования и ее номер

Методы. Пробы были отобраны специалистами Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П.Карпинского в период полевых сезонов 2017-2018 гг. на судне «Норд-3» с помощью бокс-корера в пределах Калининградского шельфа на участках к северу от Куршской косы и вблизи северного побережья Самбийского полуострова. Все отобранные пробы (глубина 0-5 см) представляют собой пески различного гранулометрического состава от грубозернистых до мелкозернистых. На литологических картах точки пробоотбора попадают в поля развития песков (рис.1 и 2). Всего для анализа было отобрано 23 пробы.

Геология района. Калининградский шельф относится к региону платформенного чехла, представленного осадочными породами Восточно-Европейской платформы (карбонатными и обломочными), возраст пород от девона до палеогена. Коренные породы перекрыты четвертичными отложениями (глинами, песками, валунами) мощностью не более 30 м [19]. Изучаемые районы (Куршская коса и северное побережье Самбийского полуострова) расположены в прибрежном мелководье с чередованием денудационных и аккумулятивных поверхностей – в местах волнового размыва обнажаются моренные отложения (валунные суглинки, пески с гравием и галькой, выходы коренных пород), в местах волновой аккумуляции преимущественно распространены пески. Большинство изученных проб отобрано в местах волновой аккумуляции, что визуально подтверждается наличием типичного волнового рельефа на поверхности отложений.

Количественная оценка содержания в донных отложениях катионно-органических соединений олова – монобутилолова (МБО), дибутилолова (ДБО), трибутилолова (ТБО), тетрабутилолова (ТТБО), трифенилолова (ТФО) и трициклогексиллолова (ТЦО) – проводилась методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) в соответствии с аналитической процедурой, разработанной авторами [20] на основе стандарта ISO 23161:2018³. Пробы донных отложений

³ ISO 23161:2018. Soil Quality – Soil quality – Determination of selected organotin compounds – Gas-chromatographic method. URL: <https://www.iso.org/standard/73990.html> (дата обращения 30.05.2024).

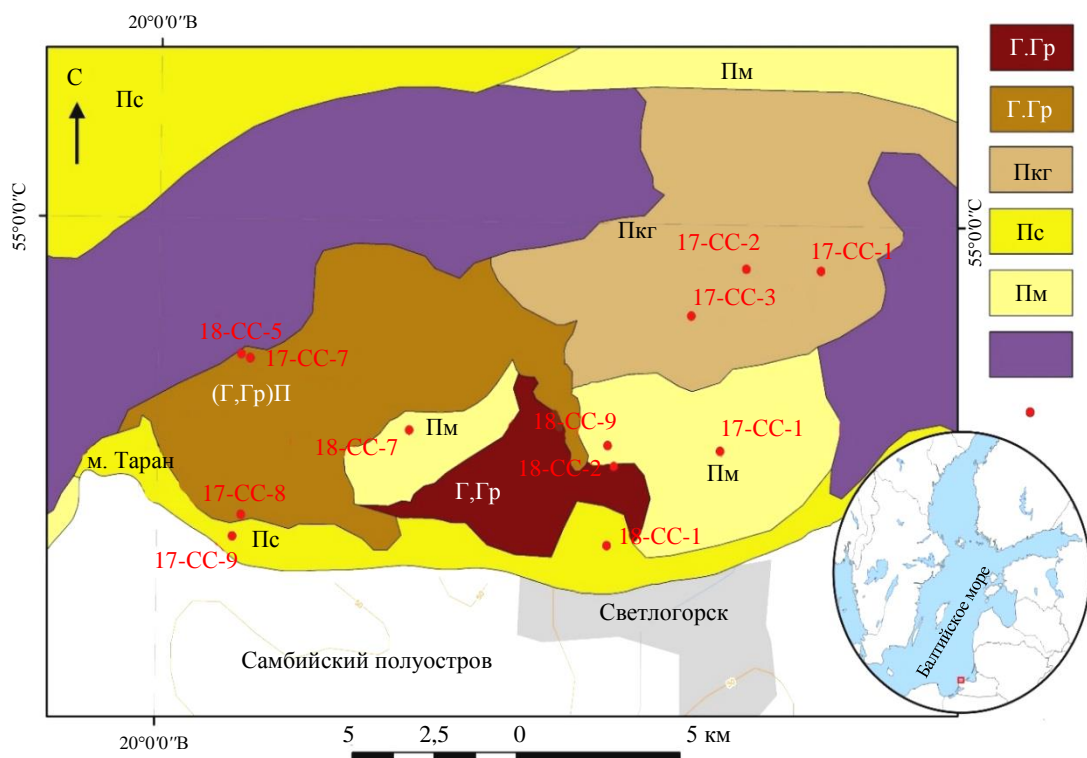


Рис.2. Точки пробоотбора на литологической карте (по [19]) района северного побережья Самбийского полуострова

- 1 – грубообломочные отложения; 2 – галечно-гравийный песок; 3 – песок крупно-грубозернистый;
3 – песок среднезернистый; 4 – песок мелкозернистый; 6 – выходы четвертичных отложений;
7 – точка опробования и ее номер

натуральной влажности тщательно перемешивались, гомогенизировались, после чего отбиралась проба массой 1-3 г в зависимости от типа осадка. Затем к образцу добавляли смесь метанола и ледяной уксусной кислоты в соотношении 1:1, 50 нг внутреннего стандарта (трипропилово) и экстрагировали ультразвуком в течение 60 мин. После центрифугирования использовался ацетатный буфер (pH 4,5) и к экстракту добавлялись дериватирующий агент (тетраэтилборат натрия) и гексан. Полученная смесь перемешивалась магнитной мешалкой в течение 30 мин. Затем слой гексана отделялся, сушился над безводным сульфатом натрия и концентрировался в токе азота до объема 50 мкл.

Анализ основных производных ООС проводился в режиме SIM (Selection ion monitoring) на хромато-масс-спектрометре QP 2010 (Shimadzu, Япония). Параметры регистрации спектров методом ГХ/МС: температура источника ионов – 200 °С, границы раздела – 300 °С, инжектора – 300 °С; режим с постоянным расходом носителя газа (гелий) 1 мл/мин; энергия ионизации 70 эВ. Анализ проводился на капиллярной колонке средней полярности TR-5 MS (60 мм × 0,25 мм × 0,25 мкм, Thermo Electron, США) по следующей температурной программе: от 60 °С (2 мин); нагрев 20 °С/мин – до 130 °С; 10 °С/мин – до 210 °С; 5 °С/мин – до 260 °С; 7 °С/мин – до 300 °С (выдержка 10 мин). Объем вводимой пробы составлял 1 мкл, общее время анализа – около 40 мин.

Аналиты идентифицировались по двум характеристичным ионам с учетом точных времен удерживания. Массовая доля каждого соединения рассчитывалась методом внутреннего стандарта с использованием коэффициентов пересчета органического катиона олова, приведенных в методе ISO 23161:2018. Количественный предел обнаружения при указанных параметрах ГХ/МС составлял 0,5 нг/г (в пересчете на сухую массу). Пригодность примененной аналитической методики оценивалась перед каждой серией анализов методом добавок к контрольным пробам. Контроль растворителей проводился в тех же условиях концентрирования и хроматографии, что и для исследуемых образцов.

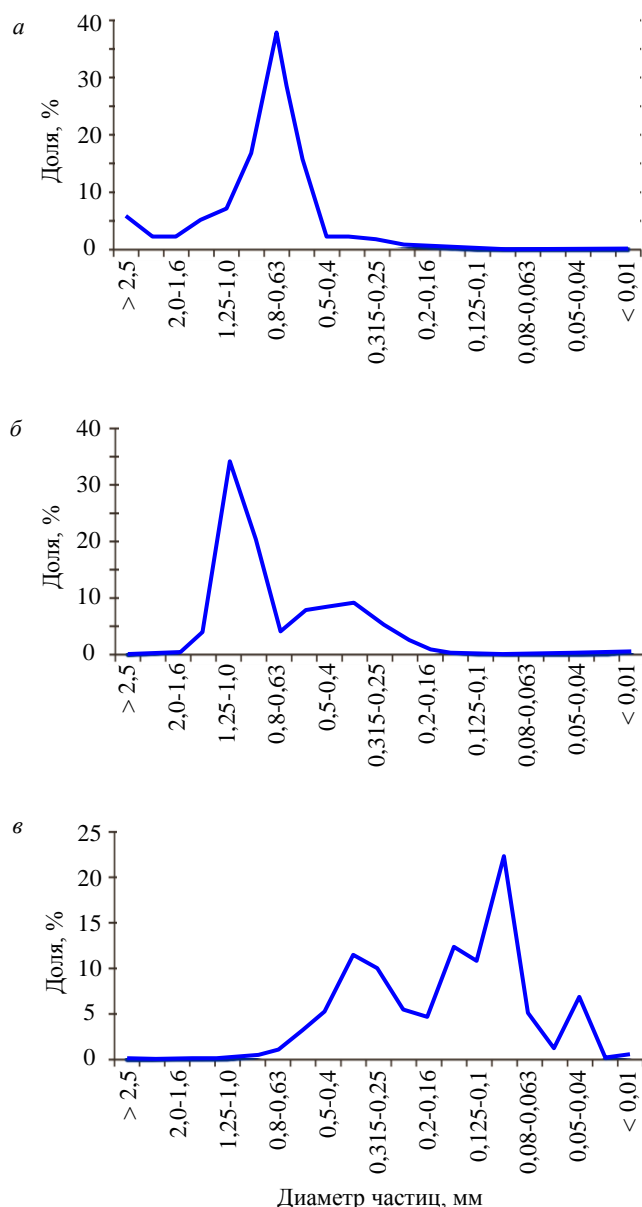


Рис.3. Профили распределения частиц по классам крупности (гранулометрия) для песчаных осадков изученных проб: а – типичное унимодальное распределение (проба 17-КК-2), характерное для большинства проб участка «Куршская коса» (2017, 2018 гг.); б – типичное бимодальное распределение частиц (проба 17-СС-2), характерное для изученных проб осадков участка «Северный Самбийский» (2017, 2018 гг.); в – полимодальное распределение (аномальное) для пробы 18-СС-1 («Северный Самбийский», 2018 г.)

