

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ЗИМНИЙ ПЕРИОД ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. С. Антропова, М. А. Водянова, А. В. Сбитнев, Е. Г. Абрамов, А. Е. Середа*

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия, *e-mail: lab.pochva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

Аннотация – В статье обоснована актуальность подбора оптимального метода химического анализа атмосферного воздуха с целью идентификации и количественного определения компонентов солей, входящих в состав противогололедных материалов (ПГМ), применяемых в настоящее время в г. Москве в зимний период. Проведена оценка химического состава различных видов ПГМ материалов и выбраны индикаторные ионы для анализа. Приведены результаты собственных экспериментальных исследований по анализу проб атмосферного воздуха, отобранных в зимний период в г. Москве, с использованием различных поглотительных устройств и методов химического анализа (ионная хроматография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Выявлены ограничения использования современных аспираторов в условиях отрицательных температур в зимний период. Показано, что уровень содержания ионов натрия и хлора в атмосферном воздухе г. Москвы значительно превышает соответствующие фоновые показатели природного происхождения. Подчеркнута необходимость продолжения исследований в данном направлении в целях совершенствования подхода к выбору оптимального метода химического анализа и способов отбора проб, что имеет важное значение с точки зрения снижения негативного воздействия ПГМ на окружающую среду и здоровье населения.

Ключевые слова: противогололедные материалы, загрязнение воздуха, химический анализ, риск для здоровья.

ASSESSMENT OF METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF WINTER ATMOSPHERIC AIR WHEN APPLYING DEICING MATERIALS

N. S. Antropova, M. A. Vodyanova, A. V. Sbitnev, E. G. Abramov, and A. E. Sereda*

Federal State Budgetary Institution "Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks" of Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia, *e-mail: lab.pochva@mail.ru

Received April 25, 2019

Abstract – The paper outlines the relevance of choosing an optimal method for atmospheric air chemical analysis, capable to provide an appropriate identification and quantification of salts ingredients that make up the major part of deicing materials (DMs), currently used in winter period in Moscow. Chemical composition evaluation of various types of DMs has resulted in selection of indicator ions for subsequent analytical procedures. The authors' own experimental data on analyzing atmospheric air samples collected in winter in Moscow using various absorption devices and chemical analytical methods (i.e. ion chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry) are presented. A series of limitations of applying modern aspirators under conditions of sub-zero winter temperatures are revealed. Sodium and chlorine ion levels in the atmospheric air of Moscow are found to be significantly higher than the corresponding background level of natural origin. An urgent necessity to continue research in this area has been

emphasized with the focus on improving the approach for selection of the optimal method for chemical analysis and sampling procedures, which is highly important in terms of reducing a negative impact of DMs on public health and environment.

Keywords: deicing agents, air pollution, chemical analysis, health risks.

ВВЕДЕНИЕ

В крупных городах объекты окружающей среды и здоровье населения подвергаются постоянному негативному воздействию различной степени опасности. В зимний период дополнительный вклад в это воздействие вносит отдельная группа веществ – противогололедные материалы (ПГМ), применение которых считается наиболее оперативным и эффективным способом борьбы с обледенением объектов дорожного хозяйства. Для снижения травматизма и сокращения дорожно-транспортных происшествий необходимо использовать химические противогололедные реагенты (ПГР) в значительных масштабах, что может являться одной из причин химического загрязнения компонентов окружающей среды (почвы, воды и атмосферного воздуха) с последующим их влиянием на здоровье человека.

Для достижения высоких результатов при обеспечении безопасности на дорогах используют системный подход, подразумевающий своевременный выбор наиболее результативного, экономически целесообразного и экологичного метода обработки дорог. Выбор метода обусловлен также погодными условиями. В связи с этим существуют принципиальные различия в видах применяемых материалов, их составе и технологиях обработки дорог [1].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПГМ И ВЫБОР УСЛОВИЙ АНАЛИЗА

