

Воронина Л.П.^{1,2}, Трибис Л.И.¹, Поногайбо К.Э.¹, Амелянчик О.А.², Антропова Н.С.¹

Характеристика снежной массы для индикации нагрузки применения противогололёдных реагентов

¹ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» ФМБА России, 119121, Москва;

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 119991, Москва

Введение. Действующим веществом многих противогололёдных реагентов (ПГР), используемых в г. Москве в настоящий период, являются технические хлориды натрия и кальция. По степени воздействия на организм человека хлорид натрия характеризуется как умеренно опасное вещество; он относится к 3-му классу опасности, что необходимо предусматривать при соблюдении соответствующих мер безопасности, в особенности для жителей мегаполисов, которые остаются незащищёнными от возможного вредного воздействия данного вещества. Именно на присутствии этих и сопутствующих им веществ и определении их реальных и экстремальных нагрузок в транзитной среде с целью предотвращения в дальнейшем возможных функциональных изменений в объектах трофической цепи сосредоточены наши исследования.

Материал и методы. Пробы снежной массы, отобранной с прилегающих к автомагистралям площадок в г. Москве, проанализированы на содержание хлоридов (Cl^-) и натрия (Na^+) с использованием ионной хроматографии и сопутствующих элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Результаты. По результатам анализа проб снежной массы как объекта транзитного накопления и распределения противогололёдных реагентов проведено ранжирование уровней изучаемых показателей с разной степенью загрязнения. Выделение группы с очень сильным загрязнением позволяет определить уровни индикаторных показателей, лимитирующие применение противогололёдных материалов. При условии использования хлоридно-натриевых реагентов индикаторными показателями могут служить: величина удельной электропроводности (УЭП) ≥ 4500 мкСм/см, концентрация хлоридов (Cl^-) ≥ 2500 мг/л, концентрация ионов натрия (Na^+) ≥ 1500 мг/л, показатель суммарного загрязнения (Zc).

К л ю ч е в ы е с л о в а : снежная масса; противогололёдные материалы; хлоридно-натриевые реагенты; лимитирующие уровни; индикаторные показатели

Для цитирования: Воронина Л.П., Трибис Л.И., Поногайбо К.Э., Амелянчик О.А., Антропова Н.С. Характеристика снежной массы для индикации нагрузки применения противогололёдных реагентов. *Гигиена и санитария*. 2020; 99 (12): 1330-1338. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338>

Для корреспонденции: Воронина Людмила Петровна, доктор биол. наук, доцент, зав. лабораторией эколого-гигиенической оценки отходов и почвы ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва. E-mail: lyudmila.voronina@gmail.com; L.Voronina@cspmpz.ru

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследования проводились в рамках государственного задания по теме: «Оценка риска воздействия противогололёдных материалов на здоровье человека и объекты окружающей среды при их применении на урбанизированных территориях» в ФГБУ «ЦСП» ФМБА России.

Участие авторов: Воронина Л.П. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, написание текста, редактирование; Трибис Л.И. – сбор и обработка материала, написание текста; Поногайбо К.Э., Амелянчик О.А. – сбор и обработка материала, редактирование; Антропова Н.С. – сбор и обработка материала. Все соавторы – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила 26.08.2020
Принята к печати 15.12.20
Опубликована 25.01.2021

Lyudmila P. Voronina^{1,2}, Lev I. Tribis¹, Ksenia E. Ponogaybo¹, Olga A. Amelyanchik², Natalia S. Antropova¹

Snow mass characteristics for the indication of the ice-melting products application load

¹Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks of the Federal Medical Biological Agency, Moscow, 119121, Russian Federation;

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russian Federation

Introduction. For the time present, the active substances of many ice-melting agents used in Moscow are technical sodium and calcium chlorides. By degree of impact of sodium chloride on the human body is characterized as a moderately dangerous substance that belongs to the 3rd hazard class. Residents of megacities who remain unprotected from the possible harmful effects of these substances need the compliance of the ice-melting product's application with appropriate security measures. Our research focused on the presence of these substances and their accompanying components in the transit environment and determining their actual and extreme loads to prevent possible functional changes in the future traffic chain objects.

Material and methods. Chloride (Cl^-) and sodium (Na^+) content in the snow mass samples taken from the sites adjacent to motorways in Moscow were determined using ion chromatography. Other associated elements in the ice-melting agents were detected using inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS).

Results. According to the snow mass analysis as an object of transit accumulation and distribution of ice-melting reagents, the authors ranked results and identified clusters with different degrees of contamination for many indices. Selecting the group with very high contamination enabled us determine the indices' levels that limit the use of deicing reagents. When using sodium-chloride reagents, they are the levels of the

specific electrical conductivity (SEC) $\geq 4500 \mu\text{S}/\text{cm}$, the concentration of chloride anions ($\text{Cl}^- \geq 2500 \text{ mg}/\text{l}$), the concentration of sodium ions ($\text{Na}^+ \geq 1500 \text{ mg}/\text{l}$), the index of total contamination (Zc).

К е у о р д с : snow mass; deicing agents; sodium chloride reagents; limiting levels; indices

For citation: Voronina L.P., Tribis L.I., Ponogaybo K.E., Amelyanchik O.A., Antropova N.S. Snow mass characteristics for the indication of the ice-melting products application load. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2020; 99 (12): 1330-1338. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338> (In Russ.)

For correspondence: Lyudmila P. Voronina, MD, Ph.D., DSci., Associate Professor, Head of the Laboratory for Ecological and Hygienic Assessment of Waste and Soil, Center for Strategic Planning, Moscow, 119121, Russian Federation. E-mail: lyudmila.voronina@gmail.com; LVoronina@cspmpz.ru.

Information about the authors:

Voronina L.P., <https://orcid.org/0000-0003-1917-7490>; Ponogaybo K.E., <https://orcid.org/0000-0002-0518-0982>;
Tribis L.I., <https://orcid.org/0000-0002-1687-4162>; Antropova N.S., <https://orcid.org/0000-0002-9311-9910>

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment. The research was carried out as part of a state assignment on the topic: "Risk assessment of the effects of anti-icing materials on human health and the environment when they are used in urban areas" at the Center for Strategic Planning of FMBA of Russia.

Contribution: Voronina L.P. – research concept and design, collection and processing of material, writing a text, editing; Tribis L.I. – collection and processing of material, writing a text; Ponogaybo K.E., Amelyanchik O.A. – collection and processing of material, editing; Antropova N.S. – collection and processing of material. All co-authors – approval of the final version of the article, responsibility for the integrity of all parts of the article.

Received: August 26, 2020
Accepted: December 15, 2020
Published: January 25, 2021

Введение

Повсеместно для обеспечения безопасности на автодорогах и на тротуарах в зимние месяцы проводится обработка противогололёдными материалами (ПГМ). Вместе с этим широко используемые в настоящее время в крупных городах ПГМ с нормами применения $40\text{--}150 \text{ мг}/\text{м}^2$ и общей нагрузкой от 150 до 500 тыс. т/год [1, 2] являются немаловажным фактором в комплексе причин возникновения заболеваний, обусловленных изменениями в окружающей среде [3, 4].

