

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ г. АРХАНГЕЛЬСКА И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ
НА ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ¹**

Н.Б. Чагина, Е.А. Айвазова**, Н.Л. Иванченко*, Е.А. Варакин*, Н.А. Соболев**

**Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

***Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск)*

Загрязнителями воздуха в г. Архангельске являются стационарные источники (промышленные предприятия) и автотранспорт, в результате действия которых в атмосферу поступают не только агрессивные газы, тяжелые металлы, но и твердые частицы, состав которых неизвестен. Поэтому информация о поллютантах в городской среде является неполной. Данное исследование направлено на получение информации о содержании тяжелых металлов в снеговом покрове (как в растворенном виде, так и в составе взвешенных частиц) г. Архангельска в зимний период, а также оценку риска их негативного воздействия на население и городскую среду в 2015–2016 годах. Для этого использовали методы электронной микроскопии (ЭМ) с системой энергодисперсионного анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). На пробных площадях определены физико-химические параметры снеговых осадков (рН, удельная электропроводность) и транспортная нагрузка. Выявлено, что качественный состав снеговых осадков на исследуемой территории представлен металлами 1–4-го классов опасности, причем свинец и ванадий присутствуют как непосредственно в снеге (талой воде), так и в составе твердых частиц. По результатам исследований построены концентрационные ряды тяжелых металлов в снеге (2015–2016 годы): Fe > Cu > Mn > Ni > Pb > Cd > Cr (метод ИСП-АЭС) и Fe > Al > Zn > Mn > V > Cu > Pb > Ni > Pb > Cd (метод ИСП-МС); в составе твердых частиц (2015 год): Fe > Cu > Mn > Ni > Cr > Pb > Co > Cd (метод АЭС) и Fe > Pb > Zr > Ni > V > Ti, Pt (метод ЭМ). Рассчитаны коэффициенты и индексы опасности для тяжелых металлов в составе снеговых осадков. Риск развития общетоксических эффектов установлен для органов дыхания и центральной нервной системы.

Ключевые слова: городская атмосфера, стационарные источники загрязнения, транспортная нагрузка, качественный состав снеговых осадков, содержание тяжелых металлов, взвешенные частицы, коэффициент опасности, индекс опасности.

¹Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X004, соглашение №14.594.21.0004).

Контактное лицо: Чагина Наталья Борисовна; *адрес:* 163071, г. Архангельск, ул. Воскресенская, д. 99; *e-mail:* chaginan26@mail.ru.

Для цитирования: Чагина Н.Б., Айвазова Е.А., Иванченко Н.Л., Варакин Е.А., Соболев Н.А. Исследование содержания тяжелых металлов в снеговом покрове г. Архангельска и оценка их влияния на здоровье населения // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2016. № 4. С. 57–68. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.57.

Качество окружающей среды урбанизированных территорий оценивается по состоянию ее компонентов: атмосферного воздуха, поверхностных вод, почв, растительного покрова и здоровья горожан. Наиболее динамичной и сложной для анализа является атмосфера,

отражая уровень загрязнения приземных слоев атмосферы.

В г. Архангельске и Архангельской области загрязнения в атмосферу поступают как от стационарных, так и от передвижных источников (табл. 1).

Таблица 1

**ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ
г. АРХАНГЕЛЬСКА В 2011–2014 годах, тыс. т²**

Источники загрязнения	2011	2012	2013	2014
Автотранспорт	31,397	31,028	19,600	23,300
Стационарные источники	30,728	28,478	9,882	9,288
<i>Итого</i>	62,125	59,504	29,482	32,600

которая оказывает существенное влияние на состояние всех элементов экосистемы и напрямую воздействует на здоровье человека. Загрязняющие вещества из атмосферы вместе с осадками попадают в почву и поверхностные воды, включаются в биосферный круговорот и накапливаются в организме человека и природных биоценозах.

Загрязнения в атмосферу поступают как от природных источников (пыльца растений, лесные пожары, пыль, морской аэрозоль), так и от антропогенных. В зимнее время влияние природных источников незначительно и основной вклад в загрязнение атмосферы вносят антропогенные источники – промышленные предприятия и транспорт. Атмосферные загрязнения вместе со снеговыми осадками накапливаются в снежном покрове, поэтому снежный покров является удобным индикаторным объектом оценки состояния городской среды,

Если количество вредных выбросов от предприятий с течением времени заметно снижается, то выбросы от автотранспортных средств уменьшаются незначительно. За период с 2011 по 2014 годы относительный вклад автотранспорта в суммарное загрязнение атмосферы увеличился от 50,5 до 71,5 %, а от стационарных источников – снизился с 49,5 до 28,5 %. И, хотя от автотранспорта поступает в атмосферу 1,6–4,2 % твердых частиц, а от стационарных источников – 95,8–98,1 % (остальное – газы), в настоящее время именно автотранспорт становится доминирующим источником загрязнения атмосферы в городе³.

