

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Новосибирский областной комитет по экологии и природным ресурсам
ПО "Север"

Серия "Экология"
Издается с 1989 г.
Выпуск 34

В.Ю. Александров, Л.И. Кузубова, Е.П. Яблокова

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1995

ББК 033-082-642 + 035-044.6

Александров В.Ю., Кузубова Л.И., Яблокова Е.П. Экологические проблемы автомобильного транспорта = Environmental Problems of Mechanical Transport: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; Новосиб. обл. ком. по экологии и природ. ресурсам; ПО "Север". - Новосибирск, 1995. - 113 с. - (Сер. Экология. Вып. 34).

В обзоре представлены данные отечественных и зарубежных исследований о загрязнении окружающей среды вредными выбросами автотранспорта, их влиянии на здоровье населения. Приведены нормативы выбросов вредных веществ с отработавшими газами автотранспорта, а также методы и средства их контроля. Рассмотрены альтернативные виды топлив для автомобилей и экологические проблемы использования автотранспортом этилированного бензина.

Обзор может представить интерес для широкого круга читателей и специалистов, интересующихся и занимающихся экологическими проблемами, в том числе создаваемыми автотранспортом.

Авторы: В.Ю. Александров - введение, гл. 5,
Л.И. Кузубова - гл.1, 2, 4,
Е.П. Яблокова - гл.3.

Ответственный редактор: канд. хим. наук Г.И. Скубневская

Рецензент: д-р хим. наук, проф. З.Р. Исмагилов

Обзор подготовлен к печати: канд. пед. наук О.Л. Лаврик
Н.И. Коновалова

ISBN 5-7623-0862-6

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 1995

ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающийся за последние годы парк автомобилей в нашей стране постоянно напоминает каждому, особенно в крупных населенных пунктах, что автотранспорт является одним из наиболее значимых загрязнителей окружающей среды. В России такая ситуация сложилась из-за отсутствия единой государственной политики, направленной на стимулирование разработки и внедрения передовых технологий, позволяющих снизить токсичность двигателей и моторных топлив. Отечественные автомобили морально устарели, однако промышленность продолжает производить чрезвычайно токсичные карбюраторные двигатели, тогда как фирмы промышленно развитых стран освоили производство более экономичных и менее токсичных бензиновых моторов с непосредственным впрыском и электронным регулированием процесса образования топливовоздушной смеси.

В комплекс проблем, связанных с загрязнением окружающей среды автотранспортом, входит и топливная. При этом следует отметить, что в ряде стран - крупных производителей топлива - Россия - единственная страна, выпускающая в больших объемах этилированный бензин, являющийся источником токсичных соединений свинца в отработавших газах. Кроме того, производимое в России дизельное топливо не подвергается глубокому обессериванию, что значительно повышает дымность и эмиссию оксидов азота.

Экологические проблемы, обусловленные конструктивными характеристиками двигателей и используемым топливом, усугубляются существующими условиями эксплуатации, слабо развитой сетью пунктов диагностики токсичности и регулирования двигателей для достижения оптимального режима. К тому же состояние дорог и организация дорожного движения не позволяют выдерживать режимы эксплуатации двигателей с минимальной токсичностью.

Решение экологических проблем - это комплекс мероприятий, направленных на снижение токсичности автотранспорта. Реализация многих из них в цивилизованных странах значительно улучшила экологическую обстановку. В связи с этим в настоящем обзоре представлены данные отечественных и зарубежных исследований о загрязнении окружающей среды вредными выбросами автотранспорта, сделан акцент на влияние компонентов, составляющих отработавшие газы, на здоровье человека. Приведены как нормативы выбросов вредных веществ, так и методы и средства их контроля. Рассмотрены альтернативные виды топлив для автомобилей и экологические проблемы использования автотранспортом этилированного бензина.

Обзор может представить интерес для широкого круга читателей и специалистов, интересующихся и занимающихся экологическими проблемами, в том числе создаваемыми автотранспортом.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БД - бензиновый двигатель

Б(а)П - бенз(а)пирен

ДВС - двигатель внутреннего сгорания

ДД - дизельный двигатель

ОГ - отработавшие газы

ПАУ - полициклические ароматические углеводороды

ТЭС - тетраэтилсвинец

C_mH_n - углеводороды

Глава 1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ВРЕДНЫМИ ВЫБРОСАМИ АВТОМОБИЛЕЙ

Автомобильный транспорт вносит значительный вклад в постоянно ухудшающуюся экологическую ситуацию во многих странах мира. Интенсивность загрязнения атмосферного воздуха отработавшими газами (ОГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС) связана с соответствующей широкой и повсеместной эксплуатацией автомобильного транспорта, особенно в крупных промышленных центрах, где объем и количество выделяющихся загрязняющих веществ стали настоящим экологическим бедствием [1]. Так, если в начале 70-х годов доля загрязнений, вносимых автотранспортом в атмосферный воздух, составляла 13%, то в настоящее время эта величина достигла 50% (в промышленных городах 60%) и продолжает расти [2].

В перечне источников первичных загрязнений атмосферы США наглядно представлена доля антропогенных (табл. 1.1).

В то же время среди транспортных средств по выбросам выделяются автомобили (табл. 1.2). По данным [1, 2, 5], в 1988 г. из суммарного объема выбросов загрязняющих веществ в воздушный бассейн Москвы, составившего более 1 млн 130 тыс.т, 70% пришлось на автотранспорт, в том числе 633 тыс.т оксида углерода, 126 тыс.т углеводородов, 42 тыс.т оксидов азота (NO_x). Это означает, что на каждого жителя Москвы ежедневно выбрасывается в воздух с ОГ более 0,4 кг токсичных веществ.

