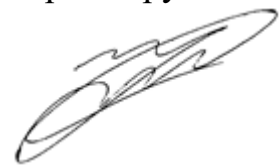


На правах рукописи



Чернышев Валерий Валерьевич

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ  
ГОРОДОВ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ  
АВТОМОБИЛЕЙ**

Специальность 03.02.08 – Экология (биологические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Петропавловск - Камчатский – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)

**Научный руководитель:**

доктор биологических наук  
**Голохваст Кирилл Сергеевич**

**Официальные оппоненты:**

**Крупская Людмила Тимофеевна** – доктор биологических наук, профессор, профессор кафедры «Экологии, ресурсопользования и безопасности жизнедеятельности» Тихоокеанского государственного университета

**Клепиков Олег Владимирович** – доктор биологических наук, профессор, профессор кафедры инженерной экологии Воронежского государственного университета инженерных технологий

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований (ФГБНУ ВСИМЭИ), г. Ангарск

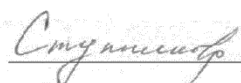
Защита состоится "25" апреля 2017 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 307.008.01 в ФГБОУ ВО «Камчатский государственный технический университет» по адресу: г. Петропавловск-Камчатский, ул. Виллойская, 56.

Отзывы на автореферат просим направлять на адрес: 683003, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Виллойская, 56. Диссертационный совет Д 307.008.01  
E-mail: [oni@kamchatgtu.ru](mailto:oni@kamchatgtu.ru)

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке КамчатГТУ и на сайте ФГБОУ ВО «КамчатГТУ» [www.kamchatgtu.ru](http://www.kamchatgtu.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат биологических наук



Н.А. Ступникова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время автотранспорт играет одну из ключевых ролей в жизни человека, однако работа любого транспортного средства, оснащенного двигателем внутреннего сгорания, сопровождается выбросами отработанных газов, с которыми в атмосферу поступают продукты неполного сгорания топлива в виде газообразных жидких и твердых частиц, имеющих различные физико-химические свойства, негативно воздействующих на атмосферу и, как следствие, на здоровье людей.

Вклад автомобильных выхлопов в загрязнение атмосферы городов исследуется, его доля составляет от 50 до 90 % общего объема выбрасываемых в воздух веществ (Христофорова, 2005). В последнее время изучению твердых частиц в выхлопных газах уделяется пристальное внимание. Это связано прежде всего с тем, что появляются все более совершенные приборы и аппараты, позволяющие проводить исследования твердой составляющей выхлопных газов, а также с тем, что находятся все больше доказательств вредного воздействия этих частиц на здоровье людей (Amato et al., 2011).

Уже установлено, что отработавшие газы автомобильных двигателей представляют большую опасность для здоровья людей и наносят серьезный вред окружающей среде (Гухман, 1999). Есть новейшие данные о том, что выхлопы автомобилей непосредственно участвуют в патогенезе аллергических заболеваний, бронхиальной астмы и болезней нервной системы человека (Behrendt et al., 2014).

В России методы исследований выхлопных газов регламентированы большим количеством отраслевых (ОСТ) и государственных (ГОСТ), аналогичный подход существует и за рубежом. При этом нормативной документацией пока регламентируется лишь количественная характеристика твердых частиц, выбрасываемых с выхлопными газами на километр пути или на 1 кВт мощности двигателя (Порватов, 2010).

Явно недостаточно данных собрано о гранулометрическом и элементном составе твердых частиц, а также о зависимости качественных характеристик твердых частиц выхлопных газов от пробега, типа двигателя и топлива автомобиля, что не позволяет адекватно оценить их экологическое воздействие, а именно установить класс их опасности и дать оценку возможного влияния на здоровье людей. Поэтому крайне важно установить качественный и количественный состав твердых частиц выхлопов, оценить их вклад в загрязнение атмосферного воздуха, выявить особенности и степень их воздействия на человека, все это позволит скорректировать существующие нормативы.

Дальневосточный регион, выбранный для исследования, – один из самых автомобилизированных в Российской Федерации. Так, в Приморье, согласно данным статистики, приходится 580 авто на 1 тыс. чел., на Камчатке — 429, в Сахалинской области — 269.

**Цель работы:** разработать комплексный метод физико-химического исследования твердых частиц выхлопных газов, включая методику их отбора; с помощью нового метода дать экологическую оценку загрязнению атмосферы городов Дальнего Востока твердыми частицами выхлопных газов автомобилей на основе изучения физико-химических свойств этих частиц и определения их классов опасности.

### **Задачи:**

1. Оценить качественный химический состав и морфометрические характеристики твердых частиц выхлопных газов автомобилей.
2. Провести анализ взаимосвязи типа двигателя автомобилей и класса твердых частиц.
3. Изучить влияние крупных автомагистралей на качественный и количественный состав атмосферных взвесей на примере городов Владивосток и Уссурийск.
4. Дать экологическую оценку твердым частицам выхлопных газов автомобилей при воздействии на иммунную систему в эксперименте.
5. Определить корреляционную связь между количеством автомобилей и заболеваемостью населения.

**Научная новизна.** Впервые проведена экологическая оценка твердых частиц выхлопных газов автомобилей отдельно от газовой компоненты.

Выявлены размеры твердых частиц выхлопных газов, сгруппированные в три класса: 1) 0,1–5,0 мкм, 2) 10–30 мкм и 3) 400–1000 мкм.

Качественный химический состав твердых частиц выхлопных газов дифференцирован на пеплы, сажу и металлы (преобладают Pb, Fe, Mg, Sn, Zn, Cr), которые находятся как в свободном состоянии, так и в сорбированном на природных минералах. Установлен класс опасности твердых компонентов выхлопных газов.

Впервые показано, что новые автомобили с дизельными и бензиновыми двигателями (без пробега) являются источниками твердых нано- и микрочастиц, загрязняющих воздушную среду (состоящих из вредных и опасных для окружающей среды и здоровья человека соединений).

**Теоретическое и практическое значение работы.** Разработанный и внедренный автором в процессе выполнения диссертации новый комплексный метод исследования твердых частиц выхлопов, защищенный патентом РФ № 2525051, позволят ускорить и оптимизировать исследование экологического состояния воздушной среды, особенно при разработке новых стандартов и нормативов.

Опубликованные материалы используются в учебном процессе и научных исследованиях в Дальневосточном федеральном университете и ряде академических и отраслевых НИИ Сибири и Дальнего Востока.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Автомобили являются загрязнителями атмосферного воздуха твердыми частицами трех размерных классов, состоящих из частиц сажи, пеплов, соединений металлов и минералов, появляющихся в результате взаимодействия в системе «атмосфера-автомобиль».

2. Экологическая опасность транспортных средств обусловлена выбросом в окружающую среду не только токсичных и опасных газов, но и твердых частиц, подавляющих неспецифический и специфический иммунитет в эксперименте *in vivo*.

**Апробация диссертационной работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и представлялись на First International Youth Conference «Oil & Gas. APR–2012. Resources, Technologies, Cooperation», Third International Youth Conference «Oil & Gas. APR–2014», Международной научно-практической конференции «Транспорт России: проблемы и перспективы – 2014», VI Международной конференции «Геоэкологические проблемы современности» (2014), 51st Congress of the European Societies of Toxicology EUROTOX–2015, 52nd Congress of the European Societies of Toxicology EUROTOX-2016.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе монография, 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в зарубежном журнале (Web of Science), получен 1 патент РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 132 страницах. Содержит общую характеристику работы, обзор литературы, характеристику изученных территорий, материалы и методы исследования, результаты и их обсуждение, выводы и приложение. Список использованной литературы включает 304 источника, в том числе 165 иностранных. Диссертация иллюстрирована 16 таблицами и 38 рисунками.

Работа выполнена при поддержке гранта Научного фонда ДВФУ (13-06-0018 м\_а) (2013), Стипендии для аспирантов компании British Petroleum (2014), гранта Российского научного фонда №15-14-20032 (2015), грант Президента РФ для молодых докторов наук МД-7737.2016.5 (2016).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Обзор литературы

#### **Автомобиль как источник загрязнения атмосферного воздуха и оценка воздействия на здоровье человека**

Первая глава посвящена проблеме изучения твердых компонентов выхлопных газов автомобилей, в том числе освещению методов исследований и результатов. Также показано воздействие твердых компонентов выхлопных газов на здоровье людей и приведен анализ природных источников поступления твердых частиц в атмосферу городов.

В результате ряда исследований установлено, что отработавшие газы автомобильных двигателей представляют серьезную опасность для здоровья людей и наносят большой вред окружающей среде (Bünger et al., 2000). Способность твердых микрочастиц проникать глубоко в легкие может служить причиной преждевременной смертности и вызывать осложнения. Особого внимания заслуживают твердые частицы, выделяющиеся в окружающую среду с выхлопными газами дизельных автомобилей, поскольку они обладают способностью повышать риск раковых заболеваний (Saber et al., 2009). Есть данные о том, что выхлопы автомобилей непосредственно проявляются в патогенезе ряда заболеваний: респираторных, сердечнососудистых, неврологических, аллергических, в том числе бронхиальной астмы (Chen et al., 2009).

С точки зрения влияния на здоровье человека наиболее вредным действием обладают такие компоненты выхлопных газов, как твердые нано- и микрочастицы сажи, угарный газ, оксиды серы и азота, металлы (Wang et al., 2013).

#### **Природные источники поступления твердых частиц в атмосферу крупных городов**

Кроме техногенных источников, твердые частицы в атмосферном воздухе могут иметь природное происхождение. Основными источниками природных атмосферных взвесей на нашей планете являются извержения вулканов, пылевые почвенные аэрозоли, смог и пыль лесных пожаров и торфяников, микрометеоритное воздействие (Alonso-Pérez et al., 2012).

Установлено, что минеральные частицы в воздухе могут попадать в двигатель внутреннего сгорания вместе с воздухом и принимать участие в образовании новых более токсичных частиц за счет сорбции на них углеводородов, серы и других химических элементов.

Данная работа посвящена исследованию морфометрического и химического состава твердых частиц выхлопных газов автомобилей и их вкладу в формирование окружающей среды современных городов, а также оценке их влияния на здоровье человека.

### 2. Методы и район работ

#### **2.1. Отбор суспензии выхлопных газов (СВГ)**

С учетом классификаций ОН 025270-66 и Европейской экономической комиссии для проведения экспериментов мы выбрали наиболее значимые с точки зрения воздействия на окружающую среду и широко представленные в городах типы автомобилей.