шельфа использовалось несколько комплексных показателей. Индекс деградации бутилолова (butyltin degradation index – BDI) часто применяется для оценки новизны источников загрязнения ТБО [2, 12, 15]. Расчет основан на соотношении концентраций двух основных продуктов разложения (ДБО и МБО) и исходного соединения (ТБО): $BDI = (ДБО + МБО)/ТБО$. Значения BDI ниже единицы указывают на недавнее поступление оловоорганики в область аккумуляции или на низкий уровень биodeградации в организме [3, 17]. Значения BDI, превышающие единицу, предполагают прогрессирующую деградацию ТБО, депонированного в прошлом. Однако в прибрежных районах, прилегающих к устьям и эстуариям рек, BDI следует использовать с осторожностью, поскольку ДБО и МБО могут попадать непосредственно из других источников (например, сбросов бытовых и промышленных сточных вод) [17].

В Центральной лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П.Карпинского были измерены концентрации Sr, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, V, Cr, MnO, Fe₂O₃, TiO₂ в 12 образцах коллекции 2017 г. методом ИСП-МС (Agilent-7700 и Elan-DR-e) с предварительным кислотным разложением пробы (Co, Ni, Cu, Zn, Pb в смеси HNO₃ + HF + HClO₄ или HNO₃ + HCl для As) или сплавлением с метаборатом лития (MnO, Fe₂O₃, TiO₂, Sr, V, Cr), согласно утвержденной отраслевой методике № 10/2010 «Определение макро- и микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в горных породах, рудах, почвах и рыхлых отложениях».

Оценка гранулометрических характеристик осадка выполнялась на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер 201А» (ВА Инсталт, СПб, РФ, диапазон 1-300 μm). Гранулометрический анализ проб проводился в водной суспензии по стандартной методике для навески в 100 г, после отмучивания которой осуществлялся весовой замер по 21 классу крупности с регистрацией частиц в диапазоне > 2,5 мм – < 0,01 мм в диаметре. Результаты, представленные характеристическими кривыми распределения частиц пробы (рис.3), позволяют классифицировать их по типам осадка – от грубозернистых (Пг) до тонко-мелкозернистых (Птм) песков.

Значимость взаимосвязи всех изучаемых параметров (ООС, гранулометрия и элементный состав) образцов оценивалась на основе корреляционного анализа методом Спирмана (расчет и построение матрицы парных корреляций, критерий $p < 0,05$ (вероятность > 95 %) задавался для идентификации значительной связи) с помощью библиотеки Scipy, реализованной на языке Python.

Для оценки экологического состояния окружающей среды формирующегося прибрежного песчаного осадка Калининградского



Для оценки природных или антропогенных источников тяжелых металлов в отложениях часто используются различные варианты коэффициентов обогащения EF, которые рассчитываются с использованием консервативных элементов, таких как Al, Fe, Sc и Ti, в качестве эталонных элементов, а также индекс геоаккумуляции, позволяющий оценить накопление металлов в донных отложениях путем сравнения нынешних и доиндустриальных концентраций,

$$I_{geo} = \log_2(C_x^i / 1,5C_b^i),$$

где C_x – измеренные концентрации металлов во фракции осадков; C_b – геохимический фон (концентрация) металлов в глобальном сланце.

Коэффициент 1,5 вводится для учета возможных изменений фонового значения из-за естественных колебаний (литологический эффект). При этом применяется оценочная классификация индекса геоаккумуляции по уровню потенциального загрязнения среды: $I_{geo} \leq 0$ – отсутствие загрязнения; $0 < I_{geo} \leq 1$ – от незначительного до умеренного загрязнения; $1 < I_{geo} \leq 2$ – умеренное загрязнение; $2 < I_{geo} \leq 3$ – от умеренного до сильного загрязнения; $3 < I_{geo} \leq 4$ – сильное загрязнение; $4 < I_{geo} \leq 5$ – от сильного до экстремального и $I_{geo} > 5$ – экстремальное (чрезвычайное) загрязнение.

Результаты. Гранулометрия осадков. Все изученные пробы (23 образца) представлены средне-крупнозернистыми песками с минимальной долей глинистой составляющей (менее 1 %), которые характеризуются преимущественно унимодальным распределением зернистости частиц – от 0,05 до 1,65 мм (табл.1 и 2). Встречаются пробы с бимодальным и более сложным распределением (рис.3). Очевидно, что такой характер распределения зависит от условий формирования осадка в точке опробования, наличия тех или иных осложняющих форм рельефа, а также локальных вдоль-береговых течений, которые могут являться дополнительным источником песчаного материала. Однако основным процессом, формирующим осадок, является волновой прибой, а также приливно-отливные течения, которые приводят к формированию достаточно хорошо перемытых и отсортированных песчаных осадков.

Поскольку площадь и глубина изменялись незначительно, гранулометрический состав проб 2017 и 2018 годов каждого участка близок. Так, для участка «Куршская коса» в 2017 г. из шести изученных проб пять представлены мелко-среднезернистыми песками с размером зерен 0,25-0,125 мм, а одна – крупнозернистым песком с зернами 0,8-0,63 мм, а в 2018 г. из пяти проб четыре представлены такими же мелко-среднезернистыми песками (0,25-0,125 мм), а одна грубо-крупнозернистым песком с диаметром частиц 1,0-0,8 мм (рис.3, а).

На участке опробования «Северный Самбийский» пробы 2017 г. представлены грубо-крупнозернистыми песками (четыре пробы, 1,6-0,8 мм) и мелко-среднезернистыми (три пробы, 0,4-0,1 мм), а в 2018 г. – из пяти проб две представлены грубо-крупнозернистыми песками (1,6-0,4 мм) и две мелко-среднезернистыми (0,4-0,1 мм) (рис.3, б).

Еще одна проба (рис.3, в) имеет аномальное распределение по размеру частиц с широким интервалом 0,6-0,04 мм. Очевидно, что опробованные отложения участка «Северный Самбийский» отличаются большей долей (представительностью) крупнозернистых песков по сравнению с пробами участка «Куршская коса».

Для проб участка «Северный Самбийский» характерно наличие более сложных типов распределения по зернистости частиц (бимодальные, аномальные) по сравнению с песками Куршской косы, которым свойственны различные, но исключительно унимодальные распределения. Указанное различие может быть связано не только с разными условиями формирования осадка, но и, отчасти, с малой представительностью проб. Однако участки опробования охарактеризованы сравнимым количеством проб (11 и 12), а гранулометрические характеристики осадков устойчиво воспроизводятся для образцов 2017 и 2018 гг., что может указывать на реальность полученных различий песчаных осадков двух изученных участков.

Оловоорганические соединения. Результаты исследования донных отложений Калининградского шельфа (11 проб участка «Куршская коса» и 12 проб участка «Северный Самбийский») продемонстрировали присутствие детектируемых количеств оловоорганических соединений во всех изученных пробах, за исключением одной 18-КК-5 – от 0,6 до 32 нг/г⁻¹ (сухого веса – с.в.).