Перечень веществ, поступающих в атмосферу, довольно широк и включает: твердые частицы, часто неизвестного состава; агрессивные газы; соединения металлов, содержащих железо, марганец, медь, цинк, никель, хром, свинец и т. д. [1–3]. Все компоненты выбросов влия-

²Состояние и охрана окружающей среды Архангельской области в 2011–2014 годах. URL: <http://old.dvinaland.ru/ecology/monitoring/> (дата обращения: 21.07.2016); Обзор загрязнений окружающей среды на территории деятельности ФГБУ «Северное УГМС» за 2015 год. URL: <http://sevmeteo.ru/monitoring/reviews/> (дата обращения: 25.07.2016).

³Состояние и охрана окружающей среды Архангельской области в 2014 году. URL: <http://old.dvinaland.ru/ecology/monitoring/> (дата обращения: 21.07.2016).

ют на здоровье человека. Взвешенные частицы приводят к нарушению работы систем дыхания и кровообращения, при этом влияют непосредственно на респираторный тракт и другие органы за счет токсического воздействия входящих в их состав частиц тяжелых металлов. Особенно опасны частицы диаметром 0,1–1,0 мкм, которые эффективно адсорбируются легкими. Легкие поглощают ионы металлов, присутствующие в составе взвешенных частиц, в 10 раз эффективнее, чем желудочно-кишечный тракт, что приводит к развитию аллергии и обострению хронических заболеваний. Особенно это касается металлов 1-го и 2-го классов опасности [4]. Именно поэтому в настоящее время вызывают особый интерес исследования качественного состава снегового покрова и определение содержания тяжелых металлов как непосредственно в снеге, так и в твердых частицах.

Цель нашего исследования – определение качественного состава снеговых осадков и количественного содержания тяжелых металлов в снеге (в талой воде и в составе твердых частиц) вблизи автодорог с максимальной транспортной нагрузкой и крупных стационарных источников загрязнения в черте г. Архангельска и оценка риска их негативного влияния на состояние здоровья горожан путем расчета коэффициентов и индексов опасности.

Материалы и методы. Пробы снега отбирали с перекрестков основных транспортных магистралей г. Архангельска на расстоянии 20–25 м от дорожного полотна вне зоны отвалов, а также вблизи крупных стационарных источников загрязнения атмосферы. Оценка транспортного потока по районам города (на более чем 37 пробных площадях (ПП)) и определение стационарных источников загрязнения (более 10 ПП) были осуществлены в более ранних исследованиях [1–3]. Каждая ПП представляет собой территорию примерно 100 × 100 м. Пробы снега отбирали в 5 точках методом конверта. Исходное количество проб снега во всех ранних исследованиях составило около 200 шт. Для проведения

химических исследований пробы снега с одной ПП обобщали в аналитическую пробу. В исследованиях 2015 и 2016 годов снег уже отбирали с ПП с максимальной транспортной нагрузкой в разных районах города и зонах наибольшего загрязнения от стационарных источников [1–3]. Это позволило существенно снизить количество исходных отбираемых проб снега (40 шт.) и удешевить проведение анализа. Кроме того, в ряде случаев ПП наших исследований совпадают с ПП стационарных пунктов наблюдения Северного УГМС, что позволяет включить наши данные в общий мониторинг состояния атмосферы в городе. Пробы снежной массы отбирали шурфным способом согласно методике ГОСТ 17.1.5.05–85⁴ и описанию [5] в течение 2–3 сут в начале периодов снеготаяния (в марте 2011–2016 годов [1–3]), помещали в чистые полиэтиленовые пакеты, предварительно отбросив первые слои с попавшей землей (примерно 5 см), и транспортировали в лабораторию. Таяние снега осуществляли при температуре (20±5) °С в пакетах, затем пробы переливали в бутылки объемом 2,5 л. Для получения твердого осадка талую воду с каждой ПП пропускали через фильтр «синяя лента». Фильтры с осадком высушивали первоначально при комнатной температуре – (20±5) °С, а затем в сушильном шкафу при температуре (105±5) °С до постоянной массы.

Одновременно с отбором снега проводили оценку транспортного потока. Подсчитывали количество автомобилей разных типов однократно в обеденное время на протяжении 20 мин, когда транспортная загруженность невелика и может соответствовать средней величине за сутки. Затем пересчитывали количество автомашин за 24 ч.

Физико-химические характеристики снеговых осадков (рН, удельную электропроводность (УЭП)) исследовали с помощью ионометра И-160М и кондуктометра «Анион-7020». Измерения осуществляли методом прямой потенциометрии. Датчики погружали в пробы талой воды объемом 25 мл, дожидались уста-

⁴ГОСТ 17.1.5.05–85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. Введ. 1986–07–01. М., 1986. 17 с.

новления постоянного значения показателя и только после этого фиксировали результат. Измерения проводили в трех повторностях.