Исследования проводились как на новых автомобилях (18) (пробег до 400 км), так и на автомобилях с большим пробегом (также 18) (более 100 000 км). Автомобили заправлялись бензином и дизельным топливом одной марки на заправочной станции одной и той же нефтяной компании.

Для получения суспензии выхлопных газов (СВГ) и проведения замеров нами было использовано следующее оборудование и материалы: пластиковая тара вместимостью 20 л, шланги из поливинилхлорида (длиной 1 м и диаметром 50 мм, отдельные для каждого замера), вода дистиллированная (объем 10 л на каждый замер). Пропускание выхлопных газов через воду имеет целью охладить и уловить большую часть содержащихся в них твердых частиц.

Анализ литературных источников показал, что при использовании воды для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания достигается высокая степень поглощения твердых частиц. Перед отбором взвеси емкость и шланг промывались дистиллированной водой, полученной на установке SGWASSER Ultra Clear TWF/EL-ION UV plus TM (Siemens, Berlin, Germany).

Замеры проводились по запатентованной методике (Пат. РФ № 2525051).

1. Испытуемый автомобиль заводился и работал в течение 1–3 мин, чтобы удалить из выхлопной трубы все посторонние частицы пыли и сажи, осевшие в неё за время простоя и занесенные извне.

2. Затем автомобиль заглушался, и к его выхлопной трубе подсоединялся гибкий шланг, который опускался в пластиковую емкость, заполненную 10 л дистиллированной воды. Для предотвращения внешнего загрязнения ёмкость сверху герметично закрывалась целлофановой пленкой, предварительно отмытой дистиллированной водой.

3. После этого автомобиль заводился и работал на нейтральной передаче в течение 20 мин. Из этого времени на прогрев двигателя (по показаниям датчика температуры охлаждающей жидкости) отводилось около 10 мин. Далее в режиме холостого хода прогретый двигатель работал ещё 10 мин. По окончании отбора емкость с дистиллированной водой, через которую пропускались выхлопные газы, герметично закрывалась крышкой и направлялась в лабораторию. Здесь после ресуспендирования из емкости стерильным пластиковым шприцем, тут же отмытым дистиллятом, отбирались пробы для анализа.

## 2.2. Отбор проб атмосферных взвесей у крупных автомагистралей и в контрольных точках

Пробы снега отбирались во Владивостоке и Уссурийске, как городах с наиболее выраженной автомобильной нагрузкой, в 2012–2014 гг. Точки отбора находились в непосредственной близости от автодорог (5–10 м), на небольшом расстоянии от трассы (50–100 м) и в контрольной парковой зоне (рис. 1).

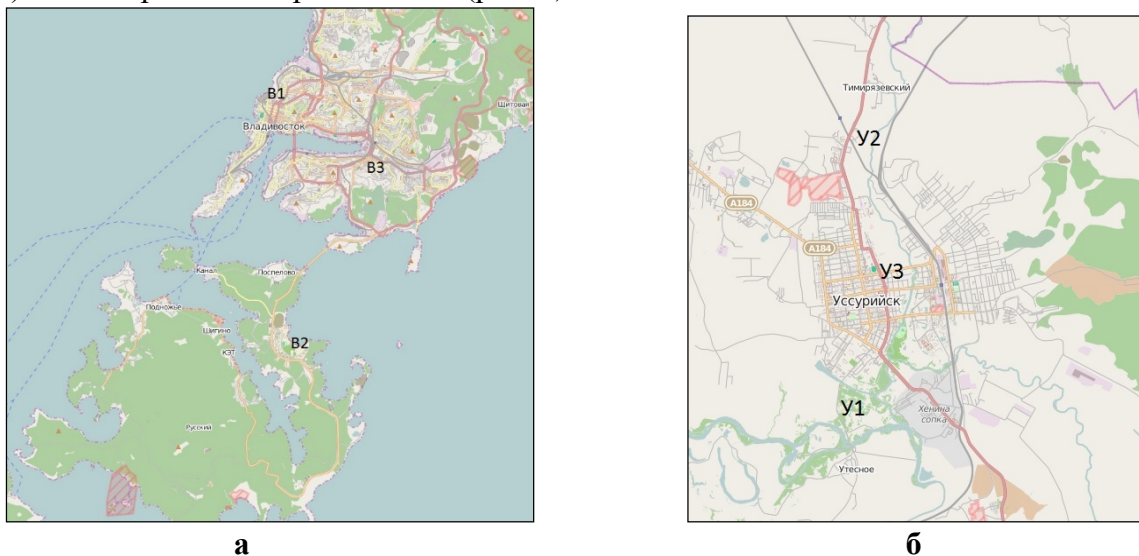


Рисунок 1 – Карта-схема мест отбора снега в городах: **а** – Владивосток и **б** – Уссурийск; *B1* – спорткомплекс «Олимпиец», контрольная зона, расположена на берегу моря; *B2* – о. Русский, кампус ДВФУ, 200 м от дороги; *B3* – ул. Вилкова, крупная автотрасса, 5 м от дороги; *U1* – район пос. Барановский, лесополоса на берегу р. Раздольной; *U2* – оптовая база «Дружба», федеральная трасса М60, 200 м от дороги; *U3* – центр города, 5 м от дороги

**Гранулометрический анализ.** Проба объемом 60 мл, взятая из общей емкости, исследовалась на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec (фирма Fritsch) согласно рекомендациям разработчика, с использованием стандартного программного обеспечения. Измерения проводились в режиме nanotec с установками carbon/water 20 °С с тремя повторами.

**Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой.** Проба объемом 5 мл исследовалась на масс-спектрометре Element XR (фирма Thermo

Scientific) по методике ЦВ 3.18.05-2005 ФР.1.31.2005.01714 для изучения микроэлементного состава проб СВГ (ДВГИ ДВО РАН). Содержание микроэлементов в дистиллированной воде оказалось статистически не значимым по сравнению с концентрациями элементов в СВГ.

Результаты были обработаны факторным анализом, который позволил установить взаимосвязь между содержанием химических элементов в пробах СВГ и величиной пробега и класса автомобилей.

**Сканирующая электронная микроскопия.** Вещественный анализ взвесей проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Q150T. Напыление образцов для электронного микроскопа производили платиной. Все исследования проводились согласно ГОСТ 7.32-2001.

Достоверность обеспечивается репрезентативной выборкой проб: суспензия выхлопных газов –  $n = 108$  и снег –  $n = 60$ ). Статистическая обработка результатов исследования проводилась с помощью программы «Statistica 7.0» с оценкой статистической значимости показателей и различий рассматриваемых выборок по t-критерию Стьюдента с учетом характеристики распределения величин. Различия в сравниваемых группах считали достоверными при уровне значимости 95 % ( $p < 0,05$ ).

**Проточная цитометрия.** Исследование влияния твердых частиц выхлопов автомобилей с бензиновыми (Б) и дизельными (Д) двигателями на иммунную систему мышей проводили на самцах мышей линии «Kun Ming» SPF класса в возрасте 4 недель. Для этого суспензию выхлопных газов, полученную по запатентованной методике (патент РФ № 2525051), в концентрации 28,7 мг/мл, однократно вводили подкожно в шейную кожную складку. Данная концентрация была выбрана согласно данным литературы (Ernst et al., 2002; Miyata and van Eeden, 2011) и позволяла дать оценку иммунологических последствий высоких доз воздействия суспензии выхлопных газов на живые организмы. Мышей разделили на 2 группы для исследования частиц сажи бензиновых (Б) и дизельных двигателей (Д), по 12 животных. Через 24 ч после инъекции брали кровь для анализа кластеров дифференцировки клеток (CD3, CD4, CD8, CD16, CD25) на проточном цитометре и клеточном сортере BD FACSAria III (BD Biosciences, США) мечеными флюоресцентными красителями для цитометра (BD Biosciences, США).

**Анализ заболеваемости.** Анализ заболеваемости по классу болезней органов дыхания у подростков и детей за период с 2009 по 2014 г. в городах Владивосток и Уссурийск проводился на основе официальной отчетной формы №12 с использованием коэффициента корреляции Пирсона.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Гранулометрический состав твердых частиц в выхлопах автомашин с пробегом и без пробега

Как видно на рис. 2 и 3, средний арифметический диаметр твердых частиц выхлопных газов автомобилей с пробегом составляет сотни микрометров. Более мелкие частицы, обнаружены у машин, выпущенных более 10 лет назад и имеющих значительный пробег. Так, частицы менее 10 мкм ( $PM_{10}$ ) зафиксированы в выхлопах 30 % машин: IB 1993; IB 1997; SJ 1998; TS 1998; TCa 2001. Такая же доля машин (30 %) является источником частиц менее 50 мкм ( $PM_{50}$ ): TCC 1996; TI 2003; NB 1993; SE 2002+; TLC 2004 (рис. 2).

Частицы со средним арифметическим диаметром более 100 мкм найдены в большинстве проб машин без пробега (58 %). Но 42 % машин без пробега являются источником частиц размером до 20 мкм.

Тип топлива не оказывает серьезного влияния на гранулометрическую картину частиц, хотя бензиновые двигатели производят более крупнодисперсные фракции (рис. 3).

Данные о площади поверхности твердых частиц выхлопов машин с пробегом и без пробега приведены на рис. 4.