Таблица 1

Гранулометрические характеристики (распределение по классам крупности) донных отложений участков опробования 2017 г., % на 100 г исходной навески

Образец	Глубина морья, м	Тип осадка	Более 2,5	2,5- 2,0	2,0- 1,6	1,6- 1,25	1,25- 1,0	1,0- 0,8	0,8- 0,63	0,63- 0,5	0,5- 0,4	0,4- 0,315	0,315- 0,25	0,25- 0,2	0,2- 0,16	0,16- 0,125	0,125- 0,1	0,1- 0,08	0,08- 0,063	0,063- 0,05	0,05- 0,04	0,04- 0,01	Менее 0,01
7-КК-1	19,5	Пм	0	0	0	0	0,02	0,14	0,30	0,12	0,14	0,64	2,98	6,02	11,71	26,84	27,35	18,7	2,74	0,58	0,08	0,14	0
7-КК-2	19,9	Пк	5,6	1,98	2,14	5,10	7,07	16,9	37,6	16,2	2,18	2,00	1,61	0,79	0,42	0,22	0,02	0	0	0	0	0	0
7-КК-3	13,7	Пм	0	0	0	0,02	0,14	0,66	1,03	2,91	1,89	4,32	11,0	21,6	23,6	18,6	8,60	3,78	1,07	0,22	0,08	0,06	0,44
7-КК-5	17,2	Пм	0	0	0	0	0,04	0,10	0,24	0,52	1,22	5,73	19,8	32,1	23,0	12,0	2,77	1,30	0,36	0,08	0,02	0,02	0,68
7-КК-6	16,2	Псм	0	4,53	0,71	0,73	0,79	0,77	0,63	1,29	1,98	5,78	10,6	13,3	13,1	19,6	14,2	7,66	1,90	0,59	0,06	0,36	1,46
7-КК-7	14,5	Псм	0	0,06	0,02	0,02	0,06	0,18	0,36	1,19	2,59	7,31	11,7	17,6	21,2	18,2	8,97	6,87	2,24	0,46	0,02	0,14	0,8
7-СС-1	25,6	Пкг	0	1,62	3,55	22,6	39,0	10,6	1,72	1,68	2,12	5,09	6,34	3,78	1,07	0,24	0,08	0,12	0,04	0,02	0,02	0,02	0,28
7-СС-2	25,4	Пкг	0	0,16	0,36	3,88	34,2	22,0	4,06	7,79	8,57	8,87	5,47	2,78	0,89	0,26	0,08	0,02	0,04	0,02	0,06	0,44	
7-СС-3	25,0	Пкг	0	0,58	2,47	5,95	38,9	22,2	4,10	7,24	4,73	5,55	4,81	2,31	0,58	0,04	0,02	0,02	0	0	0	0	0,52
7-СС-5	19,0	Прк	0	0,79	0,44	2,05	35,3	46,7	4,89	2,92	1,81	1,93	0,50	0,50	0,50	0,50	0,04	0,02	0	0	0	1,12	
7-СС-7	21,4	Пмт	0	0,64	0,48	0,74	2,23	1,89	0,92	1,29	1,81	2,75	5,66	9,10	7,49	7,85	7,35	24,1	12,2	4,96	0,80	3,48	4,18
7-СС-9	6,4	Пс	0	0,04	0,10	0,12	0,28	0,74	1,67	9,70	33,1	45,3	6,92	0,87	0,18	0,12	0,24	0,26	0,14	0,02	0,02	0,02	0,18
7-СС-10	17,9	Пск	0	0,16	0,24	0,50	1,75	12,7	19,9	22,0	13,6	13,6	9,72	3,81	1,15	0,24	0,16	0,02	0,02	0,02	0	0	0,22

Примечания. КК – Куришская коса; СС – Северный Самбийский. Тип осадка: Пг – песок грубо-грудобернистый; Пкг – песок крупно-грудобернистый; Пгк – песок грубо-крупнозернистый; Пк – песок крупнозернистый; Пкс – песок средне-крупнозернистый; Пмс – песок мелко-среднезернистый; Пем – песок средне-мелкозернистый; Пмм – песок мелкозернистый; Псм – песок тонко-мелкозернистый; Пс – песок среднезернистый; Пзм – песок несоортированный, преимущественно мелкозернистый.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики (распределение по классам крупности) донных отложений участков опробования 2018 г., % на 100 г исходной навески

Образец	Глубина моря, м	Тип осадка	Более 2,5	2,5- 2,0	2,0- 1,6	1,6- 1,25	1,25- 1,0	1,0- 0,8	0,8- 0,63	0,63- 0,5	0,5- 0,4	0,4- 0,315	0,315- 0,25	0,25- 0,2	0,2- 0,16	0,16- 0,125	0,125- 0,1	0,1- 0,08	0,08- 0,063	0,063- 0,05	0,05- 0,04	0,04- 0,01	Менее 0,01
8-КК-2	17,3	Псм	0	0	0	0	0,02	0,1	0,44	3,42	3,64	8,4	18,1	24,3	18,92	14,38	5,18	1,86	0,54	0,24	0,1	0,04	0,28
8-КК-3	19,5	Пгм	0,02	0	0	0,04	0,02	0,3	0,74	0,38	0,44	1,72	5,17	8,74	13,7	29,0	22,4	12,1	3,09	0,96	0,28	0,14	0
8-КК-4	20,0	Пк	0,02	0,02	0,04	0,30	3,24	35,8	29,2	4,62	0,58	1,16	2,24	1,82	1,50	3,54	6,91	6,59	1,36	0,44	0,14	0,08	0,38
8-КК-5	13,9	Пм	0	0,02	0	0,02	0,02	0,14	0,26	0,66	1,28	4,60	11,5	18,5	23,4	19,0	8,20	7,24	3,30	1,02	0,32	0,16	0,36
8-КК-7	15,4	Пм	0	0,04	0,04	0,04	0,14	0,3	0,42	0,94	1,16	3,42	10,7	24,1	25,9	20,8	6,87	3,20	1,22	0,42	0,14	0,01	0,08
8-СС-1	8,5	Прм	0	0,02	0,02	0,02	0,04	0,25	0,99	3,09	5,55	11,5	9,93	5,49	4,59	12,2	10,75	22,3	4,95	1,13	6,59	0,17	0,44
8-СС-2	17,5	Пмс	0	0,02	0,10	0,10	0,42	2,26	3,48	5,22	9,49	25,2	28,1	15,4	5,20	1,62	0,72	1,20	0,78	0,44	0,14	0,06	0,16
8-СС-7	19,2	Пкг	0,98	0,62	0,96	10,6	35,6	15,2	6,87	8,29	7,03	7,35	3,34	1,42	0,50	0,18	0,10	0,24	0,24	0,2	0,1	0,06	0,06
8-СС-9	24,2	Пкг	0,98	0,62	0,96	10,6	35,6	15,2	6,87	8,29	7,03	7,35	3,34	1,42	0,50	0,18	0,10	0,24	0,24	0,2	0,1	0,01	0,06



Суммарное содержание шести ООС ($\Sigma\text{ООС} = \text{МБО} + \text{ДБО} + \text{ТБО} + \text{ТТБО} + \text{ТФО} + \text{ТЦО}$) изменяется в широком диапазоне значений как для проб одного участка опробования, так и между участками (табл.3, 4). Так, для проб, отобранных в 2017 г. на участке «Куршская коса», $\Sigma\text{ООС}$ варьирует от 0,6 до 5,0 нг/г с.в. при среднем значении $1,83 \pm 1,71$ (1 σ). При этом основной вклад вносят МБО (среднее $0,93 \pm 0,59$ нг/г с.в.), ТФО (ср. $0,61 \pm 1,27$ нг/г с.в.) и ТТБО (ср. $0,23 \pm 0,38$ нг/г с.в.), тогда как ТЦО во всех пробах участка не выше предела обнаружения.

Для проб участка «Северный Самбийский» из коллекции 2017 г. уровень $\Sigma\text{ООС}$ существенно выше и варьирует от 1,3 до 32,4 нг/г с.в. при среднем $4,25 \pm 2,7$ нг/г с.в., с доминирующими компонентами ТБО (ср. $1,04 \pm 0,84$ нг/г с.в.), ТЦО (ср. $1,06 \pm 1,4$ нг/г с.в.), МБО (ср. $0,85 \pm 0,41$ нг/г с.в.) и подчиненными, но значимыми ТТБО (ср. $0,67 \pm 0,37$ нг/г с.в.) и ДБО (ср. $0,53 \pm 0,52$) нг/г с.в.). Проба 17-СС-8 является аномальной как по суммарному содержанию ООС (32,4 нг/г с.в.), так и по спектру ООС: МБО – 30,0, ДБО – 0,4, ТБО – 1,8 нг/г с.в.

Таблица 3

Содержание оловоорганических соединений (нг/г с.в.) в песках участков опробования в 2017 г.

Проба	МБО	ДБО	ТБО	ТТБО	ТФО	ТЦО	$\Sigma\text{ООС}$
17-КК-1	0,60	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,60
17-КК-2	0,40	0,10	0,30	<0,1	0,20	<0,1	1,00
17-КК-3	0,40	0,10	<0,1	0,20	<0,1	<0,1	0,70
17-КК-5	0,90	0,20	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,10
17-КК-6	1,50	<0,1	<0,1	1,00	0,10	<0,1	2,60
17-КК-7	1,80	<0,1	<0,1	<0,1	3,20	<0,1	5,00
17-СС-1	0,60	0,10	<0,1	0,90	<0,1	<0,1	1,60
17-СС-2	0,30	<0,1	<0,1	1,00	<0,1	<0,1	1,30
17-СС-3	1,50	0,20	1,30	0,30	0,10	0,60	4,00
17-СС-7	1,10	1,50	2,30	0,60	<0,1	3,00	8,50
17-СС-8	30,00	0,40	1,80	0,20	<0,1	<0,1	32,4
17-СС-9	0,80	0,20	0,90	0,50	0,30	3,20	5,90
17-СС-10	0,80	0,80	0,90	1,20	<0,1	0,50	4,20

Таблица 4

Содержание оловоорганических соединений (нг/г с.в.) в песках участков опробования в 2018 г.