Учитывая, что действующим веществом многих ПГМ, используемых в г. Москве в настоящий период, являются технические хлориды натрия и кальция, именно на наличии и функциональных особенностях этих реагентов в объектах окружающей среды (ООС) мы акцентируем свои исследования. По степени воздействия на организм человека хлорид натрия характеризуется как умеренно опасное вещество и относится к 3-му классу опасности, что необходимо предусматривать в соблюдении соответствующих мер безопасности, особенно для жителей мегаполисов, которые не могут избежать воздействия этого вещества. Общая схема возможного воздействия ПГМ на окружающую среду и здоровье человека представлена на рис. 1.

Цель исследования – определить, какие элементы ПГМ и в каком количестве за зимний период могут поступать вместе со снегом как транзитной средой в депонирующие среды; определить показатели, которые могут быть индикаторными и указывать на необходимость ограничения использования, входящих в состав материала основных реагентов (ПГР).

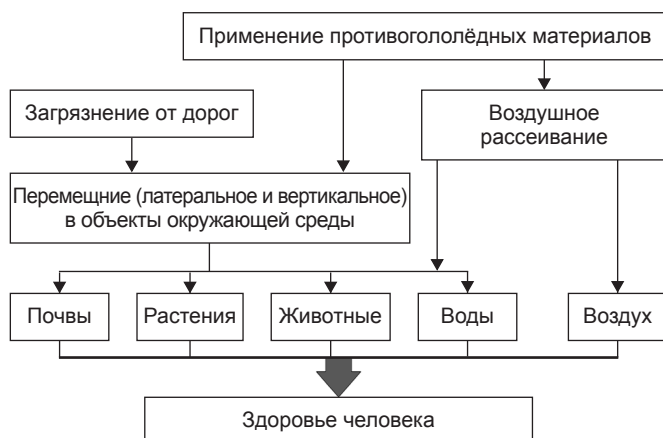


Рис. 1. Схема влияния ПГР на объекты окружающей среды и человека.

Одной из задач исследования являлось определение уровня наиболее высокой нагрузки от содержания композиционных элементов ПГР в снежной массе. Определение критических параметров индикаторных показателей позволит своевременно предупредить необратимые последствия от их негативного воздействия на окружающую среду (ОС), живые организмы и человека.

Материал и методы

В зимний период выполнен отбор проб снега (20 мест отбора) с территорий, расположенных вблизи остановок и пешеходных маршрутов, прилегающих к автомагистралям. Общая схема отбора представлена на рис. 2. Выбор мест отбора обусловлен наибольшими нагрузками от применения ПГР и, как следствие, их прямого и опосредованного воздействия на человека. Контролем по отношению к загрязнённой ПГМ служил образец, отобранный с территории рекреационной зоны возле пруда села Вельяминово Московской области ($55,196586^\circ$; $37,871682^\circ$).

На улице Хамовнический Вал, вблизи станции «Лужники» МЦК, от первой реперной точки у дороги (№ 16) ($55,722362^\circ$; $37,557704^\circ$) установлены ещё три площадки

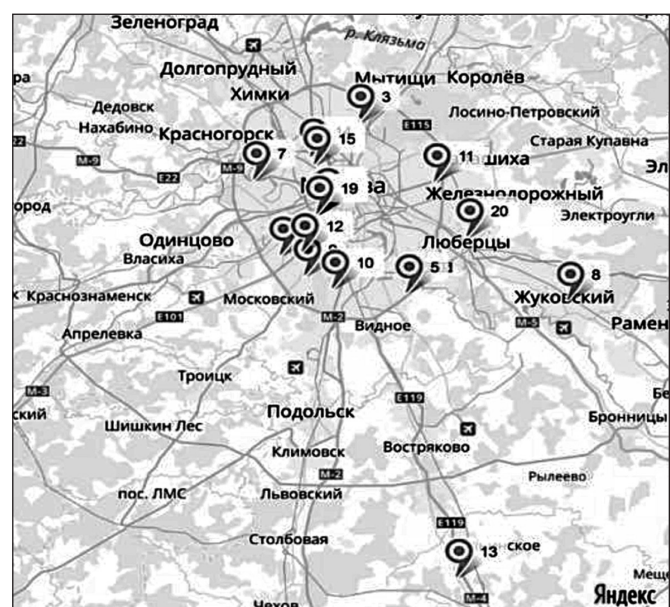


Рис. 2. Схема рабочих площадок для отбора образцов снежной массы.

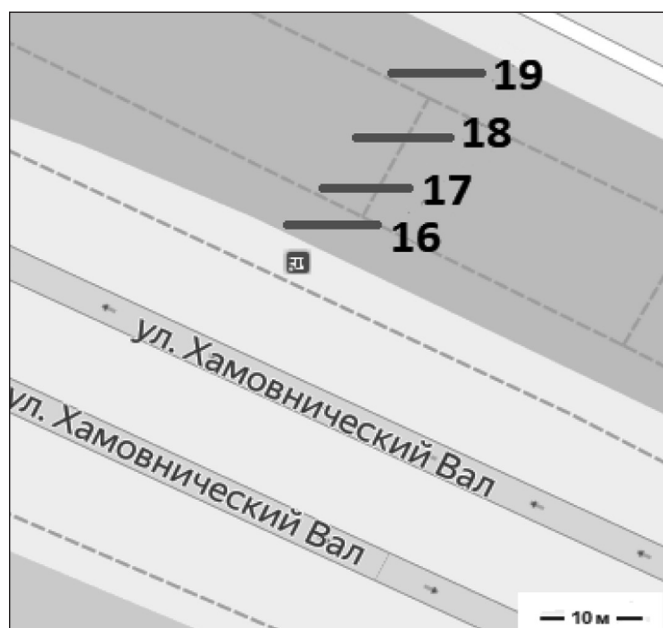


Рис. 3. Схема реперных точек для отбора образцов по степени удалённости от автомагистрали.

отбора проб (точки № 17–19), расположенные в глубь строек от дороги на расстоянии 3 м друг от друга, как представлено на рис. 3. Отбор нескольких образцов на разном расстоянии от автотрассы (необходимость введения такой «линейки» реперных точек) позволит рассмотреть «вклад» данного источника в общую картину загрязнения.

С целью отслеживания динамики содержания компонентов (химических веществ) ПГР пробы снега отбирали дважды – в конце января и февраля – в период активного применения ПГР в связи с образованием устойчивого снегового покрова. Отбор проб снега проводили согласно методическим рекомендациям¹. Отбор усреднённого аналитического образца осуществляли методом «конверта». В лабораторных условиях снег растапливали, отфильтровывали через фильтр «Синяя лента», измеряли объём фильтрата. В фильтрате определяли: рН², электропроводность³, химический состав. Фильтр после высушивания взвешивали, сжигали в муфельной печи при 500 °С. Зола растворяли в кислоте (1% HNO₃) и проводили элементный анализ. Для определения содержания ряда катионов и сопутствующих веществ, входящих в состав ПГМ (всего 62 элемента), использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)⁴: измерения проводили на масс-спектрометре Agilent 7700. В ходе исследований проанализирован состав талого снега по большому спектру тяжёлых металлов и металлоидов (ТММ). Для определения хлоридов (Cl⁻) и других

¹ Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населённых пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (Утверждены Главным государственным санитарным врачом СССР 15 мая 1990 г. № 5174-90).

² ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом (утв. Госкомэкологией России 21.03.1997 г.).