Аналогичная ситуация по выбросам ОГ ДВС наблюдается в развитых странах мира [3, 6 - 8]. Например, в Германии выброс в атмосферу вредных химических соединений с ОГ ДВС за год составляет 156,7 млн т, причем в общих выбросах автотранспорт является источником 70% CO , 52% NO_x и 50% всех углеводородов [9, 10]. По данным, приведенным в [8], в Мехико 2 млн автомобилей расходуют 20 млн л горючего в сутки и выделяют 10300 т загрязняющих веществ, в том числе до 300 т CO . Концентрация CO в воздушной среде Лос-Анжелеса составляет 88 мкг/м^3 , Парижа - 200, Лондона - 300, Рима - 565 мкг/м^3 . В наших городах загазованность меньше, однако отмечена тенденция ее увеличения вместе с автомобильным парком.

Т а б л и ц а 1.1

Структура первичных загрязнений воздуха [3]

Основные источники загрязнения	Доля в общем количестве выбросов, %				
	CO	C_mH_n	SO_x	NO_x	Твердые частицы
Двигатели транспортных средств	58	52	—	51	3
Лесные пожары (выжигание растительности)	19	—	—	1	9
Испарение растворителей	—	27	—	—	—
Промышленное производство	11	14	20	1	51
Складирование твердых отходов	8	4	1	2	5
Продукты сгорания (электростанция)	2	2	78	44	26
Прочие	4	1	1	1	8

Т а б л и ц а 1.2

Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ транспортом США [4]

Вид транспорта	Аэрозоли		Оксиды серы		Оксиды азота		Углеводороды		Оксиды углерода	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Автомобили	1,1	78,5	0,4	44,4	6,6	72,6	6,4	82,1	61,9	89,5
Самолеты	0,1	7,1	0,0	-	0,1	1,1	0,2	2,6	1,0	1,4
Железнодорожный	0,1	7,1	0,1	11,1	0,7	7,7	0,2	2,6	0,3	0,4
Морской	0,0	-	0,3	33,3	0,2	2,2	0,5	6,4	1,5	2,2
Другие средства	0,1	7,1	0,1	11,1	1,5	16,5	0,5	6,4	4,4	6,4
Всего	1,4	99,8	0,9	99,9	9,1	100,1	7,8	100,1	69,1	99,9

Примечание: а - миллион тонн в год; б - процент от суммы.

В отчете МАДИ [11] указано, что в 1989 г. в СССР объем выбросов вредных веществ дизельными автотранспортными средствами составлял 4,4 - 5,2 млн т в год, в том числе 1,3 - 1,7 млн т CO, 2,9 - 3,3 млн т NO_x и углеводородов, 0,2 млн т твердых частиц, включая соединения серы. Объем выбросов ПАУ автомобильными двигателями, по оценкам экспертов, - около 0,03 млн т в год.

Потери от загрязнения воздуха оценить трудно, но на ликвидацию последствий загрязнения воздуха тратят: Великобритания 100 млн ф. ст., Франция 240 млн фр., США 1,5 млрд дол., Япония 700 млрд йен [8].

1.1. Воздействие отработавших газов автомобилей на здоровье населения

ОГ ДВС содержат сложную смесь, насчитывающую более 280 соединений [8, 12]. В основном это газообразные вещества и небольшое количество твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии. Газовая смесь состоит из инертных газов, проходящих через камеру сгорания без изменения, продуктов сгорания и несгоревшего окислителя. Твердые частицы - это продукты дегидрирования топлива, металлы, а также другие вещества, которые содержатся в топливе и не могут сгореть [12, 13]. По химическим свойствам, характеру воздействия на организм человека вещества, составляющие ОГ, разделяются на нетоксичные (N₂, O₂, CO₂, H₂O, H₂) и токсичные (CO, CmHn, NO_x, SO₂, H₂S, альдегиды и др.).

Многообразие соединений выхлопа ДВС Ю.Г. Фельдман свел к нескольким группам, каждая из которых объединяет вещества, в той или иной мере сходные по характеру воздействия на организм человека или родственные по химической структуре и свойствам [12].

Нетоксичные вещества вошли в первую группу. Ко второй группе отнесен оксид углерода, присутствие которого в больших количествах - до 12% - характерно для ОГ бензиновых двигателей (БД) при работе на богатых топливовоздушных смесях.

Третью группу образуют оксиды азота: оксид (NO) и двуоксид (NO₂). Из общего количества оксидов азота в ОГ БД содержится 98 - 99% NO и только 1 - 2% NO₂; а дизельных двигателей (ДД) - соответственно 90 и 10%.

Четвертая - самая многочисленная группа - включает углеводороды, среди которых обнаружены представители всех гомологических рядов: алканы, алкены, алкадиены, циклические в том числе ароматические углеводороды, среди которых немало канцерогенов.

Пятую группу составляют альдегиды, причем на долю формальдегида приходится 60%, алифатических альдегидов 32%, ароматических - 3%.

К шестой группе отнесены твердые частицы, основная часть которых - сажа - твердые углеродные частицы, образующиеся в пламени.

Из общего количества органических компонентов, содержащихся в ОГ ДВС в объеме более 1%, на долю предельных углеводородов приходится 32, непредельных - 27,2, ароматических - 4, альдегидов, кетонов - 2,2% [12].

Следует отметить, что в зависимости от качества топлива состав ОГ ДВС дополняется весьма токсичными соединениями такими, как двуоксид серы и соединения свинца (при использовании тетраэтилсвинца (ТЭС) в качестве антидетонатора) [14]. До настоящего времени около 75% выпускаемых в России бензинов являются этилированными и содержат от 0,17 до 0,37 г/л свинца. В выбросах дизельного транспорта отсутствует свинец, однако содержание в дизельном топливе некоторого количества серы обуславливает в ОГ наличие 0,003 - 0,05% сернистого ангидрида [15].