Проба	МБО	ДБО	ТБО	ТТБО	ТФО	ТЦО	$\Sigma\text{ООС}$
18-КК-2	1,30	<0,1	<0,1	0,20	<0,1	<0,1	1,50
18-КК-3	1,30	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,30
18-КК-4	2,00	0,40	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,40
18-КК-5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
18-КК-7	2,90	0,90	<0,1	<0,1	0,10	<0,1	3,80
18-СС-1	2,80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,80
18-СС-2	4,90	0,70	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,60
18-СС-5	3,60	2,30	0,70	<0,1	<0,1	<0,1	6,60
18-СС-7	4,90	3,40	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,30
18-СС-9	1,70	0,50	1,30	1,30	7,00	6,40	18,2

Состав и содержание оловоорганических соединений в пробах 2018 г. существенно отличается. Для участка «Куршская коса» уровень содержания $\Sigma\text{ООС}$ выше, чем в пробах 2017 г., (1,3-8,3 нг/г с.в.), однако средняя величина не изменяется ($1,81 \pm 1,4$ нг/г с.в.). Спектр соединений ограничен только двумя компонентами – с наибольшим вкладом МБО (ср. $1,51 \pm 1,0$ нг/г с.в.) и детектируемым количеством ДБО (ср. $0,29 \pm 0,37$ нг/г с.в.), остальные четыре компонента (ТБО, ТТБО, ТФО, ТЦО) оказались ниже порога чувствительности анализа.

Для участка опробования «Северный Самбийский» суммарное содержание ООС в пробах 2018 г. варьирует от 2,8 до 18,2 нг/г с.в. (ср. $5,83 \pm 2,3$ нг/г с.в.) с наибольшим вкладом МБО (ср. $3,58 \pm 1,38$ нг/г с.в.), ДБО (ср. $1,39 \pm 1,4$ нг/г с.в.) и ТБО (ср. $0,43 \pm 0,56$ нг/г с.в.). Остальные

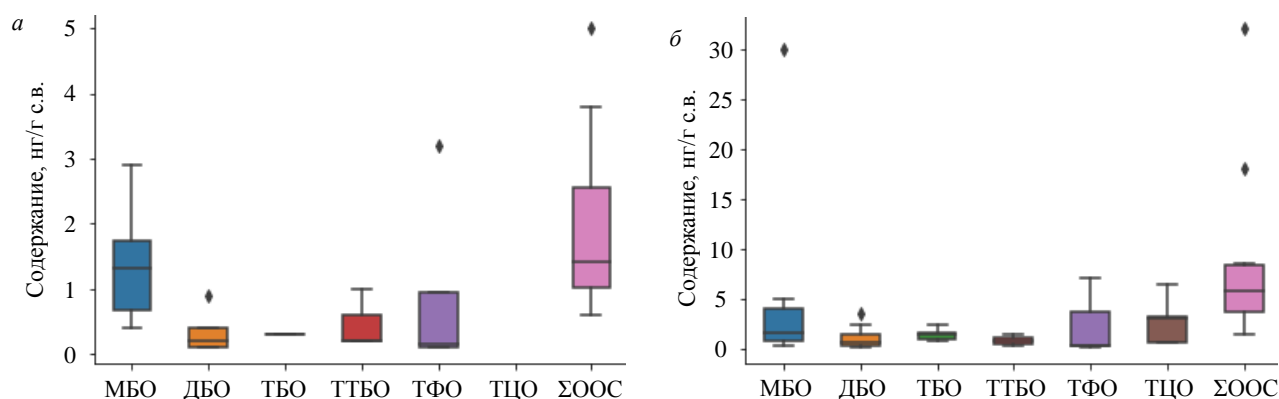


Рис.4. Распределение содержания катионно-органических соединений олова в осадках участков опробования «Куршская коса» (а) и «Северный Самбийский» (б): монобутилолова, дибутилолова, трибутилолова, тетрабутилолова, трифенилолова, трициклогексиллолова и суммарное

компоненты ООС (ТЦО, ТФО, ТТБО) ниже предела детектирования. Однако в составе ООС пробы 18-СС-9 именно эти компоненты оказались в наибольшей концентрации: ТЦО – 6,4 нг/г с.в., ТФО – 7,0 нг/г с.в. и ТТБО до 1,3 нг/г с.в., а суммарное содержание ООС максимальным – 18,2 нг/г с.в. (при ТБО – 1,3, ДБО – 0,5, МБО – 1,7 нг/г с.в.).

На диаграммах размаха (рис.4) представлено распределение содержаний ООС в осадках. Очевидно, что содержание ΣООС в образцах на участке «Северный Самбийский» статистически выше, чем в образцах участка «Куршская коса».

Анализ значений международных регламентов⁴ показывает, что допустимый уровень содержания ТБО в донных отложениях колеблется от 0,01 до < 10 нг/г с.в. [11, 15], таким образом ни в одной из изученных проб превышение рекомендуемого максимального значения (10 нг/г с.в.) не зарегистрировано. ТФО, ТТБО и ТЦО были обнаружены в значимых количествах только в донных осадках участка «Северный Самбийский»: 0,2-1,3, 0,1-7,0, и 0,1-6,4 нг/г с.в. соответственно. Наиболее вероятным источником их поступления в экосистемы акваторий является водный транспорт, тогда как МБО и ДБО образуются в значительной степени в результате деградации начальных соединений – ТБО и ТТБО.

Для оценки степени трансформации ТБО в донных осадках применяют коэффициент BDI – соотношение $[МБО + ДБО]/[ТБО]$ [17]. При значении, большем единицы, этот показатель свидетельствует об активно протекающих процессах трансформации ТБО и самоочищении водной экосистемы. Для всех изученных проб значение этого коэффициента оказалось больше единицы, что указывает на эффективность процесса самоочищения осадка за счет деструкции ТБО. Примечательным является также изменение этой характеристики за двухлетний период наблюдения: BDI в пробах участка «Куршская коса» 2017 г. характеризуется величиной 1,7, тогда как для проб 2018 г. этот показатель достигает уже 14-38, а в пробах участка «Северный Самбийский» изменяется от 1,3 в 2017 г. до 12,4 в 2018 г. Однако для аномальной пробы 18-СС-9 этот показатель ($BDI = 1,7$) не отличается от среднего показателя за 2017 г. (ср. 1,33), что вместе с аномальной структурой распределения ООС для этой пробы может свидетельствовать о поступлении оловоорганики из

⁴ HELCOM (2018). Tributyltin (TBT) and imposex. HELCOM core indicator report. URL: <http://www.helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Tributyltin-TBT-and-imposex-HELCOM-core-indicator-2018.pdf> (дата обращения 30.05.2024).

Background document on Tributyltin (TBT) in sediment, Swedish Quality Standard. London: OSPAR Commission, 2020. 38 p. URL: <https://www.ospar.org/documents?v=43227> (дата обращения 30.05.2024).

Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, 2000. Vol. 1. The Guidelines. 314 p. URL: <https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/anzecc-armcanz-2000-guidelines-vol1.pdf> (дата обращения 30.05.2024).

Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables. Update. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. 7 p. URL: <http://www.popstoolkit.com/Tools/SitePrioritization/Files/Guidelines/SedQ%20aquatic%20life.pdf> (дата обращения 30.05.2024).

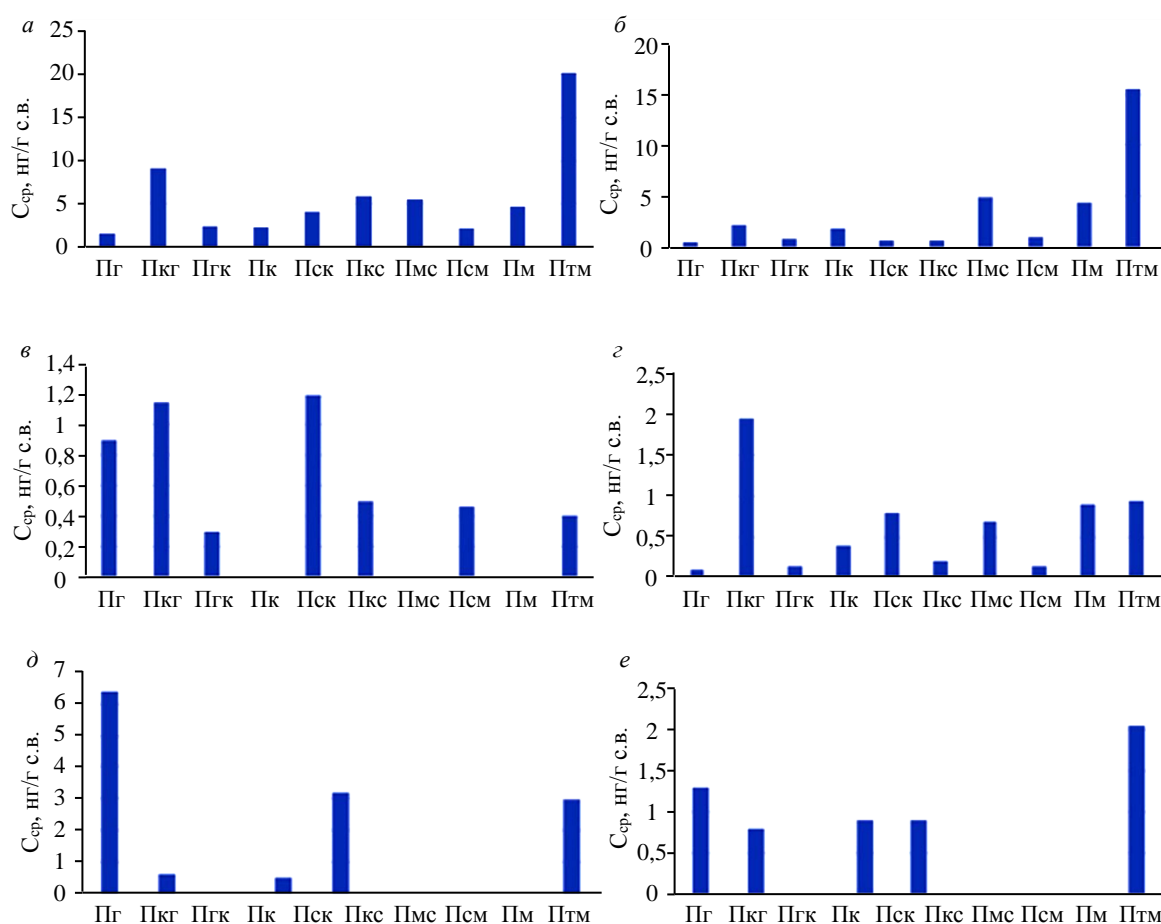


Рис.5. Среднее содержание оловоорганических соединений $C_{ср}$ в зависимости от гранулометрического типа осадка: суммарное содержание Σ ООС (а); МБО (б); ТТБО (в); ДБО (г); ТЦО (д); ТБО (е)

