

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»

На правах рукописи



Чернышев Валерий Валерьевич

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

Специальность 03.02.08 – Экология (биологические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата биологических наук

Научный руководитель:
Голохваст Кирилл Сергеевич
доктор биологических наук

Петропавловск-Камчатский – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	9
1.1. Состав и происхождение атмосферных взвесей.....	9
1.2. История исследования воздействия автомобильного транспорта на человека и окружающую среду	13
1.3. Современное состояние вопроса влияния выхлопов автомобилей на городскую экологию.....	15
1.4. Современное состояние вопроса влияния выхлопов автомобилей на здоровье человека	19
1.5. Изучение состава компонентов выхлопных газов	22
1.6. Нормативные и регламентирующие документы по составу выхлопных газов.....	33
1.6.1. Российские документы	33
1.6.2. Международные документы	36
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1. Отбор суспензии выхлопных газов (СВГ)	38
2.2. Отбор проб атмосферных взвесей у крупных автомагистралей и в контрольных точках	41
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	44
3.1. Гранулометрический состав твердых частиц в выхлопах автомашин с пробегом и без пробега	44
3.2. Вещественный состав твердых частиц.....	50
3.2.1. Сажевые и пепловые частицы.....	50
3.2.2. Минеральные частицы.....	53
3.2.3. Частицы соединений металлов	54
3.3. Масс-спектрометрический анализ суспензии выхлопных газов	59
3.4. Анализ городских атмосферных взвесей вблизи автомагистралей	64

3.5. Анализ числа автомобилей и заболеваемости населения детского и подросткового возраста в модельных точках	71
3.6. Влияние твердых частиц СВГ на показатели иммунной системы <i>in vivo</i>	73
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	77
ВЫВОДЫ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. 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 [127, 148, 150]. 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.

Уже установлено [39, 87, 120, 163-165, 173, 192, 251, 273], что отработавшие газы автомобильных двигателей представляют большую опасность для здоровья людей и наносят серьезный вред окружающей среде. Есть новейшие данные о том, что выхлопы автомобилей непосредственно участвуют в патогенезе аллергических заболеваний [154, 216, 233, 282], бронхиальной астмы [144] и болезней нервной системы человека [179].

В России методы исследований выхлопных газов регламентированы большим количеством отраслевых (ОСТ) и государственных (ГОСТ) стандартов [95, 106], аналогичный подход существует и за рубежом [296]. При этом нормативной документацией пока регламентируется лишь количественная характеристика твердых частиц, выбрасываемых с выхлопными газами на километр пути или на 1 кВт мощности двигателя.

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 (2015).

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).

Благодарности. Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю доктору биологических наук К.С. Голохвасту за оказанную помощь и поддержку; заведующему кафедрой общественного здоровья и профилактической медицины, доктору медицинских наук П.Ф. Кику за неоценимую помощь в вопросах статистических исследований и методологии обработки данных.

Автор благодарит доктора биологических наук, профессора Н.К. Христофорову, доктора биологических наук Л.Т. Ковековдову, доктора технических наук, профессора А.Н. Гулькова, доктора биологических наук А.М. Паничева за их внимание к работе и ценные советы.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

1.1. Состав и происхождение атмосферных взвесей

Одним из каналов обмена и перераспределения вещества на Земле является атмосфера [132]. Ложка дождевой воды способна вместить примеси, которые содержатся в 300 тыс. л воздуха [82].

Атмосферные взвеси существенно влияют на состав воздуха и климат [79, 80, 84, 156, 229-230, 243, 252]. По мнению Ф.Ф. Давитая (1971, 1975) [59-60], изменения концентрации частиц атмосферных взвесей могут влиять на биосферу, изменяя климат на всей планете. К примеру, потепление климата может произойти вследствие увеличения содержания пыли в атмосфере. Происходит нагрев воздуха пылинками, которые поглощают коротковолновую радиацию, а также задержка ими длинноволнового излучения (так называемый «парниковый эффект») и усиление турбулентного перемешивания в приземном слое атмосферы.

Известно, что главными источниками природных атмосферных взвесей являются пылевые почвенные аэрозоли, смог и пыль лесных пожаров и торфяников, извержения вулканов, микрометеоритное воздействие [6, 10, 23, 90-92].

По массе на первом месте в атмосферных взвесях находятся вещества эрозии почвы и выдувания пустынного грунта [132, 147]. Не уступают им по вкладу в состав взвесей продукты горения лесных пожаров [165]. Также значительна в атмосфере доля твердого вещества, вносимого вулканами, – около 40 млн т/год [110-111].

Однако несовершенство применяемых разными авторами методик оценки атмосферного переноса вещества и общей массы взвесей дает результаты, которые расходятся в сотни раз [22]. По некоторым данным в атмосфере постоянно находится взвесь минералов массой от 20 млн до 1,6

млрд т [12, 20, 86, 135, 283]. Рассчитана и величина общего переноса атмосферного аэрозоля – 5–10 млрд т в год [22].

Н.Ф. Глазовский (2006) [22] рассчитал величину общего переноса атмосферного аэрозоля – 5–10 млрд т в год.

Взвеси поступают в атмосферу и удаляются из неё вместе с осадками в результате циклического обмена между системами «суша – атмосфера» и «океан – атмосфера» [62, 63, 78]. Частицы взвеси размером 10–100 мкм переносятся в тропосфере на сотни и даже первые тысячи километров, а взвеси с диаметром частиц 1–10 мкм – до 10 тыс. км [86]. В одном и том же месте со временем концентрации частиц атмосферных взвесей могут сильно изменяться [12, 84].

На состав атмосферы, конечно же, оказывают влияние антропогенные источники [11, 231]. Современные предприятия в основном имеют относительно малые объемы выбросов и радиус рассеивания от 0,5 до 3,0 км [114, 127, 148]. В современном городе не менее 51 % загрязнений воздушной среды могут составлять выбросы автотранспорта [127].

Совокупность частиц или капелек, взвешенных в газовой фазе, называется аэрозолем [159]. Размеры частиц взвесей в аэрозолях – от 0,002 до 100,0 мкм [132]. По данным Х.Е. Юнге (1965) [134], не более 10–12 % аэрозолей составляют частицы размерами менее 0,1 мкм. Однако есть мнение, что доля частиц размером менее 5 мкм составляет 95 %, а по массе – всего 7 % [22]. Известно, что ближе к источнику пыли оседают более крупные фракции аэрозолей, поэтому, например, в центре Тихого океана взвесь мелкодисперсная [22]. По сообщению С.Г. Цыро (2008) [128], вклад морских аэрозолей в атмосферную взвесь городов Норвегии и Испании, находящихся вблизи морских побережий, составляет 10–20 %.

Согласно одним классификациям [72], аэрозольные частицы по размерам разделяются три класса: мелкодисперсные ($r \leq 0,1$ мкм), среднedisперсные ($0,1 \text{ мкм} < r < 1,0 \text{ мкм}$) и грубодисперсные ($r \geq 1 \text{ мкм}$). К.С. Голохваст с соавторами (2011) [26] приводят другую классификацию и

делят взвеси на 7 размерных классов: 1) до 1 мкм (соответствует PM_{10}); 2) от 1 до 10 мкм (соответствует PM_{10}); 3) от 10 до 50; 4) от 50 до 100; 5) от 100 до 400; 6) от 400 до 700; 7) более 700 мкм.

К.С. Голохваст (2013) [26 с. 9] предложил следующую классификацию частиц взвесей по природе веществ:

1. Природные

1.1. Неорганические (частицы минералов коры выветривания, продукты химических реакций в верхних слоях атмосферы, метеорная и вулканическая пыль).

1.2. Органические (аэропланктон, пыльца, частицы опавших листьев растений, шерсть животных, насекомые и части их тел, пепел лесных пожаров, фрагменты морской органики (таллома водорослей, иглокожих, раковины моллюсков)).

2. Техногенные

2.1. Неорганические (сажа ТЭЦ и котельных, кусочки резины и асфальта, частицы выхлопов автомобилей (сажа и микрочастицы металлов), выбросы промышленных предприятий, отходы и выбросы строительной индустрии, синтетические волокна).

2.2. Органическая (выбросы пищевых производств, результаты горения мусора, в том числе и сельскохозяйственного).

3. Неустановленные

Для исследования частиц атмосферных взвесей в настоящее время применяются следующие способы [26]:

1) для газовой части – газовая хроматография, масс-спектрометрия, хемилюминесценция, инфракрасный бездисперсионный анализ, математическое моделирование;

2) для вещественной части – рентгеновская дифракция, рентгеновская спектроскопия поглощения с использованием синхротронного излучения, лазерная гранулометрия, голографический метод, сканирующая электронная микроскопия, оптическая диагностика, масс-спектрометрия с индуктивно-

связанной плазмой, вторичная ионная масс-спектрометрия, взвешивание на прецизионных весах, дымометрия, цифровой анализ фото- и видеоизображений, математическое моделирование, ГИС-технологии.

Очень часто источником информации о составе атмосферных взвесей городов и загрязненных зон являются осадки (дождь и снег) [7, 8, 13, 15-16, 18, 30, 40, 65, 68, 73, 81, 94, 112, 116, 121-123, 129, 133, 139].

В воздухе парят и живые организмы – «аэропланктон» (бактерии, грибы, мхи, водоросли, споры, пыльца, фитопланктон, мелкие семена и членистоногие) [197, 204]. Споры многих бактерий поднимаются в высокие слои атмосферы, что дает возможность им рассеиваться на большие площади [201]. Известно, что аэропланктон, так же как и пыль, влияет на погодные явления: в частности, является центром «десублимации атмосферного льда» [82]. Организмы аэропланктона поднимаются вверх до 9 тыс. м [205].

Конечно, организмы на Земле давно должны адаптироваться к действию частиц атмосферных взвесей, так как с момента возникновения жизни на планете и по настоящее время находятся под их влиянием [26].

По мнению В.Н. Захарова с соавторами (2006) [69], механизм дыхания животных (в том числе человека) дает возможность им выводить из организма самые опасные наиболее мелкие фракции взвеси, что обусловлено турбулентностью вдыхаемого воздуха, возникающей из-за винтового гофрированного рельефа трахеи и бронхов и противотока газов при вдохе-выдохе.

В зависимости от содержания свободной двуокиси кремния (SiO_2) для фиброгенной пыли установлена ПДК от 1 до 10 мг/м³ в атмосферном воздухе, а также максимальные разовые и среднесуточные ПДК. При содержании двуокиси кремния свыше 70 % максимальная разовая ПДК 0,15 мг/м³, среднесуточная — 0,05 мг/м³; при содержании от 20 до 70 % — соответственно 0,30 и 0,10 мг/м³, ниже 20 % — 0,50 и 0,15 мг/м³. Для токсических пылей в воздухе рабочей зоны и в атмосферном воздухе ПДК может быть ниже приведенных значений [74].

Одним из факторов влияния взвесей на живые организмы, кроме твердых частиц, могут быть сорбированные на их поверхности токсины [9]. К примеру, автотранспортом современного города выбрасывается в воздух более 40 химических веществ, каждый из них в разной степени вреден для организма человека: окись углерода (до 70 % состава выбросов), канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (около 19 %), окислы азота (около 9 %), фенолы, формальдегиды и тяжелые металлы. В основном интенсивное загрязнение воздуха автотранспортом происходит из-за низкого качества используемого бензина.

1.2. История исследования воздействия автомобильного транспорта на человека и окружающую среду

История предшественников автомобиля началась ещё в середине XVIII века с момента создания паросиловых машин, способных перевозить человека. В начале XIX века появились машины, приводимые в движение двигателями внутреннего сгорания, работавшими на английском горючем газе, электричестве, а позже на бензине и дизельном топливе.

В нашей стране проблемой экологии на автомобильном транспорте начали заниматься в конце 1960-х гг. в Научно-исследовательском автомобильном и автомоторном институте (НАМИ) (создан в 1918 г.) и НИИ автомобильного транспорта (НИИАТ) (создан в 1930 г.). В 1970 г. стала функционировать лаборатория токсичности на автополигоне НАМИ. В 1970 г. был введен в действие первый ГОСТ, регламентирующий содержание оксида углерода в отработавших газах бензиновых двигателей в эксплуатации, а 25 июня 1980 г. в СССР был принят закон «Об охране атмосферного воздуха», в котором нашло отражение законодательное регулирование количества загрязняющих веществ от автомобильного транспорта [57].

В результате уже первых работ 19 было установлено, что отработавшие газы автомобильных двигателей представляют серьезную опасность для

здоровья людей, а подверженность водителей, да и просто людей, высоким концентрациям загрязнения воздуха токсичными веществами может способствовать серьезному отравлению, потере сознания и смерти.

Исследования влияния автомобильного транспорта на атмосферу городов и выхлопных газов на людей регулярно проводятся с середины XX века [26, 31, 32, 38, 61, 66, 67, 88, 89, 98, 99; 109, 113, 137, 143, 168, 177, 219].

Как известно, многие элементы, такие как V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, широко распространены в твердых компонентах выхлопных газов и предположительно являются источником токсичных веществ [178, 260].

За рубежом проблема автомобильных выхлопов стала актуальна к началу 1970-х гг., когда годовой выпуск автомобилей в США и Японии перевалил за 10 млн и вырос автомобильный парк в Европе. В результате жители крупных городов познакомились со смогом: содержащиеся в выхлопных газах вещества под действием солнечного ультрафиолета вступали в фотохимические реакции и образовывали соединения, раздражающие слизистые оболочки. Скорее всего, поэтому в США в 1972 г. впервые были введены нормы на выброс с отработавшими газами токсичных веществ и методы испытаний двигателей. Позже подобные меры были приняты в Японии и в Европе. Каждая готовящаяся к выпуску модель автомобиля должна была подвергаться проверке.

В Советском Союзе до конца 1980-х гг. проблема с выхлопами автомобилей стояла не так остро, как в США, Японии и Европе. Причина этого была в низком техническом уровне отечественных машин и их небольшом количестве: на обширной территории страны выпускалось около миллиона легковых автомобилей в год, а большинство двигателей имели относительно низкую степень сжатия и низкий выброс оксидов азота NO_x , образующихся при высоких температуре и давлении. Кроме того, в отличие от заграницы, где для повышения октанового числа в бензин добавляли тетраэтилсвинец, у нас в этом не было необходимости, и содержание свинца в топливе, а соответственно в выхлопных газах, было гораздо ниже [101].

1.3. Современное состояние вопроса влияния выхлопов автомобилей на городскую экологию

Известно, что автомобиль начинает загрязнять среду еще на стадии производства: для его производства требуется большое количество ресурсов и энергии. В атмосферу Земли ежегодно выбрасывается 200–250 млн т золы, до 200 млн т сернистого газа (SO_2), 700 млн т окиси углерода (CO), 150 млн т окислов азота (NO_x). Кроме того, до 1 млн т менее распространенных специфических примесей, среди которых примерно 3000 вредных веществ обладают повышенной токсичностью, поступает в атмосферу [1, 24, 56-57, 124, 148, 215, 218, 248, 267]. По мнению некоторых исследователей, вклад автомобильных выхлопов достигает 75 % общего объема взвесей города [64, 127, 206].

Кроме твердых частиц, одним из факторов влияния взвесей на живые организмы могут быть сорбированные на их поверхности токсины [70]. Так, автотранспорт современного города выбрасывает в воздух более 40 химических веществ, причем каждый из них в различной степени вреден для организма человека. Среди многих причин интенсивного загрязнения воздуха автотранспортом значительное место занимает низкое качество используемого бензина.

По данным литературы [17, 75, 96, 138], над крупными городами наблюдается в 10 раз больше аэрозолей, образуемых интенсивной работой автотранспорта; в 25 раз больше газов, связанных с работой автомобилей. При этом исследователи отмечают, что 60–70 % всех загрязнений дает автомобильный транспорт. Если в мире на 1 км² территории приходится в среднем 5 автомобилей, то в городах развитых стран количество автомобилей в 200–300 раз выше. Согласно данным статистики, в Приморском крае с 2009 по 2014 г. рост числа автотранспорта составил 50 %, с 600 до 900 тыс. ед. В городах также наблюдается явление типа фотохимического тумана, возникающего в загрязненном воздухе, который

затрудняет фотосинтез у растений примерно в 1,5–2,0 раза. Автомобили для парковки требуют значительную территорию (20 м² на один автомобиль), что приводит к вытеснению зеленых насаждений и ухудшению качества воздуха. Над крупными городами наблюдается выпадение кислотных дождей, образуемых за счет соединения выхлопов автомобилей с дождевыми осадками. За сутки в больших городах испаряется значительное количество бензина.

Опасность выбросов вредных веществ от автотранспорта для здоровья населения во многом определяется тем, что они осуществляются в приземном слое не только в непосредственной близости, но и внутри селитебных зон, внутри дворовых территорий, в микрорайонах. Широкое распространение автотранспорта в городской среде затрудняет территориальную привязку данного источника атмосферных загрязнений к определенным жилым зонам. Вместе с тем различия в уровне антропогенной нагрузки за счет деятельности транспорта могут быть определены по структуре и уровню интенсивности движения на изучаемых автомагистралях, по средней интенсивности движения в жилых районах города [102].

Загрязнение атмосферы происходит не только выхлопными газами, но и пылью, шумовым и тепловыми загрязнениями [2, 77, 104]. В настоящее время для оперативного контроля шумовой обстановки применяют ГОСТ Р 53187-2008 «Акустика. Шумовой мониторинг городских территорий». На основании этого ГОСТа составляют оперативные шумовые карты городов.

В выхлопных газах автотранспорта содержатся: окись углерода, окиси азота, углеводороды, сажа, соединения свинца, альдегиды, которые являются сложными канцерогенами. Для многих городов характерны превышение концентрации оксида углерода над предельно допустимой нормой в 20–30 раз. Поступающий в атмосферу оксид азота сохраняется в ней в течение 3–4 дней. В результате фотохимических реакций на солнечном свете оксид азота образует диоксид азота, который вместе с углеводородом является причиной образования смогов [58, 71, 137].

Группой американских ученых проводилась работа по оценке влияния различных типов двигателей, работающих на разных видах топлива, на окружающую среду. Было установлено, что перевод двигателей на этанол или на другие виды топлива не даёт должного экологического эффекта, а наоборот приводит к большему загрязнению среды. Доказано, что при использовании биотоплива или гибридных видов транспорта можно снизить эмиссию CO₂ до 90 %, но при этом эмиссия PM₁₀ и PM_{2.5} может увеличиться в 10 раз. Это связано с тем, что для производства растительной основы для биотоплива используются мощные комбайны и другая сельхозтехника, выбросы от которой очень значительны [209].

Аналогичные исследования в Китае доказали, что для зарядки гибридных и электромобилей требуется энергия, для производства которой сжигается большое количество угля, что приводит к еще большему загрязнению атмосферы [209].

О серьезности влияния выбросов автомобильного транспорта свидетельствует тот факт, что Евросоюзом каждый год пересматриваются директивы в плане снижения уровня выброса токсичных веществ в атмосферу, проводится запрет на эксплуатацию автомобилей, не соответствующих экологическим требованиям, а в США на уровне конгресса ограничивают движение автотранспорта по определенным улицам, в качестве меры снижения уровня загрязнений в тех районах городов, где наиболее плохая ситуация [164,185].

В работе Валаванидиса с соавторами (2006) [292] содержатся сведения об отдельном населенном пункте – об Афинах. Этими авторами были взяты пробы воздуха и пробы выхлопных газов наиболее распространенных в городе автотранспортных средств. Кроме этого, были взяты образцы проб выхлопных газов от источников отопления. Исследованы концентрации металлов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в районе центра Афин, характеризующегося тяжелой автотранспортной нагрузкой и высокой плотностью населения. Также авторы собрали и проанализировали

образцы дизельных и бензиновых выхлопных частиц транспортных средств (автобусы, такси и частные автомобили) и из трубы выхлопа жилых нагревательных приборов центрального отопления. Был показан сезонный эффект распределения аэрозольной массы по размерам со сдвигом в сторону мелких фракций в зимний период. Наиболее часто встречались металлы Fe, Pb, Zn, Cu, Cr, V, Ni и Cd. Анализ 16 ПАУ показал, что они в основном связаны с дорожным движением. Наиболее распространенными ПАУ были пирен, фенантрен, аценаптилен и флуорантен, которые связаны с дизельными и бензиновыми выхлопными частицами [292].

В Амурской области РФ проводились исследования загрязнений атмосферы различными источниками [126]. В общем объеме выбросов в атмосферу загрязняющих веществ на долю автотранспорта в последние годы приходилось до 59 % суммарного выброса вредных веществ [126].

В городах также наблюдается явление типа фотохимического тумана, возникающего в загрязненном воздухе, который затрудняет фотосинтез у растений примерно в 1,5–2,0 раза. Автомобили для парковки требуют значительную территорию (20 м² на один автомобиль), что приводит к вытеснению зеленых насаждений и ухудшению качества воздуха. С ростом уровня автомобилизации в городах возрастает транспортная нагрузка, которая характеризуется рядом отрицательных черт, таких как многочисленные пробки на улицах и светофорах, повышение объемов отходов от работы двигателей автомобилей и загрязнение окружающей среды, повышение уровня заболеваемости населения. Постоянный рост количества автомобилей в городах требует решения проблемы их парковки, а также совершенствования улично-дорожной сети, обеспечивающей снижение уровня загрязнения атмосферы и окружающей среды [4].

1.4. Современное состояние вопроса влияния выхлопов автомобилей на здоровье человека

С точки зрения здоровья человека наиболее вредоносным действием обладают такие компоненты выхлопных газов, как твердые нано- и микрочастицы сажи, озон, угарный газ, оксиды серы и, как недавно было показано, углеродные наноматериалы [294].

Загрязнение воздуха могут вызывать и входящие в состав топлива примеси, в первую очередь соединения серы. Ее содержание в некоторых видах дизельного топлива может достигать 6 %. При сжигании такого топлива образуется диоксид серы. Растворяясь в капельках воды, которые конденсируются вокруг частиц дыма, диоксид серы существенно снижает ее pH. «Кислотный туман» опасен для здоровья; он оказывает вредное воздействие на растения и животных, вызывает разрушение металлов и строительных материалов [5].

Исследование наночастиц металлов, содержащихся в выхлопных газах автомобилей, проводили Лин с соавторами (2005) [237], отмечая их потенциальную опасность для здоровья. Кроме этого, некоторые ученые отметили высокую токсичность и канцерогенность наночастиц металлов вследствие доступности огромной площади поверхности высоким адгезионным и сорбционным силам [169].

Одним из основных источников поступления канцерогенных веществ в окружающую среду, по мнению некоторых исследователей [119, 125] является не эмиссия двигателя, а износ шин и дорожного полотна. Пневматические шины автотранспорта изнашиваются и стареют под действием климатических условий и режимов движения автомобилей. В шинной пыли присутствуют более 140 химических соединений различной степени токсичности. Особенно опасны полиароматические углеводороды и летучие канцерогены (N-нитрозамины). Однако не во всех странах с должным вниманием относятся к этой проблеме (таблица 1).

Таблица 1 – Оценка состояния проблемы загрязнения канцерогенными твёрдыми частицами и летучими веществами от автомобильных шин [125]

Проблема	Состояние проблемы	
	На Западе	В России
Наличие норм содержания твёрдых частиц в атмосферном воздухе	Нормы имеются. В последние годы в Европе и США значительно уменьшены нормы содержания частиц размером менее 10 микрон	Норм нет
Наличие государственных программ исследований, направленных на снижение канцерогенной опасности автомобильных шин	Разработаны и непрерывно расширяются	Не разработаны и не планируются

Исследования качества воздуха вблизи автодорог показали, что в 1 м³ воздуха находится 3800–6900 резиновых фрагментов, из которых 58 % имеют размеры менее 10 мкм и легко проникают в верхние дыхательные пути и поражают их. Каждая шина является источником более чем 1 кг шинной пыли и мелкодисперсного аэрозоля в год [256].

Большинство соединений полиароматических углеводов (ПАУ), как показывают эксперименты, обладают канцерогенными и мутагенными свойствами [171, 207, 228, 258].

Опасность выбросов вредных веществ от автотранспорта для здоровья населения во многом определяется тем, что они осуществляются в приземном слое не только в непосредственной близости, но и внутри селитебных зон, внутри дворовых территорий микрорайонов. Широкое распространение автотранспорта в городской среде затрудняет территориальную привязку данного источника атмосферных загрязнений к определенным жилым зонам. Вместе с тем различия в уровне антропогенной нагрузки за счет деятельности транспорта могут быть определены по структуре и уровню интенсивности движения на изучаемых автомагистралях, по средней интенсивности движения в жилых районах города [102].

Необходимо отметить, что в настоящее время основным источником

загрязнения воздуха являются дизельные двигатели. В связи с тем, что эмиссия дизельных двигателей является более токсичной, отдельно исследуют влияние выхлопных газов дизеля на здоровье человека [183, 200, 232, 239, 253]. Особого внимания заслуживают твердые частицы, выделяющиеся в окружающую среду с выхлопными газами дизельных автомобилей [193, 217, 257, 299], поскольку они обладают способностью повышать риск раковых заболеваний [240, 249]. Отмечается, что продукты выхлопов ухудшают важные аспекты сосудистой функции в организме человека, такие как регуляции сосудистого тонуса и эндогенного фибринолиза. Эти данные показывают потенциальный механизм, который связывает загрязнение воздуха в патогенезе атеротромбоза с острым инфарктом миокарда [238, 253].

Показано, что твердые частицы эмиссии дизеля индуцируют выраженную воспалительную реакцию в дыхательных путях с повышенной экспрессией эпителиальной IL-8 и Gro- α у здоровых людей [193, 265-266].

Так, в Шанхае исследовали последствия влияния твердых частиц на смертность людей. Была установлена связь концентрации взвешенных частиц PM_{2.5} со смертностью людей и количеством сердечно-сосудистых заболеваний [220].

В Москве на долю одного жителя приходится до 200 кг вредных выбросов. При этом все заводы в Москве выбрасывают в атмосферу в 6,5 раза меньше отходов, чем автотранспорт. В 235 городах России 64 млн человек живут в условиях предельно допустимых концентраций вредных веществ. Средняя продолжительность жизни в Москве на 4–5 лет меньше, чем в других регионах. По данным Минздрава России ежегодный ущерб от негативного воздействия выхлопных газов составляет 3,4 млрд долларов США [4].

Работы по определению негативного влияния выхлопных газов и твердых частиц в выхлопных газах проводились также группой исследователей в городах Америки и Турции [145, 222, 304].

Достаточно давно изучается способность частиц тяжелых металлов накапливаться в почве и сельскохозяйственных культурах [25, 277]. В придорожной пыли и почвах, а также на листьях растений содержатся ионы таких металлов, как Fe, Al, Zn, Mn, Sr, Pb, Ba, Cu. Установлено, что вследствие небольшого размера частички металла имеют высокую адгезию и через придорожную пыль, почву растения передаются людям, домашним и диким животным [242, 268].

Отмечается высокая биодоступность элементов автомобильных катализаторов и тяжелых металлов на примере Pt, Pd и Rh. Доступность Pt составила 68 %, а Pd, Rh – еще выше в связи с тем, что эти металлы образуют подвижные растворимые комплексы [174]. Металл-опосредованное образование свободных радикалов вызывает различные изменения в нуклеиновых кислотах, повышение перекисного окисления липидов [176].

1.5. Изучение состава компонентов выхлопных газов

Для того чтобы оценить, насколько опасными с точки зрения экологии и воздействия на живые организмы являются выхлопные газы и их компоненты, необходимо изучить как состав, так и физико-химические показатели этих составляющих.

Всего в отработавших газах обнаружено около 280 компонентов, которые можно подразделить на несколько групп. Группа нетоксичных веществ – азот, кислород, водород, водяной пар, углекислый газ. Группа токсичных веществ – оксид углерода CO, оксиды азота NO_x, углеводороды C_nH_m (парафины, олефины, ароматики и др.), альдегиды R_x*CHO, сажа. При сгорании сернистых топлив образуются неорганические газы – сернистый ангидрид SO₂ и сероводород H₂S. В отдельную группу можно отнести канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), наиболее активный из которых бенз(а)пирен, являющийся индикатором присутствия канцерогенов в отработавших газах. В случае применения этилированных бензинов образуются токсичные соединения свинца.

Автомобильные двигатели внутреннего сгорания загрязняют атмосферу вредными веществами, выбрасываемыми с отработавшими газами, картерными газами и топливными испарениями. При этом 95–99 % вредных выбросов современных автомобильных двигателей приходится на отработавшие газы, представляющие собой аэрозоль сложного, зависящего от режима работы двигателя состава. В реальных условиях отработавшие газы содержат также продукты неполного сгорания (оксид углерода, углеводороды, альдегиды, твердые частицы углерода, перекисные соединения и водород), продукты термических реакций взаимодействия азота с кислородом (оксиды азота), неорганические соединения тех или иных веществ, присутствующих в топливе (сернистый ангидрид, соединения свинца и т.д.) (таблица 2).

Таблица 2 – Состав отработавших газов автомобильных двигателей [2, 97]

Компонент отработавших газов	Содержание в общем объеме, %		Токсичность
	Бензин	Дизель	
N ₂	71–74	76–78	Нетоксично
O ₂	0,2–2,0	2,0–18,0	Нетоксично
H ₂ O	3,0–9,0	0,5–4,0	Нетоксично
CO ₂	5,0–9,0	1,0–10,0	Нетоксично
Pb	1,0–2,0	0,6–1,2	Токсично
CO	0,1–3,0	0,01–0,5	Токсично
NO _x	0,05–0,1	0,001–0,4	Токсично
C _x H _y	0,02–0,03	0,009–0,5	Токсично
R _x CHO (альдегид)	0,0–0,002	0,01–0,09	Токсично
SO ₂	0,0–0,002	0,0–0,03	Токсично
Сажа	0,04	0,01–1,1	Токсично

Использование в качестве топлива альтернативных видов топлива может снижать одни показатели токсичности, давая другие негативные последствия. Группа ученых [157] сравнила выбросы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) от дизельного топлива и от рапсового

масла и обнаружила, что в выхлопных газах от биотоплива содержится большее число ПАУ, чем в обычном дизеле.

Эмиссия автомобильных газов является одним из основных источников $PM_{2.5}$ и PM_{10} [145, 227, 250].

Частицы выхлопных газов представляют собой сложную смесь, которая зависит от работы двигателя, состава топлива, смазочного масла, средства очистки выхлопных газов. При сгорании топливной смеси образуются углеродистые частицы с размерами от 1 до 300 нм. Кроме этого, в состав частиц входят различные металлы, которые попадают туда от износа двигателя и элементов систем очистки выхлопных газов [182].