ПГМ классифицируют на группы в зависимости от их агрегатного состояния (жидкие или твердые) и химического состава. Как правило, ПГМ представляют собой минеральные одно- или многокомпонентные составы, действие которых основано на образовании с водой низкотемпературных растворов. Помимо металлов, традиционно входящих в состав солей основных компонентов ПГМ (натрий, кальций, калий, магний), в них могут присутствовать тяжелые металлы, такие, как цинк, никель, медь, ртуть, молибден, кобальт, кадмий, хром, а также другие элементы (мышьяк, фтор, селен и др.). Уровень концентраций тяжелых металлов в ПГМ во многом зависит от природы исходного сырья. Их присутствие в составе ПГМ может быть следствием того, что реагент произведен из отходов производства. В соответствии с Технологией зимнего содержания дорог [2], действующей на территории г. Москвы, определены допустимые уровни (валовые формы) тяжелых металлов в составе ПГМ. Их величины варьируют от 2 до 198 мг/кг в составе твердых реагентов и от 0,66 до 66 мг/л в составе жидких реагентов. Также в состав могут входить другие макро- и микроэлементы, определяемые производителями ПГМ, как биофильные добавки, что делает тем самым продукт более экологичным.

В России применяются различные группы ПГМ, такие, как минеральный концентрат – галит; пескосоляная смесь (ПСС), состоящая из песка, отсева и

технической соли; мраморная крошка (кальцит) с добавлением хлорида натрия и антикоррозийного ингибитора; гранитный щебень, ПГМ на основе композиции хлористого кальция и натрия и другие [1].

В соответствии с указанной выше технологией, в зимний период (с 1 ноября по 15 апреля) в г. Москве устанавливаются определенные требования к проведению работ по комплексному содержанию улично-дорожной сети и дворовых территорий с применением противогололедных материалов. Согласно требованиям вышеназванного документа, в целях предупреждения и нейтрализации снеговых образований необходимо использовать определенную номенклатуру твердых, жидких химических и фрикционных ПГМ. Химический состав каждого вида ПГМ имеет ограничения по массовой доле (%) для каждого вещества, входящего в состав многокомпонентной смеси. Химический состав ПГМ, применяемых в соответствии с методикой [2], представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав многокомпонентных противогололедных материалов, допущенных к применению в зимний период в г. Москве согласно установленной технологии [2]

Наименование	Вид реагента	Массовая доля компонентов, %		Массовая доля в пересчете на элемент/ион, %	
«МРК тв.»	Твердый – химический	NaCl	55	Na ⁺	24
		KCl	20	K ⁺	10
		CaCl ₂	20	Ca ²⁺	7
		HCOONa	5	Cl ⁻	56
		Всего хлоридов	95		
		формнат	5	-	-
«ХКН тв.»	Твердый – химический	NaCl	80	Na ⁺	31
		CaCl ₂	20	Ca ²⁺	7
		хлориды	100	Cl ⁻	62
«МР тв.»	Твердый – химический	NaCl	70	Na ⁺	29
		KCl	10	K ⁺	5
		CaCl ₂	15	Ca ²⁺	5
		HCOONa	5	Cl ⁻	57
		Всего хлоридов	95	HCOO ⁻	3
		формнат	5	-	-
«ХКН ж.»	Жидкий – химический	NaCl	5,5	Na ⁺	2
		CaCl ₂	22,5	Ca ²⁺	8
		Всего хлоридов	30,5	Cl ⁻	18
«КР2 тв.»	Твердый – комбинированный	NaCl	45	Na ⁺	24
		CaCO ₃	35	Cl ⁻	28
		HCOONa	20	HCOO ⁻	13
		Всего хлоридов	45	-	-
		формнат	20	-	-

Анализ данных, представленных в таблице 1, позволяет выделить ряд особенностей многокомпонентных ПГМ. Во-первых, в составе противогололедных материалов преобладают неорганические соли, а именно: хлориды щелочных (NaCl , KCl) и щелочноземельных металлов (CaCl_2), на долю которых в твердых реагентах может приходиться от 95 до 100%, в жидких – до 30%, в комбинированных – до 45% массы ПГМ. Основным (преобладающим) компонентом ПГМ является хлорид натрия (NaCl). Во-вторых, другим часто встречающимся компонентом ПГМ является органическая соль – формиат натрия (HCOONa), на долю которой может приходиться от 5 до 20%. Комбинированные образцы ПГМ (на примере «КР2 тв.»), предусмотренные в целях обработки тротуаров, а также твердые ПГМ содержат в своем составе в качестве основного компонента NaCl .