Содержание тяжелых металлов в снеге (талой воде) исследовали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ICPE-9000 («Shimadzu», Япония, пределы обнаружения 10–1000 мкг/л) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) при помощи масс-спектрометра «Aurora Elite» («Bruker», Германия, пределы обнаружения 0,01–1000 мкг/л). Учет мешающих влияний осуществляли автоматически, применяя программное обеспечение приборов, после чего проводили последующий количественный анализ определяемых элементов. Благодаря высокой температуре, тороидальной форме плазмы и сравнительно долгому пребыванию образца в аналитической зоне химические влияния сводились к минимуму, вследствие чего используемые методы обеспечили качественный и прецизионный количественный анализ.

Элементный состав твердых частиц, присутствовавших в снеге, предварительно исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (ЭМ) «Sigma VP» («Carl Zeiss», Германия) с системой энергодисперсионного анализа «INCA Energy» («Oxford Instruments», Англия). Параметры исследования: детектор «InLens», ускоряющее напряжение электронной пушки 15 кВ; достижимые пределы обнаружения для количественного анализа (чувствительность на примере Fe и Cu) 100–1000 г/т, для легких элементов >0,5–1,5 %.

Для полного разложения твердых проб использовали микроволновую систему минерализации под давлением «TORwave» (фирмы «Analytik Jena», Германия). С этой целью навески осадка переносили во фторопластовый реакционный сосуд, затем добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты классификации «осч», перегнанной на системе очист-

ки кислот DST-1000 фирмы «Savillex». Автоклавы герметично закрывали фторопластовой пробкой с металлической мембраной и закручивающейся крышкой и помещали в камеру СВЧ-системы. После разложения автоклавам с пробами давали остыть до комнатной температуры и затем их аккуратно открывали. Наряду с этим готовили холостую пробу без добавления навески исследуемого образца, пробоподготовку которой проводили аналогично подготовке исследуемых проб. Пробы пропускали через фильтр «синяя лента» в мерные колбы объемом 50 мл. После этого производили измерения.

Математическую обработку результатов осуществляли с использованием набора программ «Statistika Base». Для оценки точности физико-химических характеристик (рН, УЭП) рассчитывали среднее арифметическое значение, абсолютную погрешность при повторности $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$. В случае значительного разброса данных рассчитывали медиану измеренных величин. Оценку существенности различий содержания взвешенных частиц в снеговых выпадениях по округам проводили путем определения среднеквадратичного отклонения в каждой выборке и критерия достоверности t при $P = 0,95$. Элементный состав талой воды представлен средним арифметическим значением концентрации определяемого металла и абсолютной погрешностью при $P = 0,95$ в двух параллельных опытах.

Для оценки риска негативного воздействия тяжелых металлов в снеговом покрове на здоровье населения использовали коэффициенты опасности для химических веществ и индексы опасности для веществ однонаправленного действия, загрязняющих атмосферный воздух. Расчет производили путем сопоставления полученных концентраций металлов в снеге и нормативных показателей безопасного уровня воздействия по Р 2.1.10.1920–04⁵. Согласно приведенному нормативному документу,

⁵Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду: утв. Глав. гос. санитар. врачом РФ 5 марта 2004 г. URL: <http://base.garant.ru/4181873> (дата обращения 13.07.2016).

если рассчитанный коэффициент опасности вещества не превышает единицу, то вероятность развития у человека вредных эффектов несущественна, и такое воздействие характеризуется как допустимое. Если коэффициент опасности превышает единицу, то вероятность возникновения вредных эффектов возрастает. В условиях городской среды поступление в организм человека токсикантов осуществляется разными путями: через воздух, воду, продукты питания. Поэтому результат комбинированного действия оценивают через расчет суммарного индекса опасности, характеризующего риск развития неблагоприятных эффектов в критических органах или системах. Индекс опасности также не должен превышать единицу.

Результаты и обсуждение. Для оценки влияния автотранспорта на загрязнение атмосферы тяжелыми металлами и взвешенными частицами снег отбирали с ПП вблизи пунктов отбора проб Северного УГМС с повышенной транспортной нагрузкой, в первую очередь с ПП 3 (пост 4, «автомобильный»), а также ПП 7 и 8. На ПП с меньшим транспортным потоком (2, 4–6) оценивали влияние стационарных источников загрязнения. Данные с ПП 1 соответствуют посту «городской фоновый» сети Северного УГМС (табл. 2, см. с 62). Показатель кислотности среды по ПП находился в следующих интервалах значений: в 2015 году – от $(5,74 \pm 0,75)$ до $(6,24 \pm 0,35)$ ед. рН, в 2016 году – от $(6,15 \pm 0,03)$ до $(7,48 \pm 0,01)$ ед. рН, что близко к значениям рН в нейтральной или слабнокислой среде. Средние значения рН по ПП соответствуют значениям с ПП 1 (городской фон): 5,90 ед. рН в 2015 году и 6,51 ед. рН в 2016 году. Значений рН в кислой или щелочной области не выявлено. Сравнивая получен-

ные данные с данными 2011–2014 годов [1–3], можно сделать вывод о незначительном влиянии автотранспорта и стационарных источников в черте города на показатель кислотности атмосферных осадков в зимнее время, т. к. интервалы значений рН снеговых осадков соответствуют слабнокислой и нейтральной областям кислотности: от $(4,49 \pm 0,13)$ ед. рН до $(7,48 \pm 0,01)$ ед. рН.