Среднее содержание токсичных веществ в ОГ автомобильных двигателей приведено в **табл. 1.3**, а усредненный состав основных вредных компонентов в ОГ транспортных двигателей при работе в режиме полной нагрузки показан в **табл. 1.4**.

Наряду с ОГ атмосферу загрязняют картерные газы и испарения топлива, хотя их доля (за исключением выбросов углеводородов) относительно небольшая. Выбросы с картерными газами БД составляют, %: CO 2 - 8, CmHn 150 - 300, NO_x не более 2 по отношению к выбро-

Таблица 1.3

Среднее содержание основных вредных веществ в ОГ автомобильных двигателей (без N₂, O₂, H₂O) [16]

Вредные компоненты	Дизели		Бензиновые	
	% по массе	% по токсичности (на CO)	% по массе	% по токсичности (на CO)
CO ₂	98,6	10,2	96,6	5,8
CO	0,4	9,6	2,6	38,7
C _m H _n	0,2	0,1	0,4	0,1
NO _x	0,4	21,1	0,3	12,1
SO ₂	0,3	42,2	0,02	1,7
Тв. частицы	0,1	16,0	0,008	0,2
Альдегиды (RCHO)	0,005	0,8	0,002	0,2
Свинец	—	—	0,003	41,2

* Подсчитывается исходя из степени токсического воздействия объемных показателей.

Таблица 1.4

Состав вредных компонентов ОГ дизелей [16]

Компонент ОГ	Концентрация, г/м ³	Удельное выделение, г/(кВт·ч)
CO	0,25-2,5	1,5-12,0
SO ₂	0,1-0,7	0,4-2,5
Акролеин	0,01-0,04	0,06-0,2
Углеводороды	0,25-2,0	1,5-8,0
Бенз(а)пирен	0,2·10 ⁻⁶ 0,5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁶ 2·10 ⁻⁶
Сумма NO _x	2-8	10-30
в том числе:		
NO ₂	0,1-0,8	0,5-2,0
NO	1,2-4,5	6-18
Сажа С	0,05-0,5	0,25-2,0

сам ОГ. С картерными газами дизелей выделяются, %: CO 0,3 - 0,5; C_mH_n 0,1 - 3, NO_x - 0,2 от общего выброса с ОГ [17, 18].

В абсолютных величинах, по данным [19], на 1000 л топлива карбюраторный двигатель выбрасывает с выхлопными и картерными газами, кг: CO - 200, углеводородов - 25, оксидов азота - 20, сажи - 1 и сернистых соединений - 1. Дополнительно приведем данные из работы [20] в табл. 1.5, отметив, что содержание вредных примесей возрастает по мере увеличения интенсивности движения автомобилей, при работе двигателей на холостом ходу и нагрузочных режимах, при остановке и трогании с места. В результате эксплуатации машин с плохо отрегулированной системой сжигания топлива содержание вредных веществ также повышается.

Т а б л и ц а 1.5

Выбросы вредных веществ при сгорании топлива в ДВС
(на 1 т сожженного топлива) [20]

Выбрасываемый компонент	Двигатель	
	бензиновый	дизельный
Оксид углерода	395	9
Оксиды азота	20	33
Оксид серы	1,55	6,0
Углеводороды	34	20,0
Альдегиды, органические кислоты	1,4	6,0
Твердые частицы	2,0	16,0

Таким образом, автотранспорт - источник эмиссии в атмосферу сложной смеси химических соединений, состав которой зависит не только от вида топлива, типа двигателя и условий его эксплуатации, но и от эффективности контроля выбросов. Последнее особенно стимулирует мероприятия по сокращению или обезвреживанию токсичных компонентов ОГ.

Попадая в атмосферу, компоненты ОГ ДВС, с одной стороны, смешиваются с имеющимися в воздухе загрязнителями, с другой - претерпевают ряд сложных превращений, приводящих к образованию новых соединений. Одновременно идут процессы разбавления и удаления загрязнителей из атмосферного воздуха путем мокрого и сухого высаживания на землю. В связи с огромным многообразием химических превращений загрязнителей в атмосферном воздухе состав их чрезвычайно динамичен (см., например, [21]).

Схема на **рис. 1.1** наглядно показывает пути загрязнителей атмосферного воздуха, включая попадание в организм с ингалируемым воздухом и возможный риск при проявлении токсичности, ибо химические соединения ОГ и их производные в определенной дозе и месте в организме, участвуя в биохимических процессах могут проявлять токсические эффекты, представляя угрозу здоровью человека.

Как отмечают авторы обзора (Bates R.R., Watson A.Y. A Strategy for Quantifying Risk), приведенного в [22], риск вреда, наносимого организму токсическим соединением, зависит от трех факторов: физических и химических свойств соединения, дозы, взаимодействующей с тканями органа-мишени, и времени воздействия, а также биологического отклика организма на воздействие токсиканта.

Если физическое состояние загрязнителей воздуха определяет их распределение в атмосфере, а при ингалировании с воздухом - в респираторном тракте индивидуума, то химические свойства - в конечном счете мутагенный потенциал токсиканта. Так, растворимость токсиканта обуславливает различное размещение его в организме. Растворимые в биологических жидкостях соединения быстро переносятся из респираторного тракта по всему телу, а нерастворимые - задерживаются в респираторном тракте, в легочной ткани, прилегающих лимфатических узлах, или продвигаясь к глотке, проглатываются.

Внутри организма соединения подвергаются метаболизму, в процессе которого облегчается их экскреция, а также проявляется токсичность. Следует отметить, что токсичность образующихся метаболитов может иногда превышать токсичность исходного соединения, а в целом дополняет ее. Баланс между метаболическими процессами, усиливающими токсичность, уменьшающими ее или благоприятствующими элиминированию соединений - важный фактор чувствительности (восприимчивости) индивидуума к токсичным соединениям.