Таким образом, приоритетными (индикаторными) ионами для анализа следует считать катионы натрия (Na^+), кальция (Ca^{2+}), а также хлорид-ионы (Cl^-).

Перед внедрением ПГМ в практику, их разработчики должны получить разрешительную документацию на вещества, подтверждающую экологическую и санитарно-эпидемиологическую безопасность препаратов [3]. На сегодняшний день достаточно широко изучены вопросы влияния ПГМ на почвенный покров, высшие растения, домашних животных, обувь, дорожное покрытие и прочее [4–8]. Однако работ, посвященных влиянию ПГМ на здоровье человека, крайне мало. Тем не менее, по данным государственных докладов Роспотребнадзора и Минздрава России, в зимний период увеличивается количество обращений от населения с жалобами на заболеваемость органов дыхательной системы невыясненной этиологии. Отмечено, что численность таких жалоб в весенне-летний период уменьшается. Для уточнения причинно-следственных связей необходимо комплексное изучение механизмов воздействия ПГМ (в том числе в виде аэрозолей) на здоровье населения.

Поступление в атмосферу хлористых солей и солей уксусной кислоты (ацетатов) натрия, калия, кальция, магния, а также компонентов их возможной трансформации в виде аэрозолей и мелкодисперсной пыли наблюдается в случае активного ведения хозяйственной деятельности, например, при производстве и использовании агрохимических средств и удобрений.

Специфика движения воздушных масс над дорожными объектами с интенсивными транспортными потоками в сочетании с пониженными температурами воздуха в зимний период года может вызвать вероятное атмосферное загрязнение и перенос солей на придорожные территории, вследствие чего оказать неблагоприятное воздействие на здоровье населения.

В работе по идентификации влияния хлоридных противогололедных реагентов на контактную сеть воздушных линий электрификации наземного транспорта [9] экспериментально доказано, что хлориды поступают в атмосферу в результате массопереноса, происходящего за счет движения воздушных масс. Однако для детализации данного процесса необходимо проведение уточняющих экспериментов.

Таким образом, целью данного исследования являлась оценка возможности применения различных методов химического анализа атмосферного воздуха в зимний период для обнаружения компонентов противогололедных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку в атмосферном воздухе содержится большое количество соединений разных классов, находящихся в различных агрегатных состояниях, то универсального способа пробоотбора не существует. Один из наиболее часто используемых способов отбора проб воздуха – аспирационное поглощение загрязняющих веществ за счет абсорбции примесей растворами (барботирование воздуха через жидкий поглотитель) или на аэрозольные фильтры. Этот способ пробоотбора позволяет получать пробы с достаточно высокой скоростью (до 2–20 л/мин). Способ относительно прост и экономичен [10].

В нашем исследовании в качестве модельной территории для изучения методов оценки проб воздуха была выбрана улица в центральном районе г. Москвы. Точка отбора была расположена на тротуаре, на расстоянии 2 м от двухполосной автомобильной дороги, обрабатываемой ПГМ.

Отбор проб атмосферного воздуха проводили в зимний период 2018–2019 гг. с помощью аспиратора ПУ-4Э путем поглощения атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры [11] и в поглотительные приборы барботажного типа (барботеры), через жидкий поглотитель – деионизированную воду, $V = 10$ мл, на высоте 1,0 м, со скоростью поглощения 20 л/мин и 2 л/мин в течение 30 мин. Такой промежуток времени обусловлен средней продолжительностью контакта человека с территориями, обработанными ПГМ (автобусные остановки, тротуары). Сведения были получены путем анкетирования, проводимого в рамках выполнения государственного задания на 2018 г. Условия отбора проб были следующими: температура воздуха в момент отбора находилась на уровне 8 градусов ниже нуля, без осадков, при влажности воздуха приблизительно 85%.