дополнительного источника, например городского (Светлогорск) и/или сельскохозяйственного стока, обогащенного пластиковым мусором и производными пестицидов.

Суммарное содержание ООС наиболее высоко в песках наименьшей размерности – тонко-мелкозернистых (рис.5, а). Наибольший вклад в этот результат внесло аномально высокое содержание МБО в тонко-мелкозернистом песке, отобранном в точке 17-СС-8. Также в тонко-мелкозернистых песках фиксируется повышенное содержание ТБО. При этом максимальное содержание ТЦО, ТФО и ДБО отмечается в грубозернистых и крупно-грубозернистых песках, тогда как распределение ТТБО имеет более сложный характер, но крупнозернистые пески характеризуются относительным обогащением этим компонентом (рис.5, б-е).

Для выявления связи между содержанием ООС и гранулометрией осадка проведен расчет парных коэффициентов корреляции Спирмана, поскольку выборки небольшие (10-12 проб, см. табл.1, 2) и ожидать выполнения нормального закона распределения значений не приходится. Анализ рассчитанных связей выполнялся с помощью библиотеки Scipy, реализованной на языке Python. Уровень значимой корреляции задавался при $p < 0,05$.

Визуализация матрицы парных коэффициентов корреляции представлена на рис.6 в виде тепловой карты [21, 22]. Высокая положительная корреляция характеризует связь ТБО с алевроитовой ($r = 0,92$) и пелитовой фракциями ($r = 0,95$). Для ТЦО и песка грубозернистого $r = 1$, но для расчета использованы всего три пары значений, т.е. результат ненадежный. Высокая отрицательная корреляция установлена для ТБО и песка крупнозернистого ($r = -0,85$). Результаты корреляционного анализа показывают, что концентрация ТБО в осадках повышается с увеличением доли мелкозернистой фракции (пелиты и алевроиты) и уменьшается при увеличении доли крупнозернистого песка. Положительная связь содержаний ТЦО и доли грубозернистого песка в пробах требует дальнейшего изучения с увеличением объема выборки.

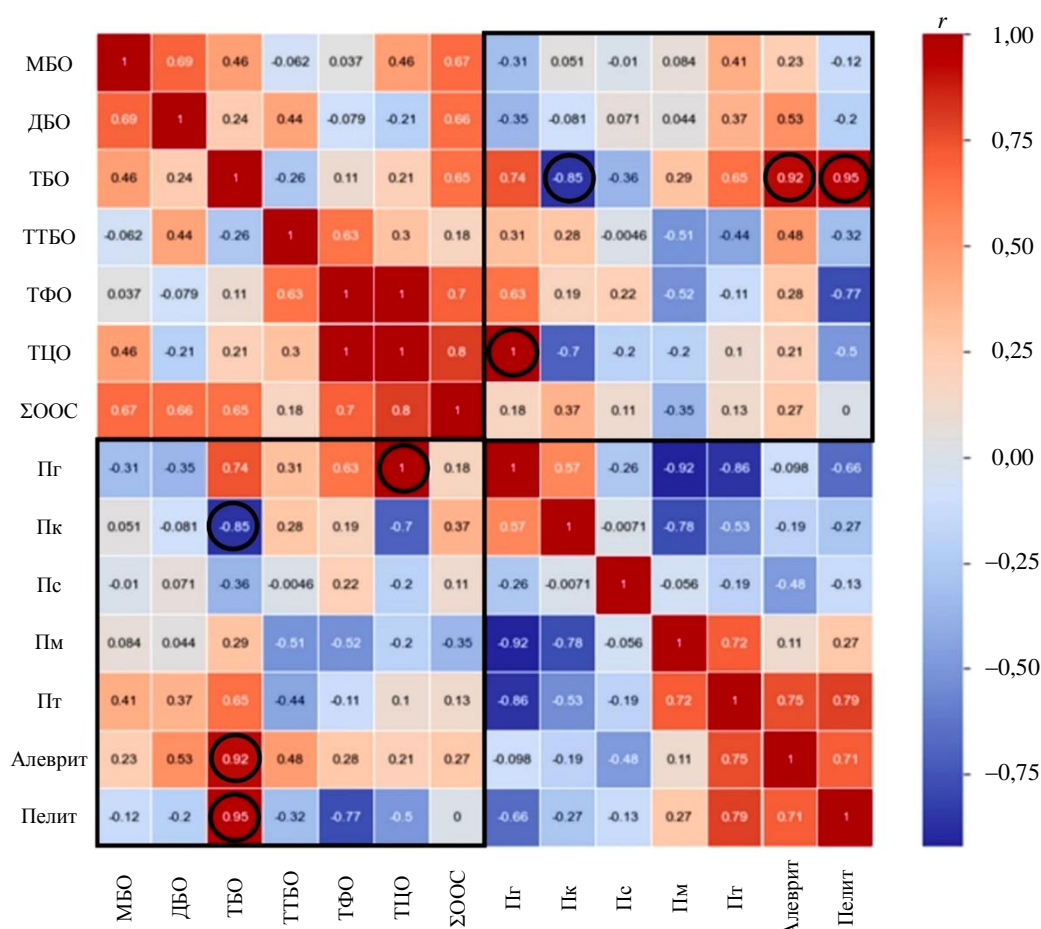


Рис.6. Значения коэффициента парной корреляции Спирмана r . Кругами обозначены значимые (сильные) величины корреляции, уровень вероятности $p \leq 0,05$

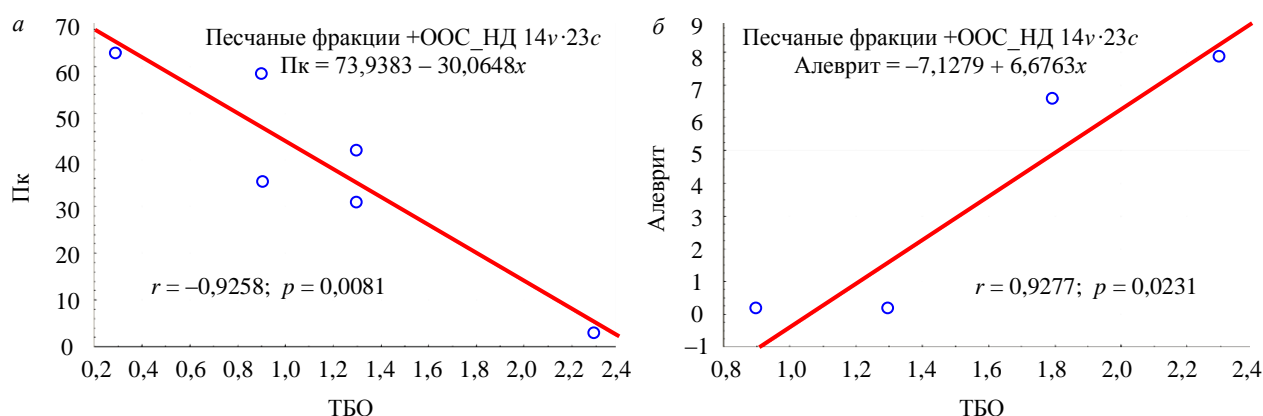


Рис.7. Диаграммы рассеяния: содержание ТБО и фракции крупнозернистого песка (а), содержание ТБО и алевроитовой фракции (б). Красной линией показана линия расчетной регрессии

Диаграммы рассеяния наиболее значимых корреляционных связей между ТБО и долей крупнозернистого песка и алевроитовой составляющей представлены на рис.7, присутствует значимая корреляция (отрицательная $r = -0,926$ (рис.7, а) и положительная $r = 0,928$ (рис.7, б)). Однако корреляция охватывает только ограниченное количество проб: шесть и четыре из восьми проб с содержанием ТБО выше предела обнаружения. Полученные результаты согласуются с литературными



данными, свидетельствующими о том, что отложения с более высокой долей мелкой фракции адсорбируют ТБО лучше [3, 10].