Микрочастицы (например, $PM_{2.5}$) состоят из многих органических и неорганических соединений, в том числе сульфатов, нитратов, органического углерода и элементарного углерода, земляной пыли и биологических материалов (пыльца). Частицы PM_{10} преимущественно состоят из минералов и горных пород (в основном из кальция, алюминия, кремния, магния и железа), первичных органических материалов (пыльца, споры грибов, растений и животных остатков) [186, 237, 293]. Некоторые компоненты, такие как нитраты и калий, являются общими как для $PM_{2.5}$ и PM_{10} , хотя источник или процесс образования различны. Эти характеристики частиц в сочетании с разной скоростью и глубиной осаждения в легких, могут иметь различные биологические эффекты и токсичность [220].

Мелкие частицы возникают чаще из высокотемпературных источников или в результате газовых процессов в атмосфере. Поэтому в их составе преобладают сульфаты и нитраты, но встречаются элементарный углерод и карбонаты со следами металлов [270]. Более грубые частицы состоят в основном из почвы, уличной пыли, пыли от промышленных источников, морской соли, пыльцы, спор грибов, растений и животных, фрагментов шин и мусора [149, 202, 269].

Согласно исследованиям, твердые компоненты выхлопных газов автомобилей (частицы) в основе своей состоят из ядра и адсорбированных на

нем различных веществ и элементов, в частности, в результате таких процессов, как нуклеация, коагуляции и рост посредством конденсации и адсорбции паров [189]. По мнению этих исследователей, в роли ядра (сердцевины) выступают частицы элементарного углерода, которые образуются в газовой фазе при сгорании органического вещества. При формировании они очень малы и их аэродинамический диаметр составляет менее 0,1 нм, но под воздействием температуры и давления происходят процессы коагуляции и частицы становятся более крупными за счет адсорбции на них углерода, металлов или сульфатов, которые присутствуют в твердой фракции. Коагуляция – это процесс, посредством которого две частицы сталкиваются друг с другом и склеиваются, образуя более крупные частицы. Конденсация происходит, когда температура снижается до значений, при которых достигается давление насыщенного пара, инициируя процесс конденсации пара на частицы. Адсорбция предполагает наложение паров на поверхности частиц из-за химических веществ или физических сил.

Группой ученых [181,223] был смоделирован процесс образования твердых компонентов выхлопных газов автомобиля. Это происходит по следующей схеме.

1. Сначала идет гетеро молекулярное зарождение ядер из серной кислоты и воды.
2. Рост ядер за счет коагуляции (столкновение с другими ядрами).
3. Рост ядер путем поглощения серной кислоты и воды.
4. Рост ядер путем поглощения углеводов в форме частиц из смешанного состава, включая металлы и другие элементы.

Кроме этого, выявлены механизмы подавления нуклеации и роста:

1. Адсорбция серной кислоты и углеводов на существующие углеродные частицы.
2. Коагуляция ядер с существующими углеродными частицами.

Таким образом, углерод (сажа или углеродистые агломераты) в выхлопных газах будет, как правило, подавлять образование и рост

наночастиц. Потенциал двигателя в виде наночастиц будет зависеть от относительной концентрации летучих частиц прекурсоров (серной кислоты и углеводородов) и твердого углерода [223].

Динамика этих процессов зависит от режима работы двигателя, температуры и насыщенности выхлопных газов, разбавления выхлопных газов, температуры окружающего воздуха. Столь большое число факторов, влияющих на механизм образования частиц, свидетельствует о том, что очень трудно, а порой и невозможно получить одинаковые результаты при проведении измерений, особенно с бензиновыми двигателями, вследствие того, что он образует большое число мелких частиц [34, 167, 224, 289].

Как было отмечено, на образование частиц влияет множество факторов, одно из важнейших – это условия работы двигателя и смесеобразования. Наблюдалось уменьшение количества концентрации частиц в выхлопе примерно на порядок для бедной смеси. В свою очередь, незначительный рост числа частиц наблюдался, когда двигатель эксплуатировался на богатой смеси и на высоких оборотах, поскольку оставалось меньше времени на окисление частиц. Темпы резкого роста числа оборотов двигателя вызывают наибольший выброс частиц, но все они, как правило, имеют большую размерность, так как имеется избыточное количество углеводородов. То же, но уже по другим причинам наблюдается при режимах холостого хода, кроме этого, при данном режиме частицы имеют наименьший размер. Это связано с тем, что при более высокой температуре меньше частиц, находящихся в паровой фазе [223].

В этом случае играет роль и время зажигания. Частицы размером менее 20 нм наблюдались на раннем зажигании, тогда как задержка зажигания приводила к появлению частиц большего размера. Было доказано, что во время «холодного старта» увеличивается концентрация ПАУ, особенно на соединениях с более высоким молекулярным весом. Также установлено, что в режимах набора оборотов концентрация ПАУ превышает в 1,5 раза

концентрацию, содержащуюся при работе двигателя в установившемся режиме [182, 199].

Очень важным является фактор времени года. Работа двигателя в зимний период производит большее число частиц на единицу пробега пути. Это связано прежде всего с тем, что в зимний период существенно увеличивается прогревочное время и соответственно работа двигателя в неустановившемся режиме работы. Кроме этого, в зимний период возрастает само число прогревов и увеличивается расход топлива – как следствие увеличивается и количество выбрасываемых веществ в атмосферу [190].

Система рециркуляции выхлопных газов (EGR) уменьшает температуру горения смеси и количество кислорода, способствует формированию большего числа частиц. Результаты исследования свидетельствуют, что двигатели, оборудованные новейшими системами впрыска, такими как GDI и PFI SI, выбрасывают большое количество мелкодисперсных частиц [151].

О важности участия серы в образовании твердых частиц свидетельствуют результаты исследований, проведенных с разным типом топлива [274]. Для исследования брали два типа дизельного топлива с содержанием серы в одном топливе 500 ppm и 50 ppm в другом. При этом учитывалась различная нагрузка и другие факторы. В результате было установлено, что снижение содержания серы в топливе с 500 до 50 ppm привело к тому, что содержание ароматических углеводородов также снизилась с 14 до 9 % по массе. Таким образом, это еще раз подтверждает, что наночастицы могут представлять собой комбинацию из серной кислоты и углерода [274].

Снижение содержание серы в топливе не только уменьшает количество твердых частиц (масс), но и влияет на размерность. Было установлено, что работа двигателя на биодиее увеличивает число ультрамелких частиц по сравнению с обычным дизелем. Это обусловлено тем, что отсутствие серы в топливе уменьшает нуклеацию частиц, но в то же время известно, что наиболее токсичными являются самые мелкие частички [290].

То, что дизельное топливо содержит большее число серы, чем бензин, а также более высокое содержание углерода и другой режим работы дизельного двигателя делают его источником большего числа мельчайших частиц полиароматических углеводородов [180, 244, 264, 272].

При режиме работы двигателя на холостом ходу и принудительном холостом ходу в отработавших газах автомобилей возрастает содержание продуктов неполного сгорания – в основном оксида углерода и углеводородов, при этом концентрации оксидов азота малы. При работе двигателя на средних и полных нагрузках, по сравнению с режимами холостого хода и принудительного холостого хода, уменьшаются концентрации оксида углерода (в 3–4 раза) и углеводородов (в 5–7 раз) и, наоборот, значительно увеличиваются концентрации оксидов азота (в 3–5 раз) [105].

В результате работы возникает несколько видов газообразных компонентов. Пары топлива – испарение топлива из топливных баков, элементов системы питания двигателей. Состав – углеводороды топлива различного состава. Картерные газы – смесь газов, проникающих через неплотности поршневых колец из камеры сгорания в картер, и паров масла, находящихся в картере, а затем попадающих в окружающую среду.

Также изучено негативное влияние металлов на эндокринную систему человека [213]. Неорганические соединения переходных металлов, таких как железо, цинк, медь, никель, платина, которые обнаруживаются в выхлопах дизельных двигателей, могут играть важную роль в иммунотоксичности частиц [301].

В процессе работы двигателей вырабатываются наночастицы различной природы: сажевые, металлические и углеродные наноматериалы [32, 247, 294].

Твердые частицы выхлопных газов изучены меньше с точки зрения их состава и мест концентрации. Так, коллектив авторов [234] проводил исследование по влиянию частиц PM_{10} и $PM_{2.5}$ на дорожных рабочих, работников туннелей и работников гаражных мастерских. Было установлено, что наибольшие концентрации сосредоточены в туннелях и в автобусных парках. Естественно, работники этих мест попадают в наибольшую группу риска. Было показано, что твердые частицы выхлопов состоят из сердцевины элементарного углерода (ЕК), органических веществ, образующихся при сгорании адсорбированных, и следов соединений металлов (чаще сульфатов). При формировании частицы очень малы по размеру, но затем агрегируют и образуют более крупные частицы, в конечном итоге представляющие собой многокомпонентную смесь, различную по химическому и физическому составу частиц и соответственно в различной степени оказывающую влияние на окружающую среду.

Техногенные и природные атмосферные взвеси являются многокомпонентной и разноразмерной системой, вызывающей вследствие этого разнородные ответные реакции живых систем. Во взвесах, как известно, встречаются наряду с природными (вулканическая пыль, пыльца, шерсть животных и др.) и техногенные (сажа, синтетические частицы и пр.) компоненты [26].

Двадцать первый век является веком аллергических заболеваний. Среди многих причин этого одна из важнейших – увеличение количества и изменение качества техногенной взвеси в атмосфере Земли. По мере развития науки и техники вид взвесей продолжает меняться, и в настоящее время в атмосфере по нарастающей увеличиваются выбросы промышленных предприятий, ТЭЦ и котельных, отходы и выбросы строительной отрасли, продукты горения мусора, синтетические волокна, частицы выхлопов автомобилей (сажа и микрочастицы металлов), а также частицы резины и асфальта (таблица 3) [26, 35].

Таблица 3 – Различие в вещественном составе природных и техногенных взвесей [26]

Природные взвеси	Техногенные (городские) взвеси
Горные породы и минералы	Горные породы и минералы
Растительный детрит (листья, стебель, древесина)	Микро- и макрочастицы сажи
Вулканический пепел	Неопределяемый техногенный мусор
Пыльца	Синтетические волокна
Животный детрит (волосы и шерсть, части насекомых)	Частицы резины и асфальта
Микро- и макрочастицы металлов и их оксиды	Нано- и микрочастицы металлов и их оксиды
Микрометеориты	Растительный детрит (листья, стебель, древесина)
Продукты атмосферных химических реакций	Животный детрит (волосы и шерсть, части насекомых)
	Продукты атмосферных химических реакций

Увеличение количества взвешенного аллергенного вещества в атмосфере достаточно очевидно. Состав взвесей дотехногенной эпохи выглядит примерно так (по возрастанию количества): частицы минералов коры выветривания, метеорная и вулканическая пыль, пепел лесных пожаров, частицы растительного детрита, продукты химических реакций в верхних слоях атмосферы, пыльца, шерсть животных, насекомые и части их тел, организмы аэропланктона, фрагменты морской органики (талломов водорослей, панцири и иглы иглокожих, раковины моллюсков). Немалое влияние на иммуноаллергические процессы имеют и частицы металлов, и их оксиды в нативном состоянии, т.е. не в виде солей. Несмотря на то что к некоторым частицам относится понятие «естественный фон» (минералы, метеоритная и вулканическая пыль) и живые организмы должны были приспособливаться к ним с самого начала жизни на Земле, ответные реакции на них есть. Природные взвеси обычно состоят из частиц одного или двух классов (чаще всего 5, 6 и 7) и достаточно однородны, тогда как типичные техногенные взвеси – крайне разнородны, и в пробе могут присутствовать все размерные классы. Важно также отметить, что рядом с крупными

транспортными развязками в городах преобладают 1–3 размерных класса (рисунок 1) [26].

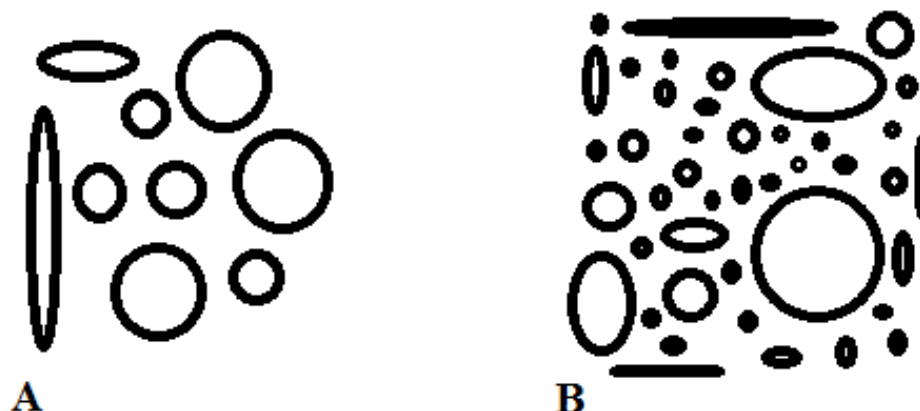


Рисунок 1– Схема морфометрических различий между профилем типичных природной (А) и техногенной взвесей (В) по результатам лазерной гранулометрии и сканирующей электронной микроскопии [26]

Размерность – одна из важнейших характеристик при оценке токсического или иного воздействия дисперсной системы на живой организм. В атмосфере взвешены частицы размером от 10 нм до 1–3 мм [28]. Имеется достаточно большое количество сообщений, наглядно показывающих, что наночастицы, как размерный класс, обладают максимальным токсическим действием, практически вне зависимости от типа материала [283].

О проблеме токсичности наноматериалов ведется большое количество дискуссий [261]. Уже предлагаются механизмы взаимодействия наночастиц и клеток и запускаемые ими сигнальные пути [142, 257, 280]. Так, например, считается, что взаимодействие наночастицы с клеткой может происходить через белковую «корону» [152, 241], но одно из важнейших токсических свойств наночастиц – активация процессов оксидации и биологического окисления. Безусловно, наноматериалы, обладая рядом уникальных реакционных способностей, меняют вокруг себя физико-химические

характеристики среды (например, увеличивают концентрацию свободных радикалов, меняют рН и т.д.) [26].

К.С. Голохваст (2013) [26, с. 146] предлагает выделить наиболее важные характеристики наночастиц, влияющие на их токсичность:

- 1) тип кристаллической решетки и макроструктуры;
- 2) гранулометрические характеристики (арифметический диаметр, длина, отклонение, мода, форм-фактор и т.д.);
- 3) количество и соотношение фракций частиц;
- 4) текстурные свойства (площадь удельной поверхности, число нано-, микро- и мезопор, сорбционная активность, концентрация кислотных центров);
- 5) поверхностный потенциал (дзета-потенциал);
- 6) ион-селективные и ион-донорные свойства.

Автор этой классификации считает, что необходимо отдельно рассматривать и «экологические эффекты» наноматериалов, которые проявляются при попадании нано- и микрочастиц в биоценозы и, скорее всего, связаны с поведением наночастиц в разных средах (водной, воздушной), а также на их границе;

- 7) агрегационные свойства в разных средах;
- 8) обратимость/необратимость накопления в осадочных слоях.

Для синтетических наноматериалов (углеродные, силикатные, борные нанотрубки, нановолокна, нанополлимеры, наночастицы металлов и их оксидов и т.д.) необходимо добавить:

- 9) условия синтеза (температура, среда и т.д.);
- 10) отмывка токсических предшественников и прекурсоров.

Конечно, вести речь о механизме нанотоксичности, а тем более о предсказании свойств новых наночастиц, без их физико-химических исследований невозможно. Однако состав атмосферных взвесей в современную эпоху продолжает постоянно меняться, в нем увеличиваются выбросы промышленных предприятий, ТЭЦ и котельных, отходы и выбросы

предприятий строительной индустрии, продукты горения мусора, синтетические волокна, частицы выхлопов автомобилей (сажа и микрочастицы металлов), а также частицы резины и асфальта [26].

Организму, а в основном дыхательной системе, сложно справляться с дисперсными системами, состоящими из постоянно меняющихся разных компонентов и размерных типов [283]. Имеющийся механизм адаптации и выведения твердых частиц формировался в условиях «дотехногенного» состава взвесей. В качестве прогноза можно предположить, что, если рост неопределенности в системе «атмосферной взвеси планеты Земля» продолжится, это будет грозить дальнейшим ростом аллергических и респираторных заболеваний, что приведет к увеличению смертности [26].

1.6. Нормативные и регламентирующие документы по составу ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

1.6.1. Российские документы

Одним из первых нормативных актов на территории бывшего СССР и стран СНГ является закон РСФСР от 14.07.1982 «Об охране атмосферного воздуха».

ГОСТ 17.2.2.03-87 «Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерений содержания окиси углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями». Стандарт регламентирует содержание окиси углерода (СО), углеводородов (СНх).

ГОСТ 21393-75 «Автомобили с дизелями. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений» (с изменением Госстандарта СССР № 1 1985 г.). Стандарт регламентирует дымность отработавших газов.

ГОСТ 17.2.2.01-84 «Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений». Стандарт распространяется на автомобильные дизели и устанавливает нормы

дымности отработавших газов и методы измерения при стендовых испытаниях.

ОСТ 37.001.054-86 «Автомобили и двигатели. Выбросы вредных веществ. Нормы и методы определения». Стандарт устанавливает нормы и методы определения массы окиси углерода, углеводородов и окислов азота за ездовой цикл.

ОСТ 37.001.054-86 «Автомобили грузовые и автобусы с двигателями с искровым зажиганием. Выбросы вредных веществ. Нормы и методы определения» (с изменениями от 04.11.81 г.). Устанавливает методы стендовых испытаний и нормы удельных выбросов (г/л.с.) окиси углерода, углеводородов и окислов азота.

ОСТ 37.001.234-81 «Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Выбросы вредных веществ с отработавшими газами. Нормы и методы определения». Стандарт распространяется на автомобильные дизели и устанавливает нормы выбросов вредных веществ с отработавшими газами и методы измерения при стендовых испытаниях.

ГОСТ 22581-77 «Автомобили и их составные части, выпускаемые из капитального ремонта». Устанавливает требования по контролю токсичности отработавших газов после продления капитального ремонта автомобилей и их составных частей.

ГОСТ 25044-81 «Диагностирование автомобилей, тракторов, сельскохозяйственных, строительных и дорожных машин». Устанавливает основные положения по обеспечению диагностирования на стадии проектирования вновь разрабатываемых машин и организации диагностирования машин в эксплуатации и ремонте.

ГОСТ 17.2.2.02-86. «Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения дымности отработавших газов тракторных и комбайновых дизелей». Стандарт распространяется на тракторные и комбайновые дизели и устанавливает нормы и методы измерения дымности отработавших газов при стендовых испытаниях.

ГОСТ 17.2.2.05-86 «Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения выбросов вредных веществ с отработавшими газами тракторных и комбайновых дизелей». Стандарт устанавливает нормы и методы измерения выбросов вредных веществ с отработавшими газами при стендовых испытаниях.

ГОСТ Р 52033-2003 «Автомобили с бензиновыми двигателями. Выбросы загрязняющих веществ с отработавшими газами». Настоящий стандарт распространяется на находящиеся в эксплуатации автотранспортные средства с бензиновыми двигателями, оснащенные или не оснащенные системами нейтрализации отработавших газов.

ГОСТ Р 52160-2004 «Автотранспортные средства, оснащенные двигателями с воспламенением от сжатия. Дымность отработавших газов. Нормы и методы контроля при оценке технического состояния». Стандарт устанавливает нормы и методы измерения видимых загрязняющих веществ отработавших газов (далее — дымность).

Но, несмотря на ряд принимаемых правительством мер, российское законодательство является слишком лояльным, и уровень загрязняющих веществ значительно выше европейского. Поэтому первым в Российской Федерации техническим регламентом, принятым в соответствии с Федеральным законом «О техническом регулировании», стал специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2005 г. № 609.

ГОСТ Р 41.83-2004. Является модифицированным стандартом по отношению к Правилам ЕЭК ООН № 83 «Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения транспортных средств в отношении выбросов загрязняющих веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателя».

ГОСТ Р 41.49-2003. Является модифицированным стандартом к Правилам ЕЭК ООН № 49 «Единообразные предписания, касающиеся

сертификации двигателей с воспламенением от сжатия и двигателей, работающих на природном газе, а также двигателей с принудительным зажиганием, работающих на сжиженном нефтяном газе, и транспортных средств, оснащенных двигателями с воспламенением от сжатия, двигателями, работающими на природном газе, и двигателями с принудительным зажиганием, работающими на сжиженном нефтяном газе, в отношении выбросов вредных веществ».

ГОСТ Р 41.24-2003. Является модифицированным стандартом к Правилам ЕЭК ООН № 24.

ГОСТ Р 41.51-2004. Является модифицированным стандартом Правила ЕЭК ООН № 51 «Единообразные предписания, касающиеся сертификации транспортных средств, имеющих не менее четырех колес, в связи с производимым ими шумом».

1.6.2. Международные документы

В части экологической безопасности и контроля за выбросами токсичных веществ с отработавшими газами (ОГ) ДВС одним из первых в Европе принимается стандарт Евро-1 — экологический стандарт, регулирующий содержание вредных веществ в выхлопных газах. Был введен в Евросоюзе в 1992 г. Предусматривает выброс бензиновыми двигателями: оксида углерода (СО) — не более 2,72 г/км (грамм на километр пути), углеводородов (СН) — не более 0,72 г/км, оксидов азота (NO) — не более 0,27 г/км.

В настоящее время в Европейском Союзе в отношении экологической безопасности действуют три Директивы ЕС № 72/306, 88/77, 2005/55 в различных редакциях, которые устанавливают требования к выбросам вредных веществ с выхлопными газами двигателей транспортных средств [108].

В принятых Euro 5 и проекте Euro 6 числовые значения содержания твердых частиц устанавливаются на уровне $5 \cdot 10^{-11}$ км⁻¹ (методика РМР,

Новый европейский ездовой цикл NEDC) и вступают в действие с нормами Euro 5/6 для всех категорий автомобилей с дизельными двигателями (N1, N2). Количественные нормы содержания твердых частиц (сажи) в ОГ должны выполняться наряду с нормами содержания твердых частиц по массе, приведенными в таблице 1 [103].

Данные Директивы, на основании которых начинали и продолжают разрабатывать стандарт Евро, как и многие другие, действующие в ЕС, были подготовлены в результате работы, аналогичной той, что осуществляется во Всемирном форуме для согласования правил в области транспортных средств (WP.29) Европейской экономической комиссии Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН) и результатом которой стало принятие более 120 Правил, прилагаемых к Женевскому Соглашению 1958 г.

При анализе нормативной литературы, нормирующей или определяющей степень выбросов выхлопных газов автомобилей, видно, что ни один из документов не определяет состав твердых частиц выхлопных газов, не указывает на степень экологической опасности тех или иных компонентов. В документах присутствуют лишь термины «дымность», «сажа», «твердые частицы». Это свидетельствует о том, что существующая нормативная документация не позволяет хоть каким-то образом оценить антропогенную нагрузку на биосферу от вредного воздействия твердых частиц выхлопных газов автомобилей.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Отбор суспензии выхлопных газов (СВГ)

С учетом классификаций ОН 025270-66 [106] и Европейской экономической комиссии для проведения экспериментов выбраны наиболее значимые с точки зрения воздействия на окружающую среду и широко представленные в городах типы автомобилей.

Исследования проводились как на новых автомобилях (пробег до 400 км), так и на автомобилях с большим пробегом (более 100 000 км). Автомобили заправлялись бензином и дизельным топливом одной марки на заправочной станции одной и той же нефтяной компании (таблица 4).

Таблица 4 – Технические параметры автомобилей, участвующих в эксперименте

Номер п/п	Код, год выпуска	Рабочий объем двигателя, л	Тип топлива	Пробег на момент замера, км
Автомобили без пробега				
1	KP 2013	1,0	Бензин	Менее 400
2	VC 2012	1,1	Бензин	
3	WP 2013	1,6	Бензин	
4	VT 2012	1,8	Бензин	
5	VC 2012	2,0	Бензин	
6	KS 2012	2,0	Бензин	
7	VT 2012	2,0	Дизель	
8	VTi 2012	2,0	Бензин	
9	VCr 2012	2,0	Дизель	
10	VA 2012	2,0	Дизель	
11	WTi 2013	2,0	Бензин	
12	WA 2013	2,0	Дизель	
13	KMu 2013	2,0	Дизель	
14	KS 2013	2,4	Бензин	
15	VT 2012	3,0	Бензин	
16	VTo 2012	3,0	Дизель	
17	KM 2013	3,0	Дизель	
18	WT 2013	3,6	Бензин	

Номер п/п	Код, год выпуска	Рабочий объем двигателя, л	Тип топлива	Пробег на момент замера, км
Автомобили с пробегом				
1	TCC 1996	1,3	Бензин	185 000
2	SJ 1998	1,3	Бензин	135 000
3	TCa 2001	1,3	Бензин	120 000
4	TI 2003	1,5	Бензин	80 000
5	TCo 1995	1,5	Бензин	280 000
6	TV 2006	1,6	Бензин	166 000
7	NB 1993	1,7	Дизель	276 000
8	SE 1998	2,0	Бензин	108 000
9	SE 2002	2,0	Бензин	137 000
10	SE 2002+	2,0	Бензин/газ	137 000
11	TS 2004	2,7	Бензин	125 000
12	MD, 1999	2,8	Дизель	261 000
13	TS 1998	3,0	Бензин	125 000
14	IB 1993	3,1	Дизель	275 000
15	IB 1997	3,1	Дизель	150 000
16	TLCР 2010	4,0	Бензин	61 000
17	TLC 2004	4,7	Бензин	118 000
18	IQ 2005	5,6	Бензин	83 000

Для получения суспензии выхлопных газов и проведения замеров было использовано следующее оборудование и материалы: пластиковая тара вместимостью 20 л, шланг из поливинилхлорида (длиной 1 м и диаметром 50 мм, отдельный для каждого замера), вода дистиллированная (объем 10 л на каждый замер). Пропускание выхлопных газов через воду имеет цель охладить и уловить большую часть содержащихся в них твердых частиц. Известно, что при использовании воды для нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания достигается высокая степень поглощения твердых частиц [115, 117, 136].

Перед отбором взвеси емкость и шланг промывались дистиллированной водой. Замеры проводились по запатентованной методике [100].

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 глушился 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 (рисунок 2).



а

б

Рисунок 2 – Устройство для замеров взвесей выхлопа автомобиля, состоящее из пластикового ведра, шланга и целлофана с зажимами для фиксации: а – дизельный двигатель, б – бензиновый двигатель

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 (рисунок 3). Здесь после ресуспендирования из

емкости стерильным пластиковым шприцем отбирались пробы для аналитических методов исследования.



а

б

Рисунок 3 – Образцы суспензии выхлопных газов: а – NB 1993 (объем 1,7 л, дизель), б – WA 2013 (объем 2 л, дизель)

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

Пробы отбирались во Владивостоке и Уссурийске, городах с наиболее выраженной автомобильной нагрузкой, в 2012–2014 гг. согласно методике К.С. Голохваста с соавторами [27]. Точки отбора находились в непосредственной близости от автодорог (5–10 м), на небольшом расстоянии от трассы (50–100 м) и в контрольной парковой зоне (рисунок 4).

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 °C 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.



Рисунок 4 – Карта-схема мест отбора снега в городах: а – Владивосток и б –

Уссурийск; В1 – спорткомплекс «Олимпиец», контрольная зона, расположена на берегу моря; В2 – о. Русский, кампус ДВФУ, 200 м от дороги; В3 – ул. Вилкова, крупная автотрасса, 5 м от дороги; У1 – район пос. Барановский, лесополоса на берегу р. Раздольной; У2 – оптовая база «Дружба», федеральная трасса М60, 200 м от дороги; У3 – центр города, 5 м от дороги

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 проводили на самцах мышей линии «Kun Ming» SPF класса в возрасте 4 недель. Для этого растворы СВГ с концентрацией 28,7 мг/мл однократно вводили подкожно в шейную кожную складку. 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) меченными флюоресцентными красителям 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

Результаты гранулометрического анализа твердых частиц суспензии представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Морфометрические параметры частиц взвеси, содержащихся в суспензии выхлопных газов

Код машины, год выпуска	Рабочий объем двигателя, л	Тип топлива	Средний арифметический диаметр частиц, мкм	Удельная площадь поверхности частиц, см ² /см ³
Менее 2 л				
KP 2013	1,0	Бензин	845,24	217,87
VC, 2012	1,1	Бензин	817,22	137,15
SJ, 1998	1,3	Бензин	14,37	4252,77
TCa 2001	1,3	Бензин	12,28	5018,31
TCC 1996	1,3	Бензин	27,07	5023,83
TI 2003	1,5	Бензин	20,84	2892,76
TCo 1995	1,5	Бензин	397,85	288,64
TV 2006	1,6	Бензин	863,73	161,83
WP 2013	1,6	Бензин	9,07	20568,69
NB 1993	1,7	Дизель	44,36	4033,73
VT, 2012	1,8	Бензин	179,66	1784,54
Объем от 2 до 3 л				
SE, 1998	2,0	Бензин	717,72	84,54
VC, 2012	2,0	Бензин	445,32	2902,21
KS, 2012	2,0	Бензин	374,78	162,89
VT, 2012	2,0	Дизель	3,88	89871,16
VTi, 2012	2,0	Бензин	17,84	4635,71
VCr, 2012	2,0	Дизель	150,76	3775,45
VA, 2012	2,0	Дизель	908,31	144,40
WTi 2013	2,0	Бензин	12,65	19195,78
WA 2013	2,0	Дизель (турбо)	334,7	1898,01
SE 2002	2,0	Бензин	557,97	109,06
SE 2002+	2,0	Бензин/газ	25,79	3913,61
KMu 2013	2,0	Дизель	21,07	3496,08
KS 2013	2,4	Бензин	102,08	631,69
TS 2004	2,7	Бензин	867,72	360,66
MD, 1999	2,8	Дизель	234,56	7572,1

Окончание таблицы 5

Код машины, год выпуска	Рабочий объем двигателя, л	Тип топлива	Средний арифметический диаметр частиц, мкм	Удельная площадь поверхности частиц, см ² /см ³
Более 3 л				
VT, 2012	3,0	Бензин	–	–
VT ₀ , 2012	3,0	Дизель	145,30	4938,07
TS, 1998	3,0	Бензин	7,34	17651,99
KM 2013	3,0	Дизель (турбо)	13,43	4506,3
IB 1993	3,1	Дизель	9,35	13445,8
IB 1997	3,1	Дизель	394,59	162,07
WT 2013	3,6	Бензин	11,18	5397,07
TLC _P 2010	4,0	Бензин	964,9	62,3
TLC 2004	4,7	Бензин	49,85	1402,6
IQ 2005	5,6	Бензин	867,76	74,67

Как видно из данных таблицы 5, малым средним арифметическим диаметром (10–30 мкм, выделено желтым) частиц взвеси и высокой удельной поверхностью (от 3 000 см²/см³, выделено желтым) в СВГ выделялись треть автомобилей из числа обследованных (12 из 36). Доли машин с пробегом и новых (без пробега, выделено зеленым) примерно равны.