Следует отметить, что основным недостатком проведения отбора проб с помощью аспиратора могут являться низкие температуры окружающего воздуха, что обусловлено техническими требованиями работы аспираторов – для их работы температура окружающей среды должна находиться в температурном диапазоне от -10 до $+30^{\circ}\text{C}$. Учитывая, что ПГМ применяются в температурном диапазоне от 0 до -30°C , отбор проб воздуха с помощью аспиратора такого типа затрудняет этот процесс.

Анализ проб проводили методами ионной хроматографии по катионно-анионному составу [12, 13], близкому к составу ПГМ, и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) по элементному составу [14]. Процедура градуировки метода ионной хроматографии выполнялась в соответствии с методиками ФР.1.31.2008.01738 [12], ФР.1.31.2008.01724 [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ионной хроматографии по катионно-анионному составу элементов-индикаторов были проанализированы пробы, отобранные на аэрозольный фильтр (АФА-ВП), холостой фильтр, а также бидистиллированная вода после барботирования атмосферного воздуха. Результаты исследований представлены в таблице 2. В соответствии с ГОСТ 31867-2012, для разных групп катионов и анионов относительная погрешность составляла от 10 до 25%.

Таблица 2. Катионно-анионный состав пробы атмосферного воздуха, отобранной в г. Москве в зимний период (метод ионной хроматографии)

Пробо- отборник \ Катион/анион	Концентрация в атмосферном воздухе, мг/м³		
	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
Холостой фильтр	0,01	0,007	0,009
Отработанный фильтр	0,008	0,005	0,007
Барботер	0,02	0,007	0,01

Полученные данные позволили установить, что содержание химических соединений в воде после барботирования в 1,5–2,5 раза превышает содержание тех же соединений в водных смывах с аэрозольных фильтров. Также отмечено, что на поверхности холостого фильтра концентрация катионов и анионов выше, чем в пробах с поверхности отработанных фильтров. Это может свидетельствовать о предварительной контаминации аэрозольных фильтров и о погрешности используемого метода, что требует проведения дополнительных исследований.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) были проанализированы пробы, отобранные на барботер, и водный раствор с неотработанного барботера (фон). Для построения градуировки измеряли три уровня концентрации исследуемых элементов. Далее градуировка прибора выполнялась автоматически программным обеспечением масс-спектрометра. Погрешность данного метода составляла от 10 до 25% в зависимости от элемента и уровня концентрации.

Помимо элементов-индикаторов данный метод позволяет определить содержание тяжелых металлов. В таблице 3 приведены данные химического анализа проб по основным 13-ти элементам, которые могут свидетельствовать о наличии в атмосферном воздухе компонентов ПГМ (в виде аэрозоля), а также тяжелых металлов, содержание которых в составе ПГМ определено в соответствии с Технологией зимнего содержания дорог [2].

Из полученных данных видно, что концентрации исследуемых веществ, выявленных методом ИСП-МС, незначительно выше концентраций, установленных методом ионной хроматографии.

Кроме того, данные по содержанию компонентов ПГМ, в том числе тяжелых металлов, в воздухе сравнивали с гигиеническими нормативами [15–17]. В таблице 4 представлены данные о допустимом содержании вредных

веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Таким образом, установлено, что концентрация хлора превышает ПДК в 2,7 раза (по максимальной разовой дозе), а Se превышает ПДК (среднесуточная доза) и ОБУВ в 1,6 раза.

Таблица 3. Элементный состав атмосферного воздуха, отобранного на барботеры в г. Москве в зимний период (метод ИСП-МС)

	Элемент	Предел обнаружения	Концентрация в атмосферном воздухе	
			Проба воздуха	Фон
Элементы ПГМ, мг/м ³	Na [натрий]	0,003	0,06	< 0,003
	Ca [кальций]	0,0008	0,043	< 0,0008
	Cl [хлор]	0,0013	0,27	< 0,0013
Тяжелые металлы, As, мкг/м ³	Cr [хром]	0,0033	0,03	< 0,0033
	Co [кобальт]	0,0008	0,0024	< 0,0008
	Ni [никель]	0,0042	0,35	< 0,0042
	Cu [медь]	0,042	0,24	< 0,042
	Zn [цинк]	0,042	0,7	< 0,042
	As [мышьяк]	0,0008	0,002	< 0,0008
	Se [селен]	0,033	0,08	< 0,033
	Mo [молибден]	0,0083	< 0,0083	< 0,0083
	Cd [кадмий]	0,0004	0,0007	< 0,0004
	Pb [свинец]	0,0042	< 0,0042	< 0,0042