³ РД 52.24.495. Руководящий документ. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом (утв. Росгидрометом 15.06.2005 г.).

⁴ ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003) Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200115431> (дата обращения 07.05.2020 г.).

анионов использовали ионную хроматографию. Определение содержания анионов методом хроматографии проводили в соответствии с ГОСТ 31867-2012⁵. Измерение массовой концентрации катионов выполняли в соответствии с ФР.1.31.2008.01738⁶.

Для приблизительной оценки УЭП использовали эмпирически найденное соотношение зависимости УЭП от содержания солей в воде (минерализация) (формула 1):

$$\text{УЭП (мкСм/см)} = \text{содержание солей (мг/л)} / 0,65 \quad (1)$$

Для интерпретации результатов использованы показатели, полученные расчётным методом: коэффициент концентрации (формула 2) и суммарный показатель загрязнения (формула 3) в соответствии с методическими рекомендациями [5]:

$$K_c = C_i / C_{\text{фон}} \quad (2)$$

где K_c – коэффициент концентрации i химического элемента; C_i – концентрация i химического элемента в образце; $C_{\text{фон}}$ – концентрация i химического элемента в контрольном образце.

$$Z_c = \left(\sum_{i=1}^n K_c \right) - (n - 1) \quad (3)$$

где Z_c – суммарный показатель загрязнения; n – число, равное количеству элементов.

В формуле используются коэффициенты концентрации при условии $K_c > 1,5$.

При статистической обработке результатов оценивали следующие показатели: среднее, ошибка среднего, стандартное отклонение, доверительный интервал в программах MS Excel и Statistica.

Результаты аналитических данных снежных проб проанализированы с применением кластерного анализа. Произведено предварительное разделение массива данных на кластеры. Использовали 2 метода классификации: иерархическую и дивизионную (метод k -средних). В обоих случаях рассчитывали расстояния Евклида. Кластеризацию проводили по 4 переменным: показатель минерализации, содержание ионов натрия, содержание хлоридов и коэффициент концентрации (вес последнего показателя повышали, умножая исходные значения на 100).

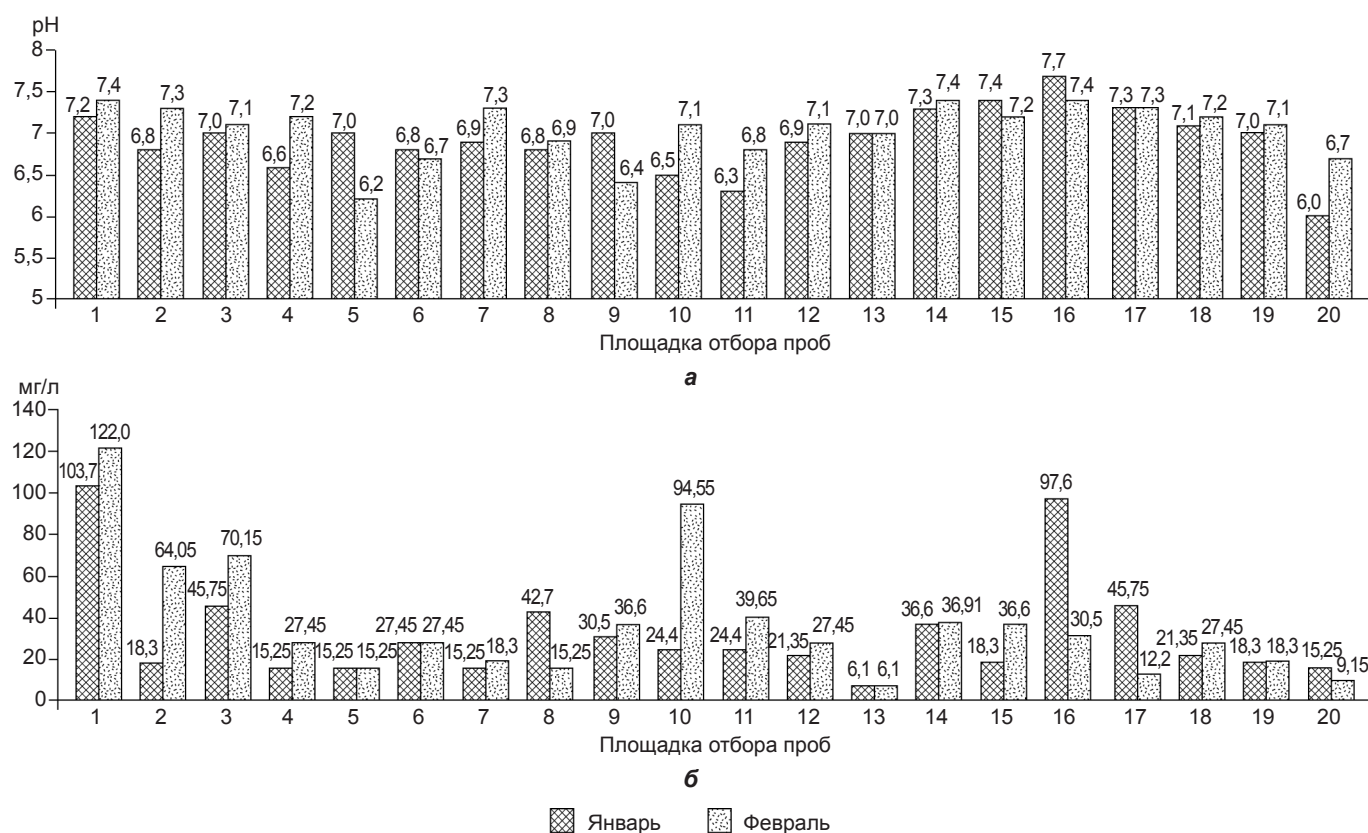
Результаты

рН. Снеговые пробы первого отбора (январь 2019 г.) характеризовались нейтральной и слабощелочной реакцией в пределах 6–7,7. Считается, что подщелачивание снежного покрова происходит вследствие антропогенного воздействия, и в значительной степени щёлочность является функцией концентрации гидрокарбоната, карбоната и гидроксидов. В ряде проб второго отбора по сравнению с результатами рН первого отбора щёлочность увеличилась в среднем на 0,12, но в некоторых образцах на 0,4–0,6 единицы. Результаты по изменению показателей рН и содержанию карбонатов (НСО₃⁻) в фильтрате снежных проб представлены на рис. 4. Линейная корреляция между этими показателями незначительна: при первом отборе коэффициент детерминации $r^2 = 0,57$; при втором отборе $r^2 = 0,39$.

В контрольной пробе (№ 13) содержание НСО₃⁻ в феврале осталось таким же, как и в январе (6,1 мг/л), значение

⁵ ГОСТ 31867-2012 Вода питьевая. Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200097406> (дата обращения 07.05.2020 г.).

⁶ ФР.1.31.2008.01738. Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция и стронция в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии (Свидетельство об аттестации МВИ №18-08 от 04.03.2008 г.).