Твердых частиц выхлопов со сверхмалым диаметром (до 10 мкм, выделено красным) и крайне высокой удельной поверхностью (более 10 000 см²/см³, выделено красным) отмечено примерно 14 % (5 из 36). Здесь также доли машин с пробегом и без него практически равны.

Выводы

1. Пробег автомобиля практически не влияет на выброс в окружающую среду твердых частиц с опасными для здоровья человека размерами.

2. Совершенно новые автомобили небезопасны и являются источниками крайне малых частиц с высокой удельной площадью поверхности (до 89871,16 см²/см³).

Рассмотрим для начала выхлопы дизельных автомобилей.

Как видно на рисунках 5–7, пробег мало влиял на частицы выбросов. Так, считается, что дизельные автомобили сильнее загрязняют атмосферу мелкими частицами. Обнаружено, что дизельные машины с большим пробегом могут быть источником как микро-, так и макрочастиц (рисунок 5).

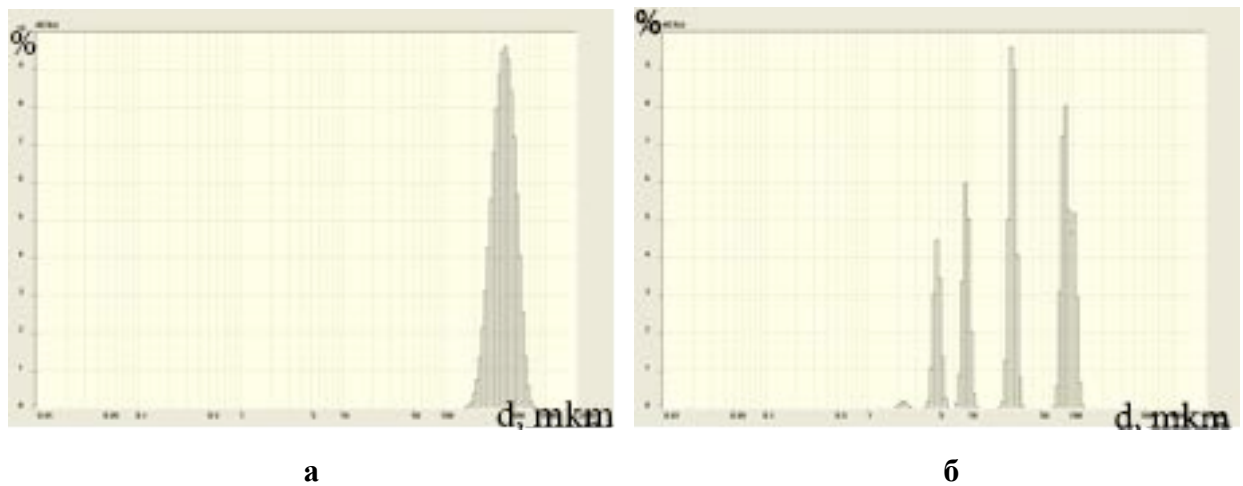


Рисунок 5 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – IV 1997 (дизель, объем 3,1 л); б – NV 1993 (дизель, объем 1,7 л)

В отдельных случаях твердые частицы выхлопов автомобилей с большим пробегом имели размеры менее 1 мкм (рисунок б).

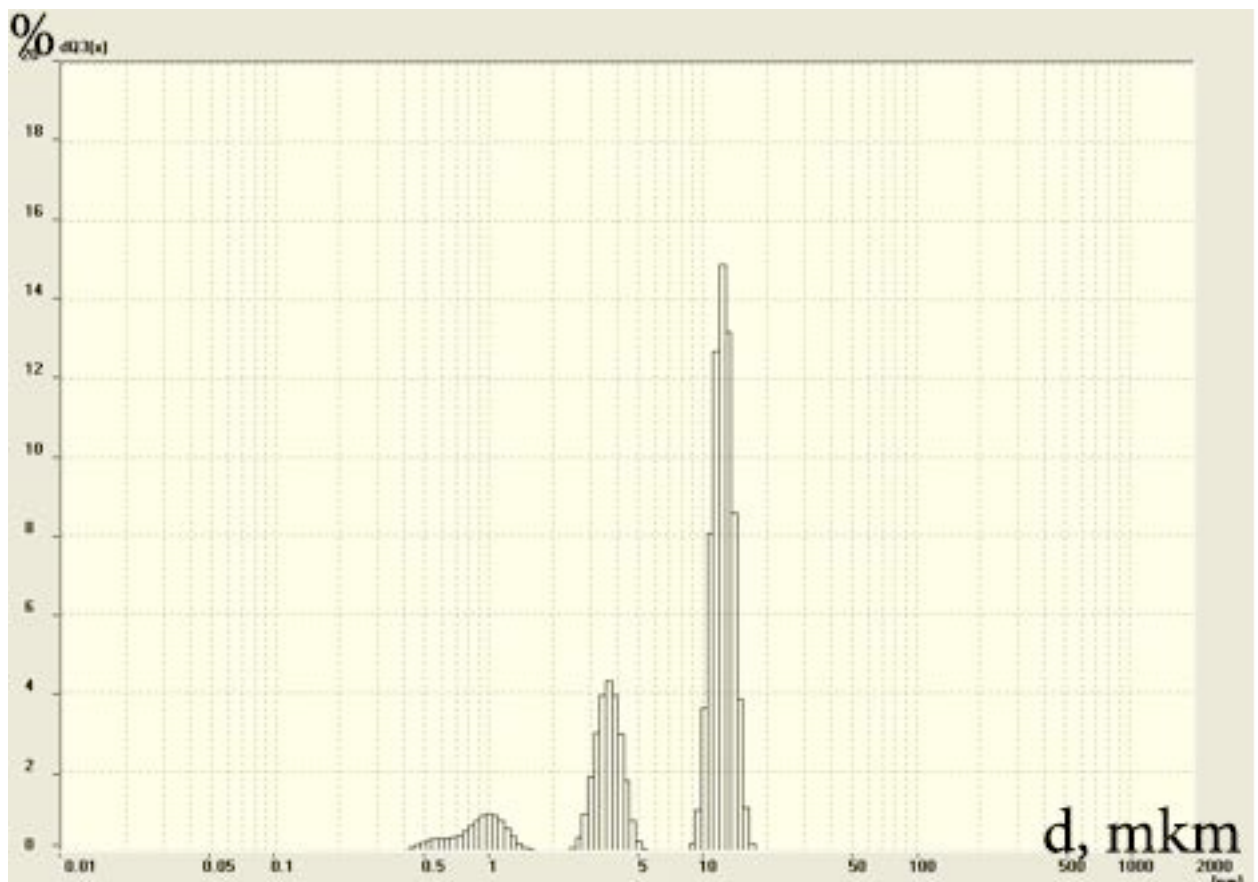


Рисунок 6 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля MD 1998 (дизель, объем 2,8 л)

На рисунке 7 приведены типовые гистограммы размеров частиц и их доли в выхлопе дизельных автомобилей без пробега.

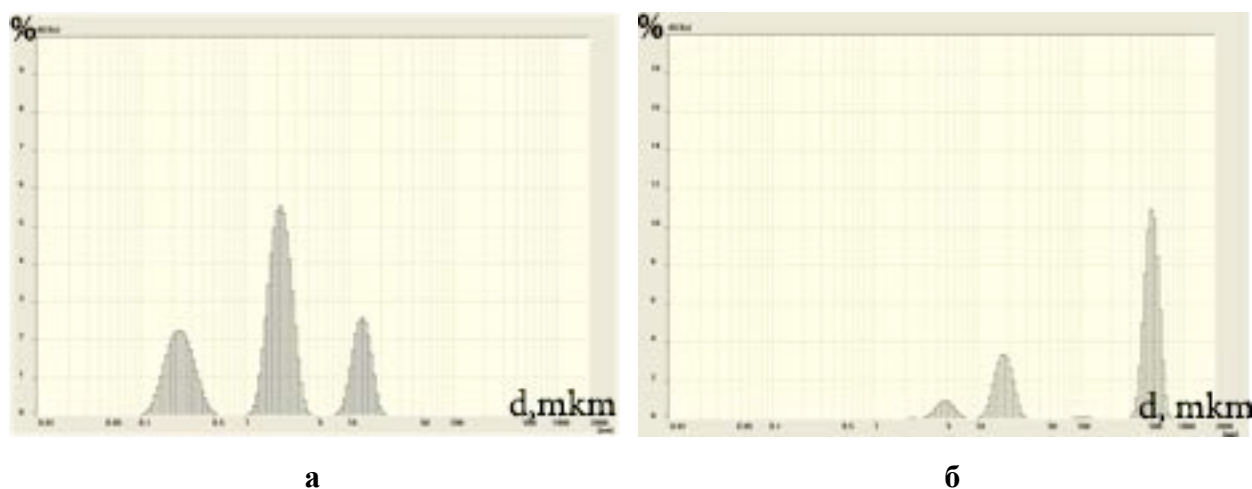


Рисунок 7 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – VT 2012 (дизель, объем 2,0 л); б – WA 2013 (дизель (турбо), объем 2,0 л)

Как видно, современные дожигатели в дизельных двигателях не снижают концентрацию твердых микрочастиц в выхлопе, а в некоторых случаях размеры частиц приближаются к наноуровню (100–500 нм) (рисунок 7, а).

Автомобили с малыми объемами дизельных двигателей (до 2 л) являются источником более мелких фракций частиц (см. рисунки 5, б, 7), тогда как автомобили с большим объемом – достаточно крупных (сотни микрометров) (рисунки 5, а, б).

Различия между размерными фракциями твердых частиц в выхлопах бензиновых двигателей с пробегом и без нами обнаружено не было (рисунки 8 и 9).

Установлено, что автомобили с большим объемом, как и в случае с дизельными двигателями, в подавляющем количестве случаев выбрасывают в атмосферу более крупные частицы выхлопов (см. рисунки 5, а, б и 10).

Немаловажный с точки зрения экологии аспект – разнородность и количество фракций. Считается, что разнородность фракций расценивается

как негативная характеристика взвесей при влиянии на здоровье человека [32].

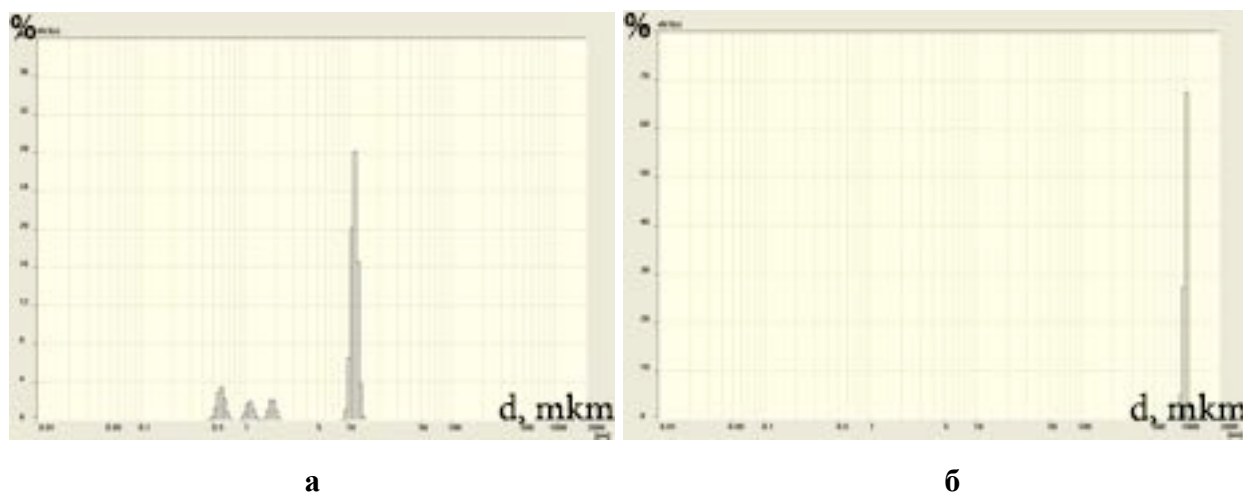


Рисунок 8 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – WP 2013 (бензин, объем 1,6 л); б – TLCP 2010 (бензин, объем 4,0 л)

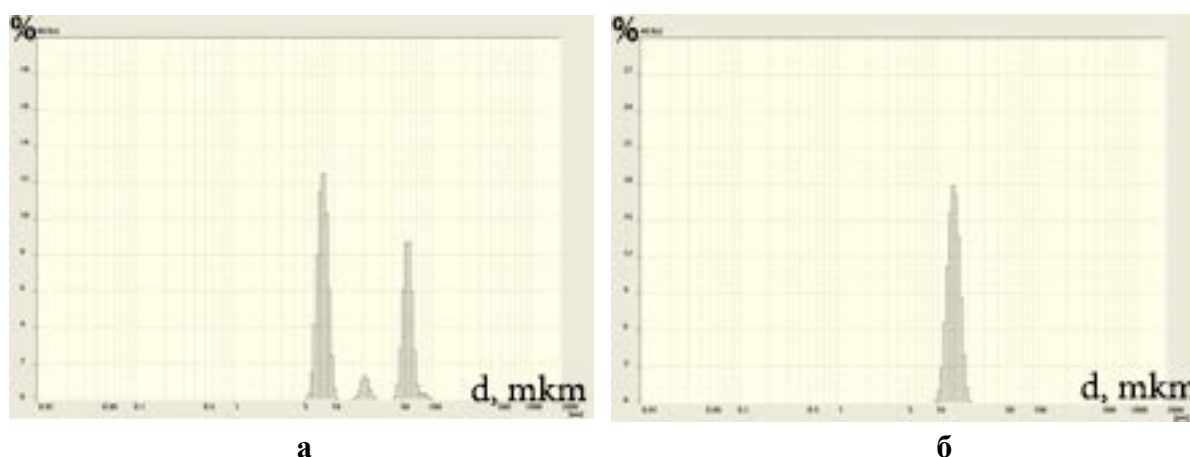


Рисунок 9 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – TCC 1996 (бензин, объем 1,3 л); б – SJ 1998 (бензин, объем 1,3 л)

Дизельные автомобили обычно имеют 2–3 размерные фракции, тогда как некоторые бензиновые машины – до 8 фракций (рисунок 11).

Стоит отметить, что такие разнородные взвеси являются продуктом выхлопа бензиновых автомобилей средних и малых объемов.

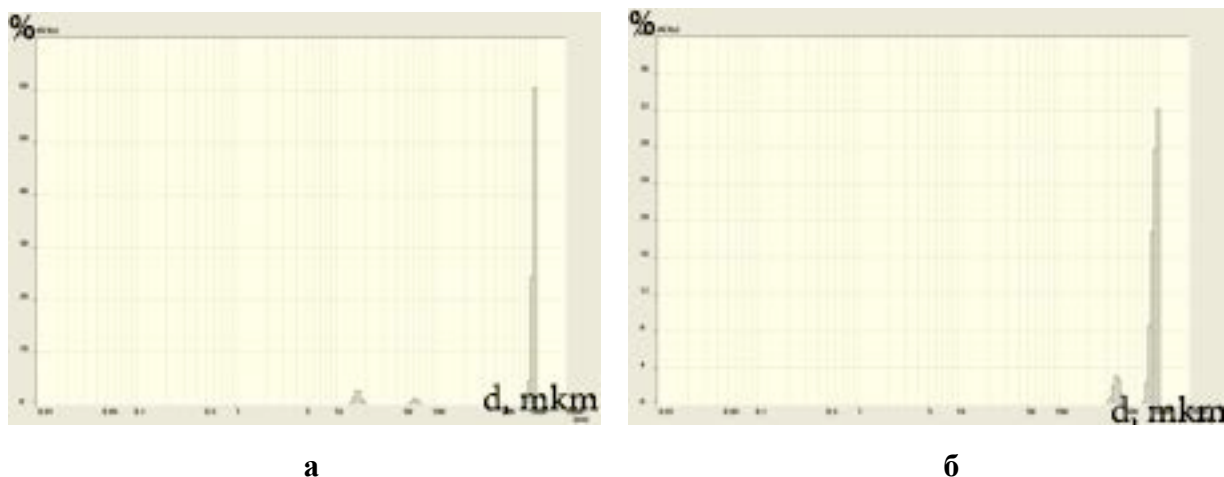


Рисунок 10 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – TS 2004 (бензин, объем 2,7 л); б – IQX 2005 (бензин, объем 5,6 л)

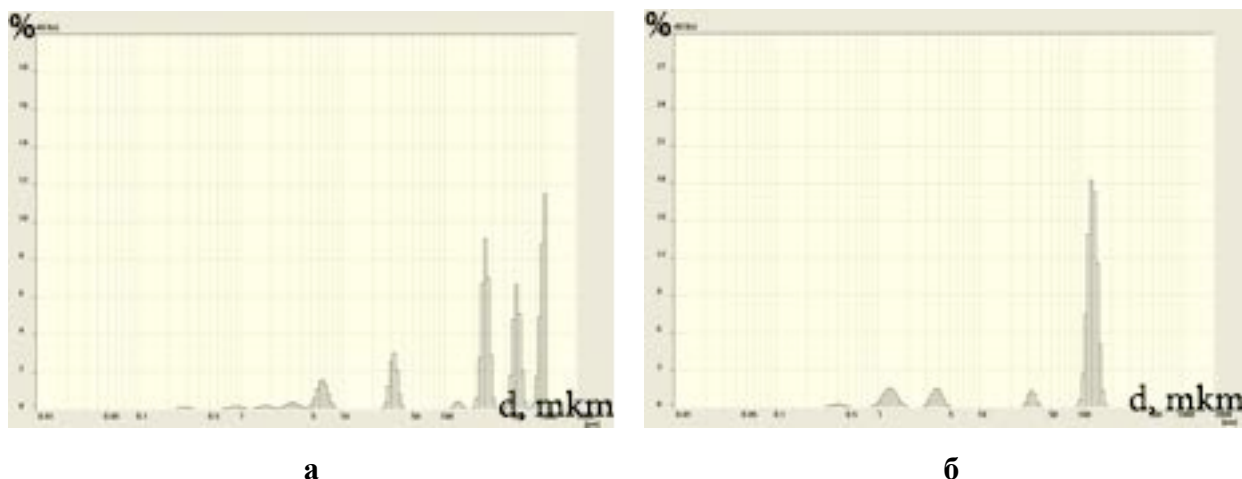


Рисунок 11 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – WC 2012 (бензин, объем 2,0 л); б – KS 2012 (бензин, объем 2,0 л)

Как показали исследования взятых в эксперимент автомобилей, пробег и тип топлива не оказывает серьезного влияния на гранулометрическую картину частиц, хотя стоит отметить, что в целом бензиновые двигатели производят более крупнодисперсные фракции.

Самым важным фактором, влияющим на твердые частицы с точки зрения экологического анализа, – объем двигателя. Автомобили с малым и средним объемом двигателя являются источниками самых опасных фракций и их характеристик.

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.

3.2. Вещественный состав твердых частиц

При исследовании 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 [34, 196].

3.2.1. Сажевые и пепловые частицы

Пепловый и сажевый компоненты преобладают в весовом количестве в выхлопах и дизельных и бензиновых двигателях [35].

Чаще всего можно отметить две формы продуктов сгорания в образцах выхлопов (рисунок 12): 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 токсичных (Cr, Zn, Pb, Sr). Иногда встречаются

труднодифференцируемые агрегаты частиц (рисунок 13). В таких агрегатах порой содержатся элементы и соединения с труднопрогнозируемыми биологическими свойствами – редкоземельные и благородные (рисунок 14).

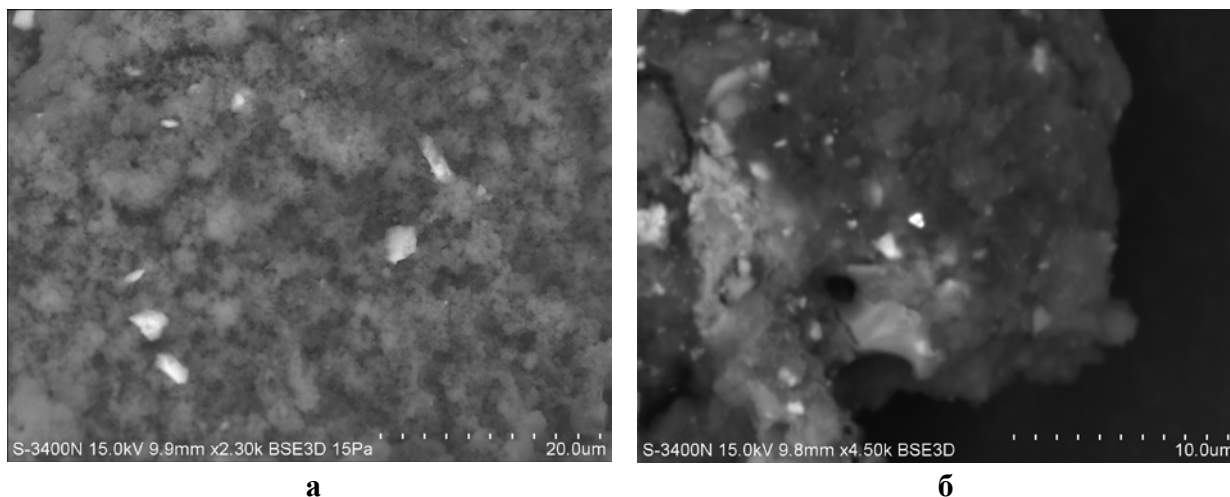
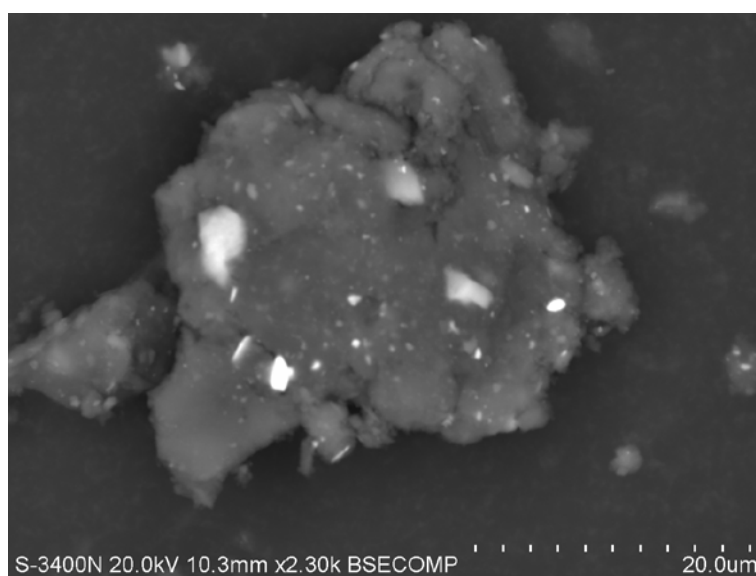


Рисунок 12 – Сажа (почти чистый С) и пеплы (С с содержанием S и N): а – частицы сажи, пеплов и алюмосиликатов (светлые) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин); б – частицы сажи, пеплов и микрочастицы металлов (Fe/Cr/Zn/Mn) (белые) из суспензии выхлопных газов автомобиля WP 2013 (объем 1,6 л, бензин). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: а – 20 мкм, б – 10 мкм

Рисунок 13 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2012 (объем 2,0 л, бензин).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 20 мкм



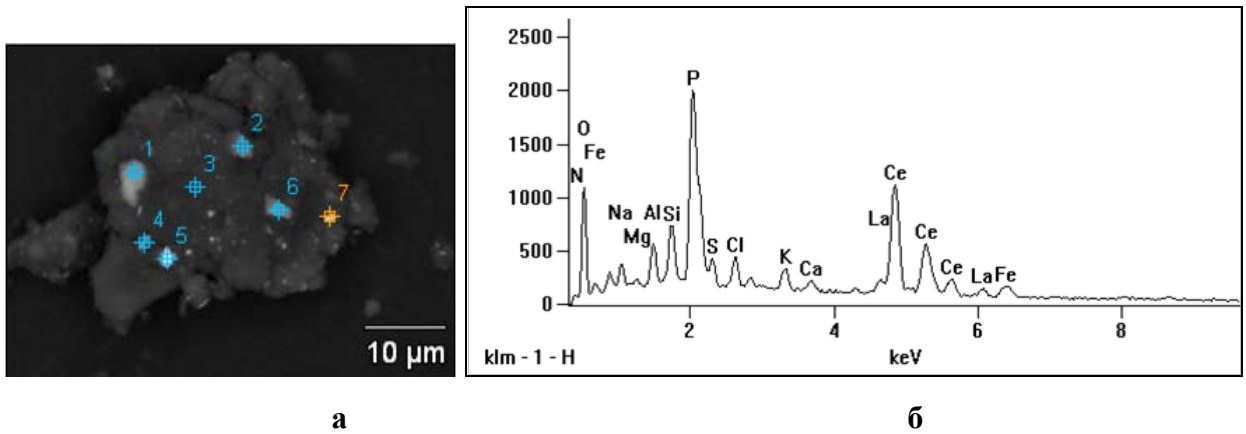


Рисунок 14 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2012 (объем 2,0 л, бензин): а – сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 10 мкм; б – спектр точки 5

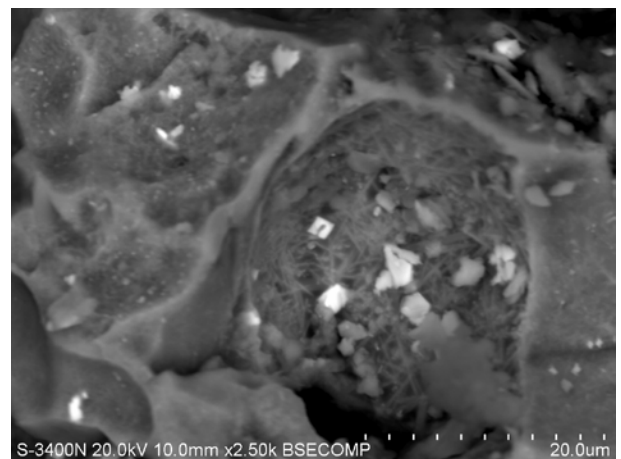
Это показывает способность сажевых частиц выхлопов повышать риск раковых заболеваний и служить причиной преждевременной смертности, вызывая осложнения респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний [141, 154, 161-162, 175, 249, 281].

В целом, морфологически сажевые и пепловые компоненты бензиновых и дизельных автомобилей различаются незначительно, несмотря на разные технологические процессы, протекающие в двигателях [130-131].

В пробах дизельных автомобилей чаще встречается наноразмерная сажа (рисунок 15), которая имеет специфическую форму.

Рисунок 15 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля WA 2012 (объем 2,0 л, дизель). В центре агрегата мы видим игольчатые структуры кристаллической сажи. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

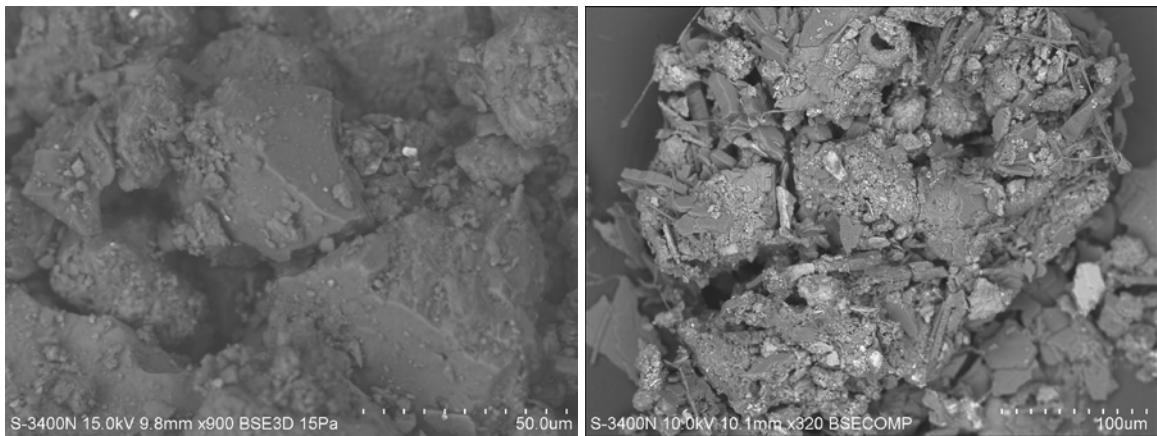
Измерительный отрезок 20 мкм



3.2.2. Минеральные частицы

Минеральные частицы обычно крупные, имеют размеры от 50 до 200 мкм и больше. Данный тип частиц легко сорбирует на своей поверхности сажу и вместе с ней тяжелые металлы и редкоземельные элементы. Эти частицы попадают в выхлопы из атмосферного воздуха, проникая через воздушный фильтр автомобиля.

Наиболее часто среди минеральных типов встречаются алюмосиликаты (рисунок 16), но обнаруживаются также кварц, барит (рисунок 17), галит и даже моноциты (фосфаты легких редкоземельных элементов).