Элементный состав. Результаты анализа содержания металлов и оксидов 12 донных проб из коллекции 2017 г. представлены в табл.5. Пробы участка «Куршская коса» (КК) характеризуются повышенным содержанием металлов по сравнению с пробами участка «Северный Самбийский» (СС): Ni – $2,56 \pm 0,4$ мкг/г (СС – $1,99 \pm 0,4$), Cu – $1,91 \pm 0,4$ (СС – $1,16 \pm 0,2$), Zn – $25,1 \pm 6,4$ (СС – $13,6 \pm 7,3$), Pb – $7,34 \pm 1,1$ (СС – $47 \pm 1,3$), V – $24,8 \pm 4,1$ (СС – $10,9 \pm 2,2$), Sr – $58,3 \pm 8,6$ (СС – $33,6 \pm 10,1$). Это может быть сопоставлено с большей долей мелкозернистой фракции в составе песчаных отложений участка и более высоким содержанием оксидов: Fe_2O_3 – $1,78 \pm 0,3$ % (СС – $1,2 \pm 0,2$ %) и TiO_2 – $0,76 \pm 0,1$ % (СС – $0,2 \pm 0,1$ %). В то же время повышенное содержание As – $6,65 \pm 5,3$ мкг/г (КК – $2,18 \pm 0,46$ мкг/г) коррелирует не только с относительной крупнозернистостью осадка, но и повышенным содержанием $\Sigma\text{ООС}$ в пробах участка «Северный Самбийский». Аналогичная закономерность ранее была отмечена при изучении донных осадков Финского залива [18].

Таблица 5

Содержание микроэлементов и оксидов в песках участков опробования 2017 г. «Куршская коса» и «Северный Самбийский»

Проба	Со, мкг/г	Ni, мкг/г	Cu, мкг/г	Zn, мкг/г	Pb, мкг/г	TiO ₂ , %	V, мкг/г	Sr, мкг/г	MnO, %	Fe ₂ O ₃ общ., %	Sr, мкг/г	As, мкг/г
17-КК-1	2,00	2,98	1,77	25,0	9,03	0,98	31,2	61,0	0,03	2,22	70,60	2,99
17-КК-2	1,15	1,68	1,65	19,3	4,52	0,14	5,95	7,24	0,02	0,53	60,20	2,42
17-КК-3	1,55	2,25	1,39	16,7	6,45	0,70	22,0	60,9	0,03	1,55	53,70	1,85
17-КК-5	1,52	2,03	2,21	26,9	6,29	0,62	21,2	46,1	0,02	1,47	44,80	2,12
17-КК-6	1,85	3,02	2,50	34,4	7,52	0,82	26,5	66,7	0,03	1,92	61,10	1,90
17-КК-7	1,71	2,50	1,94	28,4	7,41	0,68	23,0	66,7	0,03	1,76	59,30	1,79
17-СС-2	2,17	2,22	1,09	22,2	5,37	0,16	11,2	11,5	0,04	1,73	36,70	10,70
17-СС-3	2,31	2,64	1,39	20,4	6,74	0,13	11,8	10,7	0,04	1,81	33,40	13,50
17-СС-5	1,30	1,83	1,01	10,3	3,90	0,11	8,63	9,37	0,02	0,80	29,50	5,24
17-СС-7	2,62	6,13	4,32	31,6	11,7	0,73	39,3	69,8	0,03	2,57	78,00	2,78
17-СС-9	1,22	1,76	<1	5,60	3,93	0,16	8,80	11,6	0,01	0,77	48,00	1,49
17-СС-10	1,07	1,50	<1	9,51	3,52	0,42	13,8	19,4	0,02	0,75	20,50	2,30
Предел обнаружения	0,5	1	1	1	1	0,001	2,5	1	0,0002	0,01	1	0,50

Обсуждение результатов. Факторы окружающей среды, влияющие на распределение и накопление оловоорганических соединений в донных отложениях. Способность донных отложений аккумулировать вещества зависит от физико-химических характеристик как самих соединений, так и отложений (состав, размеры частиц, органическое вещество). Натурные и модельные исследования показали, что значительную роль в сорбции ООС играют гранулометрические характеристики осадков [10, 12, 22]. С уменьшением размера гранул осадков увеличивается площадь их поверхности, что приводит к усилению эффективности адсорбции химических соединений, в том числе и ООС [23-25]. Более мелкозернистые фракции осадков адсорбируют больше органического (гуминового) вещества, которое, в свою очередь, аккумулирует ООС [24, 25]. Вклад органических веществ в общий процесс сорбции ООС донными отложениями может составлять от 55 до 85 % [24].

ООС относятся к группе металлоорганических соединений и поэтому характеризуются многими общими с тяжелыми металлами особенностями поведения в донных отложениях, проявляются высокие сорбционные способности как в отношении минеральной, так и органической составляющих осадков. При этом предполагается существование конкурентных отношений за отрицательно заряженные точки (сайты) сорбции на поверхности минералов между катионом ТБО и двухвалентными катионами (Ba^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+}). Кроме того, конкурирующее влияние катионов зависит от их радиусов: более крупные катионы (например, Cs^+) значительно понижают сорбцию ТБО, чем более мелкие, например Na^+ [24]. Определяющими факторами



являются комплексообразование соответствующих катионов с отрицательно заряженными лигандами (с карбоксильными и фенольными группами) и гидрофобные взаимодействия [26, 27].

Положительные или отрицательные корреляции между содержанием ООС и металлами определяются синергетическими или конкурентными взаимоотношениями в процессе сорбции донными отложениями; токсическим влиянием металлов на микроорганизмы, участвующие в биотической деградации ООС; возможной каталитической активностью металлов при реакциях абиотической деградации ООС.

Фактором, регулирующим многие процессы, происходящие в водоемах, также является уровень pH среды, от которого зависит форма состояния ООС, скорость деградации, биодоступность, сорбция. В зависимости от pH водной среды ООС могут находиться в разных формах: ионной – в виде катионов (если $\text{pH} < \text{p}K_a$ константы кислотной диссоциации) или нейтральной – в виде гидроксильных комплексов типа ТБООН (если $\text{pH} > \text{p}K_a$). При этом для ТБО значение $\text{p}K_a = 6,3$ [28], а для ТФО $\text{p}K_a = 5,2$ [26]. При pH, равном 8, происходит максимальное биоконцентрирование ООС зоопланктоном, так как 98 % ТБО и ТФО представлены нейтральными комплексами (ТБООН и ТФООН), что предпочтительнее катионной формы [29] для проникновения в живые ткани. Значительное влияние pH водной среды оказывает на состояние поверхности сорбента. Согласно исследованиям сорбции ООС разными сорбентами (минеральными, органическими, природными донными отложениями и т.д.), адсорбция ТБО и ДБО возрастает с увеличением pH от 4 до 7 и уменьшается с дальнейшим увеличением pH до щелочных условий. При этом сорбция ДБО на гидроксиде железа pH уменьшается в диапазоне от 6 до 8, и не изменяется на древесном угле при pH 4-7. В отличие от ТБО и ДБО сорбция МБО в донных отложениях на гидроксид железа уменьшается при изменении pH от 6 до 8 [24].

Основная трансформация ООС происходит биотическим путем [24, 26, 30] с участием различных организмов, в том числе бактерий [31], грибов [32] и водорослей [33]. Известно, что биотическая деградация протекает в аэробных условиях значительно быстрее, чем в анаэробных [31, 32, 34]. При этом процессы трансформации ООС происходят преимущественно в поровой воде донных отложений, и уровень деградации ООС в морских отложениях лимитируется десорбцией в поровые воды, где их деградация происходит достаточно быстро – для ТБО в аэробных условиях период полураспада составляет 9,2 дня, а для ДБО в аэробных и анаэробных условиях – 2,9 и 9,1 дня соответственно [24, 35].

Особенности аккумуляции оловоорганических соединений в донных осадках Калининградского шельфа. Главной особенностью донных осадков Калининградского шельфа на участках «Северный Самбийский» и «Куршская коса» является их относительная крупнозернистость (диаметр частиц 0,4-0,16 мм) с присутствием минимальной доли пелит-алевритовой (менее 15 %) и гумусовой составляющих, что объясняется условиями формирования – прибрежно-морские отложения зоны прибойно-волновой седиментации (глубина 10-20 м ниже морской поверхности). Постоянный волновой переувлажнение песчаного осадка обеспечивает формирование монотонной фракции песчаного осадка и препятствует сорбции на поверхности твердых частиц как хемотропных, так и биогенных адсорбентов.