Рис. 4. Величины значений pH (а) и содержание ионов HCO_3^- (б), мг/л, в снежных пробах.

pH оставалось нейтральным (pH 7,0) (см. рис. 4). В ряде проб со временем (от января к февралю) изменилось содержание HCO_3^- (например, в образцах №№ 2, 10), увеличиваясь более чем на 100% или снижаясь, как в образцах №№ 16, 17. В образцах талого снега (№№ 16–19), отобранных на разной удалённости от автотрассы, установлено снижение содержания HCO_3^- от 97,6 до 18,3 мг/л в первый отбор, а при отборе образцов в более поздний период – от 30,5 до 18,3 мг/л. Показатель pH в этих же образцах (№№ 16–19) снижался от 7,7 до 7,0 (первый отбор) и 7,4 и 7,1 (второй отбор). Коэффициент корреляции между pH в первый отбор значим как в связи с изменениями содержания HCO_3^- ($r^2 = 0,99$), так и суммарным содержанием ионов натрия и хлоридов ($r^2 = 0,95$). Однако по результатам второго отбора в образцах с этих же площадок корреляции между этими показателями отсутствовали.

Удельная электропроводность. Величина УЭП служит показателем суммарной концентрации электролитов, главным образом неорганических, и используется в программах экологических наблюдений за состоянием объектов окружающей среды. Нагрузка ПГР, то есть увеличение концентраций солей в снежной массе и воде, прежде всего отражается на показателе минерализации как интегральном, характеризующем суммарное концентрационное действие. Результаты определения электропроводности в образцах снежной массы с пересчётом на показатель минерализации снежных вод представлены в табл. 1.

В контрольном образце УЭП не превысила 10 мкСм/см, что сопоставимо с величинами для дистиллированной воды. Все другие показатели (в первом отборе) превышали величины, характерные для атмосферных осадков (10–30 мкСм/см). Основная масса образцов в этот период характеризовалась превышением 300 мкСм/см, причём ряд значений указывал на очень высокую концентрацию солей в талой снежной массе. Выделяется группа образцов с высокими показателями УЭП (от 1070 до 8700 мкСм/см, или 695,5–5655 мг/дм³ в

Таблица 1

Результаты содержания суммы ионов натрия и хлора и удельной электропроводности в пробах снега

№ пробы	Сумма ионов Na ⁺ и Cl ⁻ , мг/л		Удельная электропроводность, мкСм/см		Расчётная минерализация, мг/дм ³		ΣК.
	отбор снега						
	1-й	2-й	1-й	2-й	1-й	2-й	
1	4593,0	121,8	8700,0	401,0	5655,0	260,7	195,2
2	900,5	20,6	1902,0	151,1	1236,3	98,2	31,4
3	2498,1	103,	4840,0	128,0	3146,0	83,2	91,9
4	58,1	57,9	111,3	172,6	72,3	112,2	21,6
5	227,2	12,6	553,0	50,3	359,5	32,7	24,2
6	215,8	85,8	490,0	158,7	318,5	103,2	27,7
7	70,3	34,1	176,6	64,3	114,8	41,8	28,5
8	961,3	19,9	1921,0	76,1	1248,7	49,5	37,6
9	274,5	51,6	641,0	186,3	416,7	121,1	20,6
10	99,8	16,9	260,0	208,0	169,0	135,2	26,1
11	255,3	149,9	604,0	225,0	392,6	146,3	33,5
12	68,6	40,5	186,2	182,7	121,0	118,3	45,4
13	5,7	2,9	8,2	7,9	5,3	5,1	7,0
14	3106,8	32,2	4980,0	219,0	3237,0	142,4	67,7
15	419,0	245,2	1070,0	434,0	695,5	282,1	44,2
16	2733,1	60,1	5350,0	152,1	3477,5	98,9	66,1
17	398,0	18,8	960,0	37,8	624,0	24,6	23,2
18	105,1	8,2	409,0	46,4	265,9	30,2	30,5
19	148,0	55,1	307,0	98,8	199,6	64,2	25,6
20	10,3	2,1	61,2	46,3	39,8	30,1	12,2

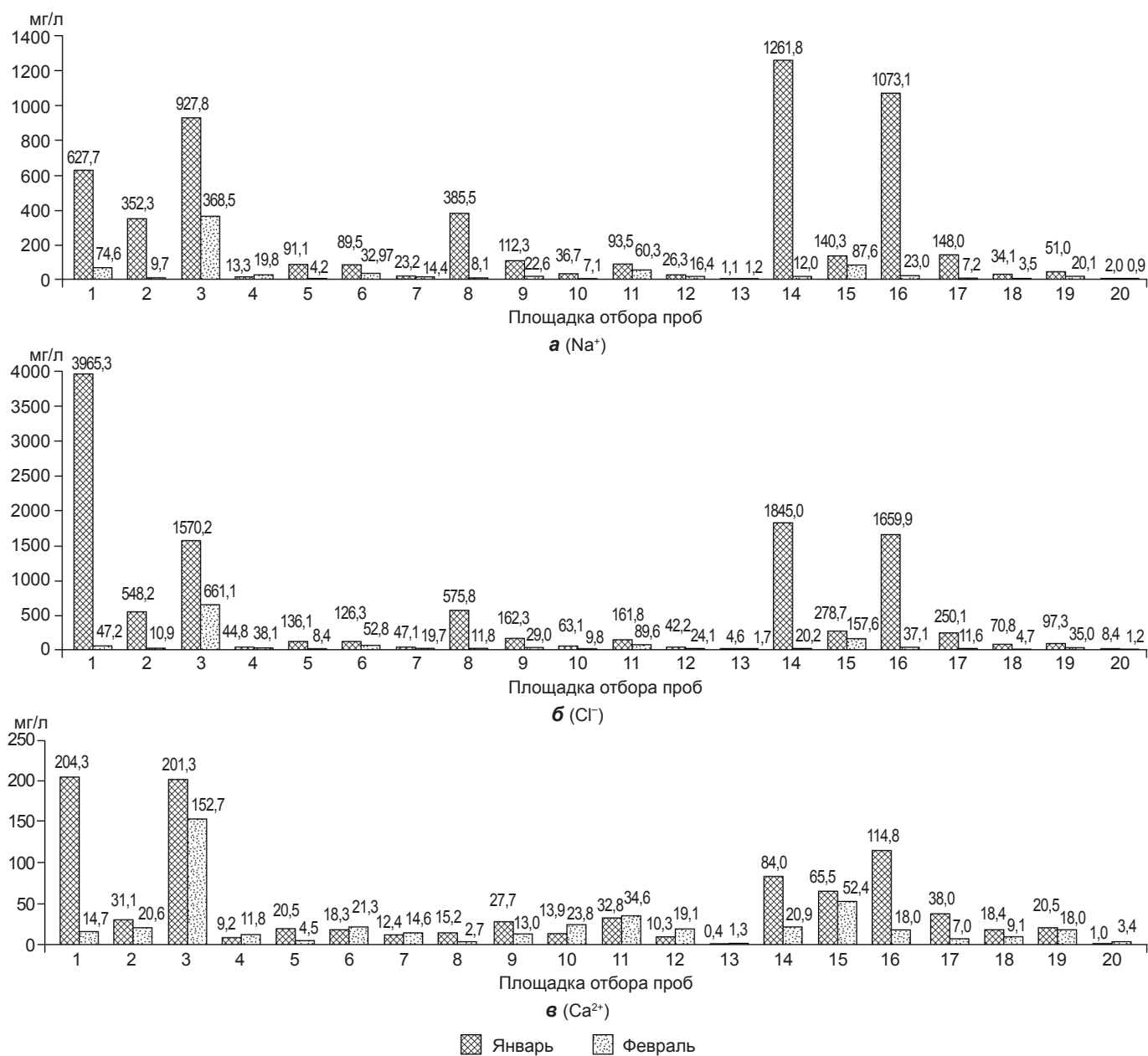


Рис. 5. Содержание в пробах снега (мг/л): а – Na⁺; б – Cl⁻; в – Ca²⁺.