а

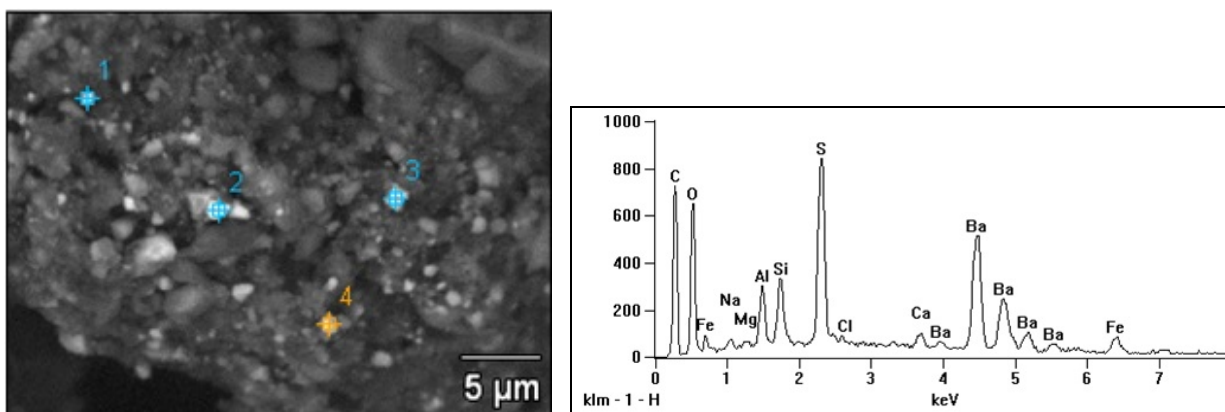
б

Рисунок 16 – Алюмосиликатные частицы из суспензии выхлопных газов автомобилей: а – SE 1998 (объем 2,0 л, бензин); б – IV 1993 (объем 3,1 л, дизель). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок: а – 50 мкм, б – 100 мкм.

Увеличение: а – х900, б – 320

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.



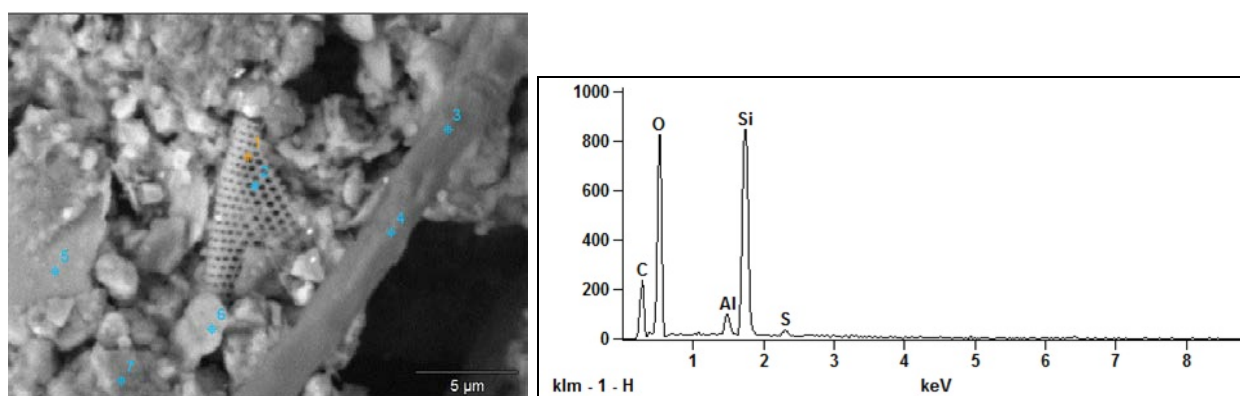
а

б

Рисунок 17 – Частицы барита (BaSO_4) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин) (а). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 5 мкм.

Спектр точки 1 (б)

Среди твердых частиц встречаются и экзотические компоненты, например, попавшие с воздухом панцири диатомовых (рисунок 18).



а

б

Рисунок 18 – Панцирь диатомовой водоросли из суспензии выхлопных газов автомобиля IV 1997 (объем 3,1 л, дизель) (а). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 5 мкм.

Спектр точки 1 (б)

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 (рисунок 19, а), Zn (рисунок 19, б), Pb, Ni (рисунок 20), Cr, Zn, Sn (рисунок 21), Sr (рисунок 22)), катализаторов (Au, Pt, Pd) (рисунки 23 и 24), а макрочастицы – элементы выхлопной системы (преимущественно Fe- (рисунок 25) и Ti-содержащие (рисунок 26)).

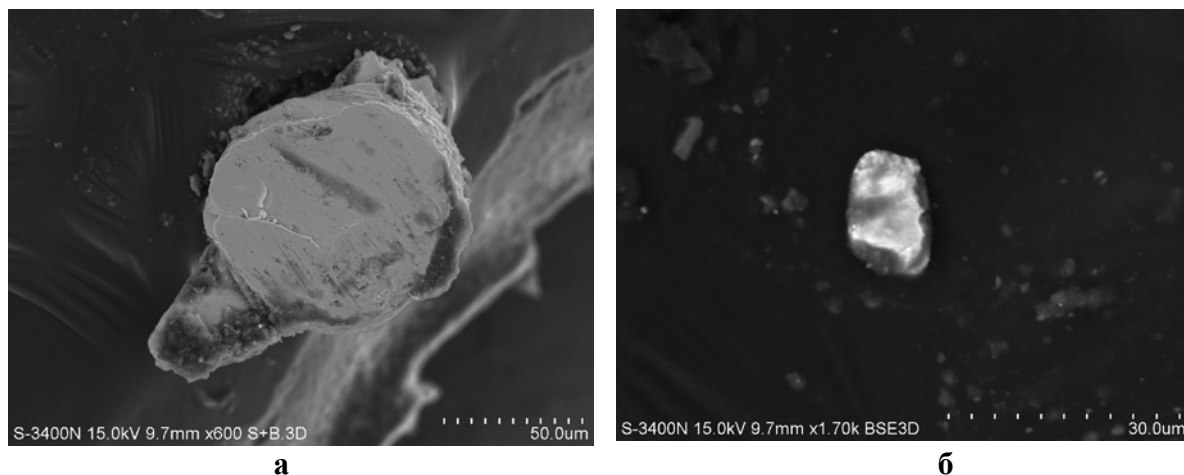


Рисунок 19 – Полиметаллическая частица (Fe/Cr) с сорбированной на поверхности сажей с содержанием Cr, Fe, Sn из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Zn-содержащая микрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок: а – 50 мкм, б – 30 мкм. Увеличение: а – х600, б – х1700

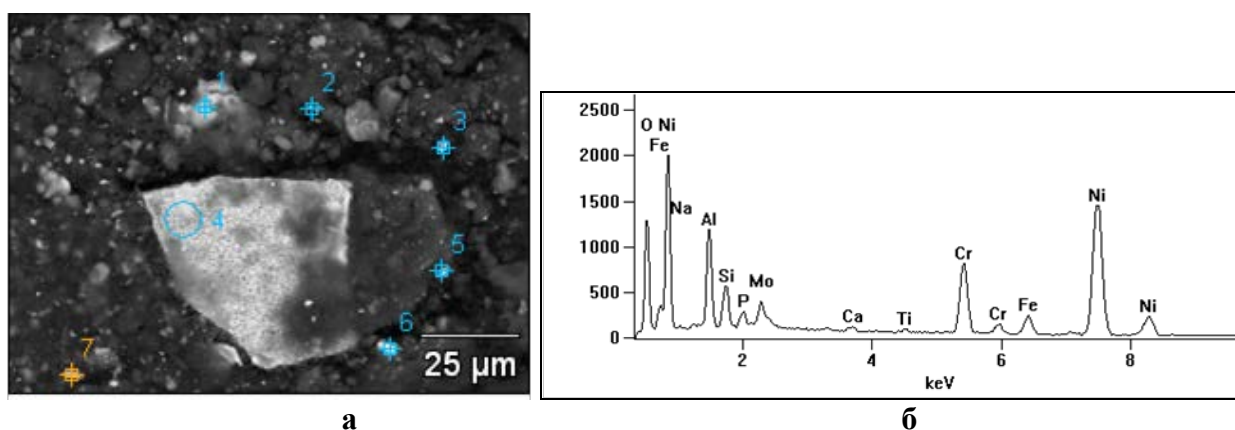


Рисунок 20 – Ni/Fe/Cr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля WT 2013 (объем 3,6 л, бензин) (а). Спектр точки 2 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 25 мкм

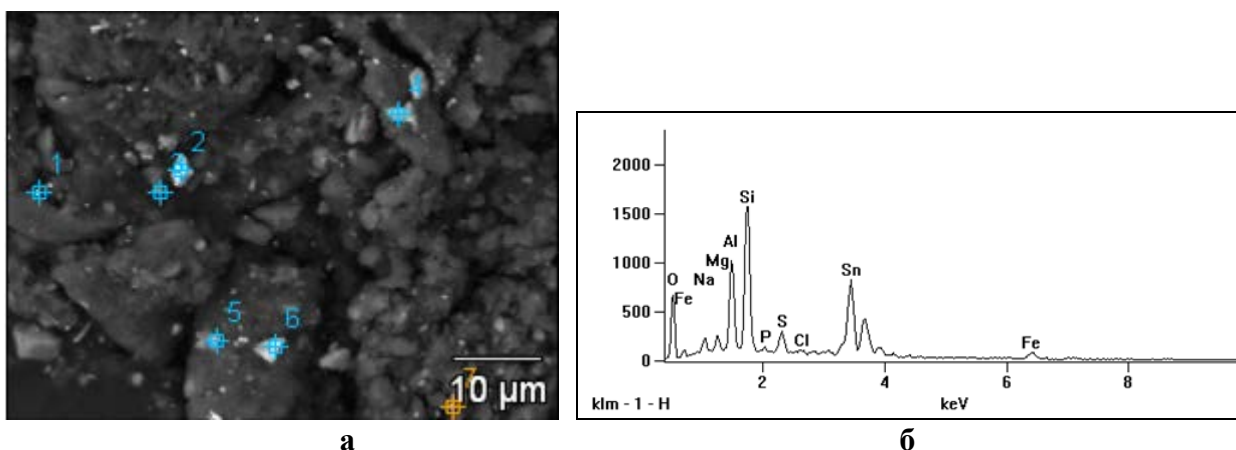


Рисунок 21 – Sn-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 6 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 10 мкм

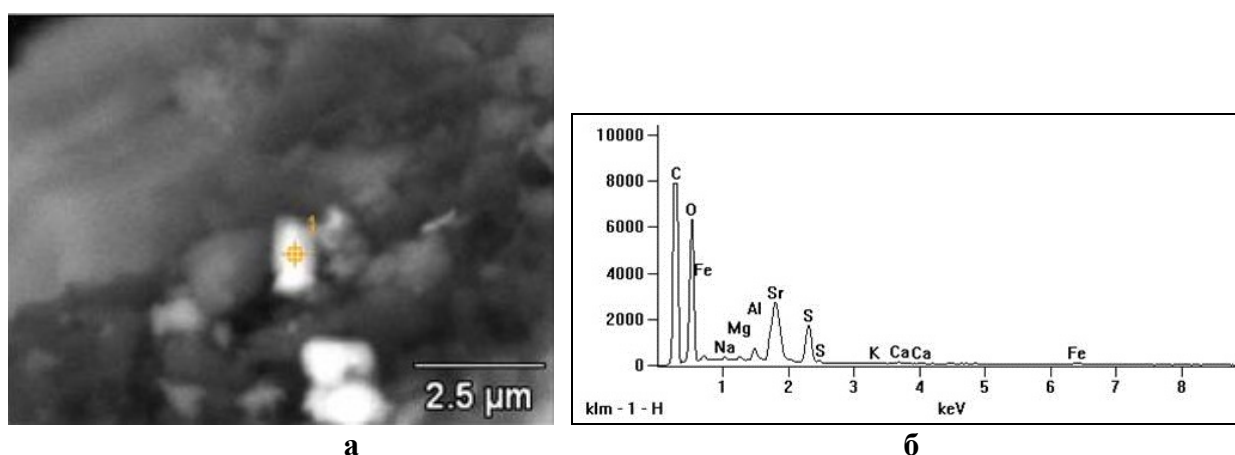


Рисунок 22 – Sr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля IV 1997 (объем 3,1 л, дизель) (а). Спектр точки 1 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 2,5 мкм

Достаточно часто встречаются в пробах микрочастицы соединений Zn, которым легируют стали для повышения их механических свойств и коррозионной устойчивости. Биологический эффект соединений Zr на организм человека и животных в настоящее время еще мало изучен.

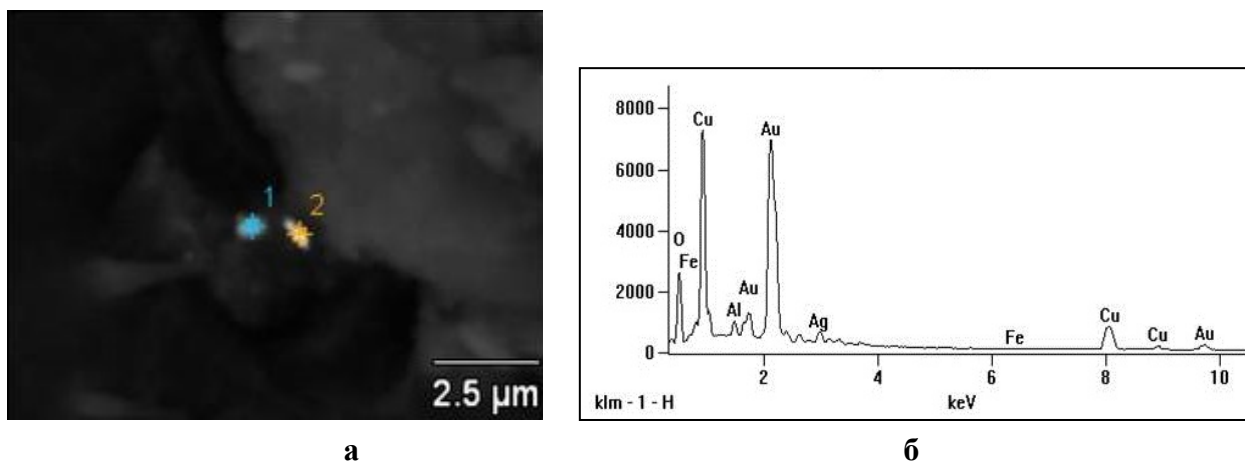


Рисунок 23 – Au/Ag-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 2 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 2,5 мкм

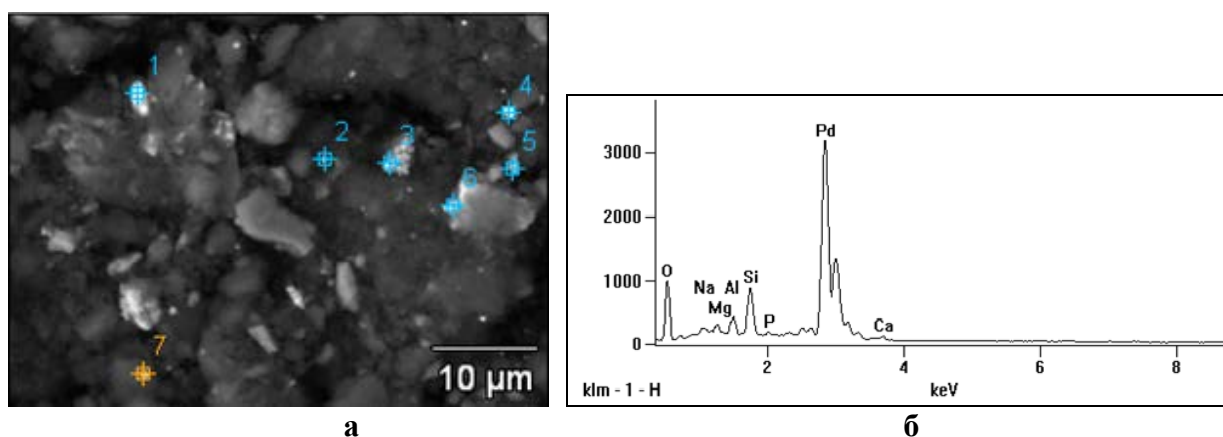


Рисунок 24 – Pd-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 2 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 10 мкм

В суспензии выхлопных газов автомобилей, работающих на бензине, часто встречаются частицы благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ir) (см. рисунки 23, 24).

При исследовании под электронным микроскопом суспензии выхлопных газов нами были обнаружены макрочастицы металлов размером от 100 до 1000 мкм (по результатам энергодисперсионного анализа),

преимущественно Fe (см. рисунок 25). Такие частицы не являются постоянными компонентами выхлопных газов, так как из-за своей массы они должны сразу падать на землю, но факт их обнаружения отметить необходимо.

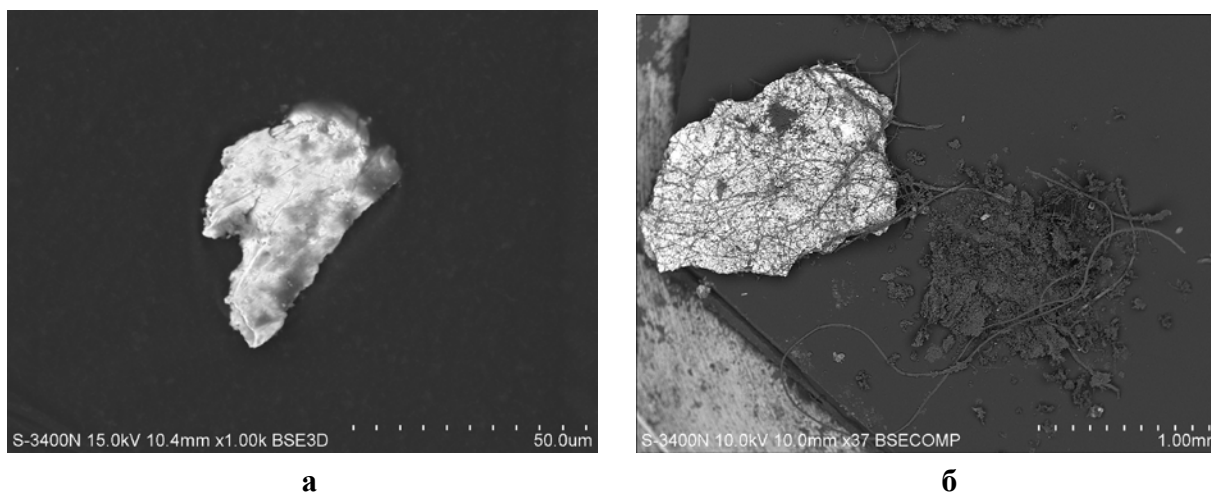


Рисунок 25 – Fe/Cr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Fe-содержащая макрочастица (светлая слева) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин) (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок: а – 50 мкм, б – 1000 мкм. Увеличение x37

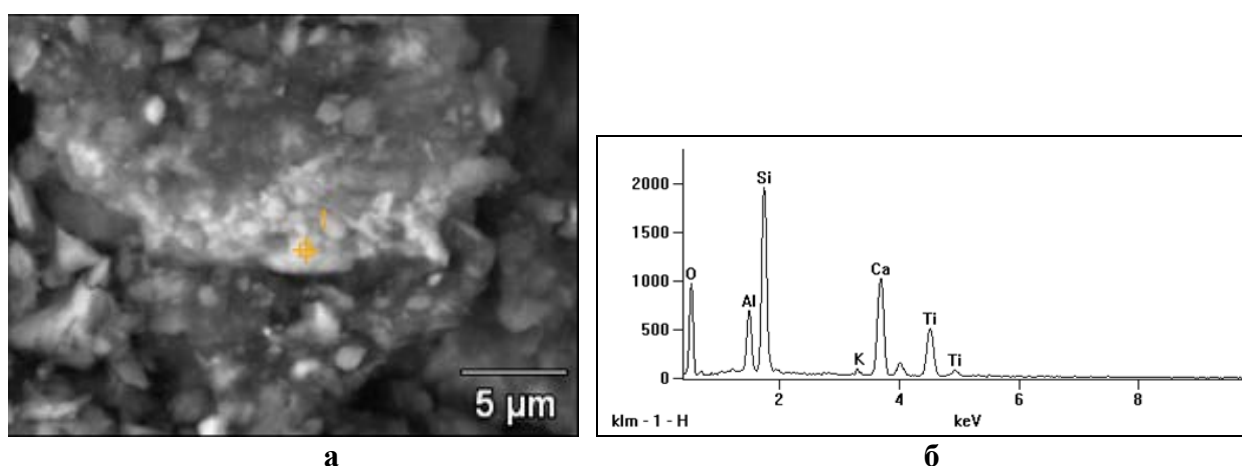


Рисунок 26 – Ti-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 1 (б).

Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Измерительный отрезок 5 мкм

Встречаются компоненты жаропрочных металлов, входящих в систему глушителя, например Ti (см. рисунок 26).

Содержатся в составе твердых частиц и типичные токсичные металлы, например Sr и Sn (см. рисунки 21 и 22), которые будут отрицательно влиять и на здоровье человека, и на окружающую среду.

Как мы можем отметить, новые автомобили являются источником токсичных металлов наравне с автомобилями с большим пробегом.

3.3. Масс-спектрометрический анализ суспензии выхлопных газов

Кроме твердых частиц с токсичными свойствами в пробах СВГ могут присутствовать и водорастворимые компоненты. Для их исследования была проведена масс-спектрометрия проб суспензии выхлопных газов для обнаружения тяжелых металлов [33, 195].

В таблице 6 представлен микроэлементный состав выхлопных газов.

Выхлопные газы содержат водорастворимые формы металлов, в том числе и тяжелых. Для того чтобы выявить наиболее значимые элементы, которые вносят наибольший вклад в состав твердых компонентов выхлопных газов, необходимо провести факторный анализ данных таблицы 7.

Факторный анализ позволяет установить взаимосвязь между различными факторами среды или исследуемого объекта предмета, снизить количество переменных, выделив их зависимость или же выделить наиболее значимые элементы данных.

При анализе наиболее сильно коррелирующие данные или переменные объединяют в один значимый фактор. Происходит перераспределение дисперсии между компонентами, и в результате получается простая и наглядная структура факторов или элементов, позволяющих дать оценку о наибольшем или наименьшем влиянии, или вкладе.

Так, проведя анализ различных элементов выхлопных газов разных автомобилей по объемам, классам, годам выпуска, мы можем увидеть наиболее значимые элементы, которые вносят наибольший вклад в структуру выхлопных газов автомобилей тех или иных типов и классов.

Таблица 6 – Содержание металлов в суспензии выхлопных газов, мкг/л

Код, год	Объем	Тип топлива	Mg ²⁴	Al ²⁷	Cr ⁵²	Mn ⁵⁵	Fe ⁵⁶	Co ⁵⁹	Ni ⁶⁰	Cu ⁶³	Zn ⁶⁶	Cd ¹¹²	Sn ¹¹⁸	Pb ²⁰⁷
Автомобили без пробега														
KP 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
VTo, 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 6

Код, год	Объем	Тип топлива	Mg ²⁴	Al ²⁷	Cr ⁵²	Mn ⁵⁵	Fe ⁵⁶	Co ⁵⁹	Ni ⁶⁰	Cu ⁶³	Zn ⁶⁶	Cd ¹¹²	Sn ¹¹⁸	Pb ²⁰⁷
Автомобили с пробегом														
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
TCa 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
TCo 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 7 – Данные факторного анализа элементного состава суспензии

ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

Металл	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

Для установления главных компонентов их оценки и проведения корреляционного анализа нами использовался программный комплекс SPSS Statistic версия 22.

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 таблице 7 приведен результат дисперсности переменных в зависимости от главных факторов и дана итоговая нагрузка по каждому элементу.

Наибольший вклад в нагрузку среди элементов имеют 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 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 того, частицы металлов в выхлопных газах автомобилей могут находиться в результате:

- механического износа агрегатов и двигателя;
- химического (коррозионного) износа агрегатов и двигателя;
- сгорания моторного масла и присадок;
- попадания из воздуха при работе двигателя [148, 218].

Наиболее весомым источником металлов 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 [287].

3.4. Анализ городских атмосферных взвесей вблизи автомагистралей

Для оценки воздействия твердых частиц выхлопов автомобилей на состав атмосферных взвесей, были 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 (таблица 8).

Таблица 8 – Распределение частиц по размерным фракциям на станциях отбора проб снега в городах Владивосток и Уссурийск

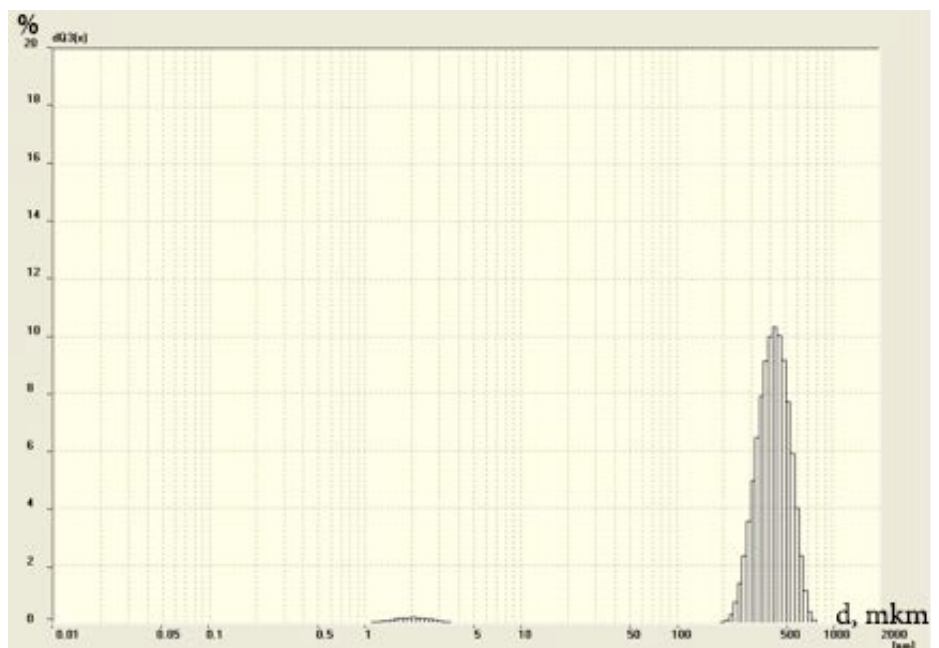
Показатель	Станции отбора проб в г. Владивостоке			Станции отбора проб в г. Уссурийске		
	Ст. В1	Ст. В2	Ст. В3	Ст. У1	Ст. У2	Ст. У3
Средний арифметический диаметр, мкм	678,3	12,86	30,39	964,91	175,1	7,48
Удельная поверхность, см ² /см ³	238,6	6527,3	32440,17	62,3	540,82	9303,11

Примечание. Обозначения станций отбора проб см. на рисунке 4.

Автомобильные трассы заметно влияют на состав и морфометрию частиц взвесей в атмосфере, увеличивая долю микрочастиц.

Более подробно типовые гистограммы размера частиц, обнаруженных в пробах снега в городах Владивосток и Уссурийск, отображены на рисунках 27–32.