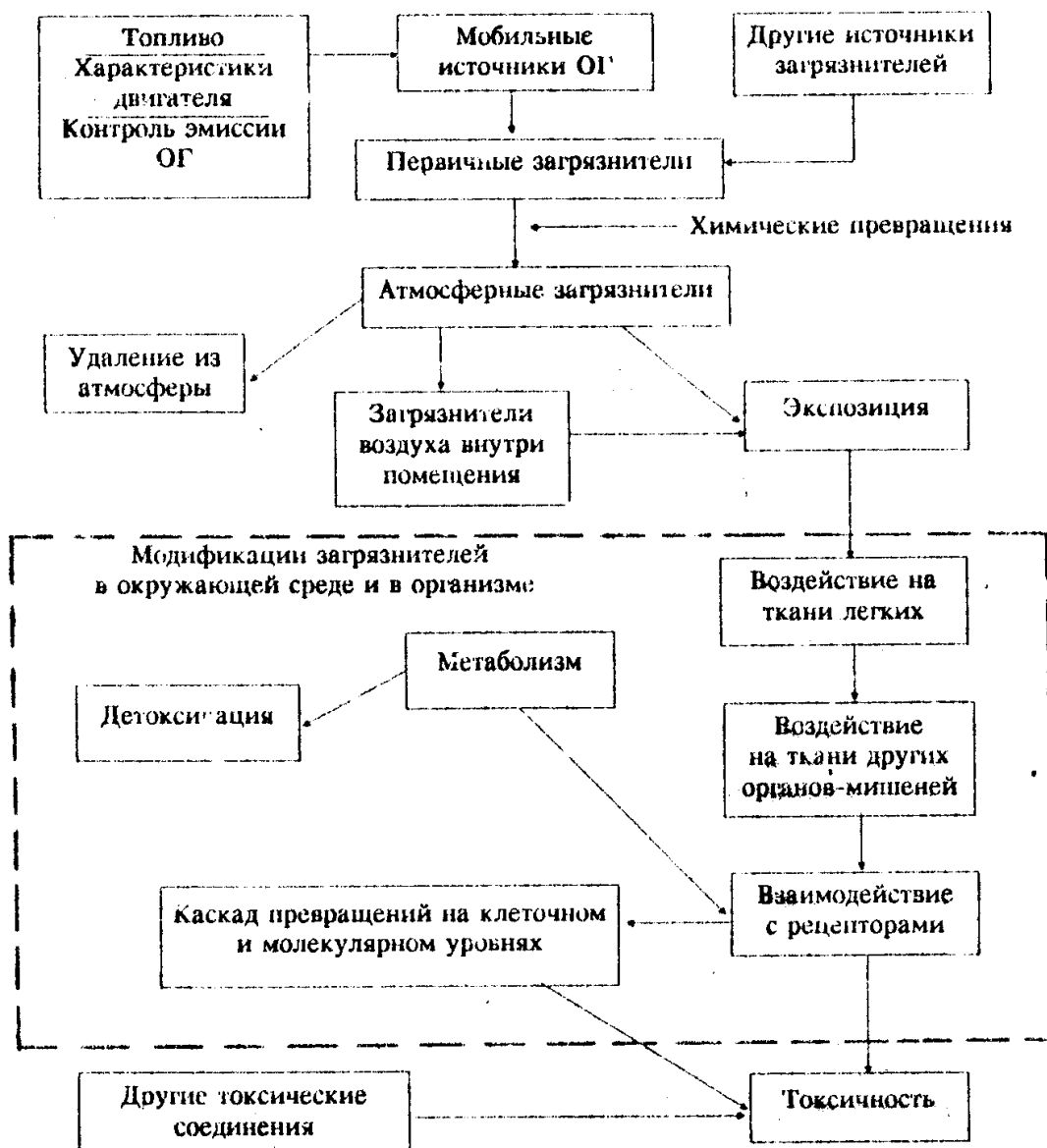


Рис. 1.1. Пути загрязнителей от источника до токсического воздействия. [22]

Понятие "доза" в большей степени может быть отнесено к концентрации токсиканта в тканях органа-мишени (органа, которому токсикантом причинен вред). Аналитическое определение такой целевой дозы достаточно затруднено, так как необходимо наряду с идентификацией органа-мишени понимание механизма взаимодействия токсиканта на клеточном и молекулярном уровне. Получение такой информации возможно с помощью экспериментальных животных и культур тканей. Альтернативные измерения дозы ингалированного токсиканта в тканях респираторного тракта или в биологических жидкостях, а также измерение доз токсиканта, воздействующих на человека или экспериментальных животных, и даже определение атмосферных концентраций такого соединения вышеупомянутые авторы считают суррогатными. Измерения, более удаленные от органа-мишени, из-за вносимого побочного воздействия (окружающей среды, биологического) более приблизительны, хотя иногда бывает, что суррогатные измерения все-таки адекватны целевой дозе. Для определения целевой дозы могут быть использованы математические модели, которые интегрируя знания динамики физических и химических процессов, в которых участвуют загрязнители

воздуха, позволяют объяснить взаимосвязь источников эмиссии загрязнителей и воздействия их на здоровье человека (рис. 1.2).

Как видно на схеме, весь процесс исследования от качества воздуха (начиная от источников выбросов ОГ) до эффектов нанесенного ущерба здоровью многостадийен. Первая стадия - определение характеристик ОГ, вторая - тщательное изучение эффектов транспорта загрязнителей в атмосфере и химических реакций, влияющих на их концентрацию (математические модели идеально подходят для решения данной задачи), следующая стадия - корреляция взаимодействия человека с загрязнителями воздуха и определение индивидуальной экспозиции (определение размещения загрязнителей в тканях респираторного тракта) и дозы. Наконец, доза связывается с нанесенным здоровью ущербом. Таким образом использование в исследованиях математического моделирования может обеспечить получение информации об эффектах воздействия атмосферного воздуха различного качества на здоровье общества.