Несмотря на то, что опробованный осадочный слой оказывается в аэробной зоне, условия его формирования не способствуют развитию и аккумуляции таких загрязнителей как оловоорганика и тяжелые металлы. Тем не менее, во всех пробах (кроме одной) в значимых количествах были обнаружены оловоорганические соединения, суммарное содержание которых варьировало от 0,6 до 8,5 нг/г с.в., с максимальными величинами для проб участка «Северный Самбийский» (32,4 и 18,2 нг/г с.в.). При этом хорошо проявлена и известная [9] положительная корреляционная связь между содержанием ТБО и долей алеврит-пелитовой фракции песчаной матрицы ($r = 0,95$). В то же время для обоих участков опробования устанавливается положительная динамика деградации трибутилолова за двухлетний период наблюдения: коэффициент BDI возрастает от 1,7 до 14-38 для участка «Куршская коса» и от 1,3 до 12,4 для участка «Северный Самбийский». Кроме того, содержание ТБО для большинства изученных проб (15 из 23) ниже предела обнаружения и существенно ниже, чем в прилегающих участках побережья Балтийского моря, как на западе (можно сравнить: для участка «Северный Самбийский» 0,1-2,3 нг/г с.в., а для района лагуны Щецина – от 2 до 3200 нг/г с.в., в районе национального заповедника Вржозовский залив, эстуарий р. Одер –



до 80 нг/г с.в., 2017-2018 гг. [21]), так и на востоке (район порта Клайпеда – 0,5-333 нг/г с.в., Куршская лагуна – 1-5 нг/г с.в., в Балтийском море, на удалении 10 км от побережья – до 20 нг/г с.в., 2019-2020 гг. [22]). Это свидетельствует об эффективности самоочищения осадков на изученных участках и отсутствии значимого поступления трибутилолова как компонента противообрастательных красок.

Поскольку участки опробования не являются территорией транзитного судоходства, ремонта и строительства кораблей, морских разработок песков и другой промышленной активности, то данное наблюдение является ожидаемым и отражает общее снижение загрязненности оловоорганикой прибрежных вод Балтийского моря с введением полного запрета на использования противообрастательных красок на основе оловоорганических комплексов [4, 14, 15]. Однако наличие единичных проб донных осадков с аномально высоким содержанием производных оловоорганических соединений (МБО, ТФО, ТЦО) на участке «Северный Самбийский», а также постоянный уровень суммарного содержания ООС за двухлетний период наблюдений для обоих участков опробования (для КК среднее содержание $\Sigma\text{ООС}$ $1,82 \pm 1,5$, для СС – $4,88 \pm 2,5$ нг/г с.в.) указывает на дополнительный источник поступления этих загрязнителей в прибрежную среду. Наиболее вероятным источником могут быть технические стоки, обогащенные пластиковым мусором или пестицидами. При этом очевидно, что на участке «Северный Самбийский», приближенном к городским стокам Светлогорска, поступление и уровни загрязнения ООС больше, чем на участке «Куршская коса», побережье которого является природным заповедником.

Уровень загрязнения тяжелыми металлами, которое часто коррелирует с повышенным содержанием оловоорганики (например, цинком, свинцом и медью из противообрастательных красок) на участках опробования оказался ниже международных нормативов [36-38] и существенно ниже фиксируемого в донных отложениях других регионов Балтийского моря [39, 40]. Более того, содержание металлов и оксидов в этих осадках оказалось ниже среднекоровых величин [41], а фактор I_{geo} для всех изученных проб 2017 г. оказался отрицательным, что указывает на отсутствие какого-либо значимого антропогенного фактора накопления этих элементов [39].

Различия в уровне содержания изучаемых компонентов для песчаных осадков двух участков (относительное обогащение проб КК в 2-3 раза по сравнению с пробами СС) определяются как гранулометрическими параметрами самих осадков (песчаные осадки на участке КК более мелкозернистые и с большей долей алеврит-пелитовой составляющей), так и локальными особенностями размываемых пород и минералогическим составом осадка (например, относительное среднее обогащение хромом в пять раз осадка участка КК по сравнению с участком СС). Вместе с тем необходимо отметить и относительное обогащение мышьяком (As) более крупнозернистых песчаных осадков участка «Северный Самбийский», ассоциирующее с повышенными содержаниями оловоорганических соединений в ряде проб, что требует повышенного внимания и ежегодного мониторинга, поскольку может быть связано с неконтролируемыми городскими стоками в районе Светлогорска [37].

Заключение. Анализ образцов донных отложений, отобранных за 2017-2018 гг. на Калининградском шельфе Балтийского моря, показал присутствие детектируемого количества оловоорганических соединений, хотя с момента полного запрета на использование антиобрастательных красок для морских судов на основе ТБО прошло не менее 10 лет. Однако низкие содержания трибутилолова в исследованных пробах (максимально 2,3 нг/г с.в.) и высокий коэффициент его деградации (от 1,3-12,4 до 14-38) свидетельствуют об эффективности процессов трансформации трибутилолова и самоочистки песчаных осадков двух опробованных участков.

Различия в локальных условиях формирования осадка изученных участков «Куршская коса» и «Северный Самбийский» проявляются не только в гранулометрических особенностях, но и в спектрах ООС и содержании тяжелых металлов. Хорошая отсортированность осадка с минимальным количеством пелит-алевритового материала за счет волнового перемыва и отсутствие значимого антропогенного воздействия, включая морской трафик, на территориях, прилегающих к побережью, определяют минимальный уровень загрязнения изученных морских отложений. Но присутствие отдельных аномальных по содержанию и спектру ООС проб в ограниченной выборке на участке «Северный Самбийский» указывает на дополнительные источники загрязнения, контроль которых необходимо обеспечивать ежегодным экологическим мониторингом состояния



донных отложений, поскольку негативное воздействие таких загрязнителей может привести к необратимому изменению экологической ситуации для Балтийского региона.

Содержание оловоорганических соединений и тяжелых металлов необходимо учитывать и при оценке экологических рисков инженерных работ на морском дне в связи с установленной корреляцией вредных веществ и мелкозернистыми фракциями.

Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие в работах – В.А.Жамойде, И.А.Неевину, Д.В.Прищепенко, Л.М.Буданову, а также капитану и экипажу судна «Норд-3». Авторы благодарят Л.О.Метелькову за вклад в методические разработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duaa G., Zahraa R., Emad Y. A Review of Organotin Compounds: Chemistry and Applications // Archives of Organic and Inorganic Chemical Sciences. 2018. Vol. 3. Iss. 3. P. 344-352. DOI: [10.32474/AOICS.2018.03.000161](https://doi.org/10.32474/AOICS.2018.03.000161)
2. de Oliveira D.D., Rojas E.G., dos Santos Fernandez M.A. Should TBT continue to be considered an issue in dredging port areas? A brief review of the global evidence // Ocean & Coastal Management. 2020. Vol. 197. № 105303. DOI: [10.1016/j.ocecoaman.2020.105303](https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2020.105303)
3. Jokšas K., Stakėlienė R., Raudonytė-Svirbutavičienė E. On the effectiveness of tributyltin ban: Distribution and changes in butyltin concentrations over a 9-year period in Klaipėda Port, Lithuania // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 183. № 109515. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2019.109515](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109515)
4. Uc-Peraza R.G., Castro I.B., Fillmann G. An absurd scenario in 2021: Banned TBT-based antifouling products still available on the market // Science of The Total Environment. 2022. Vol. 805. № 150377. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.150377](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150377)
5. Beyer J., Song Y., Tollefsen K.E. et al. The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review // Marine Environmental Research. 2022. Vol. 179. № 105689. DOI: [10.1016/j.marenvres.2022.105689](https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105689)
6. Lagadic L., Katsiadaki I., Biever R. et al. Tributyltin: Advancing the Science on Assessing Endocrine Disruption with an Unconventional Endocrine-Disrupting Compound / Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Cham: Springer, 2018. Vol. 245. P. 65-127. DOI: [10.1007/398_2017_8](https://doi.org/10.1007/398_2017_8)
7. Khanam M.R.M., Shimasaki Y., Hosain M.Z. et al. Effects of the antifouling agent tributyltin on the sinking behavior, photosynthetic rate and biochemical composition of the marine planktonic diatom *Thalassiosira pseudonana* // Ecotoxicology. 2022. Vol. 31. Iss. 7. P. 1158-1168. DOI: [10.1007/s10646-022-02577-9](https://doi.org/10.1007/s10646-022-02577-9)
8. Sheng-Nan Shu, Rui-Tong Jiang, Jie Yin et al. Characteristics, sources and health risks of organotin compounds in marine organisms from the seas adjacent to the eastern ports of China // Regional Studies in Marine Science. 2023. Vol. 61. № 102929. DOI: [10.1016/j.rsma.2023.102929](https://doi.org/10.1016/j.rsma.2023.102929)
9. Suzdalev S., Gulbinskas S., Blažauskas N. Distribution of tributyltin in surface sediments from transitional marine-lagoon system of the south-eastern Baltic Sea, Lithuania // Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22. Iss. 4. P. 2634-2642. DOI: [10.1007/s11356-014-3521-4](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3521-4)
10. Warford L., Mason C., Lonsdale J. et al. A reassessment of TBT action levels for determining the fate of dredged sediments in the United Kingdom // Marine Pollution Bulletin. 2022. Vol. 176. № 113439. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2022.113439](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113439)
11. Bandara K.R.V., Chinthaka S.D.M., Yasawardene S.G., Manage P.M. Modified, optimized method of determination of Tributyltin (TBT) contamination in coastal water, sediment and biota in Sri Lanka // Marine Pollution Bulletin. 2021. Vol. 166. № 112202. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2021.112202](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112202)
12. Quintas P.Y., Alvarez M.B., Arias A.H. et al. Spatiotemporal distribution of organotin compounds in the coastal water of the Bahía Blanca estuary (Argentina) // Environmental Science and Pollution Research. 2019. Vol. 26. Iss. 8. P. 7601-7613. DOI: [10.1007/s11356-019-04181-7](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04181-7)
13. Kucklick J.R., Ellisor M.D. A review of organotin contamination in arctic and subarctic regions // Emerging Contaminants. 2019. Vol. 5. P. 150-156. DOI: [10.1016/j.emcon.2019.04.003](https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.04.003)
14. Abraham M., Westphal L., Hand I. et al. TBT and its metabolites in sediments: Survey at a German coastal site and the central Baltic Sea // Marine Pollution Bulletin. 2017. Vol. 121. Iss. 1-2. P. 404-410. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2017.06.020](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.020)
15. Filipkowska A., Kowalewska G. Butyltins in sediments from the Southern Baltic coastal zone: Is it still a matter of concern, 10 years after implementation of the total ban? // Marine Pollution Bulletin. 2019. Vol. 146. P. 343-348. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2019.06.050](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.050)
16. Метелькова Л.О., Жаковская З.А., Мамонтова В.Н., Кухарева Г.И. Органические соединения олова в воде и донных отложениях Финского залива и р. Невы // Вода: химия и экология. 2017. № 3. С. 70-82.
17. Mil-Homens M., Almeida C.M.R., Dias S. et al. Spatial distribution and temporal trends of butyltin compounds (TBT, DBT & MBT) in short sediment cores of the SW Portuguese Shelf (western Iberian Margin, NE Atlantic) // Science of The Total Environment. 2023. Vol. 900. № 165872. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.165872](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165872)
18. Zhakovskaya Z., Metelkova L., Kukhareva G. et al. Mobility of metal-organic pollutants in the emerging coastal-marine sediment of the Baltic Sea: The case-example of organotin compounds in sediments of the Gulf of Finland // Journal of Sea Research. 2022. Vol. 190. № 102307. DOI: [10.1016/j.seares.2022.102307](https://doi.org/10.1016/j.seares.2022.102307)
19. Атлас геологических и эколого-геологических карт Российского сектора Балтийского моря. СПб: ВСЕГЕИ, 2010. 77 с.
20. Metelkova L., Zhakovskaya Z., Kukhareva G. et al. Organotin compounds (OTs) in surface sediments, bivalves and algae from the Russian coast of the Barents Sea (Kola Peninsula) and the Fram Strait (Svalbard Archipelago) // Environmental Science and Pollution Research. 2022. Vol. 29. Iss. 23. P. 34659-34669. DOI: [10.1007/s11356-021-18091-0](https://doi.org/10.1007/s11356-021-18091-0)