Таблица 4. Обобщающие данные о допустимом содержании вредных веществ в атмосферном воздухе

	Величина ПДК, мг/м ³		ОБУВ, мг/м ³	Ссылка на документ
	Максимальная разовая	Среднесуточная		
Натрий хлорид	0,5	0,15	0,15	[15], [16]
Кальций дихлорид (по кальцию)	0,03	0,01	-	[15]
Хлор	0,1	0,03	-	[15]
Кобальт	-	0,0004	-	[15]
Никель	-	0,001	-	[15], [17]
Медь	-	0,002	0,003	[16], [17]
Цинк	-	0,05	-	[17]
Мышьяк	-	0,0003	-	[15]
Селен диоксид/в пересчете на селен	0,1 мкг/м ³	0,05 мкг/м ³	0,05 мкг/м ³	[15], [16]

Молибден	-	0,02	-	[15]
Кадмий	-	0,0003	-	[15], [17]
Свинец	0,001	0,0003	-	[15], [17]

В литературных данных 1973 г. показано, что в атмосферном воздухе, содержатся различные химические вещества, в том числе соли NaCl, на уровне фоновых концентраций, как в прибрежных зонах морей, так и во внутриматериковых зонах [20]. Их значения во внутриматериковых зонах соответствуют 0,0039 мг/м³ по Na⁺, 0,006 мг/м³ по Cl.

Результаты собственных исследований, приведенных в этой работе, сравнили также с результатами работ А.А. Виноградовой, которые были посвящены изучению элементного состава атмосферного аэрозоля над морями Северного Ледовитого океана в атмосфере Арктики [21]. Концентрации ионов Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻ были установлены на уровне 0,0006, 0,00042, 0,00041 мг/м³, соответственно, что является природным аэрозолем морской воды. В то же время содержание вышеуказанных элементов в атмосферном воздухе г. Москвы в 2018 году, как видно из табл. 3, значительно превышает показатели 1973 года и их содержание в атмосфере над морями Северного Ледовитого океана.

Стоит обратить внимание на аналитические методы, применяемые для химического анализа атмосферного воздуха. Отсутствие каких-либо данных по техническому оснащению и методическому подходу, использованным при установлении природных фоновых концентраций в 1973 г., может говорить о необходимости пересмотра приведенных значений с помощью современных методов анализа. В работе А.А. Виноградовой отбор проб воздуха был проведен по аналогии с одним из способов отбора проб нашего исследования. Отличие состоит в разных типах аэрозольных фильтров (АФА-ВП и АФА-ХА-20/ АФА-ХП-20) и в прокачивающем устройстве, разработанном авторами и способном работать при низких температурах окружающего воздуха. Также элементный состав аэрозольных проб определяли методами инструментального нейтронно-активационного и количественного спектрального анализов. Отмечено, что данные методы позволяют уловить концентрации химических веществ в очень низких значениях, которые находятся даже ниже предела обнаружения метода ИСП-МС, примененного в нашем исследовании.

Тем не менее, из двух методов, примененных нами, метод ИСП-МС оказался существенно более информативным, поскольку он позволяет оценивать наличие в пробах воздуха примесей – тяжелых металлов и других элементов, наличие которых может иметь существенное значение при обеспечении комплексного подхода к оценке негативного влияния ПГМ на здоровье человека в результате их применения на улицах городов.

Важными условиями при выборе метода анализа являются сокращение продолжительности аналитического процесса и повышение чувствительности метода анализа. Так, например, из анализа литературных данных выявлено, что одним из перспективных, наиболее чувствительных и, что немаловажно, дистанционных методов элементного анализа вещества является метод лазерно-

искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС). Метод заключается в испарении малого количества вещества образца под воздействием мощного лазерного импульса до состояния плазмы (лазерная абляция) и последующей регистрации ее атомного спектра. Установки на основе данного метода позволяют анализировать вещества в полевых условиях, в виде твердых образцов, порошков, как во взвешенном состоянии (аэрозолей в воздухе), так и на подложке [22, 23].