Удельная электропроводность снеговых осадков находилась в следующих интервалах: от 18,6 до 101,8 мкСм/см в 2015 году и от 25,4 до 81,4 мкСм/см в 2016 году. Показания УЭП по ПП различаются в 2–5 раз. Согласно данным прошлых исследований, значения УЭП различаются по ПП на 2 и более порядков, например 16,20 мкСм/см и 5 780 мкСм/см [1–3]. Такие значительные расхождения в значениях могут свидетельствовать об использовании песчано-солевых смесей дорожными службами города и формировании солевых аномалий в зонах снеговых отвалов. В настоящее время, по-видимому, применение подобных смесей сокращено, т. к. показания УЭП не демонстрируют солевые аномалии и близки к средним значениям по городу (ПП 1).

В 2015 году методом ИПС-АЭС в снеге были определены растворимые формы железа, марганца, меди и кадмия на всех ПП (табл. 3, см. с. 63), их содержание не превысило предельно допустимых концентраций для водных объектов как рыбохозяйственного значения ($\text{ПДК}_{\text{рх}}$)⁶, так и хозяйственно-бытового водопользования (ПДК)⁷. Никель и свинец были обнаружены в снеге на ПП 2, хром – на ПП 1, их значения также оказались ниже $\text{ПДК}_{\text{рх}}$ и ПДК . В 2016 году, с переходом на другой метод анализа (ИСП-МС), удалось рас-

⁶Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Федер. агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20. URL: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/> (дата обращения 24.10.2016).

⁷ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: с изм. ГН 2.1.5.2280-07. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_72713/466e94ea62f0cdaea7dc7dd421a538a5a2bf7ab3/ (дата обращения 03.12.2016).

Таблица 2

**СРАВНЕНИЕ ТРАНСПОРТНОЙ НАГРУЗКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СНЕГОВЫХ ОСАДКОВ
НА ПП В ЧЕРТЕ г. АРХАНГЕЛЬСКА (2015–2016 годы)**

ПП	Место взятия пробы	Март 2015 года			Март 2016 года		
		Транспортная нагрузка, маш./сут	$УЭП_{\min} - УЭП_{\max}$, мксм/см	$pH_{\text{ср}} \pm \Delta pH$	Транспортная нагрузка, маш./сут	$УЭП_{\text{ср}} \pm \Delta УЭП$, мксм/см	$pH_{\text{ср}} \pm \Delta pH$
1	Просп. Ленинградский, 283 (городской фоновый пост)	38 800	18,6–27,1	5,91±0,25	53 280	37,7±0,5	6,31±0,01
2	Перекресток ул. Кировской – ул. Орджоникидзе (промышленный пост)	13 104	46,7–46,9	5,59±0,02	12 816	79,9±0,1	6,78±0,02
3	Перекресток ул. Тимме – ул. Воскресенской (автомобильный пост)	58 824	34,1–68,5	5,74±0,75	60 984	49,6±1,4	6,79±0,30
4	Архангельская ТЭЦ	14 760	39,3–131,5	6,04±0,25	14 040	62,3±0,1	6,20±0,01
5	Соломбальский ЦБК	21 160	16,4–21,4	6,11±0,80	22 320	81,4±0,1	7,48±0,01
6	Перекресток ул. Кедрова – ул. Советской	21 600	22,9–51,5	5,75±0,20	29 736	25,4±0,1	6,29±0,02
7	Перекресток ул. Урицкого – ул. Тимме	57 960	42,0–103,1	6,24±0,35	56 880	50,7±0,1	6,15±0,03
8	Перекресток просп. Московского – ул. Павла Усова	41 832	24,8–101,8	5,89±0,36	39 096	56,7±0,2	6,38±0,01

Таблица 3

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕГОВЫХ ОСАДКАХ
НА ШП В ЦЕРТЕ г. АРХАНГЕЛЬСКА (2015–2016 годы), мкг/л