21. Kucharski D., Giebułtowiec J., Drobniewska A. et al. The study on contamination of bottom sediments from the Odra River estuary (SW Baltic Sea) by tributyltin using environmetric methods // *Chemosphere*. 2022. Vol. 308. Part 1. № 136133. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2022.136133](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136133)
22. Raudonytė-Svirbutavičienė E., Jokšas K., Stakėnienė R. On the effectiveness of tributyltin ban part II: Temporal and spatial trends of organotin pollution in intense sediment accumulation areas and dumping sites of the Baltic Sea // *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2023. Vol. 10. № 100294. DOI: [10.1016/j.hazadv.2023.100294](https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100294)
23. Wenjun Gui, Chunxia Tian, Qianqian Sun et al. Simultaneous determination of organotin pesticides by HPLC-ICP-MS and their sorption, desorption, and transformation in freshwater sediments // *Water Research*. 2016. Vol. 95. P. 185-194. DOI: [10.1016/j.watres.2016.02.056](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.056)
24. Liping Fang, Cuihong Xu, Ji Li et al. The importance of environmental factors and matrices in the adsorption, desorption, and toxicity of butyltins: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. Vol. 24. Iss. 10. P. 9159-9173. DOI: [10.1007/s11356-017-8449-z](https://doi.org/10.1007/s11356-017-8449-z)
25. Quintas P.Y., Fernández E.M., Spetter C.V. et al. Preliminary studies about the role of physicochemical parameters on the organotin compound dynamic in a South American estuary (Bahia Blanca, Argentina) // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. Vol. 191. Iss. 3. № 127. DOI: [10.1007/s10661-019-7260-3](https://doi.org/10.1007/s10661-019-7260-3)
26. Cruz A., Anselmo A.M., Suzuki S., Mendo S. Tributyltin (TBT): A Review on Microbial Resistance and Degradation // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. Vol. 45. Iss. 9. P. 970-1006. DOI: [10.1080/10643389.2014.924181](https://doi.org/10.1080/10643389.2014.924181)
27. Шкапенко В.В. Геохімічні особливості біотрансформації неполярних вуглеводнів і сполук важких металів у донних відкладах: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ: Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка, 2016. 20 с. (на українском).
28. Martina Furdek Turk, Ivanič M., Dautović J. et al. Simultaneous analysis of butyltins and total tin in sediments as a tool for the assessment of tributyltin behaviour, long-term persistence and historical contamination in the coastal environment // *Chemosphere*. 2020. Vol. 258. № 127307. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.127307](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127307)
29. Ronia Chung-tin Sham, Lily Shi Ru Tao, Yanny King Yan Mak et al. Occurrence and trophic magnification profile of triphenyltin compounds in marine mammals and their corresponding food webs // *Environmental International*. 2020. Vol. 137. № 105567. DOI: [10.1016/j.envint.2020.105567](https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105567)
30. Rajendran K., Dey R., Ghosh A., Das D. In search of biocatalytic remedy for organotin compounds- the recalcitrant ecotoxicants // *Biophysical Chemistry*. 2022. Vol. 290. № 106888. DOI: [10.1016/j.bpc.2022.106888](https://doi.org/10.1016/j.bpc.2022.106888)
31. Kuzikova I., Andronov E., Zaytseva T. et al. A microcosm approach for evaluating the microbial nonylphenol and butyltin biodegradation and bacterial community shifts in co-contaminated bottom sediments from the Gulf of Finland, the Baltic Sea // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 29. Iss. 46. P. 69849-69860. DOI: [10.1007/s11356-022-20751-8](https://doi.org/10.1007/s11356-022-20751-8)
32. Soboń A., Szewczyk R., Długoński J. Tributyltin (TBT) biodegradation induces oxidative stress of *Cunninghamella echinulata* // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2016. Vol. 107. P. 92-101. DOI: [10.1016/j.ibiod.2015.11.013](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.013)
33. Finnegan C., Ryan D., Enright A.-M., Garcia-Cabellos G. A review of strategies for the detection and remediation of organotin pollution // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2018. Vol. 48. Iss. 1. P. 77-118. DOI: [10.1080/10643389.2018.1443669](https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1443669)
34. Borrego B.B., Gracioso L.H., Karolski B. et al. Tributyltin degrading microbial enzymes: A promising remediation approach // *Marine Pollution Bulletin*. 2023. Vol. 189. № 114725. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2023.114725](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114725)
35. Furdek M., Mikas N., Bueno M. et al. Organotin persistence in contaminated marine sediments and porewaters: *In situ* degradation study using species-specific stable isotopic tracers // *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 307. P. 263-273. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2015.12.037](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.037)
36. Norén A., Fedje K.K., Strömvall A.-M. et al. Low impact leaching agents as remediation media for organotin and metal contaminated sediments // *Journal of Environmental Management*. 2021. Vol. 282. № 111906. DOI: [10.1016/j.jenvman.2020.111906](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111906)
37. Tarrés M., Cerdà-Domènech M., Pedrosa-Pàmies R. et al. Transport and distributions of naturally and anthropogenically sourced trace metals and arsenic in submarine canyons // *Progress in Oceanography*. 2023. Vol. 218. № 103122. DOI: [10.1016/j.pocean.2023.103122](https://doi.org/10.1016/j.pocean.2023.103122)
38. Ugwu I.M., Igbokwe O.A. Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review / *Advanced Sorption Process Applications*. London: IntechOpen, 2019. 23 p. DOI: [10.5772/intechopen.80989](https://doi.org/10.5772/intechopen.80989)
39. Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga-Budrė G., Lujanienė G. et al. Distribution of metals and extent of contamination in sediments from the south-eastern Baltic Sea (Lithuanian zone) // *Oceanologia*. 2018. Vol. 60. Iss. 2. P. 193-206. DOI: [10.1016/j.oceano.2017.11.001](https://doi.org/10.1016/j.oceano.2017.11.001)
40. Zaborska A., Siedlewicz G., Szymczycha B. et al. Legacy and emerging pollutants in the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea) – loads and distribution revisited // *Marine Pollution Bulletin*. 2019. Vol. 139. P. 238-255. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2018.11.060](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.060)
41. Rudnick R.L., Gao S. 4.1 – Composition of the Continental Crust // *Treatise of Geochemistry*. Elsevier, 2014. Vol. 4. P. 1-51. DOI: [10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6)

Автори: З.А.Жаковская, канд. биол. наук, ведущий научный сотрудник, zoia.zhakovskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5620-1317> (Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН, Санкт-Петербург, Россия), Г.И.Кухарева, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-0035-869X> (Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН, Санкт-Петербург, Россия), П.В.Баш, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0009-0009-6844-8606> (Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН, Санкт-Петербург, Россия), Д.В.Рябчук, канд. геол.-минерал. наук, заведующий отделом, <https://orcid.org/0000-0003-2266-8688> (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия), А.Ю.Сергеев, канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-8035-6116> (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.