Реальный вклад противогололедных материалов в загрязнение атмосферного воздуха мало изучен, так же, как и их вклад в различные заболевания населения, имеющие тенденцию к обострению в зимние и весенние месяцы до активного вегетационного периода растений. В связи с тем, что составляющим веществом многих ПГМ является натрий хлорид технический, который по степени воздействия на организм человека характеризуется как умеренно опасное вещество и относится к 3-му классу опасности, необходимо предусматривать соблюдение соответствующих мер безопасности и условия применения реагентов. Постоянное воздействие загрязненного воздуха на здоровье населения, в конечном итоге, проявляется в росте показателей заболеваемости и смертности, в первую очередь, в увеличении хронических заболеваний органов дыхания.

Анализ информационных источников об опыте и видах использования противогололедных материалов в городах России и за рубежом позволил доказать, что применение ПГМ затрагивает различные аспекты функционирования городской инфраструктуры. Так, например, для Швейцарии исследования, направленные на изучение противогололедных материалов, актуальны и в связи с сохранением архитектурного наследия [18]. Это связано с тем, что применяемые противогололедные реагенты рассеиваются в процессе обработки проезжей части, рекристаллизуются и накапливаются у основания зданий, что ведет к повреждению фасадов зданий. Повреждения от аэрозольного действия ПГМ доходят до уровня второго этажа.

Изучение качества атмосферного воздуха в зимний период осложнено различными факторами. Одним из косвенных методов исследования уровня загрязнения атмосферного воздуха является определение содержания вредных веществ в снеге [19]. Однако, учитывая специфику нанесения противогололедных материалов, мониторинг снеговых проб по солесодержанию, в большей степени, позволяет оценить суммарную нагрузку на почвенный покров, грунтовые воды, городскую растительность и другие объекты, подвергающиеся прямому воздействию ПГМ.

Полученные в этом исследовании данные полезны с практической точки зрения для учета влияния ПГМ на состояние здоровья населения г. Москвы и разработки мер по минимизации их вредного влияния с целью уменьшения заболеваний жителей города.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, подбор оптимального, чувствительного аналитического метода для качественного и количественного анализа элементов в атмосферном

воздухе является необходимым для обеспечения контроля за содержанием остаточных количеств ПГР в атмосферном воздухе и его загрязнением солями различных металлов. Вместе с тем, продолжение мониторинговых исследований по оценке качества воздуха по показателям-индикаторам в течение всего года позволит оценить фактический вклад ПГМ, а также отработать методику химического анализа проб воздуха в зимний период. Проведенные и запланированные исследования направлены на сокращение обострений заболеваемости органов дыхания среди населения в зимний сезон.

Исследования проводились в рамках государственного задания на 2018–2019 гг. по теме: «Оценка риска воздействия противогололедных материалов на здоровье человека и объекты окружающей среды при их применении на урбанизированных территориях» в ФГБУ «ЦСП» Минздрава России.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out as a part of the Government Task for 2018–2019 “Risk assessment of the impact of deicing materials on human health and environmental objects when using in urbanized territories” in Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of Ministry of Health of the Russian Federation.

Список литературы:

1. Водянова М.А., Ушакова О.В., Донерьян Л.Г., Евсеева И.С. // Современные проблемы науки и образования. 2018. № 5. С. 53. DOI: 10.17513/spno.28059.
2. Распоряжение ДЖКХиБ города Москвы 05-14-650/1 «Об утверждении технологии зимней уборки проезжей части магистралей, улиц, проездов и площадей (объектов дорожного хозяйства г. Москвы) с применением противогололедных реагентов и гранитного щебня фракции 2-5 мм (на зимние периоды с 2010-2011 годов и далее) (с изменениями на 7 сентября 2017 года)».
3. Приказ Роспотребнадзора от 19.07.2007 № 224 «О санитарно-эпидемиологических экспертизах, обследованиях, исследованиях, испытаниях и токсикологических, гигиенических и иных видах оценок» (ред. от 01.12.2017). Зарегистрировано в Минюсте России 20.07.2007 № 9866.
4. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е., Хайбрахманов Т.С. // Вестник Московского Университета. Сер. 5: География. 2016. № 3. С. 40.
5. Яковлев А.П., Судник А.В. // Сб. тезисов по материалам конференции «Состояние и перспективы развития зеленого строительства в Республике Беларусь». Минск: Национальная академия наук Беларуси, Центральный ботанический сад НАН Беларуси, 2018. С. 2013.
6. Королев В.А., Соколов В.Н., Самарин Е.Н. // Инженерная геология. 2009. № 1. С. 34.
7. Швагирева О.А. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Моск. гос. автомобильно-дорожный институт, 1999.
8. Сбитнев А.В., Водянова М.А., Журков В.С., Ахальцева Л.В., Сычева Л.П. // Сб. трудов по материалам конференции «Окружающая среда и здоровье. Гигиена и экология урбанизированных территорий». М.: ФГБУ «ЦСП» Минздрава России, 2016. С. 425.
9. Попов В.Г., Сухов Ф.И., Чурюкина С.В. и др. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 07 (61) Часть 3. С. 65. DOI: 10.23670/IRJ.2017.61.046.

10. *Афанасьев Ю.А., Фомин С.А., Меньшиков В.В. и др.* Мониторинг и методы контроля окружающей среды. Учеб. пособие в двух частях. Часть 2. Специальная. М.: Изд. МНЭПУ, 2001. 337 с.
11. Руководящий документ 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы (Часть I, разделы 1-9). М., 1991.
12. 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.
13. ФР.1.31.2008.01724. Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии.
14. ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003). Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
15. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 22.12.2017 № 165 (ред. от 31.05.2018) «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений» (вместе с ГН 2.1.6.3492-17.) (Зарегистрировано в Минюсте России 09.01.2018 № 49557).
16. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 19.12.2007 № 92 (ред. от 21.10.2016) «Об утверждении ГН 2.1.6.2309-07» (вместе с ГН 2.1.6.2309-07. 2.1.6. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы) (Зарегистрировано в Минюсте России 21.01.2008 № 10966).
17. РД 52.44.593-2015. Руководящий документ. Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии с беспламенной атомизацией (введен в действие Приказом Росгидромета от 29.01.2016 № 19).
18. *Charola A.E., Rousset B., Bläuer C.* // Proceedings of 4th International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures. 2017. P. 16.
<https://www.researchgate.net/publication/320395302> (дата обращения 20.04.19).
19. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. СПб.: Гидрометеиздат, 1991.
20. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.
21. *Виноградова А.А.* Дисс. ... докт. геогр. наук. М.: Институт физики атмосфер им. А.М. Обухова РАН, 2004.
22. *Диденко А.В., Кузовникова Л.В., Муравлев Е.В.* // Сб. трудов конференции «Измерения, автоматизация, и моделирование в промышленности и научных исследованиях (ИАМП-2018)». Барнаул: АГТУ им. Ползунова, 2018. С. 47.
23. *Попов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б.* // Вестник московского университета. Сер. 2: Химия. 2009. № 6. С. 453.

References:

1. *Vodyanova M.A., Ushakova O.V., Doneryan L.G., Evseeva I.S.* // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya [Modern problems of science and education]. 2018. No. 5. P. 53 [in Russian]. DOI: 10.17513/spno.28059.
2. On approval of winter cleaning technology of the carriageway of highways, streets, driveways and squares (road facilities of the city of Moscow) with the use of deicing agents and granite rubble of the fraction of 2-5 mm (for winter periods starting from 2010–2011 and beyond). Government Directive of the Department of Housing and Public Utilities and Beautification of the City of Moscow No. 05-14-650/1 (updated on September 7, 2017) [in Russian].