Рисунок 27 –
Размеры частиц и
их доля (%) в
пробах взвеси из
района В1
(Владивосток,
спорткомплекс
«Олимпиец»,
контрольная точка)



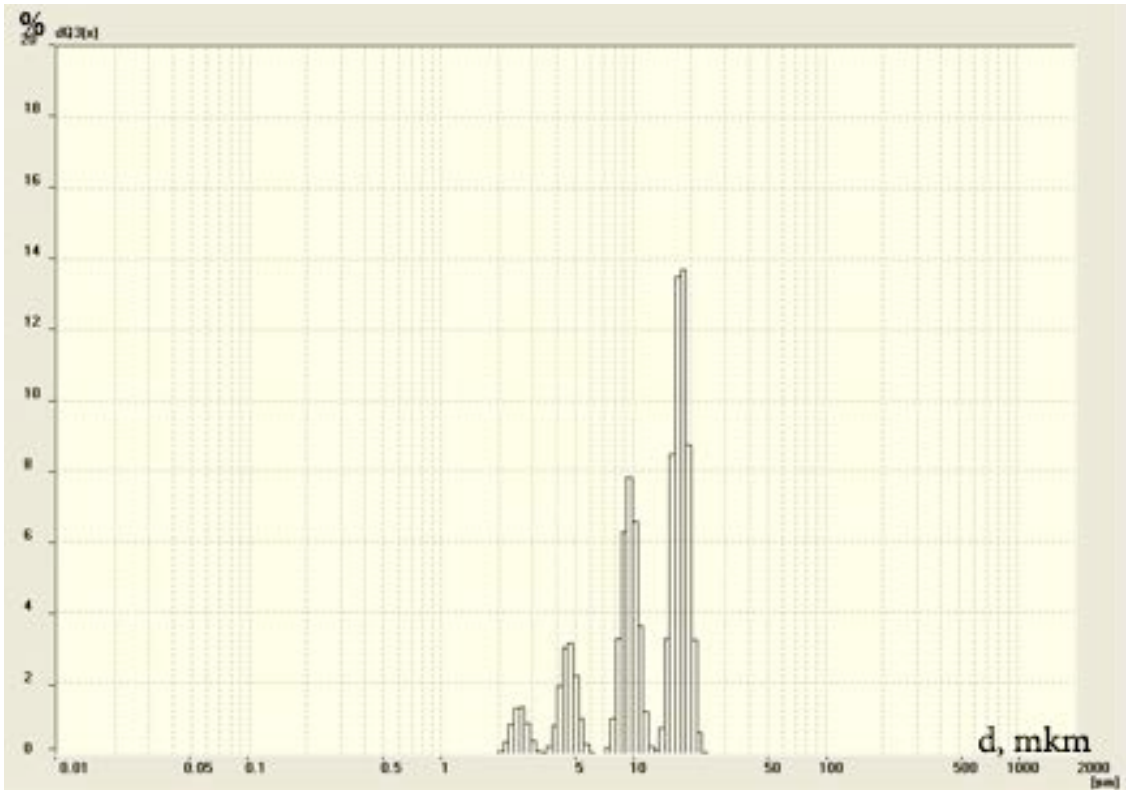


Рисунок 28 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из района В2 (Владивосток, кампус ДВФУ, о. Русский, 200 м от автодороги)

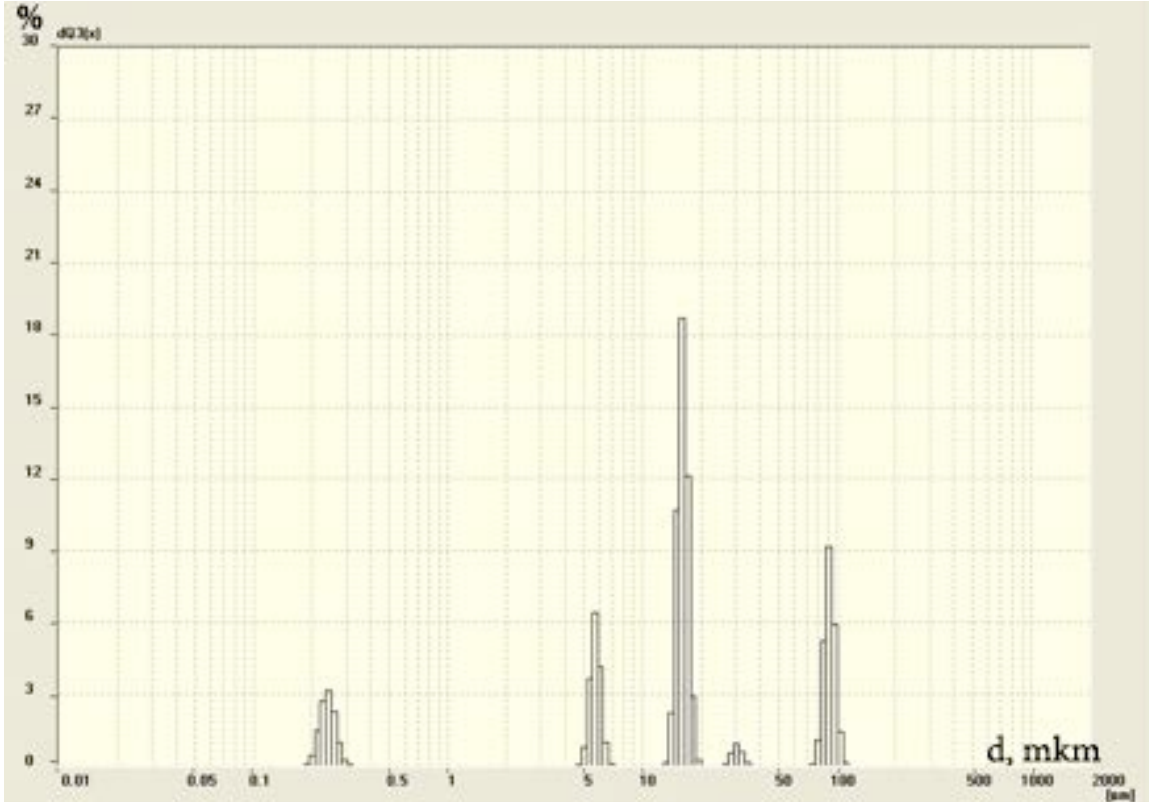


Рисунок 29 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из района В3 (Владивосток, ул. Вилкова, 5 м от автодороги)

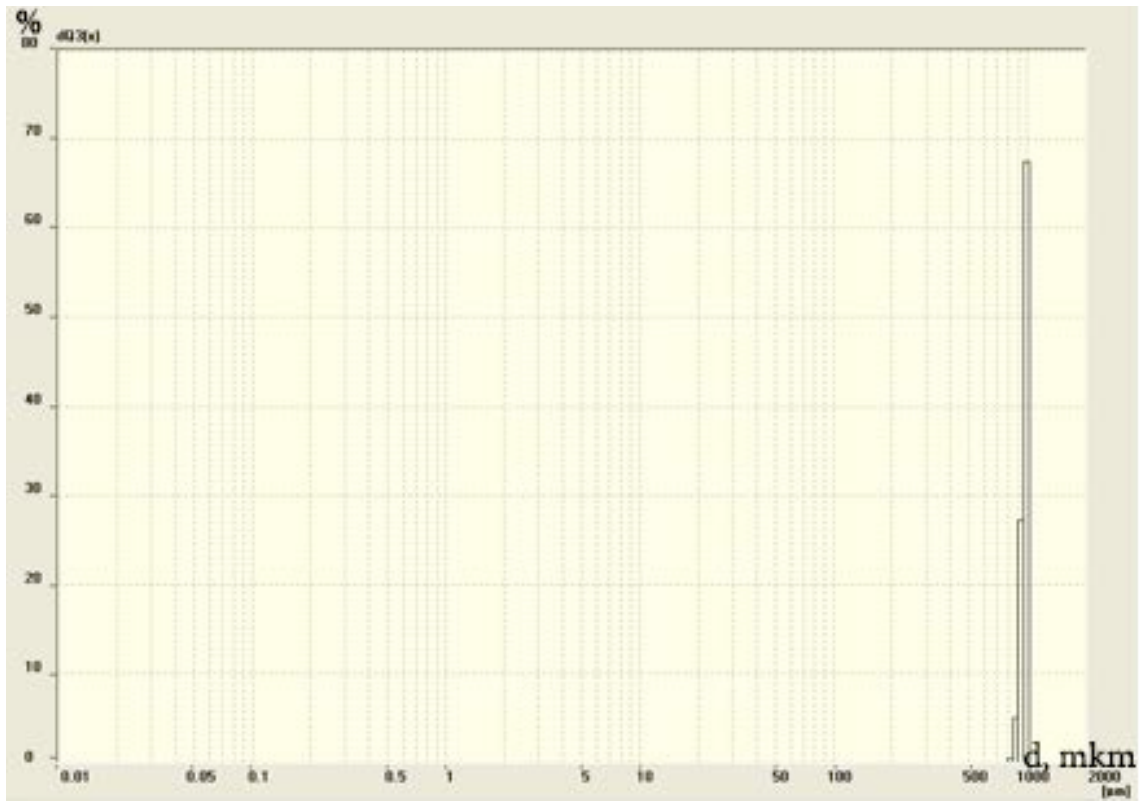


Рисунок 30 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район У1 (Уссурийск, район пос. Барановский, лесополоса на берегу р. Раздольной)

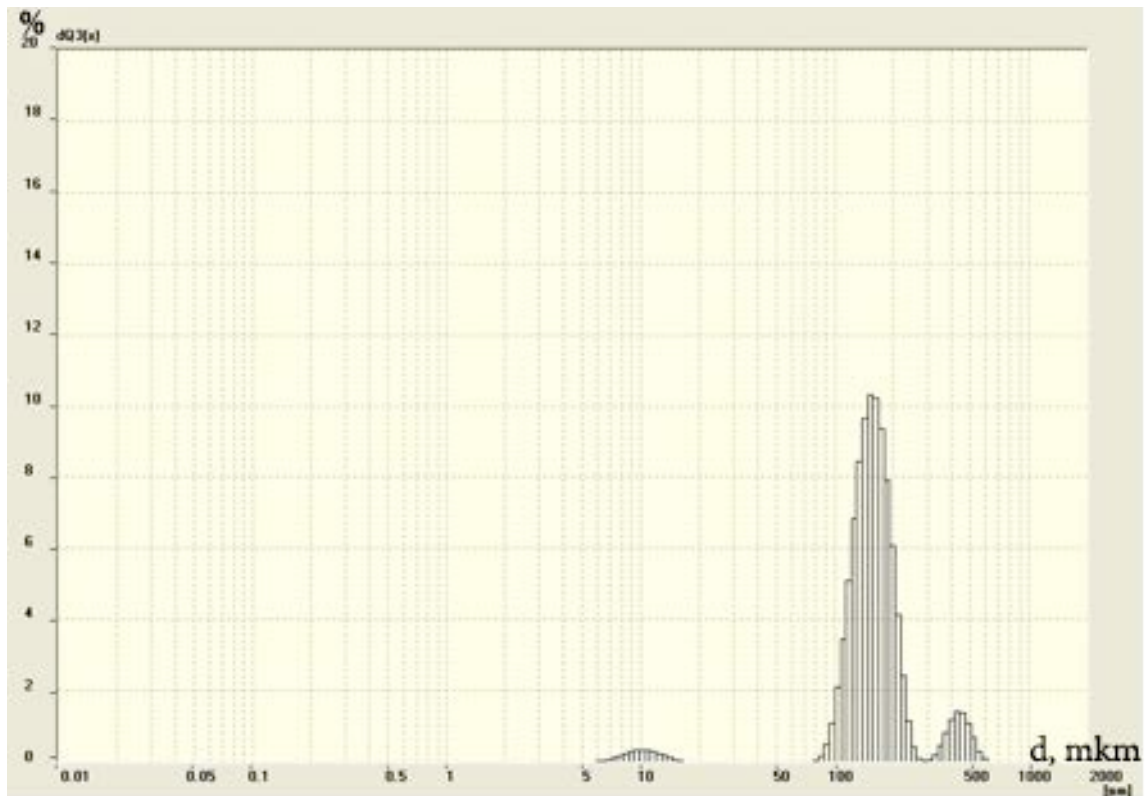


Рисунок 31 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район У2 (Уссурийск, оптовая база «Дружба», 200 м от автодороги)

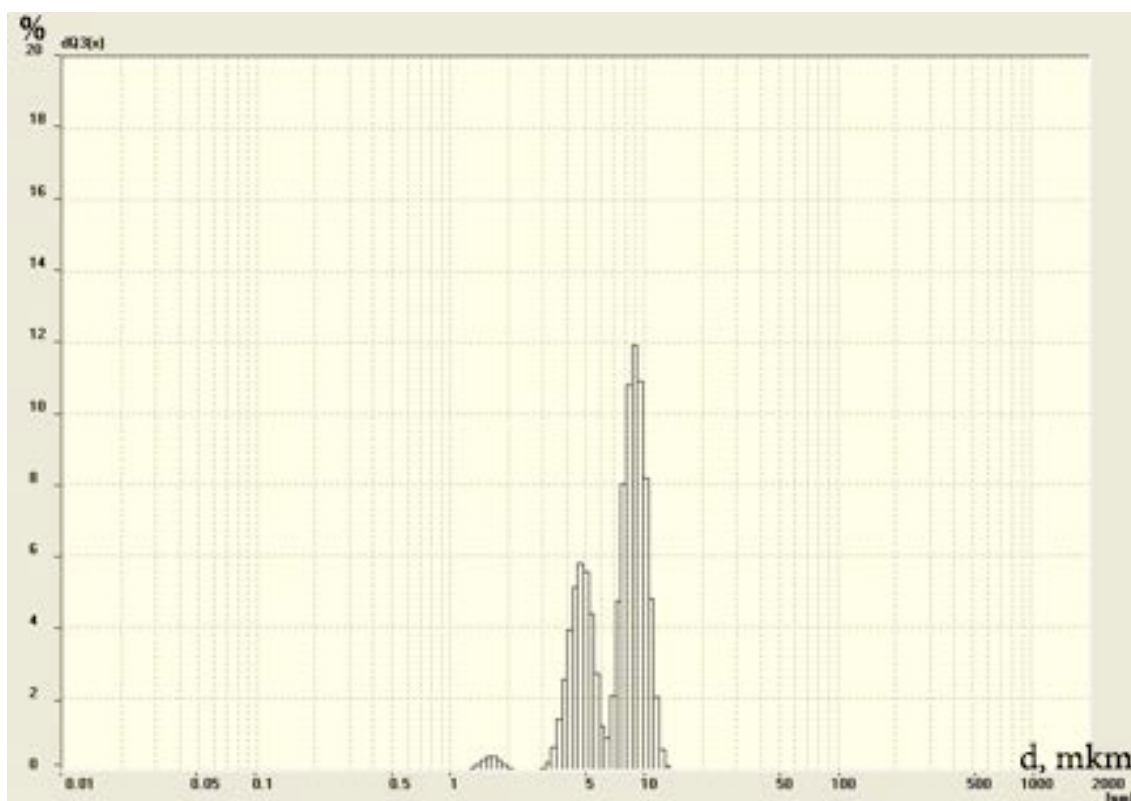
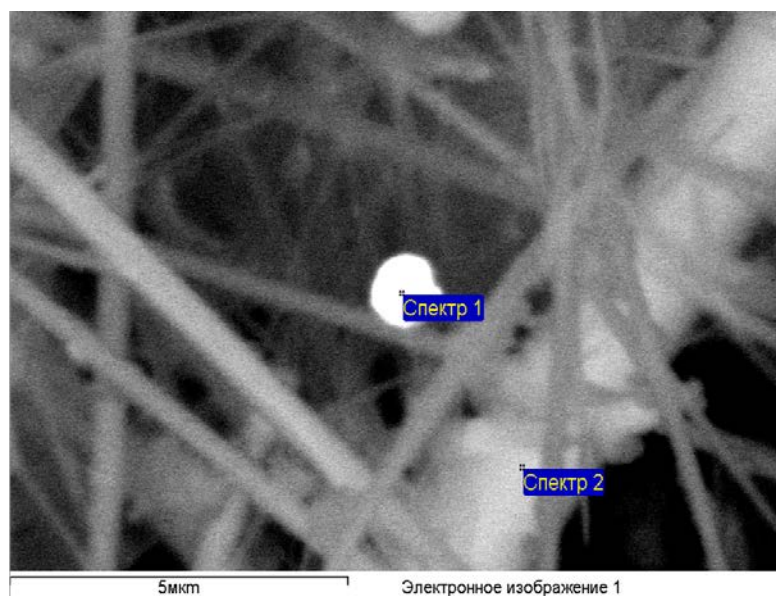


Рисунок 32 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район УЗ (Уссурйск, центр города, 5 м от автодороги)

Потребляемый воздух может содержать большое количество нано- и микрочастиц металлов как природного, так и техногенного происхождения (рисунок 33 и таблица 9).

Рисунок 33 –
Микроснимок частицы свинца (спектр 1) на фильтре воздушного пробоотборника вблизи автодороги (г. Владивосток), выполненный в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра.



В таблице 9 приводятся спектры по данным энергодисперсионного анализа

Таблица 9 – Массовая доля элементов 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

Выхлопы автомобилей в городе являются источником полиметаллических частиц, содержащих драгоценные металлы – Au, Pt, Pd (рисунки 34 и 35), которые входят в состав автомобильных катализаторов.

Рисунок 34 – Обзорный микроснимок полиметаллической частиц Au и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в таблице 10. Масштабная линейка – 2,5 мкм

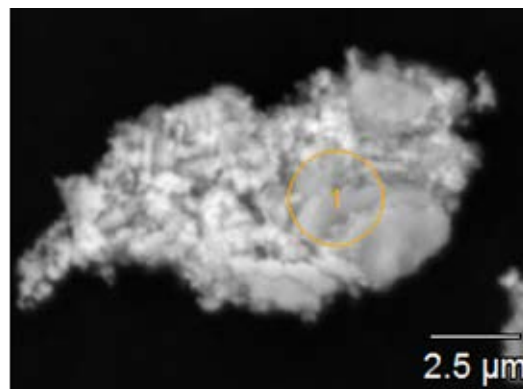


Таблица 10 – Массовая доля микрочастицы, содержащей Au и Pd

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 35 – Обзорный микроснимок полиметаллической частиц Au, Pt и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в таблице 11. Масштабная линейка – 10 мкм

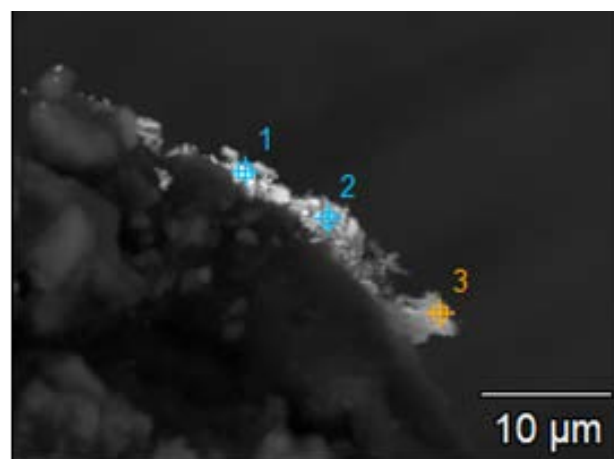


Таблица 11 – Массовая доля элементов микрочастицы Au, Pt и Pd

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

В водорастворимой части снеговых проб внутри исследованных городов нет особенных различий между пробами с различных точек отбора (таблица 12). 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.

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.

Таблица 12 – Средние концентрации элементов и металлов в снеговых пробах на станциях отбора проб, мкг/л, ррб*

Станция отбора проб	Элементный (химический) состав проб									
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Ba	Pb
Владивосток										
Ст. В1	41,49±12.4	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
Ст. В2	50,93±12.7	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
Ст. В3	32,59±9.8	0,361±0.2	24,43±7.3	32,56±8.14	2,37±0.7	15,97±4.7	51,56±15.4	0,205±0.12	186,43±27.9	0,55±0.3
Уссурийск										
Ст. У1	209±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
Ст. 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
Ст. У3	144,08±43,2	0,439±0,2	63,64±12,6	683,20±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 %.

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 [76]. Установлено, что загрязнение атмосферы от стационарных источников оказывает меньшее влияние на заболеваемость населения, чем от продуктов выхлопных газов автомобилей.

Исследования А.В. Леванчука (2015) [85] показали, что влияние твердых компонентов выхлопных газов, таких как металлы и сажа, оказывается выше, чем газообразной составляющей. Так, доля влияния частиц металлов и сажи на заболеваемость органов дыхания детского населения составила 20,96 %, в то время как доля влияния оксида серы составляет 4,40 %.

Рядом исследований было также подтверждено, что для здоровья человека наиболее вредоносным действием обладают такие компоненты выхлопных газов, как твердые нано- и микрочастицы сажи, которые негативно влияют на здоровье организма человека [155, 166, 294, 301].

Для установления связи загрязнения воздуха продуктами выхлопных газов с ухудшением здоровья людей в Приморском крае был проведен сбор и соответствующий анализ данных, указывающий на то, что рост численности автомобилей является одним из факторов ухудшения здоровья населения края. При установлении связи численности автомобильного транспорта и заболеваемости органов дыхания были выбраны две индикаторные группы – дети и подростки. 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.

Зависимость числа автотранспортных средств и уровня болезней органов дыхания детей и подростков определена с использованием корреляционного анализа Пирсона. Коэффициент корреляции Пирсона характеризует существование линейной зависимости между двумя величинами, в нашем случае это связь динамики роста автотранспорта, связанная с ростом населения и ростом заболеваний. Коэффициент корреляции Пирсона исчисляется в диапазоне от 0 до 1. Чем ближе его значение к единице, тем выше существующая зависимость между двумя величинами. При уровне статистической значимости 95% вероятность появления случайной связи очень мала ($p < 0,05$).

Данные по динамике заболеваемости и полученный коэффициент корреляции приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Численность автотранспортных средств (на 1000 чел. населения) и заболеваемости органов дыхания в городах Владивосток и Уссурийск Приморского края

Показатель	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Коэф. коррел. Пирсона	Уровень значимости
Владивосток								
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	R=0,353	P < 0,05
Подростки до 18 лет	24070,67	88972,15	77977,11	72747,68	77265,46	79502,32	R=0,728	P < 0,05
Уссурийск								
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	R=0,604	P < 0,05
Подростки до 18 лет	11569,32	79897,09	66846,36	66478,97	71138,15	69235,02	R=0,658	P < 0,05

Данные таблицы 13 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*

Результаты распределения клеточных популяций в экспериментальной группе мышей, которым вводились твердые частицы выхлопов автомобилей с бензиновыми двигателями, приведены на рисунке 36 и в таблице 14.

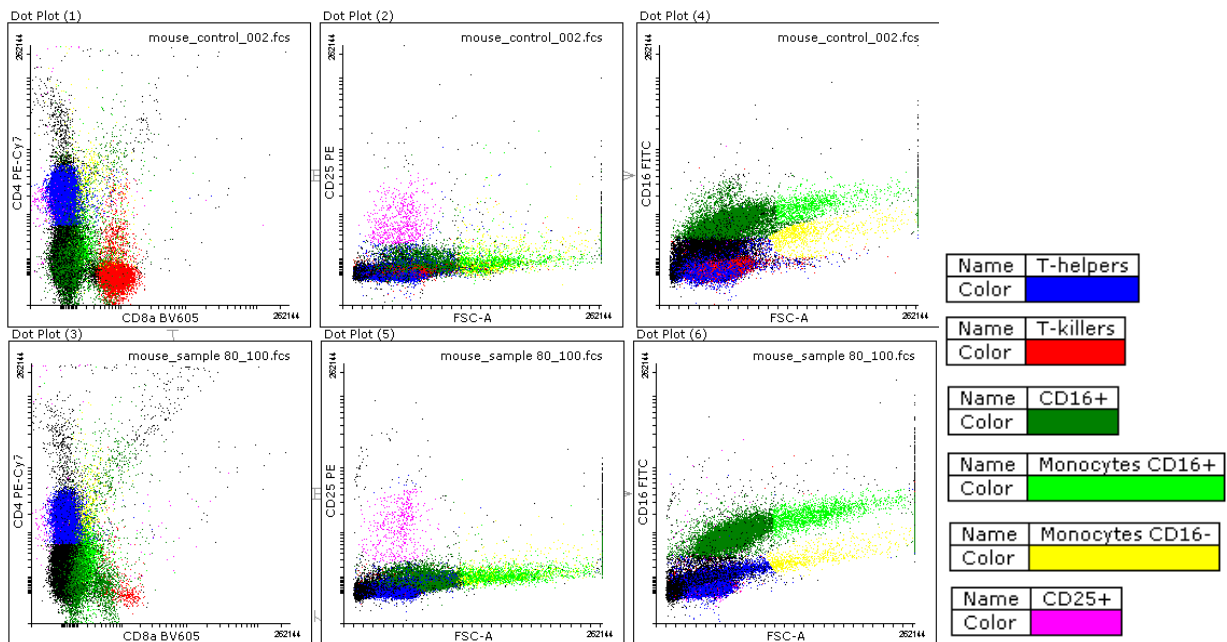


Рисунок 36 – Распределение популяций клеток (данные проточной цитометрии) при воздействии твердых частиц СВГ бензиновых двигателей

Результаты распределения клеточных популяций в экспериментальной группе мышей, которым вводились твердые частицы выхлопов автомобилей с дизельными двигателями, приведены на рисунке 37 и в таблице 15.

Таблица 14 – Численность клеточных популяций в контрольной группе и в группе получавших твердые частицы выхлопных газов бензиновых двигателей (Б)

Маркеры	Число клеток в контрольной группе	Число клеток в группе Б
Т-хелперы (CD4+; CD8–; CD3+)	24923±1246	16339±817
Т-киллеры (CD4–; CD8+; CD3+)	10627±531	578±29
CD16+	19095±954	13378±669
Моноциты CD16+	1874±94	1147±57
Моноциты CD16–	867±43	739±37
CD25+	651±32	511±25

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

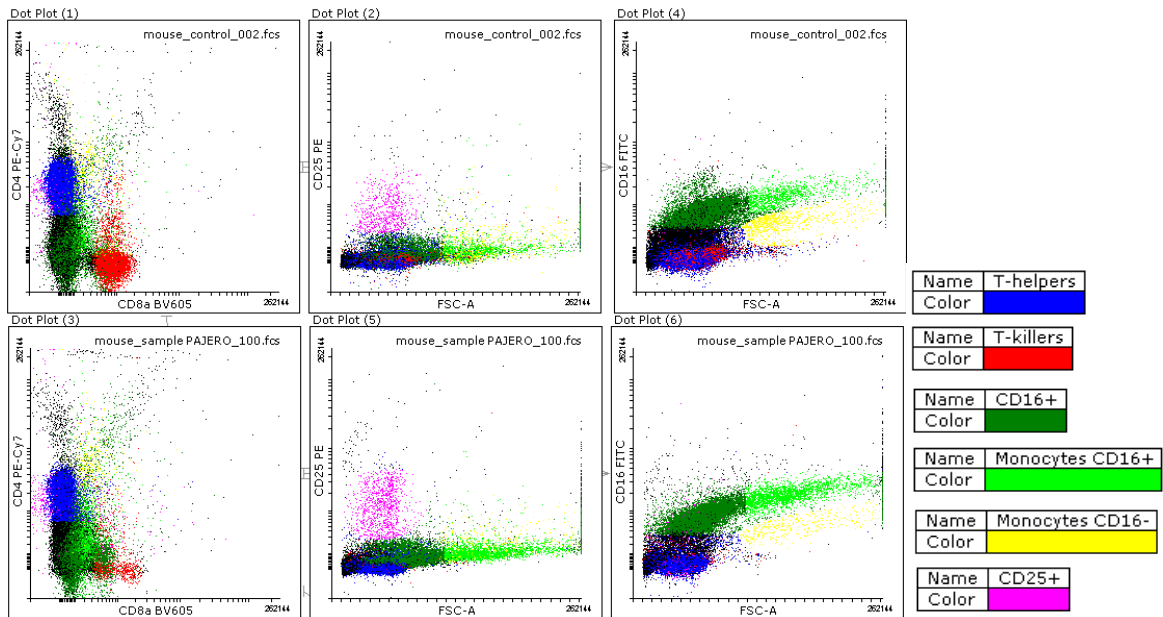


Рисунок 37 – Распределение популяций клеток (данные проточной цитометрии) при воздействии твердых частиц СВГ дизельных (Д) двигателей

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 (рисунок 38).

Таблица 15 – Численность клеточных популяций в контрольной группе и в группе получавших твердые частицы выхлопных газов дизельных двигателей (Д)

Маркеры	Число клеток в контрольной группе	Число клеток в группе Д
Т-хелперы (CD4+; CD8-; CD3+)	24923±1246	16571±828
Т-киллеры (CD4-; CD8+; CD3+)	10627±531	1287±64
CD16+	19095±954	16714±
Моноциты CD16+	1874±94	2436±836
Моноциты CD16-	867±43	407±20
CD25+	651±32	1076±54

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

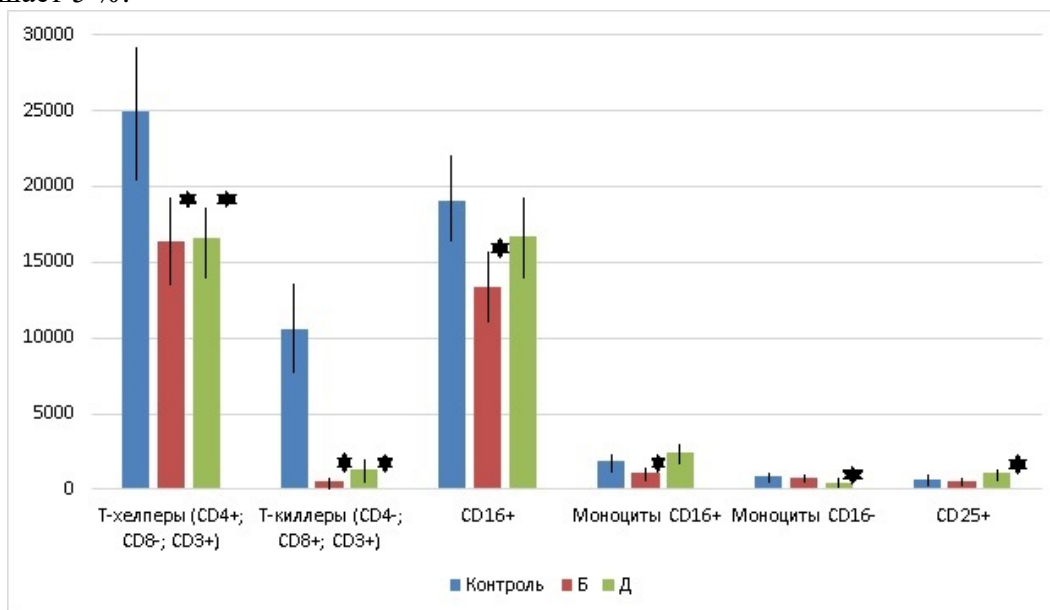


Рисунок 38 – Соотношение клеточных популяций под влиянием твердых частиц СВГ бензиновых (Б) и дизельных (Д) двигателей

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 %, 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.

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 [303]. 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 также наблюдается 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 подход исследования суспензии выхлопных газов с фиксацией твердых частиц в воде показал себя как удобный, 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 [3, 14].

Твердые частицы выхлопных газов являются по химическому и гранулометрическому составу опасными для окружающей среды и здоровья человека.

Результаты исследования показывают, что автомобили являются источником преимущественно микроразмерного загрязнения. Известно, что наибольшей опасностью обладают частицы с диаметром менее 10 мкм. Особенно малые размеры частиц (от 3,88 мкм) зафиксированы у дизельных автомобилей, в том числе и без пробега. Обнаружили частицы со среднеарифметическим диаметром менее 10 мкм в выхлопах 4 из 36 автомобилей. На первый взгляд этот факт тревоги не вызывает. Но еще у 10 автомобилей в выхлопных газах найдены частицы с размером от 10 до 30 мкм. Эти размерные классы очень близки друг к другу, и мы можем с большой вероятностью предполагать, что они также повышают нагрузку на организм человека и несут потенциальную опасность для здоровья. Например, известно, что многие животные покидают зону выпадения вулканических пеплов во время извержения. Стоит подчеркнуть, что вулканогенные частицы имеют большие размеры (десятки микрометров, а иногда и сотни) [21, 93], что явно больше, чем 10 мкм, которые считаются опасными с точки зрения гигиены и экологии человека.

Важным наблюдением является выявленная значительная площадь удельной поверхности сажевых и других частиц выхлопов (до 89871,16

см²/см³). Обнаружение с помощью сканирующей электронной микроскопии токсичных металлов (Cr, Sr, Zn, Pb и др.), сорбированных на поверхности частиц, делает твердые частицы выхлопов одними из опасных для здоровья человека компонентов воздушной среды.

В городских районах автомобили являются источником более 50 % всех частиц размерности менее 10 мкм [297].

Установлено, что твердые компоненты выхлопных газов (частицы) представлены в различных размерностях, имеющих различную степень влияния на здоровье человека. Наиболее вредное воздействие оказывают частицы, имеющие размерность от 1 до 2 мкм и от 2,5 до 10,0 мкм (PM_{2.5}, PM₁₀). Это связано прежде всего с высокой проникающей способностью этих частиц. Благодаря своим микроразмерам эти частицы проникают глубоко в легкие не только людей, но и всех организмов, дышащих атмосферным воздухом благодаря легким. Частицы размерностью 40 нм имеют скорость осаждения в легких в 2,5 раза выше, чем частицы размерностью 100 нм и выше [247].

Твердые частицы выхлопных газов, попадающие в атмосферу, являются серьезной проблемой для здравоохранения не только из-за их доказанного негативного влияния в виде прямого воздействия на живые организмы, но и вследствие их вклада в образование фотохимического смога. Они так же оказывают влияние на радиационный баланс атмосферы, выступая в качестве ядер конденсации для образования облаков и для инверсионных процессов в верхних слоях атмосферы. Известно, что частицы, имеющие размерность менее 2,5 мкм, активно рассеивают и поглощают солнечный свет [158, 214].

Отмечается, что при отсутствии аэрозолей, включающих твердые частицы, видимость на прямых участках могла составлять до 300 км, а при их наличии видимость в городских районах Китая, например, составляет всего 8–10 км, хотя может иногда составлять и 25–30 км [170]. Кроме этого, на эти частицы приходится большая часть органического углерода в городской

среде – 35–45 % общей массы аэрозоля в городской среде. Масса химических элементов, среди которых металлы, органические летучие соединения, сульфаты, вступают в реакцию с газообразными продуктами и другими элементами атмосферного воздуха, образуя вредные и токсичные соединения, которые пагубно влияют на все живое.