ШП	Место взятия пробы	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd	Cr	Pb	V	Al	Zn
1	Просп. Ленинградский, 283 (городской фоновый пост)	9,06/≤0,50	0,45/25,27	2,04/1,21	-1,72	0,07/≤0,50	0,02/-	-/≤0,50	-13,13	-19,58	-51,44
2	Перекресток ул. Кировской – ул. Орджоникидзе (промышленный пост)	20,06/173,90	0,51/45,66	0,35/1,31	0,21/1,68	0,06/≤0,50	-/-	0,31/-	-1,29	-167,01	-43,39
3	Перекресток ул. Тимме – ул. Воскресенской (автомобильный пост)	18,07/≤0,50	0,14/53,73	0,84/0,86	-0,57	0,12/≤0,50	-/-	-1,74	-2,27	-12,75	-33,12
4	Архангельская ТЭЦ	20,15/101,80	0,97/46,57	-2,91	-0,66	0,06/≤0,50	-/-	-0,51	-0,94	-82,62	-54,91
5	Соломбальский ЦБК	-12,88	0,21/35,79	-0,56	-/≤0,50	0,03/≤0,50	-/-	-/≤0,50	-3,14	-59,36	-37,61
6	Перекресток ул. Кедрова – ул. Советской	-4,56	0,37/21,08	-0,52	-0,53	0,10/≤0,50	-/-	-/≤0,50	-1,34	-22,22	-138,69
7	Перекресток ул. Урицкого – ул. Тимме	9,78/214,60	0,21/34,69	-2,47	-1,90	0,04/≤0,50	-/-	-1,14	-1,73	-112,83	-70,73
8	Перекресток просп. Московского – ул. Павла Усова	0,49/30,85	0,93/17,19	-2,62	-1,43	0,10/≤0,50	-/-	-0,50	-2,15	-27,22	-122,77
	ПДК _{рх} /ПДК, мг/л	0,1/0,3	0,01/0,1	0,001/1	0,01/0,02	0,005/0,001	0,001/0,05	0,006/0,01	0,001/0,1	0,04/0,2	0,01/1
	Класс опасности	4	3	2	2	1	2	1	1	4	3

Примечание: Представлены средние значения двух параллельных опытов, в числителе – данные метода ИСП-АЭС (2015 г.), относительная погрешность (%) при $P = 0,95$ для: Fe – 11, Mn – 13, Cu – 23, Ni – 13, Cd – 13, Cr – 21, Pb – 12, V – 15, Al – 16, Zn – 17; в знаменателе – данные метода ИСП-МС (2016 г.), абсолютная погрешность – не более ±0,005 мкг/л.

ширить перечень определяемых элементов: помимо железа, марганца, меди, никеля и свинца в него вошли алюминий, цинк, ванадий. Содержание водорастворимых форм железа на ПП 2 составило 1,74 ПДК_{рх}, ПП 4 – 1 ПДК_{рх}, ПП 7 – 2,1 ПДК_{рх}, на остальных ПП – не превысило ПДК_{рх}; марганца – по всем ПП варьирует от 2 до 5 ПДК_{рх}; меди – от 0,5 до 1,9 ПДК_{рх}; других элементов – не превысило как ПДК_{рх}, так и ПДК. Водорастворимые формы хрома и кадмия данным методом не обнаружены.

Согласно данным исследований талого снега [1–3] с использованием метода ИСП-АЭС, в период с 2011 по 2014 годы основными элементами-загрязнителями снега по отношению к общему количеству определяемых загрязнителей являлись: железо – от 45,3 до 83,8 %, марганец – от 11,9 до 48,6 %, и медь – от 2,4 до 4,3 %, другие элементы (кадмий, хром и т. д.) достоверно не определены.

Состав твердых частиц в снеговых осадках предварительно исследовали методом ЭМ, сопряженной с энергодисперсионной спектро-

скопией (табл. 4), а затем – методом ИСП-АЭС (табл. 5). Данные представлены только для тех ПП, где количество отфильтрованного осадка в талой воде оказалось достаточным для проведения анализа.

Железо и палладий присутствуют в составе твердых частиц снеговых осадков на всех ПП; на трех ПП обнаружен никель; на двух ПП – титан, а ванадий, цирконий и платина присутствуют в снеге только на отдельных ПП. Максимальные массовые доли металлов в исследуемых пробах, полученные данным методом, составили для: железа – 31,31 % (ПП 2); палладия – 4,98 % (ПП 2); никеля – 0,75 % (ПП 3); циркония – 3,23 % (ПП 3); титана – 0,55 % (ПП 3); ванадия – 0,19 % (ПП 4); платины – 9,17 % (ПП 6).