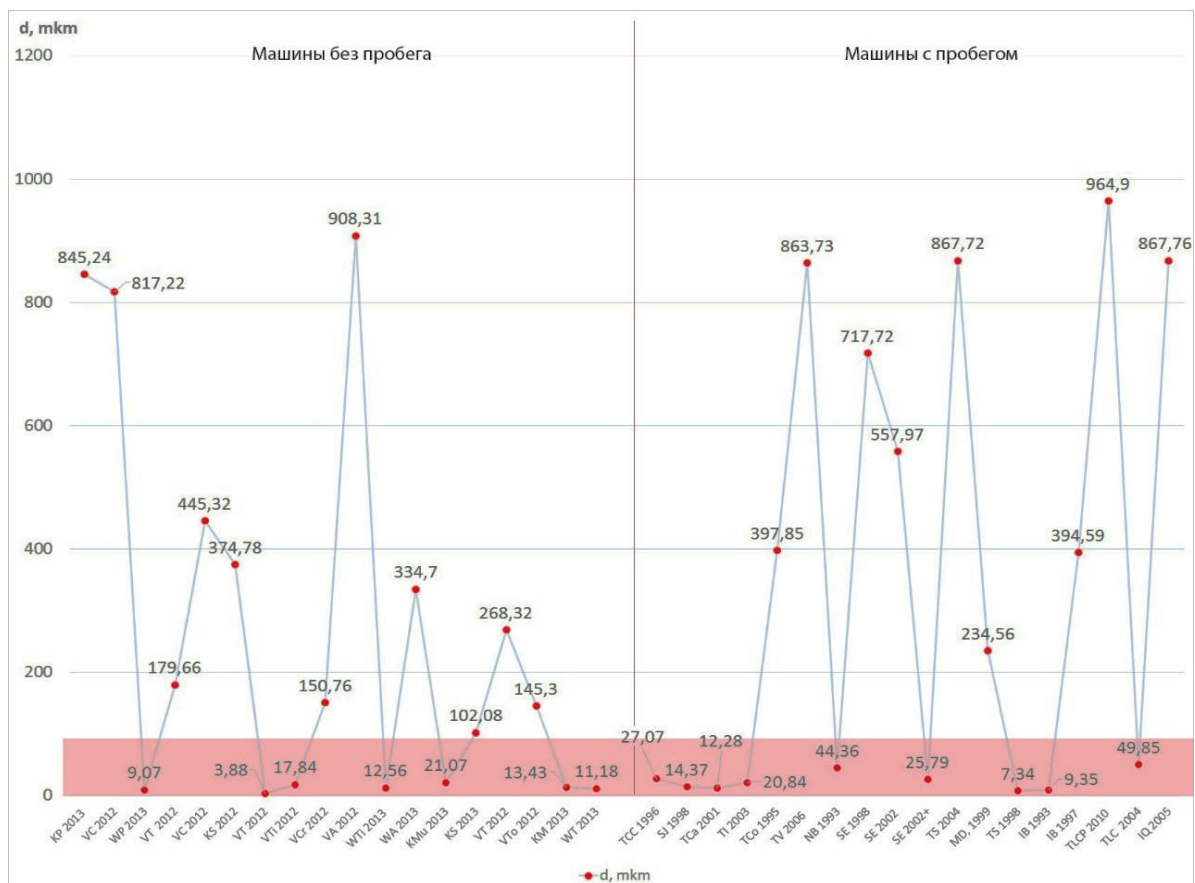


Рисунок 2 - Средний арифметический диаметр твердых частиц выхлопов машин с пробегом и без пробега. По оси абсцисс – автомобиль, по оси ординат – средний арифметический диаметр, мкм. Красным выделена зона параметров с повышенной экологической опасностью

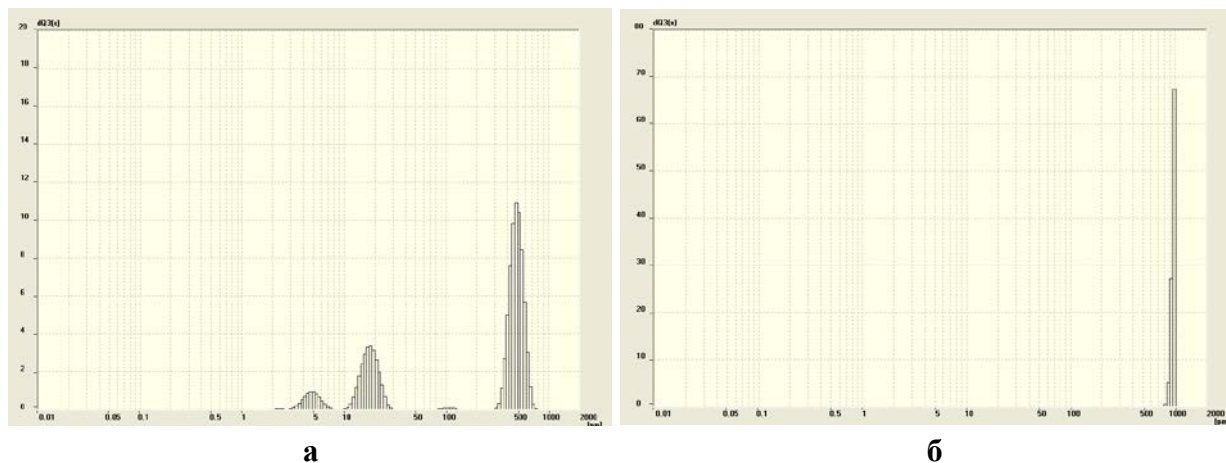


Рисунок 3 - Гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: **а** – WA 2013 (дизель (турбо), объем 2,0 л); **б** – TLCP 2010 (бензин, объем 4,0 л)

Результаты исследования показывают, что совершенно новые автомобили небезопасны и являются источниками крайне малых частиц с огромной площадью поверхности (до  $89871,16 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ).

Легковые автомобили являются источником хорошо дифференцируемых и повторяющихся размерных фракций частиц. Выделяются три основных размерных класса твердых частиц выхлопов:

- 1) 0,1–5,0 мкм – частицы сажи, металлосодержащие агрегаты – самая опасная для здоровья человека фракция;
- 2) 10–30 мкм – частицы пеплов, которые, предположительно, могут относиться к продуктам непосредственного сгорания топлива;



3) 400–1000 мкм – крупные пепловые частицы, которые, скорее всего, являются недогоревшими частицами (образующимися, например, при запуске двигателя в выхлопной системе), которые при достижении определенных размеров отрываются от поверхности узлов системы выхлопных газов автомобилей.

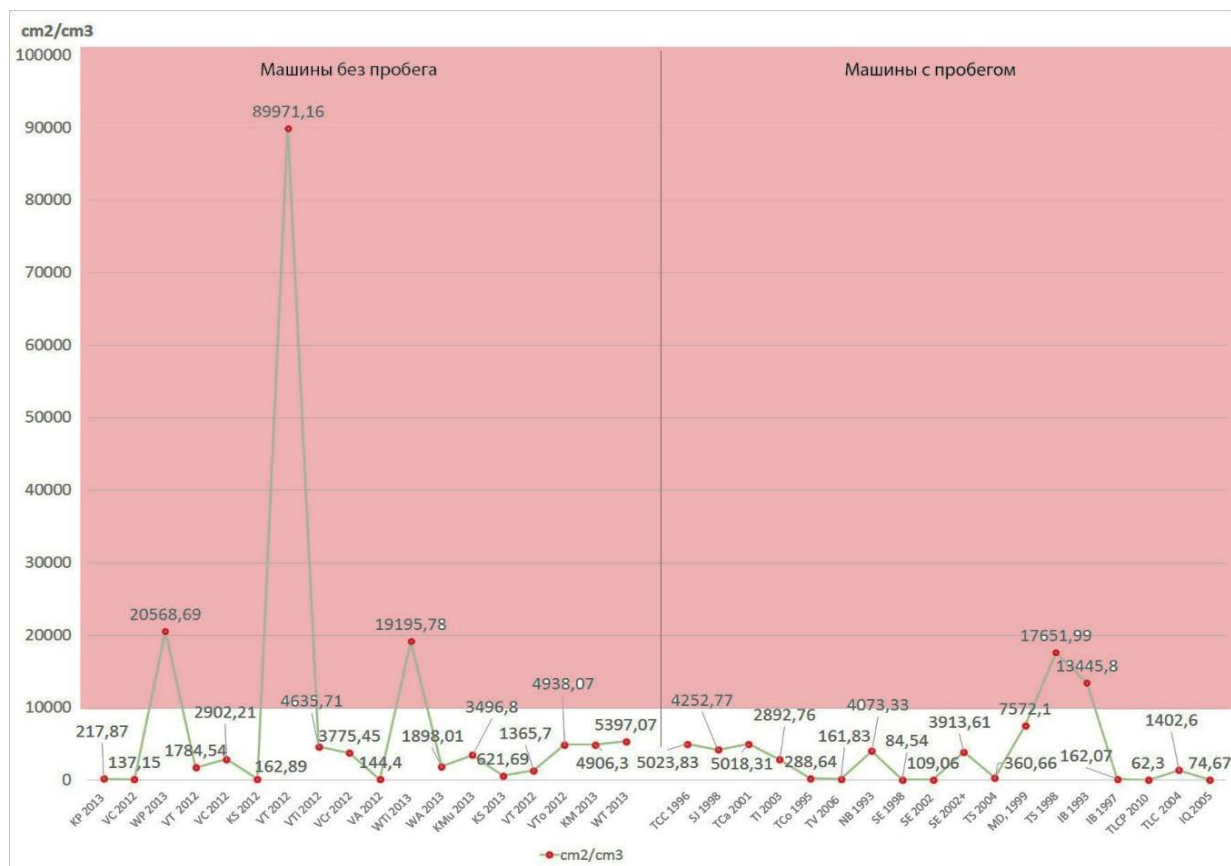


Рисунок 4 - Удельная площадь поверхности твердых частиц выхлопов машин с пробегом и без пробега. По оси абсцисс – автомобиль, по оси ординат – площадь удельной поверхности, см²/см³. Красным выделена зона параметров с повышенной экологической опасностью

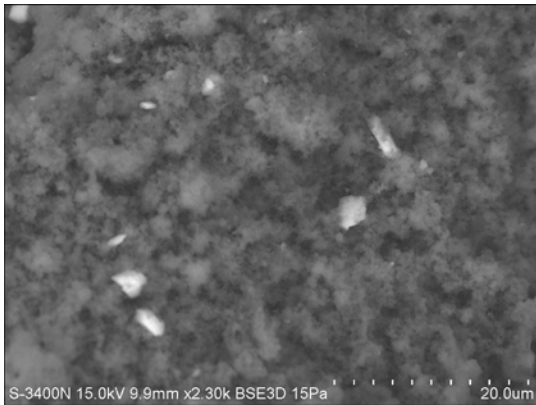
## 3.2. Вещественный состав твердых частиц

### 3.2.1. Сажевые и пепловые частицы

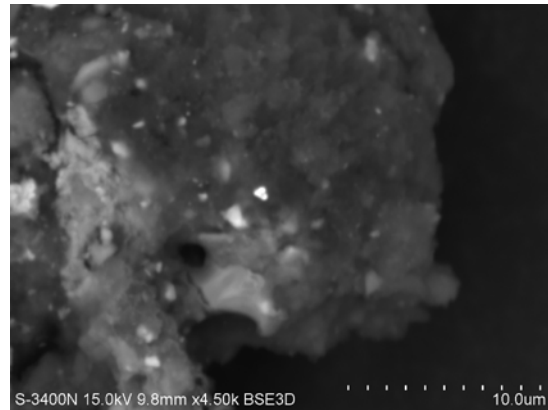
С помощью электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом было выявлено, что подавляющее число твердых частиц выхлопа представляют собой сажу, силикаты (по-видимому, из засасываемого окружающего воздуха) и соединения металлов.