Такое свойство частиц обусловлено тем, что в их составе адсорбированы ПАУ (полиароматические углеводороды), которые, как известно, обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, а содержание в них сульфатов и металлов приводит к болезням дыхательных путей и к общим негативным последствиям для здоровья человека.

Известно, что нормативные документы в области контроля за выхлопными газами и выбросом вредных веществ в настоящее время призваны регламентировать количество частиц, общую массу на единицу пути, однако остальные характеристики нормированию не подлежат, а как было отмечено выше, главным поражающим фактором твердых компонентов выхлопных газов являются их морфометрические характеристики и вещественный состав. Поэтому концентрация частиц в воздухе не единственный параметр, негативно влияющий на атмосферу и здоровье человека [29]. Размерность частиц оказывает наибольшее влияние на механизм осаждения этих частиц в легких человека: чем размер меньше, тем выше проникающая способность частиц. Кроме этого, чем меньше размер частицы, тем больше ее удельная площадь поверхности в отношении квадратный сантиметр на кубический сантиметр ($\text{см}^2/\text{см}^3$), что отражает ее большую способность сорбировать большее количество канцерогенных веществ, химических элементов и тяжелых металлов, что в связке с высокой биодоступностью и проникающей способностью этих частиц делает их очень опасными для здоровья человека [188].

Результаты эпидемиологических и токсикологических исследований показали положительные корреляции неблагоприятных последствий для здоровья от воздействия мелких частиц [279, 284-285]. Содержащие большое

количество ПАУ мелкие частицы в районах с интенсивным движением транспорта оказывали неблагоприятное воздействие на здоровье жителей [155; 166].

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), а макрочастицы – элементы выхлопной системы (преимущественно Fe-содержащие).

Интересным фактом является наличие 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. Биологические эффекты этих металлов изучены мало, но одно очевидно – вряд ли насыщение воздушной среды наночастицами положительно скажется на здоровье людей.

Частицы металлов являются достаточно токсичным компонентом выхлопных газов [174, 287]. Их соединения относятся исследователями к числу наиболее токсичных элементов, и в медицине даже появилась новая нозологическая форма – металлоаллергоз [118, 187].

Исследования показывают, что источником таких металлов, как Sb и Cu, является износ материалов тормозных колодок [208], основное количества Zn образуется в результате износа шин [140], а Cr участвует в качестве присадок к топливу и маслам [298]. Al-Khashman (2004) [146] отмечает, что наиболее массовыми элементами загрязнения городской среды (по анализу городской пыли) являются Fe, Cu, Zn, Ni и Pb.

Микроэлементный анализ аэрозольных частиц (PM) является важным фактором оценки качества воздуха и риска для здоровья [271]. Концентрации переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) получили особое внимание в силу их прямого влияния на воспаление легких и здоровье [172, 262].

Свинец, медь, кадмий, марганец и цинк были выбраны для количественного определения, поскольку эти тяжелые металлы чрезвычайно токсичны для человеческого организма. Свинец является элементом, который может повлиять на работу каждого органа и системы в организме.

Влияние свинца сказывается на работе центральной нервной и костной систем, особенно у детей, эти системы являются слабыми и наиболее уязвимыми. Кроме того, ущерб может быть нанесен работе почек репродуктивной системе и работе мозга. Этот металл является легкодоступным, так как в большом количестве содержится в городской среде. В виде пыли, содержащей частички свинца, может быть легко вдыхаемым и проглатываемым.

Медь является менее опасным металлом, чем другие тяжелые металлы, из-за уже и так высокого содержания в организме человека, но, как и любой другой элемент, в избытке он токсичен. Медь может скапливаться в головном мозге и печени и привести как к физическим, так и к психологическим расстройствам. Гипогликемия и анемия связаны с избытком меди, их симптомы – гиперактивность, трудности в обучении детей.

Кадмий – это особо токсичный тяжелый металл из перечисленных в качестве канцерогенных веществ. Вдыхание этого элемента уже на начальных стадиях может повредить легкие, а при проглатывании будет раздражать желудок. Кадмий накапливается в почках и является возможным источником заболевания почек. Другие симптомы могут включать алопецию, анемию, артриты, остеопороз, ухудшение роста и гипертонию.

Марганец – металл, который является наиболее токсичным при вдыхании. Попадая из легких прямо в кровь, он транспортируется непосредственно в мозг без метаболизма в печени, следовательно, его избыток может привести к некоторым неврологическим нарушениям. Естественно, марганец используется в ферментах, и в результате обмена

веществ, связанных с использованием железа, высокие уровни марганца могут нарушать всасывание пищевого железа, что приводит к анемии.

Цинк является важным элементом, который используется для ферментативных целей. Тем не менее превышение его уровня будет мешать метаболизму железа и меди в организме. Большие дозы цинка – соответственно ниже уровень марганца, что повысит восприимчивость аутоиммунных реакций. Дальнейшие симптомы могут быть такими как анемия, задержка роста и повышение содержания липопротеидов низкой плотности (ЛПНП), приводящее к повышению уровня холестерина в крови [278].

Следует, отметить, что наличие других тяжелых металлов дает сходные симптомы и заболевания, особенно на фоне недостатка других основных металлов в организме. Такими металлами являются Au, Pt, Pd, Rh (используются в качестве катализаторов) [295].

Токсичное действие металлов платиновой группы выражается в так называемом «платинозе». «Платинозы» вызывают бронхиальную астму, экзему, крапивницу, ринофарингит, бронхит, конъюнктивит, зуд кожи. В последнее время среди платинозов также выделяются гипоталамический синдром и поражения других органов (гастрит, гепатит, нефрит и др.). Кроме этого, металлы платиновой группы обладают очень высокой сенсibiliзирующей активностью в отношении контактирующих с ними людей, в результате чего развивается преимущественно гиперчувствительность замедленного типа: бронхиальная астма, поражение кожи, органа зрения, гипоталамический синдром. В основе патогенеза лежат также особые механизмы взаимодействия солей платиноидов со сложными биосистемами организма. Эти механизмы включают гистаминолиберирующее, антимитотическое действие, нарушение транспортных функций клеток, дисбаланс адренореактивных систем. Наблюдается тотальное угнетение Т- и В-клеточного иммунитета, развитие вторичного иммунодефицита [107].

Результаты наших исследований в целом созвучны с данными других исследователей. Так, проведенный анализ пыли с 46 точек в городе Витбанк (ЮАР) показал высокую концентрацию металлов [302]. Масс-спектрометрия проб фракции менее 0,125 мм с использованием индуктивно связанной плазмы продемонстрировала содержание Fe (17,7 %), Cr (4,3 %), Mn (2 %), Ni (366 мг/кг) и V (4,410 мг/кг). Факторный анализ показал три источника загрязнения. Первый – автомобильные выхлопы, что способствует высокой концентрации Cu, Pb, Sb, Sn. Вторым источником связан с металлургическими предприятиями, снабжающими выбросами Fe, Co, Mn, Vn. Следы ванадия обнаруживались в дорожной пыли на удалении 20 км от источников выброса. Высокое содержание Cr наблюдалось в четырех пробах рядом с промышленной зоной. Последним источником загрязнения были частицы золы, поступающие с электростанций и золоотвалов. Элементы, которые связаны с этим источником, – Al, Sr и Li [302].

Исследования в Индии показали, что автомобили выбрасывают вместе с выхлопными газами наночастицы металлов Pb, Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Se и V. Вдоль оживленных магистралей с наибольшим трафиком наблюдается повышенное содержание Zn, Fe, Cu, Cr, Pb, Ni. Было установлено, что, несмотря на запрет этилированного бензина, свинец продолжает находиться в атмосфере, попадая туда из дорожной пыли, в которой он в течение длительного времени аккумулировался. В то же время исследователи отмечают, что наибольшее количество Zn, вероятнее всего, находится в воздухе из-за износа шин, а Cu и Ni – скорее из-за износа тормозных накладок, чем от продуктов сгорания топлива [153, 221].

Анализ проб пыли в Йокогаме методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выявил наличие следующих элементов и металлов: Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, Pb и Bi [225]. Отмечено, что наличие металлов в воздушной среде обусловлено не только выхлопом автотранспорта, но еще и выбросами промышленности, кроме того, повышенное содержание цинка является следствием износа

автомобильных шин и выбросов гальванических производств. Наличие в воздухе сульфатов обусловлено выбросами морской соли [225]. Аналогичные исследования проводили и другие ученые [184, 188, 237, 292]. Установлено, что использование различных антидетонационных присадок к бензинам повышает содержание в выхлопных газах микрочастиц металлов Pb, Fe и Mn [194].

Автомобили, оборудованные каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов, являются источником таких металлов, как Pd, Pt и Rh. Установка катализаторов позволяет уменьшить выбросы углеводородов, NO_x и CO. Наиболее распространенный катализатор состоит из сот, скелет которых представляет собой $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$. Далее соты покрываются металлами платиновой группы, PGE (Pd, Pt и Rh), оксидами Ce, Zr, La, Ni, Fe и щелочноземельных металлов для повышения производительности катализатора [236, 255, 263].

Таким образом, каталитические нейтрализаторы являются источниками Pd, Pt и Rh вместе с выхлопными газами транспортных средств.

Есть обратная зависимость между содержанием в выхлопных газах Pd, Pt и Rh и состоянием каталитических преобразователей: чем новее катализатор, тем меньшее количество металлов он испускает [198].

Сравнение выхлопных газов автомобилей, работающих на бензине и на пропан-бутане, показывает, что общий объем твердых частиц и элементов выше в газах автомобилей, работающих на бензине [236]. Кроме этого, определено, что на конечный выхлоп влияет фоновое содержание определенных элементов в моторном масле. Также эти авторы связывают увеличение выбросов Pt, Pd и Rh с действием катализаторов. Отмечается, что при работе двигателя на бензине концентрация этих металлов в выхлопных газах выше, чем у работающих на газе: в бензине высокое содержание серы, которая образует сульфаты, способствующие разрушению каталитических нейтрализаторов и соответственно большему выносу оттуда покрывающих их металлов [236].

Одним из важнейших выводов данной диссертационной работы является доказательство факта, что не только машины с большим пробегом из-за износа деталей являются того источником выброса в атмосферу микродисперсных частиц и металлов. Как было показано нами, новые автомобили (без пробега) могут поставлять не меньше, а иногда и больше тяжелых металлов, и микрочастиц (что ярко выражено у дизельных автомобилей) [130-131]. 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 выбросов новых автотранспортных средств.

Другим важным выводом нашей работы является наблюдение влияния автотрасс на состав атмосферных взвесей во Владивостоке и Уссурийске. Так, как видно из данных таблицы 12, у автодорог мы наблюдаем повышенное содержание микроразмерных частиц с большой площадью поверхности. Это микроразмерное загрязнение негативно отражается на городской экологии в целом и здоровье людей в частности.

Особую опасность представляют выхлопные газы дизельного двигателя, которые обладают более мутагенным и канцерогенным свойствами. Согласно докладам таких организаций, как National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH..., 1988), International Agency for Research on Cancer (IARC..., 1989), Института здоровья (HEI..., 1995) или US Environmental Protection Agency (US EPA..., 2000), твердые компоненты выхлопных газов дизельного двигателя получили определение как потенциальный или вероятный канцероген для человека. Также было отмечено, что именно твердые частицы выхлопных газов дизельных двигателей вызывают аллергические реакции организма, оказывают негативное влияние на сердечно-сосудистую и репродуктивную системы человека [246, 301].

Воздействие дизельного выхлопа усиливает экспрессию IL-13 в эпителии бронхов здоровых людей, вызывая аллергические реакции, а также развитие или обострение признаков астмы [265].

Влияние на сердечно-сосудистую функцию человека выхлопными газами дизельных автомобилей выражено в ухудшении сосудистого тонуса, обусловленного трансфекцией и увеличением жесткости стенок сосудов. Кроме этого, доказано прямое влияние этих выхлопов на развитие эндогенного фибринолиза. Эти факторы являются ключевыми к пониманию того, как загрязнение атмосферного воздуха приводит к развитию атеротромбоза и впоследствии к инфаркту миокарда [254, 276].

Эти данные подтверждают исследования, проводившиеся в Шанхае и установившие, что всплеск концентрации частиц 2,5 и 10 мкм в воздухе приводит к резкому увеличению смертности, вызванной болезнями сердечно-сосудистой системы человека [220]. Кроме этого, многочисленные эпидемиологические исследования в течение последних 20 лет подтвердили, что кратковременное воздействие загрязненного атмосферного воздуха вносит свой вклад в повышение кардио-респираторной смертности и заболеваемости [160].

Длительное воздействие автомобильного трафика на тех, кто живет на расстоянии 100 м от главной дороги, значительно увеличивает смертность из-за болезней сердца [254].

Крайне опасными являются микрочастицы металлов еще и вследствие своей способности накапливаться в организме живых существ до опасных концентраций [219].

Не меньшую опасность представляет и серная кислота в виде сульфатов, сорбируемых на поверхности частиц. Вдыхание кислотных аэрозолей в лабораторных исследованиях на животных вызывало генотоксическое повреждение в клетках [286, 288]. Исследования Kilgour с соавторами (2002) [226] показали пролиферацию клеток дыхательных путей у крыс из-за воздействия серной кислоты.

Группой авторов проведены исследования влияния наночастиц на клетки легких *in vitro* [235]. Установлено, что наночастицы, собранные с фильтров в лаборатории, оказывают меньшее воздействие в целом на клетки, чем в естественной среде при дыхании выхлопными газами (метод прямого осаждения). Было установлено, что это связано с потерей токсичных летучих органических соединений и газов, так как при лабораторном заборе и дальнейшем высушивании фильтров происходит потеря газовой фазы, содержащей токсичные летучие органические соединения, которые вызывают сильную ответную реакцию клеток.

Регулярный анализ атмосферных взвесей возле крупных источников пыли, и особенно возле автотрасс, проводят во многих городах мира. Так, при анализе проб дождевой воды и пыли в г. Брисбейн (Австралия) было установлено, что в образцах содержится значительное количество полиароматических углеводородов и тяжелых металлов. Эти результаты были получены в районах, где отсутствовали тяжелые промышленные предприятия, электро- и теплостанции, что позволило сделать вывод о том, что до 60 % загрязнений атмосферного воздуха в городе идет от автотранспорта [211].

Исследования атмосферного воздуха проводят и в крупных городах и провинциях Китая. Так, в Гуанчжоу в результате проведенных экспериментов и дальнейшего анализа были установлены три наиболее сильных источника загрязнения: сжигание биомассы (дрова, мусор и т.д.) – 58 %, сжигание угля – 31 % и автомобильные выбросы – 11 %. Такое распределение имеет средний характер для зимнего и летнего периодов и коррелирует с местами выброса и их источниками [191].

В загрязненном воздухе города Шанхая на основе морфометрических и вещественных показателей были выделены четыре группы частиц [300]. Это частицы углерода, ПАУ, минеральные частицы, частицы золы от сжигания ископаемого топлива и металлы. Распределения размера частиц показали, что у большинства из них диаметры в диапазоне 0,2–1,4 мкм.

Количество частиц $PM_{2.5}$ составило: металлургическая промышленность – 18 %, выхлопные газы бензиновых автомобилей – 14 %, почвенная пыль – 11 %, сжигание угля – 9 %, выхлопные газы транспортных средств с дизельными моторами – 7 %, выбросы мототранспорта – 3 % и другие неустановленные источники – 37 %. Результаты исследований показали, что металлургическая промышленность и выхлопные газы автомобилей являются основными источниками загрязнения в воздухе Шанхая [300].

Проведено исследование и установлено количество твердых частиц $PM_{2.5}$ в воздухе Кении и Найроби в Африке [227]. Получен следующий результат: днем концентрация $PM_{2.5}$ колебалась от 10,7 (в сельских районах) до 98,1 mg/m^3 (в центральном деловом районе). Высокие показатели концентраций $PM_{2.5}$ коррелировались с высоким трафиком на автодороге, что позволило исследователям с уверенностью сказать, что автотранспорт является основным источником $PM_{2.5}$ в городских условиях и особенно вдоль оживленных автодорог. За время проведенных исследований было установлено, что фоновая концентрация $PM_{2.5}$ составила 25 mg/m^3 , что превышает показатель ВОЗ, который составил 10 mg/m^3 [227].

В том, что автотранспорт является основным источником загрязнения в крупных городах, позволяют убедиться исследования, проведенные в Нью-Йорке [245]. Отмечен «всплеск» содержания твердых частиц в режимах утреннего и вечернего трафика на автострадах в часы пик, причем доля легких частиц распространяется до 150 м от дороги, в то время как более тяжелы фракции оседают гораздо раньше. Проведенный химический анализ позволил установить, что фоновые концентрации вблизи дорог напрямую зависят от выбросов автотранспорта, в то время как на удалении от дороги на концентрацию частиц и химический состав влияют уже другие факторы, такие как производственные зоны и вторичные источники [245].

Известно, что токсичными являются не только полиароматические углеводороды, но и другие химические элементы, а особенно тяжелые

металлы, которые могут присутствовать в равной мере в выхлопных газах как дизельного, так и бензинового двигателя.

Источником металлов в воздухе и пыли служат преимущественно промышленные предприятия, однако результаты исследований показывают, что вклад автомобильных выхлопов в загрязнение атмосферы города металлами очень велик.

Полученные многими учеными данные 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 [29, 31].

На основании ГН 2.1.6.1338-03, а также полученных данных о физико-химическом составе твердых компонентов выхлопных газов можно ранжировать твердые частицы выхлопных газов по степени экологической опасности (таблица 16).

Таблица 16 – Сравнительный состав твердых частиц выхлопных газов и их экологическая опасность

Компонент	Встречаемость	Размерность	Класс опасности (ГН 2.1.6.1338-03)	Особенность действия на организмы (ГН 2.1.6.1338-03)
Силикаты	+++	Микро и макро	3	Фиброгенное
Барит	++	Микро и макро	4	–
Сажа	++	Нано	3	Фиброгенное и канцерогенное
Пепел	+++	Микро	3	Аллергенное и фиброгенное
Fe	+++	Микро и макро	3	Фиброгенное
Zn	+++	Микро	2	–
Cr	+	Микро	1, 3	Аллергенное и канцерогенное
Pb	++	Микро	1	–
Ce	+	Микро	3	–
Cu	+	Микро	2	–
Ni	++	Микро	2	Аллергенное и канцерогенное
Co	+	Микро	2	–
Cd	+	Микро	1	–

Примечание. +++ – выраженная степень, ++ – средняя степень, + – малая степень.

Приведенный в таблице 16 химический состав твердых частиц выхлопных газов автомобилей позволяет отнести их к одним из загрязнителей атмосферы.

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-, 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 от 10 до 40 раз по сравнению с контрольной группой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адмаев, О.В. Моделирование оценки выбросов автотранспорта в Красноярске / О.В. Адмаев // Моделирование в экологии. – 2005. – № 3. – С. 143–150.
2. Аксенов, И.Я. Транспорт и охрана окружающей среды : моногр. / И.Я. Аксенов, В.И. Аксенов. – М. : Транспорт, 1986. – 176 с.
3. Антоненков, Д.А. Особенности применения различных методов исследования размерного состава и концентрации взвешенного в воде вещества / Д.А. Антоненков // Вестн. СевДТУ. – 2009. – Вып. 9 7: Механика, энергетика, экология. – С. 181–187.
4. Анфимов В. Автотранспорт и экология городов Израиля : моногр. / В. Анфимов, Е. Гольдман. – Иерусалим, 2012. – 174 с.
5. Архипов, В.А. Аэрозольные системы и их влияние на жизнедеятельность : моногр. / В.А. Архипов, У.М. Шереметьева. – Томск : Изд-во Томского государственного педагогического университета, 2007. – 136 с.
6. Безуглая, Э.Ю. Мониторинг состояния загрязнения атмосферы в городах : моногр. / Э.Ю. Безуглая. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 200 с.
7. Белан, Б.Д. Комплексная оценка состояния воздушного бассейна над Прибайкальем и озером Байкал / Б.Д. Белан, В.Е. Зуев, В.К. Ковалевский и др. // Метеорология и гидрология. – 1996. – № 10. – С. 39–49.
8. Белан, Б.Д. Сравнительная оценка состава воздуха промышленных городов Сибири / Б.Д. Белан, Г.А. Ивлев, А.С. Козлов и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – № 20(5). – С. 428–437.
9. Бережнова, Т.А. Научные основы системы гигиенической безопасности на региональном уровне в условиях сезонности загрязнения среды обитания и при чрезвычайных ситуациях : автореф. дис. ... д-ра мед. наук : 14.02.01 / Бережнова Татьяна Александровна. – М., 2012. – 47 с.

10. Берлянд, М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы : моногр. / М.Е. Берлянд. – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – 448 с.

11. Битюкова, В.Р. Тенденции атмосферного загрязнения в городах России / В.Р. Битюкова, А.А. Попов // Экология и промышленность России. – 2004. – № 2–3. – С. 4–19.

12. Богатилов, О.А. Неорганические наночастицы в природе / О.А. Богатилов // Вестн. РАН. – 2003. – Т. 73, вып. 5. – С. 426–428.

13. Бордон, С.В. Тяжелые металлы в снежном покрове урбанизированных территорий Беларуси : автореф. ... канд. геол.-мин. наук : 04.00.02 / Бордон Сергей Всеволодович. – Минск, 1998. – 18 с.

14. Бразовский, В.В. Распределение твердых частиц выхлопных газов по размерам / В.В. Бразовский, В.А. Вагнер, В.В. Евстигнеев и др. // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. 4. – С. 187–193.

15. Василевич, М.И. Химический состав снежного покрова на территории таежной зоны Республики Коми / М.И. Василевич, В.А. Безносиков, Б.М. Кондратенко // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, № 4. – С. 494–506.

16. Василенко, В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова : моногр. / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л. : Гидрометеиздат, 1985. – 180 с.

17. Вершинин, В.Л. Экология города : моногр. / В.Л. Вершинин. – Екатеринбург : Изд-во УрГУ, 2005. – 82 с.

18. Веселова, С.С. Распределение тяжелых металлов и микроразмерных частиц в снежном покрове г. Владивосток и острова Русский (сезон 2013/2014) / С.С. Веселова, В.В. Чайка, А.И. Агошков, П.А. Никифоров, Т.Ю. Романова, А.А. Карабцов, Е.Г. Автомонов, В.В. Чернышев и др. // Изв. Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, №1 (3). – С. 616–619.

19. Вигдорчик, Н.А. Профессиональная патология : моногр. / Н.А. Вигдорчик. – М. ; Л. : Гос. мед. изд-во, 1930. – 370 с.

20. Гаррелс, Р. Эволюция осадочных пород : моногр. : пер. с англ. / Р. Гаррелс, Ф. Макензи. – М. : Мир, 1974. – 418 с.

21. Гирина, О.А. Извержение вулкана Безымянный 11 января 2005 г. / О.А. Гирина, Н.В. Горбач // Матер. Междун. симп. «Проблемы эксплозивного вулканизма (к 50-летию катастрофического извержения вулкана Безымянный)». – Петропавловск-Камчатский, 2006. – С. 85–94.

22. Глазовский, Н.Ф. Избранные труды в двух томах. Т. 1 : Геохимические потоки в биосфере / Н.Ф. Глазовский. – М. : Товарищество научных изданий КМК, 2006. – 535 с.

23. Глушко, А.А. Экстремальная экология (человека и природы) / А.А. Глушко // Инженерная экология. – 2010. – Т. 91, вып. 1. – С. 4–24.

24. Говорущенко, Н.Я. Проблемы и методы оценки экологического и энергетического качества автомобильных дорог / Н.Я. Говорущенко, В.В. Филиппов, Г.В. Величко // Автоматизированные технологии CREDO. – 2000. – С. 45–51.

25. Голикова, Н.А. Содержание тяжелых металлов в плодах яблони, выращенных в черте города Курска / Н.А. Голикова, О.А. Новикова, Р.И. Овчинникова // Аграрный вестник Урала. – 2011. – № 2. – С. 43–44.

26. Голохваст, К.С. Атмосферные взвеси городов Дальнего Востока : моногр. / К.С. Голохваст. – Владивосток : Изд-во ДВФУ, 2013. – 178 с.

27. Голохваст, К.С. Гранулометрический и минералогический анализ взвешенных в атмосферном воздухе частиц / К.С. Голохваст, Н.К. Христофорова, П.Ф. Кику, А.Н. Гульков // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. – 2011. – № 2 (40). – С. 94–100.

28. 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.

29. Голохваст, К.С. Экологическое значение гранулометрического метода исследования взвесей в выхлопном газе легковых автомобилей / К.С.

Голохваст, В.В. Чернышев, П.А. Никифоров и др. // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012б. – Т. 14, № 1 (9). – С. 2405–2408.

30. 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. – 2013а. – № 3 (91), ч. 1. – С. 48–52.

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

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

33. Голохваст, К.С. Состав суспензии выхлопных газов автомобилей / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, П.А. Никифоров и др. // Проблемы региональной экологии. – 2013г. – № 6. – С. 158–163.

34. Голохваст, К.С. Влияние технических характеристик двигателя на гранулометрический состав твердых микрочастиц выхлопных газов легковых автомобилей / К.С. Голохваст, В.В. Чернышев, П.А. Никифоров и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014а. – ОВ4. – С. 272–282.

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

36. 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. – 2014а. – ОВ4. – С. 241–250.

37. 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, 2014б. – С. 116–118.

38. Голубев, И.Р. Окружающая среда и транспорт : моногр. / И.Р. Голубев, Ю.В. Новиков. – М. : Транспорт, 1987. – 206 с.

39. Гольдблат, И.И. О токсичности автомобильных двигателей, работающих на газовом топливе / И.И. Гольдблат, Е.Д. Колубаев, Н.П. Самоль // Автомобильная промышленность. – 1972. – № 4. – С. 5–7.

40. Гордеев, В.В. Тяжелые металлы в снежном и ледовом покрове Баренцева моря / В.В. Гордеев, А.П. Лисицын // Океанология. – 2005. – Т. 45, № 5. – С. 777–784.

41. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Дата введения 1989-01-01.

42. ГОСТ 17.2.2.01-84 Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений. – Введ. 1985-07-01. – М. : Стандартинформ, 2006. – 9 с.

43. ГОСТ 17.2.2.02-86 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения дымности отработавших газов тракторных и комбайновых дизелей. Срок введения 01.01.1990 г.

44. ГОСТ 17.2.2.03-87 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерений содержания оксида углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Срок действия с 01.01.88.

45. ГОСТ 17.2.2.05-86 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения выбросов вредных веществ с отработавшими газами тракторных и комбайновых дизелей. Срок введения 01.01.1990 г.

46. ГОСТ 21393-75 Автомобили с дизелями. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений. Дата введения 1977-01-01.

47. ГОСТ 22581-77 Автомобили и их составные части, выпускаемые из капитального ремонта. Общие технические требования. Введён в действие 01.01.1978 г.

48.ГОСТ 25044-81 Диагностирование автомобилей, тракторов, сельскохозяйственных, строительных и дорожных машин. Срок введения с 01.01.1983 г.

49.ГОСТ 7.32-2001 Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления. Дата введения 2002-07-01.

50.ГОСТ Р 41.24-2003 Единообразные предписания, касающиеся: I. Сертификации двигателей с воспламенением от сжатия в отношении дымности; II. Сертификации автотранспортных средств в отношении установки на них двигателей с воспламенением от сжатия, сертифицированных по типу конструкции; III. Сертификации автотранспортных средств с двигателями с воспламенением от сжатия в отношении дымности; IV. Измерения мощности двигателей. – Введ. 2005-01-01. – М. : Стандартиформ, 2006. – 35 с.

51.ГОСТ Р 41.49-2003 Единообразные предписания, касающиеся сертификации двигателей с воспламенением от сжатия, и двигателей, работающих на природном газе, а также двигателей с принудительным зажиганием, работающих на сжиженном нефтяном газе, и транспортных средств, оснащенных двигателями с воспламенением от сжатия, двигателями, работающими на природном газе, и двигателями с принудительным зажиганием, работающими на сжиженном нефтяном газе, в отношении выбросов вредных веществ. – Введ. 2003-10-12. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 145 с.

52.ГОСТ Р 41.51-2004 (Правила ЕЭК ООН № 51) Единообразные предписания, касающиеся сертификации транспортных средств, имеющих не менее четырех колес, в связи с производимым ими шумом. Введен в действие 27 февраля 2004 г.

53.ГОСТ Р 41.83-2004 Единообразные предписания, касающиеся сертификации транспортных средств в отношении выбросов вредных веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей. – Введ. 2006-03-09. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 146 с.

54. ГОСТ Р 52033-2003 Автомобили с бензиновыми двигателями. Выбросы загрязняющих веществ с отработавшими газами. Нормы и методы контроля при оценке технического состояния. Дата введения 2004-01-01.

55. ГОСТ Р 53187-2008 Акустика. Шумовой мониторинг городских территорий. Дата введения 2009-12-01.

56. Гриванов, И.Ю. Оценка загрязнения атмосферы Владивостока выбросами автотранспорта : автореф. ... канд. геогр. наук : 25.00.30 / Гриванов Игорь Юрьевич. – Владивосток, 2002. – 25 с.

57. Гутаревич, Ф.Ю. Исследование токсичных выбросов автомобилей в эксплуатационных условиях / Ф.Ю. Гутаревич // Проблемы машиностроения. – 1983. – № 20. – С. 53–57.

58. Гухман, Г. Воздействие транспортного комплекса на окружающую среду / Г. Гухман // Энергия. – 1999. – № 11. – С. 42–45.

59. Давитая, Ф.Ф. Атмосфера и биосфера – прошлое, настоящее, будущее / Ф.Ф. Давитая. – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – 36 с.

60. Давитая, Ф.Ф. Загрязнение земной атмосферы и проблемы свободного кислорода / Ф.Ф. Давитая // Изв. АН СССР. Сер. геогр. – 1971. – Вып. 4. – С. 22–25.

61. Даценко, И.И. Загрязнение окисью углерода воздуха кабин автомобилей и улиц г. Львова и влияние ее на организм работников автоинспекции : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Даценко Ирина Ивановна. – Львов, 1955. – 16 с.