пересчёте на показатель минерализации). Во втором отборе основная масса величин по результатам анализа УЭП попала в интервал 100–300 мкСм/см.

Содержание ионов, входящих в состав солей ПГР. Снег является хорошим диагностическим материалом для оценки динамики поступления солей в объекты окружающей среды в течение зимы.

Нами установлено, что в снежном покрове наиболее часто выявляемыми были катионы натрия (Na⁺), кальция (Ca²⁺) и анионы хлора (Cl⁻), содержание которых достигало высоких значений. Анализ данных по содержанию Na⁺, Cl⁻ и Ca²⁺ представлен на рис. 5. Содержание хлористого натрия и кальция в снеговой пробе вдоль отдельных магистралей достигало 2–3 г/л.

Содержание ионов, отражающих состав ПГР, в образцах второго отбора в феврале существенно ниже этих же показателей в первый период отбора, что, несомненно, связано с коротким периодом формирования снежного покрова и

существенным снижением применения ПГМ в связи с температурным режимом (см. рис. 5). Необходимо отметить, что снижение содержания солей в образцах подтверждается и снижением показателя УЭП. Максимальные значения этого показателя в образцах первого периода отбора (от 1070 до 8700 мкСм/см) совпадают и с самыми высокими показателями по концентрации Na⁺ (от 140,3 до 1261,8 мг/л), Cl⁻ (от 278,7 до 3965,3 мг/л) и Ca²⁺ (от 65,5 до 204,3 мг/л).

Оценивая распространение поступления этих солей в зависимости от удалённости по отношению к автодороге, то есть анализируя результаты проб №№ 16–19, отмечаем, что концентрация представленных на рис. 5 ионов в образце № 16 максимальна. Это свидетельствует, что основным источником поступления легко растворимых солей, обнаруженных в снежной массе, является применение ПГМ на дорогах. Предполагается как прямое поступление солей на обочину дороги при их внесении, так и путём перемещения снежной массы при расчистке автодороги.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции между переменными

	Min	Na	Cl	$K_c \cdot 100$
Min	1,00	0,84	0,98	0,81
Na	0,84	1,00	0,75	0,67
Cl	0,98	0,75	1,00	0,79
$K_c \cdot 100$	0,81	0,67	0,79	1,00

Ранжирование результатов. Статистический анализ данных по минерализации, содержанию натрия, хлоридов в образцах (см. табл. 1) и коэффициенту концентрации ТММ (см. табл. 1) свидетельствовал, что между всеми переменными наблюдалась высокая корреляция (табл. 2), что позволило произвести разделение всего аналитического массива данных на кластеры.

Для этого использовали 2 метода классификации: иерархическую и дивизионную (метод k-средних). В обоих случаях рассчитывали расстояния Евклида. Метод Варда, объединяющий точки в наиболее «плотные» группы (с минимальной суммой квадратов расстояний (дистанций) для любых двух кластеров), позволил выделить 3 основных кластера разного объёма (рис. 6). Результаты дисперсионного анализа позволили предположить, что выделение кластеров проведено с высоким уровнем значимости. Контрольные точки по исследуемым показателям попали в кластер 3. Метод позволил провести кластеризацию с учётом 4 факторов, отражающих применение ПГР.

Анализ случайных площадок свидетельствует о влиянии используемых в городе ПГМ на ООС с высоким уровнем значимости, причём удалось выделить группу площадок с высокими значениями индикаторных показателей, что указывает на неравномерность внесения ПГМ.

ТММ. На исследуемых участках происходит не только увеличение концентрации легкорастворимых солей, входящих в состав ПГМ, но и увеличение содержания тяжёлых металлов и металлоидов (As). В образцах второго отбора общее содержание ТММ снижается за исключением ряда случаев. Причём достоверное увеличение ТММ в образцах второго отбора, отражающих более короткий период поступления снежной массы, происходит в основном из-за увеличения содержания в образцах меди (Cu). Содержание ТММ в образцах второго отбора характеризует дополнительную нагрузку к ранее установленной в первом отборе. Это обусловлено тем, что осадки, приуроченные ко второму отбору, выпали практически после полного таяния снега. С учётом определения кластерных групп по параметрам, отражающим

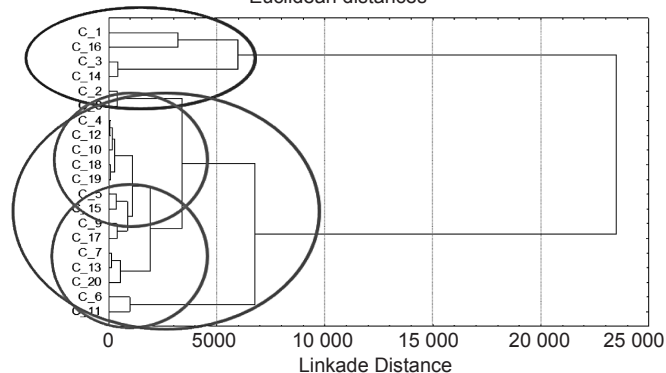
Tree Diagram for 20 Cases
Ward's method
Euclidean distances

Рис. 6. Дендрограмма выделенных кластеров.

состав ПГМ, проведено ранжирование всех результатов по содержанию в образцах ТММ (табл. 3).

В табл. 3 представлены суммарные величины по двум отборам, и по этим результатам рассчитаны концентрационные коэффициенты и суммарный показатель загрязнения по каждому кластеру. Для расчёта интегральных показателей мы прибегли к суммированию результатов по двум отборам. Именно этот суммарный показатель и был использован для расчёта коэффициента концентрации металлов (K_c) и суммарного показателя загрязнения (Z_c). В качестве фоновых показателей использовали характеристику данных, полученных в установленном нами контрольном образце (№ 13). По результатам анализа снежного покрова проявляется специфика, которая заключается в присутствии следующих ТММ: Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Co, As. Эти и другие сопутствующие элементы: Sr, Mn, Fe – включены в суммарные расчётные показатели.