Пепловый и сажевый компоненты преобладает по весу в выхлопах как дизельных, так и бензиновых двигателей. Чаще всего можно отметить две формы продуктов сгорания в образцах выхлопов (рис. 5): свободнолежащая микродисперсная сажа и более крупные пепловые частицы.

Автомобильная сажа и пеплы, выделяющиеся в окружающую среду с выхлопными газами транспорта, это многокомпонентная система, содержащая не только углерод, но и большое количество металлов, в том числе Pb, Co, Sn, Sr, вызывающая эффект синергизма – когда токсическое действие усиливается за счет поликомпонентности. Это показывает способность сажевых частиц выхлопов повышать риск раковых заболеваний и служить причиной преждевременной смертности, вызывая осложнения респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний (Cooney et al., 2011). Было установлено, что вещественный состав твердых частиц выхлопных газов почти одинаков как у машин имеющих значительный пробег, так и у совершенно новых автомобилей.



**а**

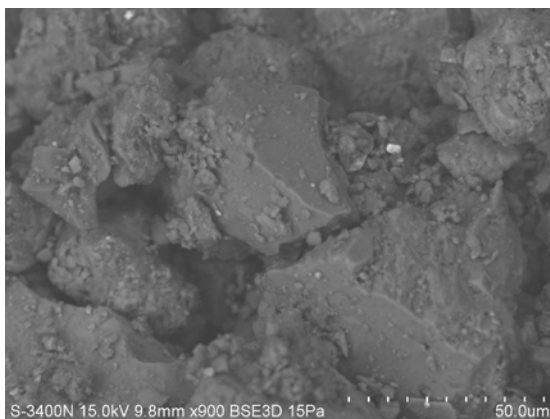


**б**

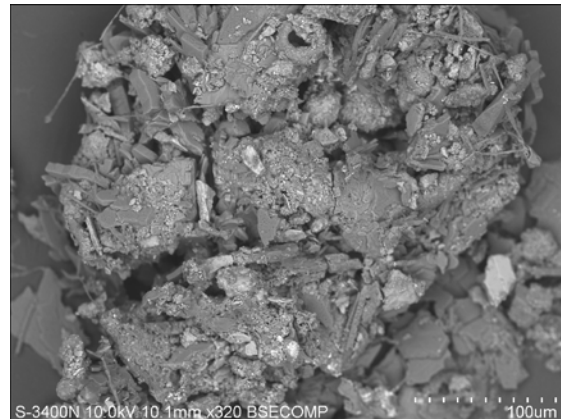
Рисунок 5 - Сажа (почти чистый С) и пеплы (С с содержанием S и N): **а** – частицы сажи, пеплов и алюмосиликатов (светлые) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин); **б** – частицы сажи, пеплов и микрочастицы металлов (Fe/Cr/Zn/Mn) (белые) из суспензии выхлопных газов автомобиля WP 2013 (объем 1,6 л, бензин). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: **а** – 20 мкм, **б** – 10 мкм

### 3.2.2. Минеральные частицы

Наиболее часто среди минеральных типов встречаются алюмосиликаты, кроме того, обнаруживаются кварц, барит, галит и даже моноциты (фосфаты легких редкоземельных элементов). Минеральные частицы обычно крупные, имеют размеры от 50 до 200 мкм и больше. Минералы легко сорбируют на своей поверхности сажу и вместе с ней тяжелые металлы и редкоземельные элементы. Минеральные частицы попадают в выхлопы из атмосферного воздуха, проникая через воздушный фильтр автомобиля (рис. 6).



**а**



**б**

Рисунок 6 - Алюмосиликатные частицы из суспензии выхлопных газов автомобилей: **а** – SE 1998 (объем 2,0 л, бензин); **б** – IB 1993 (объем 3,1 л, дизель). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: **а** – 50 мкм, **б** – 100 мкм

Минеральные частицы сами по себе являются компонентами природного фона и опасности для здоровья не представляют, но при проходе через камеру внутреннего сгорания и выхлопную систему автомобиля, сорбируют на поверхности большое количество токсичных компонентов (сажа и металлы (например, Cr и Sr)), тем самым переходят из разряда малоопасных веществ в опасные.

### 3.2.3. Частицы соединений металлов

По размерам металлосодержащие частицы можно разделить на две большие группы: микро- (до 100 мкм) и макро (от 100 мкм до 2000 мкм).

Микрочастицы являются продуктами сгорания масла и топлива (Fe (рис. 7), Pb, Cr, Zn, Sr, Au, Pt), а макрочастицы – элементы выхлопной системы (преимущественно Fe-содержащие).

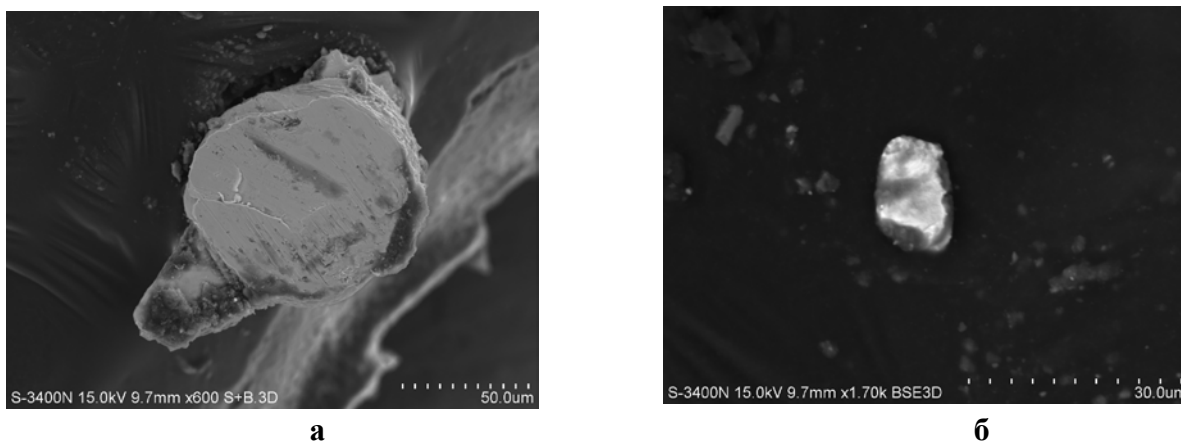


Рисунок 7 - Полиметаллическая частица (Fe/Cr) с сорбированной на поверхности сажей с содержанием Cr, Fe, Sn из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Zr-содержащая микрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: а – 50 мкм, б – 30 мкм

Достаточно часто встречаются в пробах микрочастицы соединений Zr, которым легируют стали для повышения их механических свойств и коррозиестойчивости. Биологический эффект соединений Zr на организм человека и животных, в настоящее время еще мало изучен. В суспензии выхлопных газов автомобилей, работающих на бензине, встречается достаточно много частиц благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ir) (рис. 8).

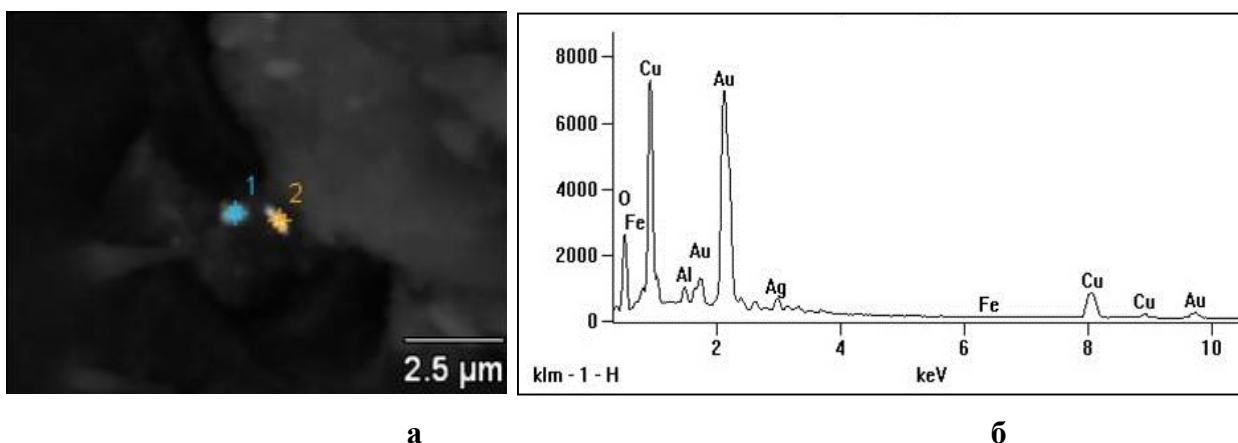
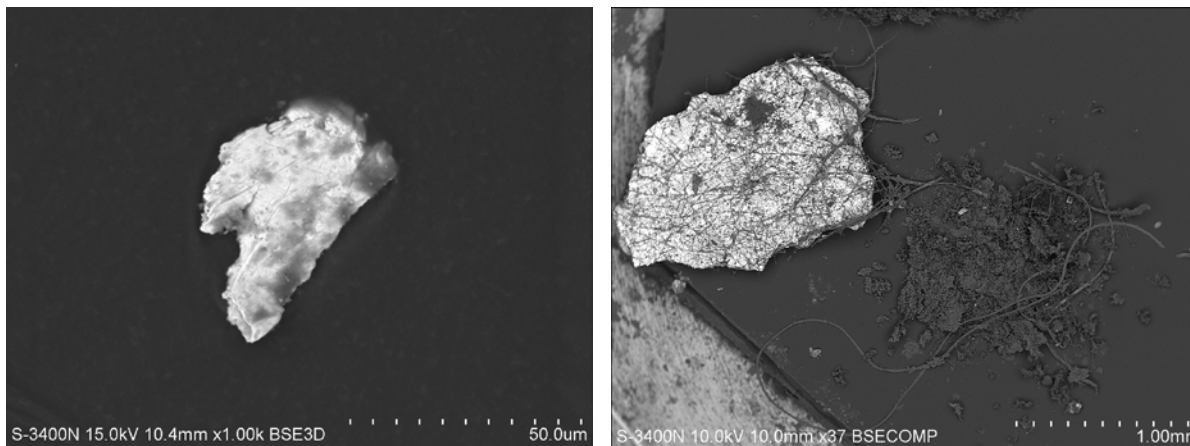


Рисунок 8 - Au/Ag-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 2 (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 2,5 мкм

При исследовании под электронным микроскопом суспензии выхлопных газов (рис. 9) были обнаружены макрочастицы металлов размерами от 100 до 1000 мкм (по результатам энергодисперсионного анализа), преимущественно Fe (рис. 9).