62. Добровольский, В.В. География почв с основами почвоведения : моногр. / В.В. Добровольский. – М. : Владос, 2003. – 384 с.

63. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии : моногр. / В.В. Добровольский. – М. : Высш. шк., 1998. – 413 с.

64. Доклад Рабочей группы Глобального партнерства PCFV по вопросам, связанным с серным компонентом топлива : Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) от имени Глобального партнерства в интересах

применения экологически чистых видов топлива и транспортных средств (PCFV). – Найроби, Кения, январь 2008. – 48 с.

65. Еремейшвили, А.В. Некоторые особенности содержания цинка, свинца, меди и кадмия в снежном покрове г. Углича / А.В. Еремейшвили, М.В. Степанова // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 7. – С. 59–63.

66. Жданов, Л.С. Снижение влияния транспортных потоков на загрязнение атмосферы в городах : дис. ... канд. техн. наук : 05.22.10 / Жданов Леонид Сергеевич. – М., 1984. – 160 с.

67. Забежинский, М.А. Роль автотранспорта в загрязнении атмосферного воздуха канцерогенными углеводородами : автореф. дис. ... канд. мед. наук : 14.01.12 / Забежинский Михаил Александрович. – М., 1965. – 17 с.

68. Зарина, Л.М. Геоэкологические особенности распределения тяжелых металлов в снежном покрове Санкт-Петербургского региона : автореф. ... канд. геогр. наук : 25.00.36 / Зарина Лариса Михайловна. – СПб., 2009. – 18 с.

69. Захаров, В.Н. Явление образования винтового противоточного движения газовых сред при вентиляции легких / В.Н. Захаров, В.А. Орлов, К.Ю. Новокшанов // Российский журнал биомеханики. – 2006. – Т. 10, № 3. – С. 9–21.

70. Иванов, В.П. Анализ природы адсорбированных слоев атмосферных аэрозолей / В.П. Иванов, С.Н. Трухан, Д.И. Кочубей и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 5. – С. 449–452.

71. Иванов, С.А. Экология и автомобилизация : моногр. / С.А. Иванов, В.Н. Сторчевус, В.К. Доброхотов. – Киев : Будивельник, 1983. – 89 с.

72. Ивлев, Л.С. Физика атмосферных аэрозольных систем : моногр. / Л.С. Ивлев, Ю.А. Довгалюк. – СПб. : НИИХ СПбГУ, 1999. – 194 с.

73. Игнатенко, О.В. Распределение загрязняющих веществ в снежном покрове в зоне влияния выбросов ОАО «ЦКК» И ИТЭЦ-6 / О.В. Игнатенко, Е.М. Бородина Н.А. Мещерова // Тр. Братского государственного

университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. – 2007. – № 1. – С. 104–109.

74. Измеров, Н.Д. Гигиена труда : моногр. / Н.Д. Измеров, В.Ф. Кириллов. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 584 с.

75. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды : моногр. / Ю.А. Израэль. – Л. : Гидрометеоздат, 1979. – 375 с.

76. Кику, П.Ф. Влияние эколого-гигиенических факторов среды обитания на распространение болезней органов дыхания у населения Приморского края / П.Ф. Кику, О.А. Измайлова, Т.В. Горборукова, В.Ю. Ананьев // Гигиена и санитария. – 2012. – № 5. – С. 25–29

77. Кириллов, С.Н. Практическое применение геоэкологической оценки территории на примере города Волгограда / С.Н. Кириллов, Ю.С. Половинкина // Проблемы региональной экологии. – 2011. – № 3. – С. 79–84.

78. Кондратьев, И.И. Фоновые потоки аэрального вещества юга Дальнего Востока России как региональная основа оценки загрязнения атмосферы : автореф. ... канд. геогр. наук / И.И. Кондратьев. – Владивосток, 2000. – 26 с.

79. Кондратьев, К.Я. Атмосферный аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы. 1. Свойства аэрозолей различных типов / К.Я. Кондратьев // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17, №1. – С. 5–24.

80. Кондратьев, К.Я. Аэрозоль и климат : моногр. / К.Я. Кондратьев. – Л. : Гидрометеоздат, 1991. – 542 с.

81. Кошелев С.Н. Содержание токсикантов в снежном покрове, воде и почве северо-западной территории Курганской области / С.Н. Кошелев // Изв. Оренбургского государственного аграрного университета. – 2005. – Т. 4, № 8–1. – С. 31–34.

82. Кульский, Л.А. Вода знакомая и загадочная : моногр. / Л.А. Кульский, В.В. Даль, Л.Г. Ленчина. – К. : Радянська школа, 1982. – 120 с.

83. Курников, А.С. Вопросы проектирования систем газоочистки для судов комплексной переработки отходов / А.С. Курников, Д.С. Мизгирев //

Вестн. государственного университета морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова. – 2011. – № 1 (9). – С. 131–135.

84. Куценогий, К.П. Аэрозоли Сибири. Итоги семилетних исследований / К.П. Куценогий, П.К. Куценогий // Сибирский экологический журнал. – 2000. – № 1. – С. 11–20.

85. Леванчук, А.В. Риск здоровью населения, проживающего в зоне влияния дорожно-автомобильного комплекса / А.В. Леванчук // Методологические проблемы изучения, оценки и регламентирования химического загрязнения окружающей среды и его влияние на здоровье населения : Пленум Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды. – М., 2015. – С. 233–236.

86. Лисицын, А.П. Процессы океанской седиментации : моногр. / А.П. Лисицын. — М., 1978. — 389 с.

87. Лукшо, В.А. О токсичности отработавших газов газовых двигателей / В.А. Лукшо, М.В. Миронов // Матер. 65-й Междун. науч.-техн. конф. ААИ "Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных и научных кадров" Международного научного симпозиума «Автотракторостроение – 2009». Кн. 2. – М. : МГТУ «МАМИ», 2009. – С. 160–167.

88. Лыкова, А.С. Загрязнение воздуха городских улиц окисью углерода и ее вредное влияние : автореф. дис. ... канд. мед. наук : 14.04.03 / Лыкова Анна Сергеевна. – Л., 1953. – 16 с.

89. Манусаджянц, Ж.Г. Исследование влияния технического состояния и некоторых регулировочных параметров карбюратора на состав отработавших газов при эксплуатации автомобилей : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.22.10 / Манусаджянц Жорж Герассимович. – М., 1970. – 24 с.

90. Мельчаков, Ю.Л. Закономерности элементопереноса в системе «почва–атмосфера» (на примере Северного Урала) / Ю.Л. Мельчаков // Литосфера. – 2008. – № 2. – С. 133–138.

91. Мельчаков, Ю.Л. Роль эвапотранспирации в системе миграционных потоков химических элементов : моногр. / Ю.Л. Мельчаков. – Екатеринбург : Урал. гос. пед. ун-т, 2007. – 326 с.

92. Мельчаков, Ю.Л. Эвапотранспирационная миграция химических элементов в ландшафтах (на примере Урала) : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук : 25.00.33 / Мельчаков Юрий Леонидович. – М., 2009. – 35 с.

93. Науменко, А.Т. Кроноцкий заповедник : моногр. / А.Т. Науменко, Е.Г. Лобков, А.П. Никаноров. – М. : Агропромиздат, 1986. – 192 с.

94. Нецветаева, О.Г. Химический состав и кислотность атмосферных осадков в Прибайкалье / О.Г. Нецветаева, Т.В. Ходжер, В.А. Оболкин и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13, № 6. – С. 618.

95. Нигматуллин, Р.Г. Диагностика ДВС по анализу моторного масла : моногр. / Р.Г. Нигматуллин, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин. – Уфа : Уфимский полиграфкомбинат, 2011. – 295 с.

96. Одум, Ю. Основы экологии : моногр. / Ю. Одум. – М. : Мир, 1975. – 740 с.

97. Павлова, Е.И. Экология транспорта : моногр. / Е.И. Павлова. – М. : Транспорт, 2000. – 248 с.

98. Парцеф, Д.П. Гигиеническая оценка загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами автотранспорта (на примере Москвы) : дис. ... канд. мед. наук : 14.00.00 / Парцеф Давид Павлович. – М., 1967. – 193 с.

99. Парцеф, Д.П. Об исследовании загрязнения атмосферного воздуха г. Москвы выхлопными газами автомобилей / Д.П. Парцеф, Л.С. Золотаревский, Б.А. Ревич // Проблемы контроля и обеспечения чистоты атмосферы. – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – С. 165–167.

100. Пат. РФ № 2525051 Способ замеров параметров выхлопных газов ДВС / Голохваст К.С. (RU), Паничев А.М. (RU), Гульков А.Н. (RU), Чайка В.В. (RU), Чернышев В.В. (RU). Подача заявки 2013-03-04. Публикация патента 10.08.2014.

101. Петров, Р.Л. Всемирный конгресс SAE / Р.Л. Петров // Автомобильная промышленность. – 2001. – № 10. – С. 37.

102. Платонов, А.П. Экологическая безопасность автодорожного комплекса / А.П. Платонов // Сб. докл. 5-й Междун. конф. «Организация и безопасность дорожного движения в крупных городах». – СПб., 2002. – С. 151–153.

103. Подгурский, С. Нормы Евросоюза по токсичности отработавших газов легких грузовиков / С. Подгурский // Основные Средства. – 2008. – № 3

104. Половинкина, Ю.С. Шумовое загрязнение окружающей среды урбанизированных территорий (на примере города Волгограда) / Ю.С. Половинкина // Науч. журн. КубГАУ. – 2012. – № 76(02). – С. 1–10.

105. Полуэктова, М.М. Метод оценки загрязнения атмосферного воздуха автомобильным транспортом с использованием геоинформационных систем : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.30 / Полуэктова Мария Михайловна. – СПб., 2009. – 176 с.

106. Порватов, И.Н. Классификация и маркировка автомобилей. Методические указания к практическим занятиям по дисциплине «Основы конструкции автомобилей» / И.Н. Порватов, С.Р. Кристальный. – М. : МАДИ, 2010. – 50 с.

107. Прохоренков, В.И. Платинозы / В.И. Прохоренков, М.Г. Боргоякова // Вестн. дерматологии и венерологии. – 2006. – № 2. – С. 12–15.

108. Рузский, А.В. Обеспечение экологической безопасности автотранспортных средств в период эксплуатации: вопросы нормирования и контроля / А.В. Рузский, Ю.И. Кунин, Е.В. Парфенов // Журн. автомобильных инженеров. – 2012. – № 3 (74). – С. 19–25.

109. Рябиков, Н.А. Оценка влияния условий движения автомобилей на загрязнение воздуха отработавшими газами двигателей : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.10 / Рябиков Николай Алексеевич. – М., 1984. – 190 с.

110. Савенко, В.С. Средний элементарный химический состав океанского аэрозоля / В.С. Савенко // ДАН СССР. – 1988. – Т. 299, № 2. – С. 465–468.

111. Савенко, В.С. Факторы, определяющие распространенность химических элементов в океаническом аэрозоле / В.С. Савенко // Докл. РАН. – 1994. – Т. 339, № 5. – С. 670–674.

112. Санина, Н.Б. Геохимические исследования снегового покрова Байкальского биосферного заповедника (в связи с проблемой деградации пихтовых лесов северного склона хр. Хамар-Дабан) / Н.Б. Санина, О.А. Склярова, С.Б. Костин // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2003. – № 2. – С. 120–129.

113. Санник, А.О. Комплексная оценка влияния динамических характеристик автотранспортного потока на уровень загрязнения окружающей среды города : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.10 / Санник Алексей Олегович. – Тюмень, 2005. – 130 с.

114. Свинухов, В.Г. Исследование, моделирование и прогноз загрязнения атмосферы в городе : автореф. дис. ... д-ра геогр. наук : 11.00.11 / Свинухов Владимир Геннадьевич. – Владивосток, 1997. – 44 с.

115. Семикин, В.М. Анализ области применения жидкостной нейтрализации отработавших газов дизелей / В.М. Семикин // Автомобильный транспорт. – 2008. – № 22.

116. Степанова, Н.В. Оценка загрязнения городской территории по содержанию тяжелых металлов в снежном покрове / Н.В. Степанова, Р.Я. Хамитова, Р.С. Петрова // Гигиена и санитария. – 2003. – № 2. – С. 18–21.

117. Строков, А.П. Современные методы очистки отработавших газов дизелей от твердых частиц / А.П. Строков, А.Н. Кондратенко // Двигатели внутреннего сгорания. – 2010. – № 2. – С. 99–104.

118. Тихонов, М.Н. Металлоаллергены: общая характеристика и оценка неблагоприятного воздействия на здоровье работающих /

М.Н. Тихонов, В.Н. Цыган // Современная медицина: теория и практика : Медицинский журнал. – 2004. – № 2. – С. 23–76.

119. Третьяков, О.Б. Влияние сырья и материалов на канцерогенные свойства шин / О.Б. Третьяков, М.Е. Скудатин // Тез. докл. на 1-й Всерос. конф. по каучуку и резине. – М., 2002. – С. 307–308.

120. Турбина, Е.С. Влияние загрязнения атмосферного воздуха на заболеваемость респираторными болезнями детей-дошкольников г. Биробиджана : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Турбина Елена Сергеевна. – Владивосток, 2012. – 17 с.

121. Удачин, В.Н. Фазовый состав пылей металлургических предприятий Южного Урала и их поведение в модельных растворах / В.Н. Удачин, Б. Вильямсон, С.П. Рыков // Матер. Междун. конф. «Минералогия техногенеза – 2005». – Миасс : ИМин УрО РАН, 2005. – С. 97–105.

122. Удачин, В.Н. Химический состав атмосферных осадков Южного Урала / В.Н. Удачин, М. Джейджи, П.Г. Аминов и др. // Естественные и технические науки. – 2010. – № 6. – С. 304–311.

123. Удачин, В.Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала : дис. ... д-ра геол.-мин. наук : 25.00.09 / Удачин Валерий Николаевич. – Томск, 2012. – 249 с.

124. Хватов, В.Ф. Научные основы методов и средств контроля экологического состояния автотранспорта и его воздействия на окружающую среду : автореферат дис. ... д-ра техн. наук : 05.11.13 / Хватов Владимир Филиппович. – СПб., 2007. – 42 с.

125. Хесин, А.И. Канцерогенная опасность автомобильных шин / А.И. Хесин, М.Е. Скудатин, В.Н. Ушмодин // Национальная безопасность и геополитика России. – 2003. – № 10–11. – С. 51–52.

126. Храмцова, Н.Н. Анализ выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и организация их контроля (на примере Амурской области) / Н.Н. Храмцова, Н.С. Бодруг // Проблемы региональной энергетики. – 2009. – № 2. – С. 34–43.

127. Христофорова, Н.К. Экологические проблемы региона: Дальний Восток – Приморье : моногр. / Н.К. Христофорова. – Хабаровск : Хабаровское книжное издательство, 2005. – 304 с.

128. Цыро, С.Г. Региональная модель для исследования физических и химических свойств взвешенных частиц в Европе : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 25.00.30 / Цыро Светлана Геннадьевна. – СПб., 2008. – 23 с.

129. Чередниченко, В.С. Сравнительный анализ концентраций загрязняющих веществ в атмосферных осадках и в снежном покрове / В.С. Чередниченко, А.С. Мадибеков // Вестн. Кыргызско-Российского славянского университета. – 2011. – Т. 11, № 11. – С. 171–174.

130. Чернышев, В.В. Исследование качественного состава твердых частиц выхлопов ДВС автомобилей без пробега / В.В. Чернышев, Ю.А. Васянович, А.С. Зубцова, К.С. Голохваст // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2014а. – S6. – С. 160–167.

131. 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.

132. Шевченко, В.П. Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике : моногр. / В.П. Шевченко. – М. : Наука, 2006. – 226 с.

133. Шумилова, М.А. Снежный покров как универсальный показатель загрязнения городской среды на примере Ижевска / М.А. Шумилова, О.В. Садиуллина // Вестн. Удмуртского университета. – 2011. – № 2. – С. 91–96.

134. Юнге, Х.Е. Химический состав и радиоактивность атмосферы : моногр. / Х.Е. Юнге. – М. : Мир, 1965. – 423 с.

135. Юшкин, Н.П. Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров : моногр. / Н.П. Юшкин, А.М.

Асхабов, Л.А. Анищенко и др. – Сыктывкар : ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. – 202 с.

136. Яковлев, В.В. Снижение содержания твердых частиц в отработавших газах дизеля : дис. ... канд. техн. наук : 05.04.02 / Яковлев Вадим Вячеславович. – Барнаул, 2004. – 148 с.

137. Якубовский, Ю.Б. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды : моногр. / Ю.Б. Якубовский. – М. : Транспорт, 1979. – 199 с.

138. Яницкий, О.Н. Экологические перспективы города : моногр. / О.Н. Яницкий. – М., 1987. – 278 с.

139. Янченко, Н.И. Распределение сульфатов в снежном покрове в зоне влияния алюминиевого завода / Н.И. Янченко // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 10. – С. 40.

140. Adachi, K. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust / K. Adachi, Y. Tainosho // Environ. Int. – 2004. – Vol. 30. – P. 1009–1017.

141. Adams, R. Intratracheal instillation of air pollution particles in rats is associated with prolonged systemic inflammation, increased leukocyte intracellular F-actin and damage to the vascular endothelium / R. Adams, H. Al-Bulushi, K. Berube, T. Jones // Biorheology. – 2012. – Vol. 49. – P. 14–20.

142. Afeseh Ngwa, H. Manganese nanoparticle activates mitochondrial dependent apoptotic signaling and autophagy in dopaminergic neuronal cells / H. Afeseh Ngwa, A. Kanthasamy, Y. Gu et al. // Toxicology and Applied Pharmacology. – 2011. – № 256 (3). – P. 227–240.

143. Ahn, K. Environmental Impacts of Catalytic Converter Malfunctions / K. Ahn, H. Rakha, I. El-Shawarby // Transportation Research Record : Journ. of the Transportation Research Board. – 2008. – Vol. 2058. – P. 79–78.

144. Al-Daghri, N.M. Th1/Th2 cytokine pattern in Arab children with severe asthma / N.M. Al-Daghri, M.S. Alokail, H.M. Draz et al. // Int. J. Clin. Exp. Med. – 2014. – Vol. 7(8). – P. 2286–2291.

145. Al-Jeelani, H.A. Air quality assessment at Al-Taneem area in the Holy Makkah City, Saudi Arabia / H.A. Al-Jeelani // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – Vol. 156. – P. 211–222.

146. Al-Khashman, O.A. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan / O.A. Al-Khashman // *Atmos. Environ.* – 2004. – Vol. 38. – P. 6803–6812.

147. Alonso-Pérez, S. African dust source regions for observed dust outbreaks over the Subtropical Eastern North Atlantic region, above 25°N / S. Alonso-Pérez, E. Cuevas, X. Querol et al. // *J. Arid Environ.* – 2012. – № 78. – P. 100–109.

148. Amato, F. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities / F. Amato, M. Pandolfi, T. Moreno et al // *Atmos. Environ.* – 2011. – Vol. 45, № 37. – P. 6777–6787.

149. APEG. Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom. The First Report of the Airborne Particles Expert Group. – L., Department of Environment, Transport and the Regions, 1999.

150. Arhami, M. Size-segregated inorganic and organic components of PM in the communities of the Los Angeles Harbor / M. Arhami, M. Sillanpää, S. Hu et al. // *Aerosol Science and Technology.* – 2009. – Vol. 43, Issue 2. – P. 145–160.

151. Arsie, I. Experimental investigation of the effects of AFR, spark advance and EGR on nanoparticle emissions in a PFI SI engine / I. Arsie, S. Di Iorio, S. Vaccaro // *Journ. of Aerosol Science.* – 2013. – Vol. 64. – P. 1–10.

152. Ashkarran, A.A. Bacterial effects and protein corona evaluations: Crucial ignored factors in the prediction of bio-efficacy of various forms of silver nanoparticles / A.A. Ashkarran, M.H. Ghavami, H. Aghaverdi et al. // *Chemical Research in Toxicology.* – 2012. – Vol. 25, Issue 6. – P. 1231–1242.

153. Banerjee, A.D.K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India / A.D.K. Banerjee // *Environmental Pollution.* – 2003. – Vol. 123. – P. 95–105.

154. Behrendt, H. Environmental pollution and allergy: historical aspects / H. Behrendt, F. Alessandrini, J. Buters et al. // *Chem. Immunol. Allergy*. – 2014. – Vol. 100. – P. 268–277.

155. Bergvall, C. Determination of highly carcinogenic dibenzopyrene isomers in particulate emissions from two diesel- and two gasoline-fuelled light-duty vehicles / C. Bergvall, R. Westerholm // *Atmos. Environ.* – 2009. – Vol. 43. – P. 3883–3890.

156. Bond, T. Can reducing black carbon emissions counteract global warming? / T. Bond, H. Sun // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39, № 16. – P. 5921–5926.

157. Borrás, E. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions / E. Borrás, L.A. Tortajada, M. Vázquez, B. Zielinska // *Atmos. Environ.* – 2009. – Vol. 43. – P. 5944–5952.

158. Brewer, R. Assessment of metal concentrations in atmospheric particles from Burnaby Lake, British Columbia, Canada / R. Brewer, W. Belzer // *Atmos. Environ.* – 2001. – Vol. 35. – P. 5223–5233.

159. Brimblecombe, P. Air composition and chemistry / P. Brimblecombe. – Cambridge : Cambridge Univ. press, 1996. – 253 p.

160. Brunekreef, B. Air pollution and health / B. Brunekreef, S.T. Holgate // *Lancet*. – 2002 Oct 19. – Vol. 360(9341). – P. 1233–1242.

161. Bünger, J. Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oilfuels / J. Bünger, M.M. Muller, J. Krahl et al. // *Mutagenesis*. – 2000. – Vol. 15, № 5. – P. 391–397.

162. Bünger, J. Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions / J. Bünger, J. Krahl, A. Weigel et al. // *Arch. Toxicol.* – 2006. – Vol. 80(8). – P. 540–546

163. Carlsten, C. Traffic-related air pollution and incident asthma in a high-risk birth cohort / C. Carlsten, A. Dybuncio, A. Becker et al. // *Occup. Environ. Med.* – 2011. – № 68. – P. 291–295.

164. Carmichael, G.R. Asian Aerosols: Current and Year 2030 Distributions and Implications to Human Health and Regional Climate Change / G.R. Carmichael, B. Adhikary, S. Kulkarni et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43 (15). – P. 5811–5817.

165. Carvalho, A. Forest fires in a changing climate and their impacts on air quality / A. Carvalho, A. Monteiro, M. Flannigan S. et al. // *Atmos. Environ.* – 2011. – Vol. 45, № 31. – P. 5545–5553.

166. Chang, S.H. Effects of diesel vehicle emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons on the surrounding environment and residents / S.H. Chang, M.Y. Hsieh, H.J. Yang et al. // *Journ. of Environmental Science and Health. Part C : Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews.* – 2009. – Vol. 27. – P. 141–154.

167. Charron, A. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere / A. Charron, R.M. Harrison // *Atmos. Environ.* – 2003. – Vol. 37. – P. 4109–4119.

168. Chatterton, T.J. Understanding how transport choices are affected by the environment and health: views expressed in a study on the use of carbon calculators / T.J. Chatterton, A. Coulter, C. Musselwhite et al. // *Public Health.* – 2009. – Vol. 123(1). – P. e45–49. doi: 10.1016/j.puhe.2008.10.022.

169. Chen L.C. Effects of Metals within Ambient Air Particulate Matter (PM) on Human Health / L.C. Chen, M. Lippmann // *Inhalation Toxicology.* – 2009. – № 21. – P. 1–31.

170. Cheng, M.T. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas / M.T. Cheng, Y.I. Tsai // *Sci. Total. Environ.* – 2000. – Vol. 263. – P. 101–114.

171. Christensen, A. Ultrasound-assisted extraction and on-line LC–GC–MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter / A. Christensen, C. Ostman, R. Westerholm // *Journ. of Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 2005. – Vol. 381. – P. 1206–1216.

172. Claiborn, C.S. Testing the metals hypothesis in Spokane, Washington / C.S. Claiborn, T. Larson, L. Shepperd // *Environmental Health Perspectives*. – 2002. – Vol. 110. – P. 547–552.

173. Clark, C.R. Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts / C.R. Clark, C.L. Vigil // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 1980. – Vol. 56. – P. 100–115.

174. Colombo, C. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids / C. Colombo, A.J. Monhemius, J.A. Plant // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2008. – Vol. 71(3). – P. 722–730.

175. Cooney, D.J. Cellular response to the deposition of diesel exhaust particle aerosols onto human lung cells grown at the air-liquid interface by inertial impaction / D.J. Cooney, A.J. Hickey // *Toxicology in Vitro*. – 2011. – Vol. 25, Issue 8. – P. 1953–1965.

176. Corradi, M. Metal ions affecting the pulmonary and cardiovascular systems / M. Corradi, A. Mutti // *Met. Ions Life Sci.* – 2011. – № 8. – P. 81–105.

177. D'Amato, G. Effects of climate change on environmental factors in respiratory allergic diseases / G. D'Amato, L. Cecchi // *Clin. Exp. Allergy*. – 2008. – Vol. 38(8). – P. 1264–1274.

178. Davidson, C.I. The sizes of airborne trace metal-containing particles / C.I. Davidson, J.F. Osborn // *Toxic metals in the atmosphere* / J.O. Nriagu & C.I. Davidson (Eds.). – N.Y. : Wiley, 1986. – P. 355–390.

179. Deering-Rice, C.E. Electrophilic components of diesel exhaust particles (DEP) activate transient receptor potential ankyrin-1 (TRPA1): a probable mechanism of acute pulmonary toxicity for DEP / C.E. Deering-Rice, E.G. Romero, D. Shapiro et al. // *Chem. Res. Toxicol.* – 2011. – Vol. 24(6). – P. 950–959.

180. Desantes, J.M. Effects of current engine strategies on the exhaust aerosol particle size distribution from a heavy-duty diesel engine / J.M. Desantes,

V. Bermudez, J.M. Garcia, E. Fuentes // *Journ. of Aerosol Science.* – 2005. – Vol. 36. – P. 1251–1276.

181. Di Iorio, S. Engine Performance and Emissions of a Small Diesel Engine Fueled with Various Diesel/RME Blends / S. Di Iorio, A. Magno, E. Mancaruso et al. // *SAE Technical Paper.* – 2014. – № 2014-32-0135.

182. Di Iorio, S. Particulate Emission from Internal Combustion Engines / S. Di Iorio, S.S. Merola, B.M. Vaglieco et al. // *Chemical Engineering Transaction.* – 2008. – Vol. 16. – P. 251–258.

183. Duplessis, C.A. Inhalational diesel exhaust exposure in submariners: observational study / C.A. Duplessis, B. Gumpert // *Mil. Med.* – 2008. – Vol. 173(7). – P. 671–676.

184. Ewen, C. Monitoring of heavy metal levels in roadside dusts of Thessaloniki, Greece in relation to motor vehicle traffic density and flow / C. Ewen, M.A. Anagnostopoulou, N.I. Ward // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – Vol. 157. – P. 483–498.

185. Ewing, R. Measuring the benefits of compact development on vehicle miles and climate change / R. Ewing, J. Walters // *Environmental Practice.* – 2009. – Vol. 11(3). – P. 196–208.

186. Fang, G.C. The study of fine and coarse particles, and metallic elements for the daytime and night-time in a suburban area of central Taiwan, Taichung / G.C. Fang, C.N. Chang, Y.S. Wu et al. // *Chemosphere.* – 2000. – Vol. 41(5). – P. 639–644.

187. Faurschou, A. Gastric bypass surgery: improving psoriasis through a GLP-1-dependent mechanism? / A. Faurschou, C. Zachariae, L. Skov et al. // *Med Hypotheses.* – 2011. – Vol. 77. – P. 1098–1101.

188. Forti, L. Analysis of the Particulates Emitted by Internal Combustion Engines / L. Forti, N. Jeuland, S. Raux, M. Pasquereau // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* – 2005. – Vol. 60, № 6. – P. 995–1011.

189. Frenklach, M. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth / M. Frenklach, H. Wang // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 1991. – № 23. – P. 1559–1566.

190. Fulper, C.R. Methods of Characterizing the Distribution of Exhaust Emissions from Light-Duty, Gasoline-Powered Motor Vehicles in the U.S. Fleet / C.R. Fulper, S. Kishan, R.W. Baldauf et al. // *Journ. of the Air & Waste Management Association*. – 2010. – Vol. 60(11). – P. 1376–1387.

191. Gao B. Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in Guangzhou, southern China, using positive matrix factorization (PMF) / B. Gao, H. Guo, X.-M. Wang et al. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2013. – Vol. 20. – P. 2398–2409.

192. Genc, S. The adverse effects of air pollution on the nervous system / S. Genc, Z. Zadeoglulari, S.H. Fuss, K. Genc // *J. Toxicol.* – 2012. – № 782462.

193. Ghio, A.J. Diesel exhaust particles and airway inflammation / A.J. Ghio, C.B. Smith, M.C. Madden // *Curr. Opin. Pulm. Med.* – 2012. – Vol. 18(2). – P. 144–150.

194. Gidney, J.T. Effect of organometallic fuel additives on nanoparticle emissions from a gasoline passenger car / J.T. Gidney, M.V. Twigg, D.B. Kittelson // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 2562–2569.

195. 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.

196. 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 et al. // *Environmental Research*. – 2015. – Vol. 142. – P. 479–485.

197. Golokhvast, K.S. Biogenous Particles of Air Suspension in the Snow of Far East Cities of Russian Federation / K.S. Golokhvast // *Journ. of Immunology Research*. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 141378.

198. Goncalves, A. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES / A. Goncalves, J.R. Dominguez, J. Alvarado // *Talanta*. – 2008. – Vol. 75. – P. 523–527.

199. Guido, C. Alternative Diesel Fuels Effects on Combustion and Emissions of an Euro5 Automotive Diesel Engine / C. Guido, C. Beatrice, S. Di Iorio et al. // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* – 2010. – Vol. 3(1). – P. 107–132.

200. Gulati, K. Effects of diesel exhaust, heavy metals and pesticides on various organ systems: possible mechanisms and strategies for prevention and treatment / K. Gulati, B. Banerjee, S.B. Lall, A. Ray // *Indian J. Exp. Biol.* – 2010. – Vol. 48(7). – P. 710–21.

201. Hardy, A.C. Studies in the distribution of insects by aerial currents / A.C. Hardy, P.S. Milne // *Journ. of Animal Ecology*/ – 1938. – № 7(2). – P. 199–229.