Исследование твердого осадка методом ИСП-АЭС с полным разложением выявило наличие железа, марганца, меди, никеля, а также кадмия, кобальта, хрома и свинца во всех пробах. Валовое содержание марганца в среднем составило всего 0,15 ПДК (мг/кг) для почв

Таблица 4

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ СНЕГОВЫХ ОСАДКОВ
С ПП В ЧЕРТЕ г. АРХАНГЕЛЬСКА (ЭМ, март 2015 года), % по массе**

ПП	Место взятия пробы	Fe	Pd	Ni	Zr	Ti	V	Pt
1	Просп. Ленинградский, 283 (городской фоновый пост)	1,17–3,82	2,07–4,45	–	–	–	–	–
2	Перекресток ул. Кировской – ул. Орджоникидзе (промышленный пост)	4,36–31,31	1,65–4,98	–	–	–	–	–
3	Перекресток ул. Тимме – ул. Воскресенской (автомобильный пост)	6,25–12,22	1,78–2,52	0–0,75	0–3,23	0,36–0,55	–	–
4	Архангельская ТЭЦ	0,36–1,35	2,65–3,29	0–0,49	–	–	0–0,19	–
6	Перекресток ул. Кедрова – ул. Советской	0,81–6,17	2,42–2,71	0–0,53	–	–	–	–
7	Перекресток ул. Урицкого – ул. Тимме	0,53–6,13	2,12–2,55	–	–	0,19–0,32	–	0–9,17
Класс опасности		4	1	2	3	4	1	4

Примечание. Представлены минимальные и максимальные значения из 4 параллельных измерений. Достижимые пределы обнаружения для количественного анализа (чувствительность на примере Fe и Cu) 100–1000 г/т, для легких элементов >0,5–1,5 %.

Таблица 5

**ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦАХ СНЕГОВЫХ ОСАДКОВ С ПП
В ЧЕРТЕ г. АРХАНГЕЛЬСКА (ИСП-АЭС, март 2015 года), мг/кг**

ПП	Место взятия пробы	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd	Co	Cr	Pb
1	Просп. Ленинградский, 283 (городской фоновый пост)	5 049	126,90	309,80	57,70	0,32	3,08	47,39	52,20
3	Перекресток ул. Тимме – ул. Воскресенской (автомобильный пост)	22 397	299,90	85,80	187,60	0,61	18,1	167,60	49,78
4	Архангельская ТЭЦ	14 280	263,20	283,40	143,30	0,47	12,8	87,67	42,12
ПДК		–	1500	55	85	2,0*	5,0*	6,0*	32
Класс опасности		4	3	2	2	1	2	2	1

Примечания: 1. Представлены средние значения двух параллельных измерений с абсолютной погрешностью $\pm 0,005$ мг/кг, относительная погрешность (%) при $P = 0,95$ для: Fe – 14, Mn – 15, Cu – 22, Ni – 16, Cd – 29, Co – 22, Cr – 17, Pb – 26. 2. * – ПДК подвижных форм.

населенных пунктов, сельскохозяйственных угодий, зон санитарной охраны источников водоснабжения⁸, в то время как меди – 4 ПДК, никеля и свинца – по 1,5 ПДК. В настоящее время содержание хрома, кадмия и кобальта в почвах нормируется только по подвижным формам. Статистически значимой разницы составов твердых частиц для автотранспорта и стационарных источников загрязнения не выявлено из-за недостаточности экспериментальных данных.

Оценка влияния тяжелых металлов, содержащихся в снеге, на здоровье населения проведена путем расчета коэффициентов и индексов опасности (рис. 1 и 2). В ходе исследований получены следующие значения коэффициентов опасности: для меди (2015/2016 годы) – 1,08/1,55; марганца – 3,45 (2016 год). Для остальных металлов рассчитанные значения коэффициентов опасности значительно меньше единицы. При расчете относительно

ПДК_{рх} риск развития неблагоприятных эффектов установлен для органов дыхания и центральной нервной системы как в 2015, так и в 2016 году, поскольку индексы опасности соответственно составили 1,76; 5,23 и 3,78.

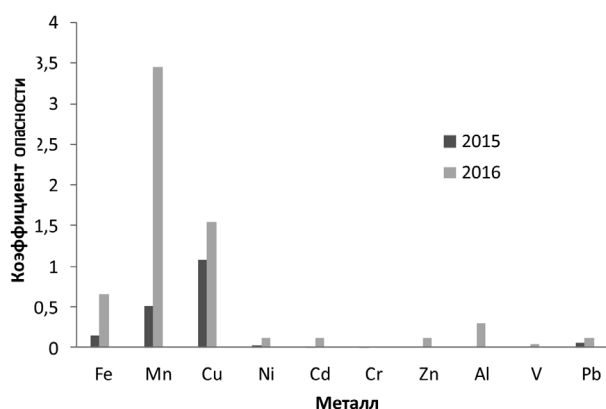


Рис. 1. Коэффициенты опасности для металлов, содержащихся в снеговых осадках г. Архангельска

⁸ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. URL:<http://docs.cntd.ru/document/901966754> (дата обращения: 03.12.2016).