Такие частицы являются постоянными компонентами выхлопных газов, так как из-за своего веса они должны сразу падать на землю, но факт их обнаружения отметить необходимо.



**а**

**б**

Рисунок 9 - Fe/Cr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Fe-содержащая макрочастица (светлая слева) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин) (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: а – 50 мкм, б – 1000 мкм

### 3.3. Масс-спектрометрический анализ суспензии выхлопных газов

Кроме твердых частиц с токсичными свойствами, в пробах СВГ, безусловно, могут присутствовать и водорастворимые компоненты. Для их исследования была проведена масс-спектрометрия проб СВГ для обнаружения тяжелых металлов.

В табл. 1 представлен микроэлементный состав суспензии выхлопных газов.

Данные табл. 1 были обработаны в программном комплексе SPSS Statistic.

Для получения главных компонентов составлялась корреляционная матрица и определялись переменные, вносящие наибольший вклад в дисперсию данных. Далее производилось вращение факторных нагрузок, что позволило установить нагрузку для каждой переменной, включаемой в дисперсию факторов.

У автомобилей без пробега выделены три основных компонента, в то время как у автомобилей с пробегом таких факторов четыре, что объясняется дисперсностью полученных элементов в анализе СВГ.

В табл. 2 приведен результат дисперсности переменных в зависимости от главных факторов и дана итоговая нагрузка по каждому элементу.

Как видно из данных табл. 2, наибольший вклад в нагрузку среди элементов вносят Fe, Pb, Mg, Sn для машин без пробега и Pb, Fe, Sn, Ni для машин с пробегом.

Преобладание свинца можно объяснить тем, что в эксперименте участвовали в основном машины, работающие на бензине, и в их топливе, очевидно, присутствует свинец (хотя применение тетраэтилсвинцовой добавки как антидетонатора официально запрещено в 2003 г.). Таким образом, топливо является одним из источников поступления металлов в атмосферу при работе двигателей внутреннего сгорания.

Кроме этого, соединения металлов в выхлопных газах автомобилей могут находиться вследствие:

- механического износа агрегатов и двигателя;
- химического (коррозионного) износа агрегатов и двигателя;
- сгорания моторного масла;
- попадания воздуха при работе двигателя.

Основным источником металлов в выхлопных газах автомобилей является двигатель внутреннего сгорания, который включает достаточно емкий список металлов и сплавов: высоко- и низкоуглеродистые стали, свинец, олово, медь, чугун, хром, цинк и др. Металлы и сплавы вследствие механического износа деталей, их коррозионного разрушения под воздействием кислот, образующихся при сгорании топлива и при окислении масел, выводятся через систему выпуска отработавших газов и попадают в атмосферу.

Таблица 1 – Содержание металлов в суспензии выхлопных газов, мкг/л

Код, год	Объем	Тип топлива	Mg <sup>24</sup>	Al <sup>27</sup>	Cr <sup>52</sup>	Mn <sup>55</sup>	Fe <sup>56</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Cu <sup>63</sup>	Zn <sup>66</sup>	Cd <sup>112</sup>	Sn <sup>118</sup>	Pb <sup>207</sup>
<b>Автомобили без пробега</b>														
КР 2013	1,0	Бензин	9,24±1,84	1,18±0,35	0,10±0,48	0,61±0,18	2,62±0,79	0,31±0,12	1,09±0,33	0,30±0,12	109±32,7	0,02±0,01	0,01±0,006	0,24±0,12
VC, 2012	1,1	Бензин	–	–	0,39±0,02	5,63±0,28	5,91±0,30	0,06±0,01	3,45±0,17	11,42±0,57	7,49±0,37	–	–	0,13±0,01
WP 2013	1,6	Бензин	33,13±6,62	15,51±4,65	0,22±0,11	3,36±1,0	0,99±0,29	0,06±0,02	1,58±0,47	1,64±0,65	433±129	0,09±0,05	0,13±0,05	1,89±0,57
VP, 2012	1,8	Бензин	–	–	0,16±0,01	1,36±0,07	3,97±0,20	0,016±0,001	1,25±0,06	4,79±0,24	3,07±0,15	–	–	0,17±0,01
VC, 2012	2,0	Бензин	–	–	0,149±0,007	–	0,77±0,04	0,023±0,001	–	7,3±0,37	6,87±0,34	–	–	0,043±0,002
KS, 2012	2,0	Бензин	–	–	0,15±0,01	–	0,12±0,01	0,011±0,0005	–	0,92±0,05	3,78±0,19	–	–	0,004±0,0002
VT, 2012	2,0	Дизель	–	–	0,13±0,01	–	25,70±1,28	0,11±0,01	–	10,40±0,50	39,64±1,98	–	–	0,59±0,03
VTi, 2012	2,0	Бензин	–	–	0,75±0,04	4,51±0,23	7,48±0,37	0,06±0,003	3,46±0,17	1,88±0,09	8,39±0,41	–	–	0,39±0,02
VCr, 2012	2,0	Дизель	–	–	0,39±0,02	3,98±0,20	9,31±0,46	0,05±0,003	2,58±0,13	8,78±0,44	9,76±0,49	–	–	0,29±0,01
VA, 2012	2,0	Дизель	–	–	273,1±13,6	75,43±3,8	–	1,47±0,07	12,43±0,62	28,63±1,43	320,75±16,0	–	–	4,59±0,23
WTi 2013	2,0	Бензин	16,55±3,31	1,82±0,54	0,03±0,16	0,72±0,22	0,59±0,18	0,01±0,004	0,25±0,07	0,39±0,15	517±103,4	0,10±0,05	0,06±0,02	1,59±0,47
WA 2013	2,0	Дизель	214,1±42,82	77,44±19,36	1,23±0,61	35,49±10,64	69,76±20,93	0,41±0,16	1,32±0,39	6,67±2,67	927±184,8	0,07±0,03	0,14±0,06	1,59±0,48
KMu 2013	2,0	Дизель	104,2±20,84	65,72±16,46	0,27±0,13	9,89±2,97	14,12±4,24	0,11±0,04	0,93±0,28	1,73±0,69	497±149,1	0,11±0,05	0,06±0,02	0,87±0,43
KS 2013	2,4	Бензин	42,65±8,53	1,12±0,34	0,12±0,06	1,13±0,34	5,13±1,54	0,03±0,01	1,0±0,3	1,48±0,59	577±173,1	0,08±0,04	0,08±0,03	0,54±0,27
VT, 2012	3,0	Бензин	–	–	0,103±0,005	1,34±0,07	3,83±0,19	0,011±0,0005	0,72±0,04	2,95±0,15	1,90±0,09	–	–	0,22±0,01
VT <sub>o</sub> , 2012	3,0	Дизель	–	–	0,47±0,02	2,75±0,14	7,58±0,38	0,014±0,001	1,10±0,06	3,78±0,19	4,91±0,25	–	–	0,24±0,01
KM 2013	3,0	Дизель	8,49±1,69	0,95±0,28	0,08±0,04	0,87±0,26	2,34±0,70	0,02±0,01	0,80±0,24	1,29±0,52	13,25±5,3	0,08±0,04	1,65±0,66	0,60±0,30
WT 2013	3,6	Бензин	9,49±1,89	0,55±0,16	0,05±0,24	0,41±0,12	1,02±0,30	0,01±0,004	0,27±0,08	0,36±0,14	198±59,4	0,07±0,03	0,04±0,01	0,43±0,13

## Окончание таблицы 1

Код, год	Объем	Тип топлива	Mg <sup>24</sup>	Al <sup>27</sup>	Cr <sup>52</sup>	Mn <sup>55</sup>	Fe <sup>56</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Cu <sup>63</sup>	Zn <sup>66</sup>	Cd <sup>112</sup>	Sn <sup>118</sup>	Pb <sup>207</sup>
<b>Автомобили с пробегом</b>														
SJ, 1998	1,3	Бензин	–	–	0,011±0,001	–	2,77±0,14	0,007±0,0004	–	0,53±0,027	3,15±0,16	–	–	0,002±0,0001
ТСa 2001	1,3	Бензин	36,61±7,32	1,52±0,46	0,03±0,01	1,66±0,49	4,41±1,32	0,02±0,01	0,55±0,16	0,74±0,29	10,41±5,20	0,01±0,005	0,04±0,01	1,52±0,46
ТСo 1995	1,5	Бензин	24,16±4,83	2,94±0,88	0,12±0,06	1,11±0,33	5,73±1,724	0,02±0,01	0,40±0,12	0,55±0,22	355±106,5	0,03±0,02	0,02±0,01	0,99±0,49
TV 2006	1,6	Бензин	31,76±6,35	6,31±1,89	0,12±0,06	1,28±0,38	5,44±1,63	0,02±0,01	0,88±0,26	1,11±0,44	338±101,4	0,04±0,02	0,10±0,04	0,68±0,34
NB 1993	1,7	Дизель	120,6±24,12	80,02±20,01	0,53±0,27	4,70±1,41	40,82±12,25	0,23±0,09	1,04±0,31	1,54±0,62	1356±271,2	0,05±0,02	0,23±0,09	3,70±1,11
SE, 1998	2,0	Бензин	–	–	0,10±0,01	–	1,74±0,09	0,009±0,0004	–	1,98±0,10	2,50±0,13	–	–	0,08±0,004
SE 2002	2,0	Бензин	15,03±3,01	1,20±0,36	0,08±0,42	1,18±0,35	37,86±11,35	0,03±0,01	0,84±0,25	0,71±0,29	825±165	0,10±0,05	0,09±0,03	8,90±2,67
SE 2002+	2,0	Бензин/газ	10,15±2,03	2,05±0,61	0,05±0,03	1,20±0,36	2,64±0,79	0,21±0,08	0,73±0,22	1,47±0,59	85,09±25,77	0,03±0,02	0,07±0,03	0,37±0,18
TS 2004	2,7	Бензин	73,06±14,61	0,66±0,19	0,19±0,09	2,06±0,62	0,80±0,24	0,47±0,18	3,82±1,15	1,69±0,67	90,87±27,26	0,03±0,01	0,06±0,02	0,15±0,07
MD, 1999	2,8	Дизель	–	–	0,16±0,01	–	5,9±0,3	0,03±0,002	–	7,40±0,37	23,33±1,17	–	–	2,34±0,12
TS, 1998	3,0	Бензин	–	–	0,03±0,002	–	0,18±0,01	0,02±0,001	–	1,13±0,06	16,46±0,82	–	–	0,013±0,001
IB 1993	3,1	Дизель	–	–	0,15±0,01	–	57,99±2,89	0,058±0,003	–	7,3±0,37	59,9±2,99	–	–	0,87±0,04
IB 1997	3,1	Дизель	39,50±7,9	43,68±13,1	0,84±0,42	3,36±1,0	23,54±7,06	0,06±0,02	1,66±0,49	3,30±1,32	40,51±16,20	0,06±0,03	0,48±0,19	7,88±2,36
TLCP 2010	4,0	Бензин	33,74±6,75	0,93±0,28	0,08±0,41	1,80±0,54	1,49±0,45	0,07±0,03	1,96±0,59	1,34±0,54	126±37,8	0,03±0,01	0,09±0,03	0,17±0,85
TLC 2004	4,7	Бензин	59,50±11,9	4,85±1,46	0,30±0,15	4,73±1,42	15,13±4,54	0,08±0,03	1,47±0,44	0,86±0,34	1450±290	0,13±0,06	0,04±0,01	1,40±0,42

Примечание. "–" – концентрации элементов находились ниже пределов обнаружения.