3. On sanitary-epidemiological expertise, surveys, research, and testing along with toxicological, hygienic and other types of assessments. Order of Russian Agency for Health and Consumer Rights of July 19, 2007 No. 224 (updated on December 1, 2017) [in Russian].
4. *Nikiforova E.M., Kosheleva N.E., Khaibrakhmanov T.S.* // Vestnik moskovskogo universiteta [Bulletin of Moscow University]. Ser. 5: Geography. 2016. No. 3. P. 40 [in Russian].
5. *Yakovlev A.P., Sudnik A.V.* // Proceedings of Conference "Current Situation and Prospects for Development of Green Construction in the Republic of Belarus". Minsk: National Academy of Sciences of Belarus, Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus, 2018. P. 2013 [in Russian].
6. *Korolev V.A., Sokolov V.N., Samarin E.N.* // Inzhenernaya geologiya [Engineering geology]. 2009. No. 1. P. 34 [in Russian].
7. *Shvagireva O.A.* Ph. D. Thesis (Engineering). Moscow: 1999 [in Russian].
8. *Sbitnev A.V., Vodyanova M.A., Zhurkov V.S., Akhaltseva L.V., Sycheva L.P.* // Proceedings of Conference "Environment and Health. Hygiene and ecology of urbanized territories". Moscow: FSO CSP of the Ministry of Health of Russia, 2016. P. 425 [in Russian].
9. *Popov V.G., Sukhov I.I., Churyukina S.V. et al.* // Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal [International Scientific Research Journal]. 2017. No. 07 (61). Part 3. P. 65 [in Russian]. DOI: 10.23670/IRJ.2017.61.046.
10. *Afanasyev Y.A., Fomin S.A., Menshikov V.V. et al.* Monitoring and methods of environmental control. Manual. Part 2. M.: Izd. MNEPU, 2001. 337 p. [in Russian].
11. Guidelines for Control of Atmospheric Pollution (Part I, Sections 1-9). Guiding document No. 52.04.186-89. Moscow, 1991 [in Russian].
12. Federal Register 1.31.2008.01738. Methods for measuring mass concentration of ammonium, potassium, sodium, magnesium, calcium, and strontium cations in drinking, mineral, table, medical-table, natural and waste water samples by ion chromatography [in Russian].
13. Federal Register 1.31.2008.01724. Methods for measuring mass concentration of fluoride, chloride, nitrate, phosphate and sulfate ions in drinking, mineral, table, medical table, natural and waste water samples by ion chromatography [in Russian].
14. GOST [State Standard] P 56219-2014 (ISO 17294-2: 2003). Water. Determination of content of 62 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry [in Russian].
15. On approval of Hygienic Standards 2.1.6.3492-17 "Maximum permissible of pollutants in atmospheric air of urban and rural settlements (together with Hygienic Standards 2.1.6.3492-17). Resolution of Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of December 22, 2017 No. 165 (updated on May 31, 2018) [in Russian].
16. On approval of Hygienic Standards 2.1.6.2309-07 (together with Hygienic Standards 2.1.6.2309-07.2.1.6). Resolution of Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of December 19, 2007 No. 92 (updated on October 21, 2016) [in Russian].
17. Mass concentration of heavy metals in atmospheric air. Measurement technique by atomic absorption spectrometry with flameless atomization. Guidance document No. 52.44.593-2015 [in Russian].
18. *Charola A.E., Rousset B., Bläuer C.* // Proceedings of 4th International Conference on Salt Weathering of Buildings and Stone Sculptures. 2017. P. 16.
<https://www.researchgate.net/publication/320395302> (assessed 20.04.19).
19. Guidelines for control of atmospheric pollution. Guidance document No. 52.04.186-89 [in Russian].
20. *Nekrasov B.V.* Fundamentals of general chemistry. V. 2. M.: Khimiya, 1973. 688 p. [in Russian].
21. *Vinogradova A.A.* Dr. habil. Thesis (Geography). M., 2004 [in Russian].
22. *Didenko A.V., Kuzovnikova L.V., Muravlev E.V.* // Proceedings of Conference "Measurement, automation, and modeling in industry and research". Barnaul: Polzunov ASTU, 2018. P. 47 [in Russian].

23. *Popov A.M., Labutin T.A., Zorov N.B.* // Vestnik moskovskogo universiteta [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry]. 2009. No. 6. P. 453 [in Russian].