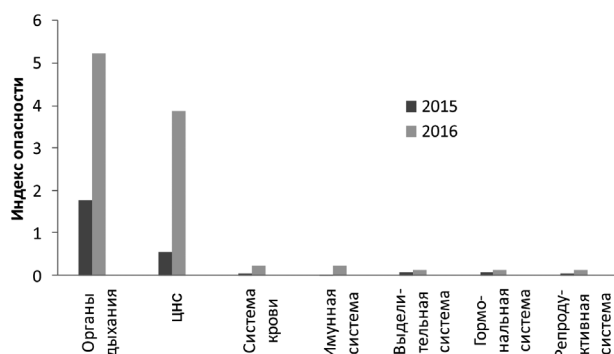


Рис. 2. Индексы опасности для металлов одностороннего действия, содержащихся в снеговых осадках г. Архангельска

Расчет коэффициентов и индексов опасности относительно ПДК водных объектов питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования показал, что в зоне риска оказывается также дыхательная система, поскольку индексы опасности для органов этой системы составили: в 2015 году – 1,06, а в 2016 – 2,96.

Закключение. В процессе комплексных исследований физико-химических характеристик снежного покрова и оценки риска негативного влияния тяжелых металлов на здоровье человека выявлено, что значительного воздействия на кислотность снеговых осадков стационарные источники загрязнения и автотранспорт в зимнее время не оказывают, т. к. показатель кислотности по ПП варьирует от 5,74 до 7,48 ед. рН, что соответствует слабокислой или нейтральной областям кислотности. Удельная электропроводность, характеризующая валовое содержание электролитов в снеге, находится в интервале от 18,6 до 81,4 мкСм/см, что свидетельствует о снижении уровня солей на дорогах и формирования геохимических аномалий на придорожных территориях. По данным предыдущих исследований [1–3] значения УЭП варьируют от 16,20 до 5780 мкСм/см.

Перечень тяжелых металлов, присутствующих в снеге, собранном с ПП в черте города в

2015–2016 годах, может быть представлен следующими концентрационными рядами: Fe > Cu > Mn > Ni > Pb > Cd > Cr (метод ИСП-АЭС) и Fe > Al > Zn > Mn > V > Cu > Pb > Ni > Pb > Cd (метод ИСП-МС); состав твердых частиц: Fe > Cu > Mn > Ni > Cr > Pb > Co > Cd (2015 г., метод ИСП-АЭС) и Fe > Pb > Zr > Ni > V > Ti, Pt (2015 г., ЭМ с энергодисперсионной спектроскопией). Следует отметить, что по качественному составу концентрационные ряды для талой воды и твердых частиц, полученные методом ИСП-АЭС, практически совпадают. Поэтому с большой долей уверенности можно предположить, что ионные формы железа, меди, никеля, марганца, хрома, кадмия и свинца мигрируют в окружающую среду в результате растворения и выщелачивания из твердых частиц. Отсутствие растворимых форм кобальта и небольшие концентрации хрома в талой воде, по сравнению с твердой фазой, могут быть объяснены незначительной кислотностью среды снеговых осадков, что снижает растворимость солей тяжелых металлов, присутствующих в твердой фазе. Метод ИСП-МС не только подтвердил присутствие железа, марганца, меди, никеля, свинца, кадмия в снеговых осадках, но и выявил новые элементы, такие как ванадий, цинк, алюминий, которые методом ИСП-АЭС в малых концентрациях не были определены. Что касается данных, полученных ЭМ с энергодисперсионной спектроскопией, то данный метод позволяет определять элементы лишь на локальных участках твердого образца, и если образец не был достаточно диспергирован, то полученные данные могут не отражать состав всей пробы. Кроме того, присутствие в ряду ЭМ таких элементов, как палладий и платина, может быть связано с методикой пробоподготовки в ЭМ, где для улучшения токопроводящих свойств пробы применяются напыления золото-палладиевой смесью или платиной, которые могут проявиться при элементном анализе. Поэтому в дальнейшем этот метод применять не целесообразно.

Сравнение полученных данных с нормативными показателями выявило, что в талой

воде содержание железа составило 1,74 ПДК_{рх}, марганца – от 2 до 5 ПДК_{рх} и меди – от 0,5 до 1,9 ПДК_{рх}. В твердых частицах содержание меди составило 4 ПДК, никеля и свинца – по 1,5 ПДК. Следовательно, попадая в окружающую среду, тяжелые металлы, особенно 1–3-го классов опасности, могут накапливаться в почвах, поступать в поверхностные воды, накапливаться в

гидробионтах и поступать по пищевым цепям с продуктами питания в организм человека.

Оценка рисков негативного воздействия тяжелых металлов в снеговых осадках на здоровье населения показала, что в 2015–2016 годах наиболее уязвимыми при воздействии указанных загрязнителей оказались дыхательная и центральная нервная системы.