Таблица 2 – Данные факторного анализа элементного состава суспензии выхлопных газов

Металлы	F1	F2	F3	F4	Нагрузка переменной	
Автомобили без пробега						
	47,66	24,58	13,66			
Mg	.97705	-.05853	-.08024	–	Fe	0,985779
Al	-.76333	.35968	-.25711	–	Pb	0,98041
Cr	.95921	-.02976	.16083	–	Mg	0,964493
Mn	-.01794	.42840	.86157	–	Sn	0,953714
Fe	.10134	-.97901	-.13053	–	Cu	0,949452
Co	.82284	.29677	.04191	–	Cr	0,946835
Ni	.93972	-.20483	-.08485	–	Ni	0,932225
Cu	.02805	-.12661	.96573	–	Mn	0,926153
Zn	.90758	-.17698	-.12105	–	Zn	0,869681
Cd	.28067	-.43771	.03293	–	Al	0,778146
Sn	-.31444	-.92296	-.05463	–	Co	0,766903
Pb	.62729	-.75664	-.12004	–	Cd	0,271456
Автомобили с пробегом						
	35,05	21,6	17,21	10,18		
Mg	.74705	.06451	.04765	.52983	Pb	0,970729
Al	-.53609	.40228	.06704	-.17067	Fe	0,954579
Cr	.86880	-.05823	-.34028	.07440	Sn	0,954579
Mn	-.14005	-.08615	.84524	-.16912	Ni	0,951629
Fe	-.12074	.96817	.01119	-.05014	Cd	0,919299
Co	.74730	-.21973	-.09789	-.06876	Cu	0,880617
Ni	.90652	.14398	.30248	.13278	Cr	0,879533
Cu	.22599	.61854	.54834	-.38246	Zn	0,85613
Zn	.74096	-.11400	-.48567	-.24134	Mg	0,84523
Cd	.10290	-.17608	-.84356	-.40757	Mn	0,770069
Sn	-.12074	.96817	.01119	-.05014	Co	0,621042
Pb	.12213	-.21422	.02782	.95349	Al	0,482851

### 3.4. Анализ городских атмосферных взвесей вблизи автомагистралей

Для оценки воздействия твердых частиц выхлопов автомобилей на состав атмосферных взвесей проведены отборы проб снега у крупных автомагистралей (5 и 200 м) и в контрольных точках вдали от каких-либо автодорог в городах Владивосток и Уссурийск (табл. 3).

Таблица 3 – Распределение частиц по размерным фракциям на станциях отбора проб снега в городах Владивосток и Уссурийск

Показатель	Владивосток			Уссурийск		
	B1	B2	B3	У1	У2	У3
Средний арифметический диаметр, мкм	678,3	12,86	30,39	964,91	175,1	7,48
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	238,6	6527,3	32440,17	62,3	540,82	9303,11

По данным табл. 3 можно сделать вывод, что автомобильные трассы заметно влияют на состав и морфологию частиц взвесей в атмосфере.

В снеговых пробах обнаружены типичные для выхлопов автомобилей частицы: Pb, Au, Pt, Pd (рис. 10–12 и табл. 4-6).

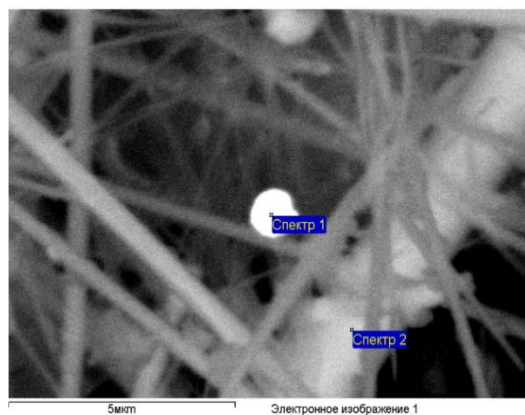


Таблица 4 – Энергодисперсионный анализ Pb-содержащей частицы

Элемент	Спектр 1		Спектр 2	
	Масс. %	Атомн. %	Масс. %	Атомн. %
O	38,37	66,61	42,87	56,43
Na	7,55	9,12	11,45	10,49
Mg			1,63	1,41
Al	2,61	2,68	2,89	2,26
Si	17,17	16,98	34,59	25,94
K			2,13	1,15
Ca			4,44	2,33
Pb	34,29	4,60		
Итого	100,00	100,00	100,0	100,00

Рисунок 10 - Микроснимок частицы свинца (спектр 1) на фильтре воздушного пробоотборника вблизи дороги (г. Владивосток), выполненный в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра. В табл. 4 приводятся спектры по данным энергодисперсионного анализа

Выхлопы автомобилей в городе являются источником поступления в атмосферу полиметаллических частиц, содержащих драгоценные металлы - Au, Pt, Pd (рис. 11 и 12), которые входят в состав автомобильных катализаторов, больше их было обнаружено в пробах, отобранных в Уссурийске.

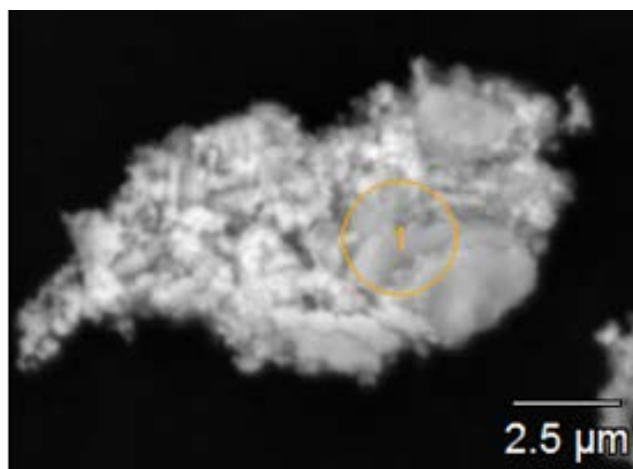


Таблица 5 – Состав микрочастицы Au и Pd

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	18,62±0,27
O	11,02±0,56
Al	1,35±0,06
Si	1,69±0,10
N	6,76±0,80
Ca	0,49±0,07
Pd	12,42±0,47
Au	47,65±2,83
Итого	100,00

Рисунок 11 - Обзорный микроснимок полиметаллической частицы Au и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в табл. 5. Масштабная линейка – 2,5 мкм

Для оценки содержания водорастворимых форм тяжелых металлов и токсичных элементов была проведена масс-спектрометрия проб снега городов Владивосток и Уссурийск (табл. 7).

В водорастворимой части снеговых проб внутри исследованных городов нет особенных различий между пробами с разных точек отбора. Лишь в Уссурийске в нескольких местах отбора отмечены повышенные концентрации Fe, Cr и Zn. Например, в центре города (У3) с наибольшей автомобильной нагрузкой обнаружено высокое содержание Fe.



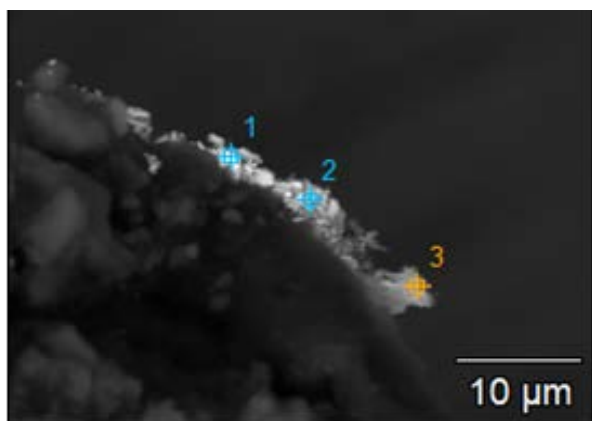


Таблица 6 – Состав микрочастицы Au, Pt и Pd

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
	Масс. %	Масс. %	Масс. %
C	14,29±0,53	22,01±0,31	18,81±0,38
O	10,33±0,37	11,66±0,48	9,80±0,33
Al	12,91±0,10	12,87±0,11	28,32±0,18
N	3,69±0,52	5,39±0,76	
Mg	0,90±0,05	0,57±0,08	1,78±0,09
Pd	9,10±0,31	7,74±0,33	2,17±0,30
Pt			20,08±1,35
Au	48,78±1,65	39,75±1,89	19,04±1,37
Итого	100,00	100,00	100,00

Рисунок 12 - Обзорный микроснимок полиметаллической частицы Au, Pt и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в табл. 6. Масштабная линейка – 10 мкм

Таблица 7 – Средние концентрации металлов в снеговых пробах на станциях отбора проб в городах Владивосток и Уссурийск, мкг/л, ppb

Точка отбора	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba	Pb
<b>Владивосток</b>										
B1	41,49±12,40	0,570±0,3	15,18±4,6	50,36±1,3	2,66±0,8	8,91±2,6	54,46±16,3	0,236±0,11	102,87±15,4	1,56±0,4
B2	50,93±12,70	0,353±0,2	43,89±13,2	46,57±13,9	1,77±0,5	4,74±1,9	62,30±18,7	0,212±0,10	198,11±29,7	0,74±0,4
B3	44,13±13,20	0,36±0,2	19,02±5,7	39,65±11,9	1,98±0,6	5,00±2,0	43,14±12,9	0,40±0,2	135,94±20,4	1,08±0,3
<b>Уссурийск</b>										
У1	209,0±62,7	1,868±0,5	71,38±14,3	150,32±37,5	2,51±0,8	3,41±1,4	112,94±33,9	0,181±0,09	32,88±9,8	0,851±0,4
У2	180,82±54,2	0,676±0,3	89,87±17,9	84,20±25,2	1,66±0,5	2,69±1,1	23,83±9,5	0,056±0,03	24,74±7,4	0,289±0,1
У3	144,08±43,2	0,439±0,2	63,64±12,6	683,2±170,8	9,13±1,8	10,72±3,2	88,77±26,6	0,704±0,3	36,91±11,1	0,498±0,2

\* Погрешность выполненных анализов оценена по величине среднеквадратичного отклонения, значение которого при определении приведенных в таблице элементов не превышает 1–5 %.