Коэффициенты концентрации металлов (K_c) в снеговых пробах свидетельствуют о высоком их содержании (см. табл. 1). Весьма существенное и массовое загрязнение отмечали по следующим элементам: As ($K_{As} = 14$), реже Co ($K_{Co} = 8$), и единичные существенные накопления отмечаем по Pb ($K_{Pb} = 6$) и Ni ($K_{Ni} = 4$). Показатель Z_c свидетельствует об умеренном ($Z_c = 32-64$) загрязнении (см. табл. 3). Это пробы, которые в основном сосредоточены во втором кластере со средними показателями. Из всех проанализированных проб порядка 15% попадали в категорию с опасным уровнем ($Z_c = 64-256$) загрязнения. Чрезвычайно опасный уровень загрязнения ($Z_c \geq 256$) отсутствовал. В соответствии с количественным соотношением каждого из представленных

Таблица 3

Ранжирование данных по содержанию ТММ в снежной массе с учётом показателя суммарного загрязнения (Z_c)

Элемент	Max		Middle		Min	
	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , %)	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , %)	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , %)
Zn	114,5	87,7	89,6	25,8	38,0	20,3
Cu	34,0	28,3	14,5	7,1	11,1	6,4
As	8,8	9,9	3,4	1,3	2,8	0,1
Pb	6,1	4,4	4,1	0,1	1,5	0,1
Co	3,5	3,8	4,0	3,9	1,6	0,7
Ni	3,9	0,7	4,5	2,9	2,0	0,6
Cd	1,1	1,2	0,9	0,4	0,8	0,4
Zc	100	44	33	5	21	3

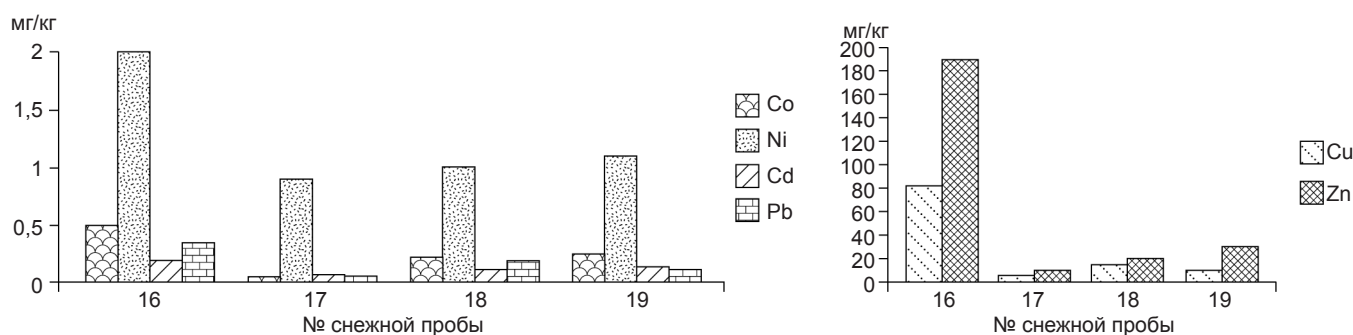


Рис. 7. Распределение содержания ТМ в снежных пробах (№ 16–19, Хамовнический вал) в зависимости от удалённости (расстояние между точками 3 м) от автодороги, мг/кг.

ных в табл. 3 ТММ их можно ранжировать следующим образом: для **Max** кластера – $Zn > Cu > As > Pb > Ni = Co > Cd$; для **Middle** – $Zn > Cu > Co = Ni = Pb > As > Cd$ и для **Min** кластера – $Zn > Cu > As > Ni = Pb = Co > Cd$.

Присутствие ТММ может быть обусловлено как влиянием автотранспорта, так и внесением ПГР, в которых могут содержаться данные элементы в высоких концентрациях. В то же время негативное действие солей ПГР практически всегда оказывает комплексное воздействие и обусловлено как высокими концентрациями солей, так и присутствием ТМ. В ходе исследований проанализирован элементный состав талого снега по большому спектру ТММ. По данным результатам суммарное содержание ТММ в снежной массе соответствует умеренно опасной и опасной экологической ситуации [5].

Средние величины содержания Co и Ni в пробах не соответствовали кластерам, выделенным по уровням применения ПГР. Высокие концентрации этих элементов присутствовали не только в кластере **Max**, но и в кластере **Middle** применения ПГР, что свидетельствует о преобладании других факторов в ранжировании этих элементов. Возможно, более значимым фактором для этих элементов является загрязнение от автотрассы, причём максимальный «вклад» по этим элементам многие авторы связывают со стиранием шин [6]. И это лишь подтверждает очевидность комплексного действия ПГР и автодорожного загрязнения, а также сложность разделения действия этих факторов.

Для того чтобы оценить и сопоставить размеры выпадения ТМ от разных источников, проанализированы результаты, полученные в ходе анализа образцов, отобранных на разном удалении от дороги (ул. Хамовнический Вал). Как показано на рис. 7, содержание ТМ существенно снижалось по мере удаления от дороги, что обусловлено снижением влияния автотранспорта и поступления ПГР (максимум установлен на площадке № 16, вблизи дороги).

Обсуждение

Выбор объектов исследования связан с местами максимального использования ПГМ. Выпавший на автодороги и тротуары снег может быть перемещён вручную или с помощью снегоуборочной техники на примыкающие к ним территории. В смешанном со снегом виде ПГМ остаются на обочинах автодорог и вдоль тротуаров вплоть до снеготаяния. Эти же площадки являются местами поступления ПГМ во время их целевого применения (разбрызгивание, рассыпание ПГМ на автодорогах и тротуарах). Ещё один механизм распространения ПГМ в ООС – аэрозольный, который тоже является композиционной составляющей на установленных для исследования площадках. В атмосфере над поверхностью автодорог образуются аэрозоли с компонентами ПГМ, которые могут переноситься на расстояния до 100 м [7]. При

этом более 90% переносимых по воздуху ПГР, применяемых на автодорогах, осаждаются на прилегающих территориях на расстоянии в пределах 20 м [2]. Однако описаны случаи переноса и на расстояние более 1 км от места применения [8]. Другой механизм поступления компонентов ПГМ по воздуху на прилегающие территории – разбрызгивание колёсами автотранспорта. Таким образом, отбор проб снега с прилегающих к автодорогам территорий вполне аргументирован и ранее уже был использован с целью оценки воздействия компонентов ПГМ на окружающую среду [9]. В целом снег является хорошим индикатором общей антропогенной нагрузки и, в частности, компонентами ПГМ [10].

Результаты химических исследований были сгруппированы в кластеры с учётом ряда показателей: содержание ионов натрия, кальция и хлора – как основных компонентов ПГР, содержание ряда сопутствующих элементов – ТММ, а также с учётом показателя удельной электропроводности – УЭП. Такой подход к анализу большого массива данных позволяет оценить действие исследуемого антропогенного фактора с учётом разной степени нагрузки его компонентов на ООС.

Для анализа результатов исследования представляется важным сопоставить результаты исследования с различными территориями с достоверно незагрязнённой территорией, где применение ПГР не предусмотрено ($55,197^\circ$, $37,872^\circ$): $pH = 7,0$; концентрация ионов натрия и хлора 1,1 и 4,6 мг/кг соответственно; УЭП = 8,2 мкСм/см; $Z_c = 7,0$.

pH. Показатель концентрации ионов водорода не является индикаторным в связи с применением ПГМ, поскольку достоверные изменения, связанные с исследуемым фактором, не установлены. Однако можно отметить, что максимальные значения pH (7,7) относятся к первому кластеру – высокому уровню загрязнения ПГМ, а самые низкие (6,0–6,7) – к третьему, относительно незагрязнённой. Установленная многими авторами связь между pH и повышенной эмиссией карбонатной пыли [11] в наших исследованиях не подтверждается, что, вероятно, связано с совокупным воздействием факторов. Другой причиной, очевидно, является существенный разброс исследуемых площадок в черте города, с одной стороны, и преобладающим влиянием выбросов ТЭЦ, заводов, предприятий на pH атмосферных осадков – с другой стороны [12].