202. Harrison, R.M. Studies of the coarse particle (2.5–10 nm) component in UK urban atmospheres / R.M. Harrison, J. Yin, D. Mark et al. // *Atmos. Environ.* – 2001. – Vol. 35. – P. 3667–3679.

203. HEI. Diesel exhaust: a critical analysis of emissions, exposure and health effects. Special Report of the Institute's Diesel Working Group, Health Effects Institute. – Cambridge, MA, 1995

204. Heidorn, K. And now... the weather / K. Heidorn : Fifth House Books, 2005. – 266 p.

205. Holzapfel, E.P. Transoceanic airplane sampling for organisms and particles / E.P. Holzapfel // *Pacific Insects.* – 1978. – Vol. 18, № 3–4. – P. 169–189.

206. Horaginamani, S.M. Air pollution Tolerance Index of Selected Plant Species of Tiruchirappalli city, India / S.M. Horaginamani, M. Ravichandran // *Journ. of Biotech.* – 2009. – Vol. 1(1). – P. 19–22.

207. Huang, W. Characterizing and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in exposures to diesel exhaust / W. Huang, J. Smith Thomas, N. Long et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41. – P. 2711–2716.

208. Huang, X. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile / X. Huang, I. Olmez, N.K. Aras, G.E. Gordon // *Atmos. Environ.* – 1994. – Vol. 28. – P. 1385–1391.

209. Huo, H. Environmental Implication of Electric Vehicles in China / H. Huo, Q. Zhang, M.Q. Wang et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 4856–4861.

210. Huo, H. Total versus urban: Well-to-wheels assessment of criteria pollutant emissions from various vehicle/fuel systems / H. Huo, Y. Wu., M. Wang // *Atmos. Environ.* – 2009. – Vol. 43. – P. 1796–1804.

211. Huston, R. Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks / R. Huston, Y.C. Chan, T. Gardner et al. // *Water Research.* – 2009. – Vol. 43. – P. 1630–1640.

212. IARC. Diesel and Gasoline Engine Exhaust and Some Nitroarenes, World Health Organisation, International Agency for Research on Cancer. – Lyon, France, 1989.

213. Iavicoli, I. The effects of metals as endocrine disruptors / I. Iavicoli, L. Fontana, A. Bergamaschi // *Journ. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* – 2009. – Vol. 12(3). – P. 206–223

214. Jacob, D.J. Introduction to atmospheric chemistry / D.J. Jacob. – Princeton University Press, Princeton, 1999. – 280 p.

215. Jain, S. Urban air quality in mega cities: A case study of Delhi City using vulnerability analysis / S. Jain, M. Khare // *Environ. Monit. Assess.* – 2008. – Vol. 136. – P. 257–265.

216. Jenerowicz, D. Environmental factors and allergic diseases / D. Jenerowicz, W. Silny, A. Dańczak-Pazdrowska et al. // *Ann. Agric. Environ. Med.* – 2012. – Vol. 19(3). – P. 475–481.

217. Kagan, V.E. Lung macrophages "digest" carbon nanotubes using a superoxide/peroxynitrite oxidative pathway / V.E. Kagan, A.A. Kapralov, C.M. St Croix et al. // *CS Nano.* – 2014. – Vol. 8, № 6. – P. 5610–5621.

218. Kam, W. Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets / W. Kam, J.W. Liacos, J.J. Schauer et al. // *Atmos. Environ.* – 2012. – Vol. 55. – P. 90–97.

219. Kampa, M. Human health effects of air pollution / M. Kampa, E. Castanas // *Environmental Pollution.* – 2008. – Vol. 151. – P. 362–367.

220. Kan, H. Differentiating the effects of fine and coarse particles on daily mortality in Shanghai, China / H. Kan, S.J. London, G. Chen et al. // *Environment International*. – 2007. – № 33. – P. 376–384.

221. Kar, S. Metallic components of traffic-induced urban aerosol, their spatial variation, and source apportionment / S. Kar, J.P. Maity, A.C. Samal, S.C. Santra // *Environ. Monit. Assess.* – 2010. – Vol. 168. – P. 561–574.

222. Karaca, F. Mapping the corrosion impact of air pollution on the historical peninsula of Istanbul / F. Karaca // *Journ. of Cultural Heritage*. – 2013. – Vol. 14 (2). – P. 129–137.

223. Khalek, I. Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigation and Theoretical Assessment / I. Khalek, D. Kittelson, F. Brear // *SAE Technical Paper*. – 2000. – № 2000-01-0515.

224. Khalek, I. The influence of dilution conditions on diesel exhaust particle size distribution measurements / I. Khalek, D. Kittelson, F. Brear // *SAE Technical Paper*. – 1999. – № 1999-01-1142.

225. Khan, M.F. Urban and suburban aerosol in Yokohama, Japan: a comprehensive chemical characterization / M.F. Khan, Y. Shirasuna, K. Hirano, S. Masunaga // *Environ. Monit. Assess.* – 2010. – Vol. 171. – P. 441–456.

226. Kilgour, J.D. Pulmonary responses and recovery following single and repeated inhalation exposure of rats to polymeric methylene diphenyl diisocyanate aerosols / J.D. Kilgour, N.J. Rattray, J. Foster et al. // *J. Appl. Toxicol.* – 2002. – Vol. 22. – P. 371–385.

227. Kinney, P.L. Traffic impacts on PM_{2.5} air quality in Nairobi, Kenya / P.L. Kinney, M.G. Gichuru, N. Volavka-Close et al. // *Environ. Sci. Policy*. – 2011. – Vol. 14(4). – P. 369–378.

228. Kubatova, A. Toxicity of wide-range polarity fractions from wood smoke and diesel exhaust particulate obtained using hot pressurized water / A. Kubatova, T.S. Steckler, J.R. Gallagher et al. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2004. – Vol. 23. – P. 2243–2250.

229. Kulmala, M. Corrigendum to "Introduction: European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI) –

integrating aerosol research from nano to global scales" / M. Kulmala, A. Asmi, H.K. Lappalainen et al. // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2009. – № 9. – P. 2825–2841.

230. Kulmala, M. General overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI)-integrating aerosol research from nano to global scales / M. Kulmala, A. Asmi, H.K. Lappalainen et al. // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 11, № 6. – P. 17941–18160.

231. Kumar, P. Characterization and heterogeneity of coarse particles across an urban area / P. Kumar, Ph. K. Hopke, S. Raja et al. // *Atmos. Environ.* – 2012. – Vol. 46. – P. 449–459.

232. Langrish, J.P. Altered nitric oxide bioavailability contributes to diesel exhaust inhalation-induced cardiovascular dysfunction in man / J.P. Langrish, J. Unosson, J. Bosson et al. // *J. Am. Heart. Assoc.* – 2013. – Vol. 2(1). – e004309.

233. Larcombe, A.N. Route of exposure alters inflammation and lung function responses to diesel exhaust / A.N. Larcombe, J.A. Phan, A. Kicic et al. // *Inhal. Toxicol.* – 2014. – Vol. 26(7). – P. 409–418.

234. Lewne, M. Exposure to particles, elemental carbon and nitrogen dioxide in workers exposed to motor exhaust / M. Lewne, N. Plato, P. Gustavsson // *Ann. Occup. Hyg.* – 2007. – Vol. 51, № 8. – P. 693–701.

235. Lichtveld, K.M. In vitro exposures in diesel exhaust atmospheres: resuspension of PM from filters versus direct deposition of PM from air / K.M. Lichtveld, S.M. Ebersviller, K.G. Sexton et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46. – P. 9062–9070.

236. Lima M.C.H. A comparative study of the elemental composition of the exhaust emissions of cars powered by liquefied petroleum gas and unleaded petrol / M.C.H. Lima, G.A. Ayoko, L. Morawska et al. // *Atmos. Environ.* – 2006. – Vol. 40. – P. 3111–3122.

237. Lin, C.-C. Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road / C.-C. Lin, S.-J. Chen, K.-

L. Huang et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39, № 21. – P. 8113–8122.

238. Lucking, A.J. Diesel exhaust inhalation increases thrombus formation in man / A.J. Lucking, M. Lundback, N.L. Mills et al. // *Eur. Heart. J.* – 2008. – Vol. 29(24). – P. 3043–3051.

239. Lundbäck, M. Experimental exposure to diesel exhaust increases arterial stiffness in man / M. Lundbäck, N.L. Mills, A. Lucking et al. // *Part. Fibre. Toxicol.* – 2009. – № 6–7. doi: 10.1186/1743-8977-6-7.

240. Luqman, M. Risk factors for lung cancer in the Pakistani population / M. Luqman, M.M. Javed, S. Daud et al. // *Asian Pac. J. Cancer. Prev.* – 2014. – Vol. 15(7). – P. 3035–3039.

241. Lynch, I. Protein-nanoparticle interactions / I. Lynch, K.A. Dawson // *NanoToday.* – 2008. – Vol. 3, № 1–2. – P. 40–47.

242. Madrid, F. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils / F. Madrid, M. Biasioli, F. Ajmone-Marsan // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2008. – Vol. 55. – P. 21–32.

243. Mahowald, N. Aerosol impacts on climate and biogeochemistry / N. Mahowald, D.S Ward, S. Kloster et al. // *Annual Review of Environment and Resources.* – 2011. – Vol. 36, № 1. – P. 45–74.

244. Maricq, M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review / M. Maricq // *Journ. of Aerosol Science.* – 2007. – Vol. 38. – P. 1079–1118.

245. Massoli, P. Pollution Gradients and Chemical Characterization of Particulate Matter from Vehicular Traffic near Major Roadways: Results from the 2009 Queens College Air Quality Study in NYC / P. Massoli, E.C. Fortner, M.R. Canagaratna et al. // *Aerosol Science and Technology.* – 2012. – Vol. 46 (11). – P. 1201–1218.

246. Mastrofrancesco, A. Proinflammatory effects of diesel exhaust nanoparticles on scleroderma skin cells // A. Mastrofrancesco, M. Alfè, E. Rosato et al. // *Journ. of Immulogy Research.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 138751.

247. Mathis, U. Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust / U. Mathis, M. Mohr, R. Zenobi // *Atmos. Chem. Phys.* – 2004. – № 4. – P. 609–620.

248. Mathissen, M. Non-exhaust PM emission measurements of a light duty vehicle with a mobile trailer / M. Mathissen, V. Scheer, U. Kirchner et al. // *Atmos. Environ.* – 2012. – Vol. 59. – P. 232–242.

249. Matsunaga, T. Exposure to 9,10-phenanthrenequinone accelerates malignant progression of lung cancer cells through up-regulation of aldo-keto reductase 1B10 / T. Matsunaga, Y. Morikawa, M. Haga et al. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2014. – Vol. 278(2). – P. 180–189.

250. Mazzei, F. Characterization of particulate matter sources in an urban environment / F. Mazzei, A. D'Alessandro, F. Lucarelli et al. // *Sci. of Tot. Environ.* – 2008. – Vol. 401. – P. 81–89.

251. McDonald, B.C. Long-term trends in nitrogen oxide emissions from motor vehicles at national, state, and air basin scales / B.C. McDonald, T.R. Dallmann, E.W. Martin, and R.A. Harley // *J. Geophys. Res.* – 2012. – Vol. 117, D00V18, doi:10.1029/2012JD018304.

252. Menon, S. Aerosol climate effects and air quality impacts from 1980 to 2030 / S. Menon, N. Unger, D. Koch // *Environmental Research Letters.* – 2008. – Vol. 3, № 2. – P. 004–024.

253. Mills, N.L. Combustion-derived nanoparticulate induces the adverse vascular effects of diesel exhaust inhalation / N.L. Mills, M.R. Miller, A.J. Lucking et al. // *Eur. Heart J.* – 2011. – Vol. 32(21). – P. 2660–2671.

254. Mills, N.L. Diesel exhaust inhalation causes vascular dysfunction and impaired endogenous fibrinolysis / N.L. Mills, H. Törnqvist, S.D. Robinson et al. // *Circulation.* – 2005. – Vol. 112(25). – P. 3930–3936.

255. Moldovan, M. Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes / M. Moldovan, M.M. Gomez, M.A. Palacios // *Journ. of Analytical Atomic Spectrometry.* – 1999. – Vol. 14. – P. 1163–1169.

256. Monague, P. Tire dust / P. Monague // Rachel's Environment & Health Weekly. Electronic Edition. – 1995. – № 439. URL: <http://www.ejnet.org/rachel/rehw439.htm>.

257. Ng, K.W. The role of the tumor suppressor p53 pathway in the cellular DNA damage response to zinc oxide nanoparticles / K.W. Ng, S.P.K. Khoo, B.C. Heng et al. // Biomaterials. – 2011. – Vol. 32, № 32. – P. 8218–8225.

258. Ning, L. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage / L. Ning, C. Sioutas, A. Cho et al. // Environmental Health Perspective. – 2003. – Vol. 111. – P. 455–460.

259. NIOSH. Carcinogenic Effects of Exposure to Diesel Exhaust, National Institute for Occupational Safety and Health. – Centers for Disease Control, Atlanta, GA, 1988.

260. Nriagu, J.O. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals / J.O. Nriagu, J.M. Pacyna // Nature. – 1988. – Vol. 333. – P. 134–139.

261. Nyström, A.M. Safety assessment of nanomaterials: Implications for nanomedicine (Review) / A.M. Nyström, B. Fadeel // Journ. of Controlled Release. – 2012. – Vol. 161, Issue 2. – P. 403–408.

262. Osonio-Vargas, A. Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition / A. Osonio-Vargas, J.C. Bonner, E. Alfaro-Moreno et al. // Environmental Health Perspectives. – 2003. – Vol. 111. – P. 1289–1293.

263. Palacios, M.A. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces / M.A. Palacios, M.M. Gomez, M. Moldovan et al. // The Science of the Total Environment. – 2000. – Vol. 257. – P. 1–15.

264. Phuleria, H.C. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA / H.C. Phuleria, R.J. Sheesley, J.J. Schauer et al. // Atmos. Environ. – 2007. – Vol. 41. – P. 4653–4671.

265. Pourazar, J. Diesel exhaust exposure enhances the expression of IL-13 in the bronchial epithelium of healthy subjects / J. Pourazar, A.J. Frew, A. Blomberg et al. // *Respiratory Medicine*. – 2004. – Vol. 98. – P. 821–825.

266. Pourazar, J. Diesel exhaust increases EGFR and phosphorylated C-terminal Tyr 1173 in the bronchial epithelium / J. Pourazar, A. Blomberg, F.J. Kelly et al. // *Part Fibre Toxicol*. – 2008. – № 5. – P. 8.

267. Puliafito, S.E. Air-quality impact of PM10 emission in urban centers / S.E. Puliafito, F. Castro, D. Allende // *Intern. Journ. of Environment and Pollution*. – 2011. – Vol. 46, Issue 3–4. – P. 127–143.

268. Qiao, M. Characterization of soil heavy metal contamination and potential health risk in metropolitan region of northern China / M. Qiao, C. Cai, Y. Huang et al. // *Environ. Monit. Assess.* – 2011. – Vol. 172(1–4). – P. 353–365.

269. QUARG. Airborne particulate matter in the United Kingdom. The third report of the Quality of Urban Air Review Group. – L., Department of the Environment, 1996.

270. QUARG. Urban air quality in the UK. The First Report of the Quality of Urban Air Review Group. – L., Department of the Environment, 1993.

271. Rasmussen, P.E. Elements and their compounds in indoor environments / P.E. Rasmussen, E. Merian, M. Anke et al. // *Elements and their Compounds in the Environment – Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. – Wiley-VCH, Weinheim, 2004. – Vol. 1, part 1, chapter 11. – P. 215–234.

272. Ravindra, K. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation / K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken // *Atmos. Environ.* – 2008. – Vol. 42. – P. 2898–2921.

273. Reche, C. A multidisciplinary approach to characterise exposure risk and toxicological effects of PM₁₀ and PM_{2.5} samples in urban environments / C. Reche, T. Moreno, F. Amato et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2012. – Vol. 78. – P. 327–335.

274. Ristovski, Z.D. Influence of Diesel Fuel Sulfur on Nanoparticle Emissions from City Buses / Z.D. Ristovski, E.R. Jayaratne, M. Lim et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40(4). – P. 1314–1320.

275. Saber, A.T. Lack of acute phase response in the livers of mice exposed to diesel exhaust particles or carbon black by inhalation / A.T. Saber, S. Halappanavar, J.K. et al. // *Part Fibre Toxicol.* – 2009. – № 6. – P. 12.

276. Saber, A.T. Particle-induced pulmonary acute phase response may be the causal link between particle inhalation and cardiovascular disease / A.T. Saber, N.R. Jacobsen, P. Jackson et al. // *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* – 2014. – Vol. 6(6). – P. 517–531.

277. Salazar, M.J. Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max (L.) Merrill*] / M.J. Salazar, J.H. Rodriguez, G.L. Nieto, M.L. Pignata // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 233–234. – P. 244–253.

278. Saryan, L.A. Lead and its compounds / L.A. Saryan, C. Zenz // *Occupational medicine* / C. Zenz, O.B. Dickerson, E.P. Horvath (Eds.). 3rd ed. – UK : Mosby, 1994. – P. 506–541.

279. Schwartz, J. The concentration–response relation between PM_{2.5} and daily deaths / J. Schwartz, F. Laden, A. Zanobetti // *Environmental Health Perspectives.* – 2002. – Vol. 110. – P. 1025–1029.

280. Sharifi, S. Toxicity of nanomaterials (Review) / S. Sharifi, S. Behzadi, S. Laurent et al. // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – Vol. 41, № 6. – P. 2323–2343.

281. Shvedova, A.A. Oxidative stress, inflammatory biomarkers, and toxicity in mouse lung and liver after inhalation exposure to 100% biodiesel or petroleum diesel emissions / A.A. Shvedova, N. Yanamala, A.R. Murray et al. // *J. Toxicol. Environ. Health A.* – 2013. – Vol. 76(15). – P. 907–921. doi: 10.1080/15287394.2013.825217.

282. Siegel, P.D. Effect of diesel exhaust particulate (DEP) on immune responses: contributions of particulate versus organic soluble components / P.D. Siegel, R.K. Saxena, Q.B. Saxena et al. // *J. Toxicol. Environ. Health A.* – 2004. – Vol. 67(3). – P. 221–231.

283. Skinner, H.C.W. The Earth, source of health and hazards: an introduction to medical geology / H.C.W. Skinner // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 2007. – № 35. – P. 177–213.

284. Slezakova, K. Air pollution from raffic emissions in Oporto, Portugal: health and environmental implications / K. Slezakova, D. Castro, C. Delerue-Matos et al. // *Microchemical Journ.* – 2011. – Vol. 99. – P. 51–59.

285. Slezakova, K. Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: levels and associated health risks / K. Slezakova, D. Castro, C. Delerue-Matos et al. // *Atmospheric Research.* – 2013. – Vol. 127. – P. 141–147.

286. Soskolne, C.L. Laryngeal-cancer and occupational exposure to sulfuric-acid / C.L. Soskolne, E.A. Zeighami, N.M. Hanis et al. // *Am. J. Epidemiol.* – 1984. – Vol. 120. – P. 358–369.

287. Spada, N. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles / N. Spada, A. Bozlaker, S. Chellam // *Analytica Chimica Acta.* – 2012. – Vol. 735. – P. 1–8.

288. Swenberg, J.A. A review of the chronic toxicity, carcinogenicity, and possible mechanisms of action of inorganic acid mists in animals / J.A. Swenberg, R.O. Beauchamp // *Crit. Rev. Toxicol.* – 1997. – Vol. 27. – P. 253–259.

289. Tarun, G. Measurement of number and size distribution of particles emitted from a mid-sized transportation multipoint port fuel injection gasoline engine / G. Tarun, K. Abhishek, K. Dhananjay et al. // *Fuel.* – 2010. – Vol. 89. – P. 2230–2233.

290. Turrio-Baldassarri, L. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend / L. Turrio-Baldassarri, C.L. Battistelli, L. Conti et al. // *Science of the Total Environment.* – 2004. – Vol. 327. – P. 147–162.

291. US EPA. Health Assessment Document for Diesel Exhaust. – US Environmental Protection Agency, Washington DC, 2000.

292. Valavanidis, A. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece) / A. Valavanidis, K. Fiotakis, T. Vlahogianni et al. // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 65. – P. 760–768.

293. Wang, H. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand / H. Wang, D. Shooter // *Sci. Total. Environ.* – 2005. – Vol. 340 (1–3). – P. 189–98.

294. Wang, J. Dispersion and filtration of carbon nanotubes (CNTs) and measurement of nanoparticle agglomerates in diesel exhaust / J. Wang, D.Y.H. Pui // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – Vol. 85. – P. 69–76.

295. Ward, N.I. Platinum emissions and levels in motorway dust samples: Influence of traffic characteristics / N.I. Ward, A. Dudding, M. Lyndon // *The Science of the Total Environment*. – 2004. – Vol. 334–335. – P. 457–463.

296. Wargo, J. The harmful effects of vehicle exhaust / J. Wargo, L. Wargo, N. Alderman // *A case for policy change. Environment and Human Health, Inc. Report*. – 2006. <http://www.ehhi.org/reports/exhaust/exhaust06.pdf> (Дата обращения 10.08.2013).

297. Wrobel, A. Transport of traffic-related aerosols in urban areas / A. Wrobel, E. Rokita, W. Maenhaut // *Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 257. – P. 199–211.

298. Xia, L. Characterization of trace elements in PM_{2.5} aerosols in the vicinity of highways in northeast New Jersey in the U.S. east coast / L. Xia, Y.Gao // *Atmos. Pollut. Res.* – 2011. – Vol. 2. – P. 34–44.

299. Yoshizaki, K. Subchronic effects of nasally instilled diesel exhaust particulates on the nasal and airway epithelia in mice / K. Yoshizaki, J.M. Brito, A.C. Toledo et al. // *Inhal. Toxicol.* – 2010. – Vol. 22. – P. 610–617. doi: 10.3109/08958371003621633.

300. Yue, W. Characterization of PM 2.5 in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles / W. Yue, X. Li, J. Liu et al. // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Vol. 368. – P. 916–925.

301. Zelikoff, J.T. A role for associated transition metals in the immunotoxicity of inhaled ambient particulate matter / J.T. Zelikoff, K.R. Schermerhorn, K. Fang et al. // *Environmental Health Perspectives*. – 2002. – Vol. 110, Suppl. 5. – P. 871–875.

302. Žibret, G. Metal content in street dust as a reflection of atmospheric dust emissions from coal power plants, metal smelters, and traffic / G. Žibret, D. van Tonder, L. Žibret // *environmental science and pollution research*. – 2013. – Vol. 20, Issue 7. – P. 4455–4468. doi: 10.1007/s11356-012-1398-7.

303. Ziegler-Heitbrock, L. The CD14+ CD16+ blood monocytes: their role in infection and inflammation / L. Ziegler-Heitbrock // *J. Leukoc. Biol.* – 2007. – Vol. 81(3). – P. 584–592.

304. Zora, J.E. Associations between urban air pollution and pediatric asthma control in El Paso, Texas / J.E. Zora, S.E. Sarnat, A.U. Raysoni et al. // *Science of the Total Environment*. – 2013. – Vol. 448. – P. 56–65.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Рисунок 1 – Схема морфометрических различий между профилем типичных природной (А) и техногенной взвесей (В) по результатам лазерной гранулометрии и сканирующей электронной микроскопии [26].....	31
Рисунок 2 – Устройство для замеров взвесей выхлопа автомобиля, состоящее из пластикового ведра, шланга и целлофана с зажимами для фиксации: а – дизельный двигатель, б – бензиновый двигатель	40
Рисунок 3 – Образцы суспензии выхлопных газов: а – NB 1993 (объем 1,7 л, дизель), б – WA 2013 (объем 2 л, дизель).....	41
Рисунок 4 – Карта-схема мест отбора снега в городах: а – Владивосток и б – Уссурийск; В1 – спорткомплекс «Олимпиец», контрольная зона, расположена на берегу моря; В2 – о. Русский, кампус ДВФУ, 200 м от дороги; В3 – ул. Вилкова, крупная автотрасса, 5 м от дороги; У1 – район пос. Барановский, лесополоса на берегу р. Раздольной; У2 – оптовая база «Дружба», федеральная трасса М60, 200 м от дороги; У3 – центр города, 5 м от дороги	42
Рисунок 5 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – IB 1997 (дизель, объем 3,1 л); б – NB 1993 (дизель, объем 1,7 л)	46
Рисунок 6 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля MD 1998 (дизель, объем 2,8 л)	46
Рисунок 7 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – VT 2012 (дизель, объем 2,0 л); б – WA 2013 (дизель (турбо), объем 2,0 л).....	47
Рисунок 8 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – WP 2013 (бензин, объем 1,6 л); б – TLCP 2010 (бензин, объем 4,0 л).....	48

- Рисунок 9 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – ТСС 1996 (бензин, объем 1,3 л); б – SJ 1998 (бензин, объем 1,3 л) 48
- Рисунок 10 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – TS 2004 (бензин, объем 2,7 л); б – IQX 2005 (бензин, объем 5,6 л) 49
- Рисунок 11 – Типовая гистограмма размеров частиц и их доли в типовой пробе выхлопа автомобиля: а – WC 2012 (бензин, объем 2,0 л); б – KS 2012 (бензин, объем 2,0 л) 49
- Рисунок 12 – 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 51
- Рисунок 13 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2012 (объем 2,0 л, бензин). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 20 мкм 51
- Рисунок 14 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2012 (объем 2,0 л, бензин): а – сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 10 мкм; б – спектр точки 5 52
- Рисунок 15 – Сажево-пепловый агрегат из суспензии выхлопных газов автомобиля WA 2012 (объем 2,0 л, дизель). В центре агрегата мы видим игольчатые структуры кристаллической сажи. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 20 мкм 52
- Рисунок 16 – 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. Увеличение: а – х900, б – 320	53
Рисунок 17 – Частицы барита ($BaSO_4$) из суспензии выхлопных газов автомобиля SE 1998 (объем 2,0 л, бензин) (а). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 5 мкм. Спектр точки 1 (б)	54
Рисунок 18 – Панцирь диатомовой водоросли из суспензии выхлопных газов автомобиля IB 1997 (объем 3,1 л, дизель) (а). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 5 мкм. Спектр точки 1 (б)	54
Рисунок 19 – 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). Zn-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. Увеличение: а – х600, б – х1700	55
Рисунок 20 – Ni/Fe/Cr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля WT 2013 (объем 3,6 л, бензин) (а). Спектр точки 2 (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 25 мкм	55
Рисунок 21 – Sn-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 6 (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 10 мкм	56
Рисунок 22 – Sr-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля IB 1997 (объем 3,1 л, дизель) (а). Спектр точки 1 (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 2,5 мкм	56

Рисунок 23 – 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	57
Рисунок 24 – Pd-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 10 мкм	57
Рисунок 25 – 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. Увеличение $\times 37$	58
Рисунок 26 – Ti-содержащая макрочастица из суспензии выхлопных газов автомобиля KS 2013 (объем 2,4 л, бензин) (а). Спектр точки 1 (б). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Измерительный отрезок 5 мкм	58
Рисунок 27 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из района В1 (Владивосток, спорткомплекс «Олимпиец», контрольная точка)	64
Рисунок 28 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из района В2 (Владивосток, кампус ДВФУ, о. Русский, 200 м от автодороги).....	65
Рисунок 29 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из района В3 (Владивосток, ул. Вилкова, 5 м от автодороги)	65
Рисунок 30 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район У1 (Уссурийск, район пос. Барановский, лесополоса на берегу р. Раздольной) .	66
Рисунок 31 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район У2 (Уссурийск, оптовая база «Дружба», 200 м от автодороги)	66
Рисунок 32 – Размеры частиц и их доля (%) в пробах взвеси из район У3 (Уссурийск, центр города, 5 м от автодороги).....	67

Рисунок 33 – Микроснимок частицы свинца (спектр 1) на фильтре воздушного пробоотборника вблизи автодороги (г. Владивосток), выполненный в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра.....	67
Рисунок 34 – Обзорный микроснимок полиметаллической частиц Au и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в таблице 10. Масштабная линейка – 2,5 мкм.....	68
Рисунок 35 – Обзорный микроснимок полиметаллической частиц Au, Pt и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в таблице 11. Масштабная линейка – 10 мкм.....	69
Рисунок 36 – Распределение популяций клеток (данные проточной цитометрии) при воздействии твердых частиц СВГ бензиновых двигателей	73
Рисунок 37 – Распределение популяций клеток (данные проточной цитометрии) при воздействии твердых частиц СВГ дизельных (Д) двигателей	74
Рисунок 38 – Соотношение клеточных популяций под влиянием твердых частиц СВГ бензиновых (Б) и дизельных (Д) двигателей	75
Таблица 1 – Оценка состояния проблемы загрязнения канцерогенными твёрдыми частицами и летучими веществами от автомобильных шин [125]	20
Таблица 2 – Состав отработавших газов автомобильных двигателей [2, 97].	23
Таблица 3 – Различия в вещественном составе природных и техногенных взвесей [26]	30
Таблица 4 – Технические параметры автомобилей, участвующих в эксперименте	38
Таблица 5 – Морфометрические параметры частиц взвеси, содержащихся в суспензии выхлопных газов	44
Таблица 6 – Содержание металлов в суспензии выхлопных газов, мкг/л	60

Таблица 7 – Данные факторного анализа элементного состава суспензии выхлопных газов	62
Таблица 8 – Распределение частиц по размерным фракциям на станциях отбора проб снега в городах Владивосток и Уссурийск.....	64
Таблица 9 – Массовая доля элементов Рb-содержащей частицы	68
Таблица 10 – Массовая доля микрочастицы, содержащей Au и Pd.....	68
Таблица 11 – Массовая доля элементов микрочастицы Au, Pt и Pd.....	69
Таблица 12 – Средние концентрации элементов и металлов в снеговых пробах на станциях отбора проб, мкг/л, ppb*	70
Таблица 13 – Численность автотранспортных средств (на 1000 чел. населения) и заболеваемости органов дыхания в городах Владивосток и Уссурийск Приморского края.....	72
Таблица 14 – Численность клеточных популяций в контрольной группе и в группе получавших твердые частицы выхлопных газов бензиновых двигателей (Б).....	74
Таблица 15 – Численность клеточных популяций в контрольной группе и в группе получавших твердые частицы выхлопных газов дизельных двигателей (Д).....	75
Таблица 16 – Сравнительный состав твердых частиц выхлопных газов и их экологическая опасность	89