Список литературы

1. Чагина Н.Б., Иванченко Н.Л. Накопление подвижных форм тяжелых металлов в снеговых выпадениях Архангельского промузла и с. Порог Онежского района Архангельской области // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2013. № 1. С. 51–60.
2. Коробицына Ю.С., Попова Л.Ф., Чагина Н.Б. Физико-химическая характеристика и элементный состав атмосферных взвесей города Архангельска // Межотраслевой институт «Наука и образование»: ежемес. науч. журн. 2014. № 4. С. 81–92.
3. Чагина Н.Б., Айвазова Е.А., Иванченко Н.Л., Варакин Е.А. Анализ снежного покрова придорожных территорий г. Архангельска // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2015. № 2. С. 129–141.
4. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. Н. Новгород, 2005. 166 с.
5. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л., 1985. 181 с.

References

1. Chagina N.B., Ivanchenko N.L. Nakoplenie podvizhnykh form tyazhelykh metallov v snegovykh vypadeniyakh Arkhangel'skogo promuzla i s. Porog Onezhskogo rayona Arkhangel'skoy oblasti [Accumulation of Mobile Heavy Metals in the Snow-Falls of the Arkhangelsk Industrial Cluster and Porog Village in the Onega District of the Arkhangelsk Region]. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2013, no. 1, pp. 51–60.
2. Korobitsyna Yu.S., Popova L.F., Chagina N.B. Fiziko-khimicheskaya kharakteristika i elementnyy sostav atmosferynykh vzvesey goroda Arkhangel'ska [Physico-Chemical Characteristics and Elemental Composition of Atmospheric Suspension in Arkhangelsk]. *Mezhotraslevoy institut "Nauka i obrazovanie": ezhemes. zhurn.* [National Institute of Interdisciplinary "Science and Education": Monthly Magazine], 2014, no. 4, pp. 86–90.
3. Chagina N.B., Ayvazova E.A., Ivanchenko N.L., Varakin E.A. Analiz snezhnogo pokrova pridorozhnykh territoriy g. Arkhangel'ska [Snow Cover Analysis of Arkhangelsk Roadside Territories]. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2015, no. 2, pp. 129–141.
4. Dabakhov M.V., Dabakhova E.V., Titova V.I. Tyazhelye metally: ekotoksikologiya i problemy normirovaniya [Heavy Metals: Ecotoxicology and Regulation Problems]. Nizhny Novgorod, 2005. 166 p.
5. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova [Monitoring of Snow-Cover Pollution]. Leningrad, 1985. 181 p.

*Natal'ya B. Chagina**, *Elena A. Ayvazova***, *Nikolay L. Ivanchenko**,
*Evgeniy A. Varakin**, *Nikita A. Sobolev**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russian Federation)

**Northern State Medical University (Arkhangelsk, Russian Federation)

HEAVY METALS IN SNOW COVER OF ARKHANGELSK AND EVALUATION OF THEIR INFLUENCE ON POPULATION HEALTH

Air pollutants in the city of Arkhangelsk are stationary sources (industrial enterprises) and transport. As a result of their influence the atmosphere is polluted not only by corrosive gases, heavy metals but also by particulate matter of the unknown composition. Therefore, the information about the pollutants in an urban environment is incomplete. This study is aimed to obtain data on the content of heavy metals in the snow cover (in solution and in suspended particles) in Arkhangelsk in the winter period, as well as to assess risk of their negative impact on the population and urban environment in 2015–2016. The methods of electron microscopy (EM) with the system of energy-dispersive analysis, inductively coupled plasma atomic absorption spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used. Physical and chemical parameters of snow precipitation (pH, conductivity) and traffic load are defined on the plots. The qualitative composition of snowfall in the study area is represented by 1–4th hazard classes' metals; lead and vanadium are presented directly in the snow (melt water) and in the solid particles. According to the research we set up the concentration series of heavy metals in the snow (2015–2016): Fe > Cu > Mn > Ni > Pb > Cd > Cr (ICP-AES method) and Fe > Al > Zn > Mn > V > Cu > Pb > Ni > Pb > Cd (ICP-MS method); as a part of the solid particles (2015): Fe > Cu > Mn > Ni > Cr > Pb > Co > Cd (NPP method) and Fe > Pb > Zr > Ni > V > Ti, Pt (EM method). The danger coefficients and hazard indices are calculated for heavy metals in the snowfall composition. The risk of general toxic effects is identified for the respiratory system and central nervous system.

Keywords: *urban atmosphere, stationary pollution source, traffic load, snowfall qualitative composition, heavy metals content, suspended solids, danger coefficient, hazard index.*

Received on August 31, 2016

Поступила 31.08.2016

Corresponding author: Natal'ya Chagina, *address:* Voskresenskaya ul., 99, Arkhangelsk, 163071, Russian Federation; *e-mail:* chaginan26@mail.ru.

For citation: Chagina N.B., Ayvazova E.A., Ivanchenko N.L., Varakin E.A., Sobolev N.A. Heavy Metals in Snow Cover of Arkhangelsk and Evaluation of Their Influence on Population Health. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Ser.: Estestvennye nauki*, 2016, no. 4, pp. 57–68. doi: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.57.