Суррогатные измерения дозы используются в экспериментальных и эпидемиологических исследованиях. Экспериментальное изучение зависимости доза/отклик на лабораторных животных, несмотря на различие в анатомии респираторного тракта (и другие) животных и человека, тем не менее полезно для предсказания эффектов ущерба здоровью человека при воздействии определенных загрязнителей воздуха.

Эпидемиологические исследования связывают в основном здоровье людей (определенной общины) и концентрацию загрязнителей воздуха в месте проживания, определяемую в процессе мониторинга на стационарных пунктах.

Измерение количества исходных загрязнителей, достигших после ингаляции органов-мишени, технически выполнить нелегко, в том числе из-за протекающего одновременно процесса метаболизма токсикантов. Однако возможна количественная оценка метаболитов или других продуктов реакции. Например, открытие того, что некоторые канцерогенные токсиканты образуют аддукты с макромолекулами ДНК, протеинами, стимулирует развитие аналитической молекулярной дозиметрии, которая позволяет приблизиться к определению истинной дозы загрязнителя, токсичной для организма.

Биологический отклик организма на воздействие токсиканта происходит при взаимодействии последнего с молекулами клеток - рецепторами. При этом часто такие реакции инициируют механизм токсического действия химического соединения.

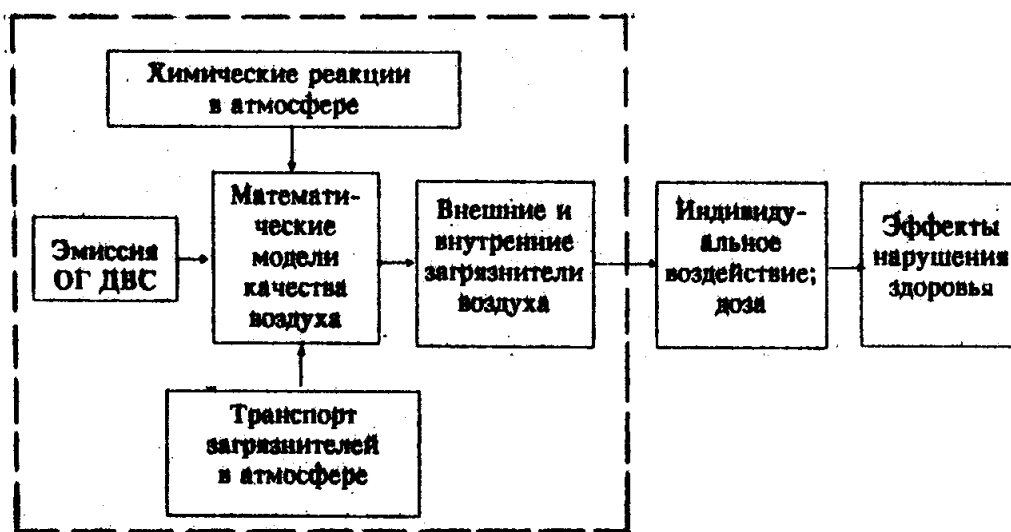


Рис. 1.2. Место математического моделирования в процессе изучения связи источника эмиссии и здоровья человека [22]

Прямые реакции воздействия загрязнителей на рецепторы дают немедленный результат, например, стимулированием обострения некоторых форм астмы определенными ингалированными загрязнителями.

Непрямой биологический отклик часто завуалирован задержкой проявления или каким-либо хроническим заболеванием, и потому трудно поддается идентификации. Взаимодействие химических токсикантов с рецепторами клетки в таком случае служит началом каскада реакций на молекулярном и клеточном уровне. Этот процесс приводит к повреждению других органов, отличных от первоначально абсорбированных токсикантов. Примером непрямого биологического отклика на воздействие ингалированных токсикантов является легочная эмфизема и другие болезни.

Авторы вышеупомянутого обзора, приведенного в [22], отмечают, что в дополнение к комплексу клеточных и молекулярных событий, происходящих при воздействии токсикантов на рецепторы, остается непонятным механизм биологического контроля, регулирующий процессы защиты и развития патологии в организме. Поэтому они считают, что необходимо, во-первых, изучить на молекулярном уровне взаимодействия и превращения в организме с момента попадания в него токсикантов, генерирующих в дальнейшем хронические заболевания. Во-вторых, определяя восприимчивость индивидуума к токсическому воздействию загрязнителей, следует учитывать комбинацию факторов (генетика, питание, и другие факторы окружающей среды), определяющих либо механизм защиты организма путем ингибирования реакций токсикантов, либо усиливающих токсический эффект ингалированных загрязнителей.

Таким образом биологический отклик на действие токсикантов ОГ включает многочисленные биохимические процессы, находящиеся в то же время под сложным генетическим контролем. Суммируя такие процессы, определяют индивидуальную восприимчивость и соответственно результат воздействия токсичных веществ.

Ниже представлены данные исследований воздействия отдельных компонентов ОГ ДВС на здоровье человека и животных.

1.1.1. Оксид углерода

Угарный газ (CO) является одним из преобладающих компонентов в сложной композиции ОГ автомобилей. Так как источниками CO являются не только выхлопы автомобилей, но и многочисленные мусоросжигательные установки, теплостанции, различные производства и т.д., токсичность этого газа изучается давно. Отметим, что атмосферный воздух в промышленных районах с большим движением автотранспорта содержит до 10 - 15 частей CO на 1 млн частей воздуха (10 - 15 ppm CO). Приведем кратко обобщенные данные этих исследований, опубликованные в [12, 22 - 24] (см. также ссылки оттуда).