УЭП. Величина электропроводности снежной массы и почвы в России не нормируется, в отличие от ЕС, в нормативных документах которого её предельное значение для почвы равно 2500 мкСм/см. Кроме того, доказано, что именно талые воды оказывают влияние на характеристику УЭП почвы [13–16]. Для характеристики талых снежных вод можно ограничиться нормативным показателем⁷,

⁷ ГН 2.1.5.1315 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Таблица 4

Ранжирование результатов содержания основных ионов ПГР по концентрации, мг/л

Ион, мг/кг	Max		Middle		Min	
	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , мг/л)	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , мг/л)	ср. знач. (\bar{X}), мг/кг	коэфф. вариации (C_v , мг/л)
Na ⁺	1092,1	269,4	204,0	116,0	69,2	29,8
Ca ²⁺	202,7	58,3	53,7	15,2	27,0	5,6
Cl ⁻	2451,5	267,7	328,9	122,4	115,0	28,0

существующим в России, – 1000 мг/дм³. По результатам наших исследований, в верхний кластер с максимальным уровнем применения ПГМ входят образцы, расчётный уровень минерализации которых колеблется от 3146 до 5655 мг/дм³, или от 4840 до 8700 мкСм/см. Таким образом, можно полагать, что величина минерализации 3000 мг/дм³ и выше, а УЭП – 4500 мкСм/см и выше свидетельствуют о предельно высоком уровне солей в растворе. Данные величины по характеристике снежных масс можно рассматривать как критические для оценки нагрузки ПГМ в транзитной среде.

NaCl. Ежегодное дополнительное поступление растворимых солей в составе ПГМ является реальной угрозой необратимых процессов в объектах окружающей среды и может оказывать опосредованное влияние на здоровье человека (см. рис. 1). По ионному составу талые воды (растопленный снег) имеют хлоридно-натриевый и в меньшей степени хлоридно-кальциевый состав, что обусловлено последствием применения ПГР с высоким содержанием этих солей [17, 18]. Основную минеральную часть талой воды (растопленного снега) составляют ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Этими ионами в основном определяется электропроводность. По результатам кластерного анализа (Ward's method's), воздействие ПГР на ООС по содержанию ионов Na⁺ и Cl⁻ может быть отнесено к трём группам (высокое – max; оптимальное – middle; низкое – min), как представлено в табл. 4. Причём величины этих показателей, установленные во второй отбор, которые мы объединяем с результатами первого отбора, существенно ниже результатов первого отбора. В группе высоких концентраций ионов Na⁺ и Cl⁻ их средние значения соответствуют величинам 1092,1 ± 269,4 и 2451,5 ± 267,7 мг/л соответственно, также наблюдается повышенное содержание Ca²⁺ – 202,7 ± 58,3 мг/л. Эти показатели свидетельствуют, что хлориды представлены не только соединениями с натрием и кальцием, но и другими катионами. В связи с этим можно предположить, что критическая концентрация натрия в снежной массе может существенно отличаться от max установленной величины, а концентрация хлора ≥ 2500 мг/л может быть нижним пределом в ограничении присутствия этого элемента в транзитной среде. Нормируемая величина по концентрации катионов должна быть сопоставима с концентрацией анионов. Следовательно, сумма катионов (или одного преобладающего катиона), которая будет свидетельствовать об их критической концентрации в растворе, должна достигать величины ≥ 1500 мг/л.

С удалённостью от автотрассы (~ 10 м) содержание Na⁺ и Cl⁻ (в точках №№ 16–19) существенно снижается от 1108,8 мг/л (с учётом содержания на фильтре 12,7 мг/л) до 71,1 мг/л для натрия и от 1721,5 мг/л (с учётом содержания на фильтре 210,2 мг/л) до 132,3 мг/л для хлора. Такую закономерность по этим элементам в связи с применением ПГР отмечают и другие авторы, например, наши результаты сопоставимы с исследованиями образцов снега, отобранными вблизи автодорог г. Нови Сад (Сербия) в дека-

бре 2009 г. [18]. Тем не менее основное загрязнение снега компонентами ПГМ в городе происходит на расстоянии 4–5 м от автомагистрали.

ТММ. Распространение ТМ и металлоидов в городе также приурочено к расстоянию 3–5 м от автотрассы, однако с тонкой пылевой фракцией элементы могут переноситься далеко в глубь территории [19, 20]. Необходимо отметить и высокую степень загрязнения территории ТМ и металлоидами, связанную непосредственно с поступлением загрязнителей от автотранспорта [21]. Это подтверждается в наших исследованиях и высокой концентрацией свинца, преимущественно на фильтре. Так, в кластере с опасным уровнем загрязнения ($Z_c = 64–256$) уровень свинца в среднем соответствует 6,1 ± 4,4 мг/кг, а его содержание на фильтре – 67,5 мг/кг, в кластере с min нагрузкой от ПГР и в допустимой категории загрязнения по ТММ ($Z_c < 32$), уровень свинца соответствует 1,5 ± 0,1, а его содержание на фильтре – 33,1 мг/кг. В образцах присутствуют и другие элементы (Mn, Fe, Sb, W и др.), которые не вошли в оценку уровня загрязнения площадок по содержанию ТММ, на которые попадают как сопутствующие элементы в ПГМ (см. табл. 3) [22, 23]. Таким образом, определение ТММ не только в фильтрате снежной пробы, но и в осадке, образованном на фильтре, свидетельствует о возможности существенного увеличения степени загрязнения проб.

Выполненные исследования позволяют рассмотреть целесообразность применения критериев загрязнения сред высокими (небезопасными для здоровья) концентрациями ПГР; разработать методику контроля с привлечением отбора и анализа динамичного, транзитного образца снежного покрова (способ отбора, пробоподготовка, анализ воды и растворённого фильтрата); определить набор показателей, являющихся информативными и селективными для данного вида нагрузки.

Заключение

Принимая во внимание потенциальную опасность многолетней аккумуляции солей, необходимо совершенствовать принципы оценки гигиенического риска опасности используемых ПГР на окружающую среду и здоровье населения.

Удельная электропроводность талой снежной массы является индикаторным показателем для количественной оценки применяемых ПГР (в динамике), и её критическое значение соответствует 2500 мкСм/см.

По результатам определения концентрации ионов Na⁺ и Cl⁻ в талом снеге (с использованием кластерного анализа (Ward's method's)) выделено три степени выраженности действия ПГР на ООС – максимальное, оптимальное, низкое. Критической величиной по этим элементам являются: ≥ 1500 и ≥ 2500 мг/л соответственно.

Содержание ТМ в транзитной среде (снежной массе) соответствует опасной ($Z_c = 100$), умеренно опасной ($Z_c = 33$) и допустимой ($Z_c = 21$) категориям экологической ситуации. Величина Z_c в случае негативного действия ПГР не превышает уровень чрезвычайно опасного загрязнения ($Z_c \geq 256$).