Содержание водорастворимых форм практически всех тяжелых металлов в снеге Уссурийска превышает их содержание во Владивостоке, что может быть обусловлено большим техногенным прессом предприятий, таких как Уссурийский локомотиворемонтный завод, автотракторный ремонтный завод и др.

### 3.5. Анализ числа автомобилей и заболеваемости населения детского и подросткового возраста в модельных точках

О негативном воздействии твердых частиц выхлопных газов и загрязнении ими атмосферного воздуха известно из работ различных авторов для разных стран и городов мира. Для городов Приморского края был определен экологический риск влияния загрязнения воздуха от автотранспорта и промышленных источников на заболеваемость органов дыхания населения (Кику и др., 2012). Установлено, что загрязнение атмосферы от стационарных источников оказывает меньшее влияние на заболеваемость населения, чем от продуктов выхлопных газов автомобилей.

Результаты исследования показали, что доля влияния частиц металлов и сажи на заболеваемость органов дыхания детского населения составила 20,96%, в то время как доля влияния оксида серы, находящегося в газообразных компонентах выхлопных газов, составляет 4,40% (Леванчук, 2015).

Для выявления связи загрязнения воздуха продуктами выхлопных газов с ухудшением здоровья людей в Приморском крае проведен сбор и соответствующий анализ статистических данных, показывающий, что рост численности автомобилей является одним из факторов ухудшения здоровья населения Приморского края. Для проведения анализа были выбраны две индикаторные группы: дети до 14 лет и подростки 14–18 лет.

Динамика заболеваемости взрослого населения не учитывалась по причине влияния производственно-профессиональных факторов. Численность автомобильного транспорта определялась исходя из данных официальной статистики, по которой на 1000 жителей городов Приморского края приходится 580 ед. автомобильного транспорта. Установление зависимости проводилось с использованием корреляционного анализа по методу Пирсона. Данные по динамике заболеваемости и полученный коэффициент корреляции приведены в табл. 8.

Таблица 8 – Зависимость роста числа автотранспортных средств (на 100 000 чел. населения) и болезней органов дыхания в городах Владивосток и Уссурийск Приморского края

Показатель	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Коэф. коррел. Пирсона	Уровень значимости
<b>Владивосток</b>								
Количество а/м	350784	357338	361162	363003	365416	366204		
Заболеваемость в том числе:								
Дети до 14 лет	201606	155223,4	187386,9	181861,1	184593,4	168660	<b>R=0,353</b>	P < 0,05
Подростки до 18 лет	24070,67	88972,15	77977,11	72747,68	77265,46	79502,32	<b>R=0,728</b>	P < 0,05
<b>Уссурийск</b>								
Количество а/м	104110	106662	108989	110832,8	111849,5	112665		
Заболеваемость, в том числе:								
Дети до 14 лет	175100,7	156957	186153,2	175206,3	167406,2	171173,5	<b>R=0,604</b>	P < 0,05
Подростки до 18 лет	11569,32	79897,09	66846,36	66478,97	71138,15	69235,02	<b>R=0,658</b>	P < 0,05

Данные табл. 8 показывают, что для Владивостока связь между загрязнением атмосферного воздуха продуктами выхлопных газов автотранспорта и заболеваемостью наиболее сильно проявляется для подростков и составляет 0,728, в то время как для детского населения связь более слабая – 0,353. Для Уссурийска корреляция между фактором нагрузки и ростом заболеваемости оказалась практически идентичной в обеих возрастных группах.

Высокие коэффициенты корреляции подтверждают влияние уровня загрязнения атмосферного воздуха продуктами выхлопных газов автомобилей на заболеваемость органов дыхания. Следовательно, рост выбросов продуктов выхлопных газов автомобилей негативно влияет на состояние здоровья населения городов Приморского края.

### 3.6. Влияние твердых частиц СВГ на показатели иммунной системы *in vivo*

По данным проточной цитометрии количество клеток Т-киллеров (CD4–, CD8+, CD3+), Т-хелперов (CD4+, CD8–, CD3+), макрофагов (CD16+), двух популяций моноцитов и регуляторных клеток (CD25+) у мышей, которым была введена суспензия СВГ бензиновых (группа Б) и дизельных (группа Д) двигателей, уменьшается по сравнению с контрольной группой (рис. 13).

В частности, при воздействии твердых частиц выхлопа бензиновых двигателей количество Т-хелперов снижается на 35,5 %, Т-киллеров – в 20 раз, макрофагов CD16+ – на 30,0 %, регуляторных клеток (CD25+) – на 21,5 %.

Твердые частицы выхлопа дизельных двигателей снижают количество Т-хелперов на 34,5 %, Т-киллеров – более чем в 8 раз, моноцитов CD16– – в 2 раза, а число регуляторных клеток (CD25+), напротив, повышают более чем в 1,5 раза.

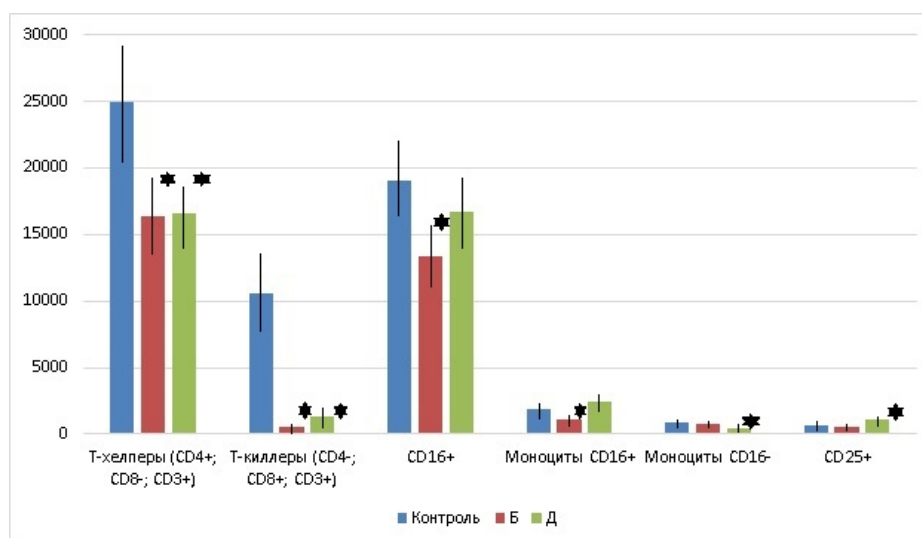


Рисунок 13 - Соотношение клеточных популяций под влиянием твердых частиц СВГ бензиновых (Б) и дизельных (Д) двигателей

Как видно, влияние твердых частиц выхлопов на иммунную систему отрицательно: резко снижается количество клеток Т-хелперов и особенно Т-киллеров. Ранее была показана роль моноцитов CD16+ и CD16- в воспалительных процессах (Ziegler-Heitbrock et al., 2007). Наблюдаемое нами увеличение относительного числа CD16+ макрофагов на 31 % и числа регуляторных клеток в группе Д свидетельствует об активно идущем воспалительном процессе под действием дизельных частиц. В случае с твердыми частицами бензиновых двигателей мы также наблюдаем угнетение иммунной системы.

Таким образом, на основании данных проточной цитометрии можно сделать вывод, что твердые частицы обоих типов двигателей СВГ подавляют как неспецифический, так и специфический иммунитет в эксперименте *in vivo* и вызывают в случае дизельных двигателей воспалительную реакцию.

#### 4. Обсуждение результатов

Предложенный нами подход исследования суспензии выхлопных газов с фиксацией твердых частиц в воде показал себя не только как удобный, но и быстрый и простой в исполнении. Наши результаты в целом соответствуют данным о размерности частиц конденсированной фазы выхлопных газов двигателя, полученным путем анализа (сухого) отработавшего газа двигателя при помощи методов голографии высокоскоростной цифровой камеры и дымометрии (Бразовский и др., 2006).

Установлено, что автомобили являются источником преимущественно микроразмерного загрязнения. Известно, что наибольшую опасность представляют частицы с диаметром менее 10 мкм. Особенно малые размеры частиц (от 3,88 мкм) зафиксированы у дизельных автомобилей, в том числе и без пробега. Мы обнаружили частицы со среднеарифметическим диаметром менее 10 мкм в выхлопах 4 из 36 автомобилей. Еще у 10 автомобилей в выхлопных газах найдены частицы с размером от 10 до 30 мкм. Эти размерные классы очень близки друг другу, и мы можем с большой вероятностью предполагать, что они также потенциально опасны для здоровья. Например, известно, что многие животные покидают зону выпадения вулканических пеплов во время извержения. Вулканогенные частицы имеют большие размеры (десятки микрометров, а иногда и сотни), что явно больше, чем 10 мкм, которые считаются опасными с точки зрения гигиены и экологии человека.

Важным наблюдением является выявленная огромная площадь удельной поверхности сажевых и других частиц выхлопов (до 89871,16 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>). Обнаружение с помощью сканирующей электронной микроскопии значительного числа токсичных металлов (Cr, Sr, Zn,

Fe и др.), сорбированных на поверхности частиц, делает твердые частицы выхлопов одними из опасных для здоровья человека компонентов воздушной среды.

Металлосодержащие частицы, обнаруженные в пробах выхлопов автомобилей, по размерам можно разделить на две большие группы: микро- (до 10–20 мкм) и макро- (от 100 до 2000 мкм). Частицы размером от 10 до 100 мкм встречаются намного реже.

Микрочастицы являются продуктами сгорания масла и топлива (Fe, Pb, Cr, Zn, Sr, Sn), а макрочастицы – элементы выхлопной системы (преимущественно Fe- и Ti-содержащие).