Оксид углерода - бесцветный газ, не имеющий запаха. Токсическое действие CO на организм человека и теплокровных животных заключается в том, что он взаимодействует с гемоглобином (Hb) крови и лишает его возможности выполнять физиологическую функцию переноса кислорода, т. е. протекающая в организме при воздействии на него избыточной концентрации CO альтернативная реакция (2) приводит прежде всего к нарушению тканевого дыхания.



Таким образом происходит конкуренция O₂ и CO за одно и то же количество гемоглобина, но сродство гемоглобина к CO примерно в 300 раз больше, чем к O₂, поэтому CO способен вытеснять кислород из оксигемоглобина. Обратный процесс диссоциации карбоксигемоглобина протекает в 3600 раз медленнее, чем оксигемоглобина. В целом эти процессы

приводят к нарушению обмена кислорода в организме, кислородному голоданию тканей, особенно клеток центральной нервной системы, т. е. отравлению организма угарным газом.

Первые признаки отравления (головная боль в области лба, усталость, раздражительность, обморок) появляются при 20 - 30%-м превращении Hb в HbCO. Когда превращение достигает 40 - 50%, пострадавший падает в обморок, а при 80% наступает смерть. Таким образом длительное вдыхание CO в концентрации более 0,1% опасно, а концентрация 1% смертельна при воздействии в течение нескольких минут.

Полагают, что воздействие ОГ ДВС, основную долю которых составляет CO, является фактором риска в развитии атеросклероза и болезней сердца. Аналогия связана с повышенной заболеваемостью и смертностью курящих, подвергающих организм продолжительному воздействию дыма сигарет, содержащего как и ОГ ДВС значительное количество CO.

Для подтверждения этого были предприняты эпидемиологические исследования воздействия на людей угарного газа. Так в работе [25] отмечено, что концентрация HbCO выше 5% может быть ассоциирована с 20-кратным риском возникновения коронарных болезней сердца, а критическим является уровень, равный 3% HbCO. Действительно, обследование, проведенное в Англии [22] среди рабочих доменных цехов, показало, что среди тех, у кого концентрация HbCO составляла 2,0 - 2,6%, не наблюдалось увеличения заболеваний коронарными болезнями сердца.

Курение не только аналогия воздействия ОГ на людей, но и дополнительный фактор риска возникновения сердечно-сосудистых заболеваний. Подтверждением тому могут быть факты, приведенные в работах [25 - 27 и др.], отметивших, что у некурящих рабочих литейных цехов превышение коронарных сердечных болезней без воздействия CO было 2%, а среди курящих - 19%.

Среди рабочих, подверженных воздействию ОГ автотранспорта, отмечено 4-кратное увеличение болезней сердечно-сосудистой системы, а также частоты смертей от коронарной болезни сердца по сравнению с обычным населением. Это касается, в первую очередь, регулировщиков уличного движения и водителей, у которых к концу рабочего дня в крови заметно возрастает содержание HbCO.

По мнению экспертов ВОЗ, концентрация HbCO в крови, образующаяся при вдыхании воздуха, загрязненного ОГ автотранспорта, вредна для ослабленных лиц, особенно страдающих сердечно-сосудистыми заболеваниями. Увеличение случаев инфаркта миокарда вообще свойственно для областей с повышенным содержанием в атмосфере воздуха CO.

В механизме действия CO важно также прямое влияние на клетки центральной нервной системы. Так, были выявлены стойкие нарушения высшей нервной деятельности у собак, подвергнутых 70 - 75-дневному воздействию CO в концентрациях 20 - 30 мг/м³, не вызывающих сколько-нибудь заметных гипоксических явлений. Эти работы впервые показали возможность хронической оксиглеродной интоксикации [25].

При исследовании обменных процессов у животных с учетом воздействия CO в концентрациях 12 - 18 мг/м³ было выявлено повышенное содержание фосфолипидов в миокарде, печени, почках, надпочечниках и мозге. Кроме того наблюдалось ожирение внутренних органов и липоидоз клеток центральной нервной системы, нарушение углеводного обмена. Хроническая затравка морских свинок, белых крыс и белых мышей CO в концентрации 9 - 15 мг/м³ влияла на ферментные системы, в частности, снижая активность карбоангидразы в крови и ткани мозга.

Более низкие концентрации CO, такие, как 2 мг/м³ или 1 и 0,15 мг/м³ в смеси с SO₂ при длительной экспозиции белых крыс вызывали сдвиги показателей моторной хронаксии, холинэстеразы цельной крови, гемоглобина, эритроцитов и конропорфина, выводимого с мочой. Отмечено также снижение у животных генеративной функции.

Описаны изменения условнорефлекторной реакции, ухудшение психомоторных функций, расстройства цветоощущения, сдвиги со стороны крови (эритроциты) и полиглобумии при хроническом воздействии CO на человека. При обследовании рабочих, имевших произ-

водственный контакт в течение 8 лет с СО в концентрации 5 - 7 мг/м³, было обнаружено увеличение щитовидной железы, без изменения ее гиперфункции.

Исследования кратковременного 20-минутного ингаляционного воздействия СО в концентрации 5,8 мг/м³ с использованием электроэнцефалографической методики показали достоверные сдвиги биопотенциалов головного мозга. Более низкая концентрация - 2,8 мг/м³ - является подпороговой. Недействующей в отношении чувствительности глаза была концентрация 3 мг/м³ (по сравнению с концентрацией 6 мг/м³). Таким образом данные исследований подтверждают безопасность утвержденной ранее в СССР максимальной разовой ПДК оксида углерода в атмосферном воздухе, равной 3 мг/м³ [12].