Литература

(п.п. 7–9, 13–19, 22, 23 см. References)

1. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С. Экологические последствия применения противогололедных реагентов для почв Восточного округа Москвы. *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. 2016; (3): 40–9.
2. Примин О.Г., Тэн А.Э. Экологическая оценка использования противогололедных реагентов в зимний период в г. Москве. *Экология и промышленность России*. 2018; 22(4): 11–5. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-4-11-15>
3. Черноусенко Г.И., Ямнова И.А., Скрипникова М.И. Антропогенное засоление почв Москвы. *Почвоведение*. 2003; (1): 97–105.
4. Воронина Л.П., Кеслер К.Э., Балагур Л.А., Донерьян Л.Г., Ушакова О.В., Карпенко Ю.Д. и соавт. Оценка влияния противогололедных материалов на характеристику сточных вод централизованной системы водоотведения. *Гигиена и санитария*. 2019; 98(12): 1355–62. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-12-1355-1362>
5. Ревич Б.А., Саэт Ю.Е., Смирнова Р.С. *Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве*. М.; 1990.
6. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор). *Почвоведение*. 2013; (7): 872. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13050171>
10. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. *Мониторинг загрязнения снежного покрова*. Ленинград; 1985.
11. Ерёмина И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н. Гидрокарбонаты в атмосферных осадках в Москве: данные мониторинга и их анализ. *Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана*. 2017; 53(3): 379–88. <https://doi.org/10.7868/S0002351517030075>
12. Ерёмина И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н. Кислотность и минеральный состав осадков в Москве. Влияние противогололедных реагентов. *Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана*. 2015; 51(6): 700–9. <https://doi.org/10.7868/S0002351515050041>
20. Власов Д.В., Касимов Н.С., Кошелева Н.Е. Геохимия дорожной пыли (Восточный округ г. Москвы). *Вестник Московского университета. Серия 5: География*. 2015; (1): 23–33.
21. Граковский В.Г., Волгин Д.А. Исследование миграции тяжелых металлов в модельном микрополевым опыте. *Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки*. 2004; (1–2): 207–9.

References

1. Nikiforova E.M., Kosheleva N.E., Khaybrakmanov T.S. Ecological impact of antiglaze treatment on soils of the eastern district of Moscow. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5: Geografiya*. 2016; (3): 40–9. (in Russian)
2. Primin O.G., Ten A.E. Evaluation of the use of deicing product in winter period in Moscow. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2018; 22(4): 11–5. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-4-11-15> (in Russian)
3. Chernousenko G.I., Yamnova I.A., Skripnikova M.I. Anthropogenic salinization of soils in Moscow. *Pochvovedenie*. 2003; 36(1): 92–100. (in Russian)
4. Voronina L.P., Kesler K.E., Balagur L.A., Doner'yan L.G., Ushakova O.V., Karpenko Yu.D., et al. Assessment of the effect of deicing materials on the characteristics of wastewater from a centralized drainage system. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian Journal)*. 2019; 98(12): 1355–62. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-12-1355-1362> (in Russian)
5. Revich B.A., Saet Yu.E., Smirnova R.S. *Methodological Recommendations for Assessing the Degree of Atmospheric Air Pollution of Settlements by Metals Based on their Content in Snow Cover and Soil [Metodicheskie rekomendatsii po otsenke stepeni zagryazneniya atmosfernogo vozdukhа naseleennykh punktov metallami po ikh sodержaniyu v snezhnom pokrove i pochve]*. Moscow; 1990. (in Russian)
6. Vodyanitskiy Yu.N. Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review). *Pochvovedenie*. 2013; 46(7): 793–801. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13050171> (in Russian)
7. Blomqvist G., Johansson E.L. Airborne spreading and deposition of de-icing salt – a case study. *Sci. Total Environ*. 1999; 235(1–3): 161–8. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00209-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00209-0)
8. Kelsey P.D., Hootman R.G. Deicing salt dispersion and effects on vegetation along highways. case study: deicing salt deposition on the morton arboretum. in: chemical deicers and the environment. In: *Chemical Deicers and the Environment Proceedings of Alternative Deicing Technologies and the Environment*. East Lansing; 1991: 253–81.
9. Ettala M., Kukkamaki E., Tamminen A. The use of vertical snow sampling as an indicator of some emission from point sources. *Aqua Fennica*. 1986; 16(1): 91–108.
10. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. *Monitoring Snow Cover Pollution [Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova]*. Leningrad; 1985. (in Russian)
11. Eremina I.D., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Chubarova N.E., Ermakov A.N. Hydrocarbons in precipitation in Moscow: monitoring data and their analysis. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Fizika atmosfery i okeana*. 2017; 53(3): 379–88. <https://doi.org/10.7868/S0002351517030075> (in Russian)
12. Eremina I.D., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Chubarova N.E., Ermakov A.N. Acidity and mineral composition of precipitation in Moscow: influence of deicing salts. *Fizika atmosfery i okeana*. 2015; 51(6): 624–32. <https://doi.org/10.7868/S0002351515050041> (in Russian)
13. Gabriëls D.I.R., Verdonck D.I.O. Physical and chemical characterization of plant substrates: towards a European standardization. In: Smith D., Verdonck O., eds. *II Symposium on Horticultural Substrates and their Analysis, XXIII IHC 294*. 1990: 249–60. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1991.294.27>
14. Jones S.B., Blonquist J.M., Robinson D.A., Rasmussen V.P., Or D. Standardizing Characterization of Electromagnetic Water Content Sensors Part 1. Methodology. *Vadose Zone Journal*. 2005; 4(4): 1048–58. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0141>
15. Bradford J.H., Harper J.T. Measuring complex dielectric permittivity from GPR to estimate liquid water content in snow. In: *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2006*. Tulsa: Society of Exploration Geophysicists; 2006: 1325–56. <https://doi.org/10.1190/1.2369770>
16. Granlund N., Lundberg A., Gustafsson D. Laboratory study of the influence of salinity on the relationship between electrical conductivity and wetness of snow. *Hydrol. Process*. 2010; 24(14): 1981–4. <https://doi.org/10.1002/hyp.7659>
17. Kolesar K.R., Mattson C.N., Peterson P.K., May N.W., Prendergast R.K., Pratt K.A. Increases in wintertime PM_{2.5} sodium and chloride linked to snowfall and road salt application. *Atmos. Environ*. 2018; 177: 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.008>
18. Vasić M.V., Mihailović A., Kozmidis-Luburić U., Nemes T., Ninkov J., Zeremski-Škorić T., et al. Metal contamination of short-term snow cover near urban crossroads: Correlation analysis of metal content and fine particles distribution. *Chemosphere*. 2012; 86(6): 585–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.023>
19. Voronina L.P., Morachevskaya E.V., Akishina M.M., Kozlova O.N. Evaluation of environmental health of the Kolomenskoye Park under anthropogenic pressure from Moscow. *J. Soils Sediments*. 2019; 19(8): 3226–34. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1985-4>
20. Vlasov D.V., Kasimov N.S., Kosheleva N.E. Geochemistry of the road dust in the eastern district of Moscow. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5: Geografiya*. 2015; (1): 23–33. (in Russian)
21. Grakovskiy V.G., Volgin D.A. A study of the migration of heavy metals in a model microfield experiment. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblasnogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki*. 2004; (1–2): 207–9. (in Russian)
22. Geivanidis S., Pistikopoulos P., Samaras Z. Effect on exhaust emissions by the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) fuel additive and other lead replacement gasolines. *Sci. Total Environ*. 2003; 305(1–3): 129–41. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00476-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00476-X)
23. Viskari E.L., Rekilä R., Roy S., Lehto O., Ruuskanen J., Kärenlampi L. Airborne pollutants along a roadside: Assessment using snow analyses and moss bags. *Environ. Pollut*. 1997; 97(1–2): 153–60. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(97\)00061-4](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(97)00061-4)