Интересным фактом является наличие в выхлопных газах большого количества драгоценных металлов. Происхождением эти частицы обязаны каталитическим нейтрализаторам, поскольку они имеют примерно один и тот же размер (200–300 нм), спектр металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir) и обнаружены только в СВГ бензиновых двигателей.

Частицы металлов являются токсичными компонентами выхлопных газов. Их соединения относятся исследователями к числу наиболее токсичных элементов, и в медицине даже стали отдельно говорить о металлоаллергозах.

Привлекает внимание тот факт, что не только машины с большим пробегом из-за износа деталей являются источником выброса в атмосферу микродисперсных частиц и металлов, но и новые автомобили (без пробега) могут поставлять не меньшее, а иногда и большее количество тяжелых металлов и микрочастиц (что ярко выражено у дизельных автомобилей). Это необходимо учитывать регулирующим инстанциям при разработке новых правил эксплуатации автомобилей без пробега, поскольку очевидно, что существующие нормативы и регламенты не отражают реального вклада в загрязнение атмосферного воздуха выбросами новых автотранспортных средств.

Важно отметить результаты, полученные при оценке влияния автотрасс на состав атмосферных взвесей во Владивостоке и Уссурийске. Как следует из данных табл. 7, у автодорог мы наблюдаем повышенное содержание микроразмерных частиц с большой площадью поверхности. Это микроразмерное загрязнение негативно отражается на городской экологии в целом и на здоровье людей в частности.

Полученные результаты показывают, что вещества, входящие в состав твердых частиц выхлопных газов, могут находиться как в чистом виде (частицы углерода, металлов), так и в виде оксидов, сплавов и других химических соединений.

На основании ГН 2.1.6.1338-03, а также полученных данных о физико-химическом составе твердых компонентов выхлопных газов мы можем ранжировать твердые частицы выхлопных газов по степени экологической опасности. Входящие в состав выхлопных газов частицы металлов имеют классы опасности от 1 до 3. К первому классу относятся такие элементы как Pb, Cd, и Cr, ко второму классу опасности относятся Mn, Cu, Vn, Zn, Ni. А такие вещества как Fe и Sn имеют третий класс опасности. Все эти вещества имеют резорбтивное действие на организм, обладая аллергенным и фиброгенным действиями.

### **Выводы**

1. Разработанный метод получения суспензии выхлопных газов – удобный, достоверный и высокоинформативный способ исследования экологического воздействия автомобилей на окружающую среду.

2. Твердые компоненты выхлопных газов представляют собой водонерастворимые частицы, являющиеся по качественному составу сажей, пеплами, металлами и минералами.

3. Автомобильные выхлопы содержат твердые частицы 3 размерных классов: 1) 0,1–5,0 мкм, 2) 10–30 мкм и 3) 400–1000 мкм. Первые два вне зависимости от химического состава являются опасными с точки зрения влияния на окружающую среду и здоровье человека.

4. Автомобили без пробега являются источниками вредных выбросов: твердых микрочастиц сажи и металлов, а также водорастворимых форм тяжелых металлов.

5. Атмосферные взвеси вблизи крупных автодорог содержат в значимых количествах твердые частицы автомобильных выхлопов (сажа, пеплы, микрочастицы металлов (Fe, Ba, Al, Zn, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd).

6. В суспензии выхлопных газов автомобилей содержатся значимые для здоровья человека концентрации водорастворимых соединений токсичных металлов (Zn, Mg, Fe, Al, Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Co, Sn, Cd).

7. Установлена корреляционная зависимость между числом автотранспортных средств и уровнем заболеваемости органов дыхания у детей и подростков: во Владивостоке (соответственно  $R = 0,353$  и  $R = 0,728$ ) и Уссурийске ( $R = 0,604$  и  $R = 0,658$ ), что обусловлено влиянием загрязнения атмосферного воздуха продуктами выхлопных газов автотранспортных средств.

8. Экологическая опасность для окружающей среды и здоровья человека твердых частиц выхлопных газов автомобилей связана с их крайне малыми размерами (от 100 нм) и большой площадью удельной поверхности (до  $89871,16 \text{ см}^2/\text{см}^3$ ), а также с их сложным химическим составом, позволяющим отнести их к опасным и особо опасным веществам.

9. Показана ответная реакция иммунной системы на воздействие твердых частиц выхлопных газов автомобилей. По данным проточной цитометрии, количество клеток Т-киллеров (CD4<sup>-</sup>, CD8<sup>+</sup>, CD3<sup>+</sup>), Т-хелперов (CD4<sup>+</sup>, CD8<sup>-</sup>, CD3<sup>+</sup>), макрофагов (CD16<sup>+</sup>), двух популяций моноцитов и регуляторных клеток (CD25<sup>+</sup>) у мышей, которым была введена суспензия СВГ бензиновых (группа Б) и дизельных (группа Д) двигателей, уменьшается от 10 до 40 раз по сравнению с контрольной группой.

### **Список публикаций, опубликованных по теме диссертации**

#### ***Монография:***

1. Голохваст К.С. Твердые частицы выхлопных газов автомобилей / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, С.М. Угай // Владивосток: Изд-во ДВФУ. – 2014. – 104 с.

#### ***Публикации в зарубежных журналах:***

2. Golokhvast K.S. Size-segregated emissions and metal content of particles emitted by vehicles with low and high mileage: implications to population exposure / K.S. Golokhvast, V.V. Chernyshev, V.V. Chaika, S.M. Ugay, E.V. Zelinskaya, A.M. Tsatsakis, S.P. Karakitsios, D.A. Sarigiannis // Environmental Research. – 2015. – Vol. 142. – P. 479-485.

3. Zakharenko A.M., Basak E.A., Chernyshev V.V., Chaika V.V., Ugay S.M., Rezaee R., Karimi G., Drozd V.A., Nikitina A.V., Solomennik S.F., Kudryavkina O.R., Xin L., Wenpeng Y., Tzatzarakis M., Tsatsakis A.M., Golokhvast K.S. Basophil mediated pro-allergic inflammation in vehicle-emitted particles exposure // Environmental Research. - 2017. - Vol. 152. - P. 308-314.

#### ***Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах:***

4. Голохваст К.С. Некоторые аспекты моделирования атмосферных взвесей исходя из вещественного состава / К.С. Голохваст, И.Ю. Чекрыжов, И.Л. Ревуцкая, Е.В. Соболева, О.Л. Щека, В.В. Чернышев и др. // Изв. Самарского НЦ РАН. – 2012а. – Т. 14, № 1 (9). – С. 2401–2404.

5. Голохваст К.С. Экологическое значение гранулометрического метода исследования взвесей в выхлопном газе легковых автомобилей / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, П.А. Никифоров, Е.Г. Автомонов, Д.А. Глушенко, А.М. Паничев, А.Н. Гульков // Известия Самарского НЦ РАН. - 2012. -Т.14, № 1 (9). - С. 2405 - 2408.

6. Голохваст К.С. Атмосферные взвеси Владивостока: гранулометрический и вещественный анализ / К.С. Голохваст, П.А. Никифоров, П.Ф. Кикун, В.В. Чайка, Е.Г. Автомонов, В.В. Чернышев и др. // Экология человека. – 2013. – № 1. – С. 14–19.

7. Голохваст К.С. Химический состав снега г. Владивосток и о. Русский / К.С. Голохваст, Т.Ю. Романова, А.А. Карабцов, Е.Г. Автомонов, В.В. Чернышев и др. // Бюл. ВСНЦ СО РАМН. – 2013. – № 3 (91), ч. 1. – С. 48–52.

8. Голохваст К.С. Исследование качественного состава твердых частиц выхлопов ДВС автомобилей с пробегом более 100 000 км / К.С. Голохваст, Чернышев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014. – ОВ4. – С. 241–250.

9. Голохваст К.С. Выбросы автотранспорта и экология человека / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, С.М. Угай // Экология человека. – 2016. – №1. – С. 9-14.

10. Голохваст К.С., Чернышев В.В., Чайка В.В., Бакута Е.Ю., Блиновская Я.Ю. Метод исследования суспензии выхлопных газов автомобилей без пробега с помощью сканирующей электронной микроскопии // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2016. – №12. – С. 23-26.

**Статьи в других журналах и материалах российских и международных конференций:**

11. Golokhvast K.S Ecological significance of direct granulometric study suspended in car exhaust gas / K.S. Golokhvast, V.V. Chernyshev, P.A. Nikiforov et al. // Proceedings of First International Youth Conference «Oil & Gas. APR–2012. Resources, Technologies, Cooperation» / eds. Gulkov A.N., Golokhvast K.S. – Vladivostok : FEFU, 2012. – P. 80–84.

12. Голохваст К.С. Токсическое влияние автомобилей на человека и окружающую среду / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, Е.Г. Артамонов // Прикладная токсикология. – 2013. – Т. 4, № 2 (10). – С. 28–33.

13. Голохваст К.С. Исследование твердых частиц выхлопов двигателей автомобилей с помощью сканирующей электронной микроскопии / К.С. Голохваст, Чернышев // Материалы VI Международной конференции «Геоэкологические проблемы современности». – Владимир, 2014. – С. 116–118.

14. Чернышев В.В. Исследование твердых частиц выхлопных газов автомобилей без пробега с помощью сканирующей электронной микроскопии / В.В. Чернышев, В.В. Чайка, К.С. Голохваст // Матер. Междун. науч.-практ. конф. «Транспорт России: проблемы и перспективы – 2014». – СПб.: ИПТ РАН, 2014б. – С. 236–237.

15. Sarigiannis D.A. Size-segregated emissions and metal content of particles emitted by vehicles with low and high mileage: Implications to population exposure / D.A. Sarigiannis, K. S. Golokhvast, V.V. Chernyshev, V.V. Chaika, S.M. Ugay, E.V. Zelinskaya, A.M. Tsatsakis, S.P. Karakitsios / Abstracts of 51st Congress of the European Societies of Toxicology EUROTOX–2015, September 13-16, Lisabon // Toxicology Letters. - 2015. - Vol. 238, Issue 2, Supplement. - P. S122.

**Патент Российской Федерации:**

16. Патент № 2525051 Российская Федерация, МПК: М15/10, N15/02, N1/10. Способ замера параметров выхлопных газов ДВС / Голохваст К.С., Гульков А.Н., Чайка В.В., Чернышев В.В. Патентообладатель Голохваст К.С., Гульков А.Н., Паничев А.М. Опубл. 10.08.2014. Бюл. № 22. 10 с.

ЧЕРНЫШЕВ Валерий Валерьевич

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ  
ГОРОДОВ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ  
АВТОМОБИЛЕЙ**

Автореферат диссертации