1.1.2. Оксиды азота

Из всех известных оксидов азота в воздухе автомагистралей и прилегающей к ним зоне в основном определяются оксид (NO) и двуоксид (NO₂). В процессе сгорания топлива в ДВС сначала образуется NO, концентрации NO₂ значительно ниже. Как отмечено в [13], при сгорании топлива возможны три пути образования NO:

1) при высоких температурах, присущих пламени, атмосферный азот реагирует с кислородом, образуя термический NO; скорость образования термического NO гораздо меньше скорости горения топлива и увеличивается она с обогащением топливовоздушной смеси;

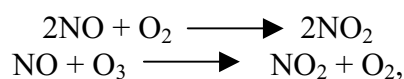
2) наличие в топливе соединений с химически связанным азотом (в асфальтеновых фракциях очищенного топлива содержание азота 2,3% по весу, в тяжелых топливах - 1,4, в сырой нефти среднее содержание азота по массе составляет 0,65%) обуславливает образование при горении топливного NO. Окисление азотсодержащих соединений (в частности простых - NH₃, HCN) происходит быстро, за время, сравнимое с временем реакции горения. Выход топливного NO мало зависит от температуры;

3) образующийся на фронтах пламени NO (не из атмосферных N₂ и O₂) называется быстрым. Считается, что режим протекает через промежуточные вещества, содержащие группы CN, быстрое исчезновение которых вблизи зоны реакции приводит к NO.

Таким образом, NO образуется в основном по первому пути, поэтому в общей массе содержащегося в ОГ NO составляет термический оксид азота.

Относительно высокие концентрации NO₂ могут возникать в зоне горения с последующим превращением NO₂ обратно в NO в послепламенной зоне, хотя быстрое перемешивание горячих и холодных областей потока в турбулентном пламени может быть причиной появления в ОГ относительно высоких концентраций NO₂.

Попадая в атмосферу воздуха с ОГ NO достаточно легко (см. табл. 1.12 и с. 41 - 44) окисляется до NO₂:



в то же время в солнечный полдень (при $\lambda < 430$ нм) происходит фотолиз NO₂ с образованием NO:



Таким образом, в атмосферном воздухе существует конверсия NO и NO₂, которая вовлекает во взаимодействие с оксидами азота органические соединения - загрязнители с образованием весьма токсичных соединений, например, нитрозосоединений, нитроПАУ и др. ([22, 28] и ссылки оттуда).

По данным [29], все встречающиеся на практике оксиды азота физиологически активны, хотя, по мнению Ю.Г. Фельдмана [12], данные в литературе о биологическом действии малых концентраций этих газов весьма ограничены.

Известно ([12, 29] и ссылки оттуда), что оксид азота действует на центральную нервную систему; в больших концентрациях он переводит оксигемоглобин в метгемоглобин.

В работе [30] показаны результаты гигиенических, экспериментальных и клинических исследований токсичности оксида азота при обосновании ПДК этого газа в воздухе рабочей зоны (в данном случае в условиях горной выработки подземных рудников, где используется самоходное оборудование с дизельными двигателями).

Характер действия оксида азота в эксперименте был изучен на животных (200 белых крыс и 18 кроликов), которых подвергали острой, подострой и хронической ингаляционной заправке этим газом.

В остром опыте установлено, что для белых крыс максимальная переносимая концентрация оксида азота (CL_0) 140 мг/м^3 , абсолютно смертельная (CL_{100}) - 180, среднесмертельная (CL_{50}) - 160, пороговая ($L_{\text{имак}}$) по изменению уровня метгемоглобина в крови - 140 мг/м^3 . По параметрам острой токсичности оксид азота относится к чрезвычайно токсичным веществам, а по пороговой концентрации - к высокоопасным. По величине зоны острого действия ($Z_{\text{ac}} = 11,4$) изученный газ следует отнести ко II классу опасности.

Результаты подострых опытов, проведенные ингаляционной заправкой в течение 2 месяцев 40 белых крыс оксидом азота в концентрациях 50 и 30 мг/м^3 , показали, что в данных концентрациях оксид азота вызывает выраженные функциональные сдвиги в организме: достоверную задержку прироста массы тела (в контрольной группе прирост 72 г, в опытной 22 г), снижение сумационно-порогового показателя (с 8,7 до 5,1 В), потребления кислорода (на 130 мл/кг в ч), количества эритроцитов (с $4,9 \cdot 10^{12}$ до $4,5 \cdot 10^{12}/\text{л}$), гемоглобина (в контроле 158 г/л, в опыте 133 г/л) и повышение количества метгемоглобина в крови (с 0,5 до 4,9%). При морфологическом исследовании во внутренних органах обнаружены дистрофические изменения различной выраженности.

В хроническом 4-месячном опыте на белых крысах и кроликах были испытаны концентрации 14 и 10 мг/м^3 . При этом концентрация 14 мг/м^3 вызывала достоверные изменения ряда показателей: повышение количества эритроцитов, гемоглобина и метгемоглобина в крови, уменьшение потребления кислорода и содержания SH-групп в крови. Отмечены усиленная регенерация эритроцитов, возможно связанная с гемолитическим действием яда, а также дистрофические изменения в сердечной мышце. Изменения указанных показателей при воздействии оксида азота в концентрации 10 мг/м^3 носили недостоверный характер. По результатам хронического опыта эта концентрация является недействующей, а потому может быть рекомендована в качестве ПДК оксида азота в воздухе рабочей зоны.

Вместе с тем, учитывая данные в литературе о различной токсичности отдельных оксидов азота, авторы работы [30] с учетом результатов собственных исследований гигиенической значимости оксида азота отмечают необходимость отдельного определения оксида и двуоксида азота.

Двуоксид - четырехоксид азота ($2\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$) раздражающе действует на легкие. Ингаляционное воздействие NO способствует развитию эмфиземы легких [22, 31]. Так, сравнивая физиологические особенности NO - индуцированной болезни у нескольких модельных животных с эмфиземой у человека, автор работы [31] сделал заключение, что данные, полученные в эксперименте на животных, применимы к человеку. Несмотря на разницу при оценке точной величины отклика организма на воздействие NO_2 , все субъекты испытали раздражающее действие различных доз NO_2 .

Авторы работы [32], наблюдавшие эмфизематозные изменения в легких у крыс, вдыхавших этот газ в концентрации 0,47 мг/м^3 и выше, полагают, что в основе этого явления - повреждающее действие NO_2 на молекулярную структуру коллагена и эластина в легочной ткани.

Отмечено также ([22] и ссылки оттуда) в различных исследованиях воздействие микроколичеств (4 ppm, 0,5 ppm и др.) ингаляционного NO_2 на легочную функцию и бронхиальную активность у астматиков. Противоречивые результаты свидетельствуют о необходимо-

сти дальнейших исследований не только в этом направлении, но и выявлении синергического эффекта воздействия NO₂ и O₃, NO₂ и сопутствующих соединений, содержащихся в ОГ.

Описаны ([12] и ссылки оттуда) морфологические изменения в крови крыс, возникающие в результате 30 - 35-дневного воздействия на них NO₂ в концентрациях 0,6 и 0,15 мг/м³. Большая концентрация способствовала изменениям центральной нервной системы (увеличение латентного периода на световой и звуковой раздражители, выпадение рефлексов), сдвигам в картине крови, морфологическим изменениям во внутренних органах. Меньшая концентрация (0,15 мг/м³) не вызывала органических и морфологических изменений во внутренних органах.

В условиях хронического эксперимента индифферентной оказалась концентрация NO₂ 0,105 мг/м³ как для здоровых, так и для ослабленных легочной недостаточностью животных.

Рефлекторное действие NO₂ на человека было показано при изучении порогов обонятельного действия этого соединения, а также его действия на световую чувствительность глаза и электрическую активность головного мозга. Порог запаха NO₂, определенный разными исследователями, несколько отличается (табл. 1.6).

К исследованиям были привлечены практически здоровые люди различного возраста. Как видно из табл. 1.6, у 26 из 28 испытуемых порог обонятельного ощущения NO₂ составляет 0,2 мг/м³. Что касается световой чувствительности глаза, то она изменяется уже при кратковременном вдыхании NO₂ в концентрации 0,14 мг/м³. Недействующей по этому тесту является концентрация 0,087 мг/м³, которая с небольшими изменениями (0,085 мг/м³) утверждена в качестве максимальной разовой ПДК NO₂ в атмосферном воздухе [12].

1.1.3. Двуоксид серы

Доля двуоксида серы (SO₂) в ОГ ДВС невелика по сравнению с оксидами углерода и азота (см. табл. 1.1) и зависит от содержания серы в используемом топливе, при сгорании которого она образуется. Особенно следует отметить вклад автотранспорта с дизельными двигателями в загрязнение атмосферы соединениями серы, так как содержание сернистых соединений в топливе относительно велико, масштабы его потребления огромны и увеличиваются с каждым годом.

По данным, приведенным в [33], валовый выброс SO₂ с ОГ транспорта с дизельным двигателем составлял во Франции (1985 г.) 107 тыс. т в год, Канаде (1983) - 126, США (1983) - 900, в СССР (1967) - 111 тыс. т. Однако наряду с величиной валового выброса автотранспортом SO₂ существенное значение имеет уровень концентрации его в смеси ОГ, ибо в основном ОГ транспортных средств поступают в атмосферу почти на уровне зоны дыхания. Как показали исследования, содержание двуоксида серы в ОГ дизельных двигателей существенно превосходит ПДК и находится в пределах 50 - 98 мг/м³. Повышенное содержание двуоксида серы чаще можно ожидать вблизи автотранспорта, работающего на холостом ходу, а именно на автостоянках, вблизи регулируемых перекрестков.

Т а б л и ц а 1.6

Порог запаха двуоксида азота, мг/м³ [12]

Число испытуемых	Количество определений	Концентрация двуоксида азота, осязаемая		
		ясно	минимально	максимально
28	83	1,0		
26	314		0,20	0,15
2	34		> 0,20	

Двуоксид серы - бесцветный газ с характерным удушливым запахом горячей серы, достаточно легко растворим в воде. В атмосфере двуоксид серы вызывает конденсацию водяных паров в виде тумана даже в условиях, когда давление паров меньше требуемого для конденсации. Растворяясь в имеющейся на растениях влаге, двуоксид серы образует кислый раствор, губительно действующий на растения. Особенно от этого страдают хвойные породы деревьев, расположенные вблизи городов.

На высших животных и человека двуоксид серы действует в первую очередь как местный раздражитель слизистой оболочки верхних дыхательных путей. Изучение процесса поглощения SO_2 в респираторном тракте ингаляцией воздуха, содержащего определенные дозы данного токсиканта, показало, что противоточный процесс адсорбции, десорбции и удаления из организма SO_2 после десорбции при выдохе, уменьшает общую нагрузку его в верхних дыхательных путях [34]. В процессе дальнейших исследований в этом направлении [22] было установлено, что повышение специфического отклика (в виде бронхоспазма) на воздействие SO_2 коррелирует с размером площади респираторного тракта (в области зева), адсорбировавшей двуоксид серы.

Следует отметить, что люди с респираторными заболеваниями очень чувствительны к эффектам воздействия воздуха, загрязненного SO_2 . Особенно чувствительны к ингаляции даже самых низших доз SO_2 астматики, у которых развивается острый, порой симптоматический бронхоспазм в процессе даже краткого воздействия низких доз двуоксида серы [35].

Изучение синергического эффекта воздействия оксидантов, в частности, озона и двуоксида серы выявило значительно большую токсичность смеси по сравнению с отдельными компонентами [36]. Максимально разовая ПДК двуоксида серы равна $0,5 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная - $0,05$ [37].

1.1.4. Свинец

Использование свинецсодержащих антидетонационных добавок к топливу привело к тому, что автотранспорт является основным источником выброса в атмосферу свинца в виде аэрозоля неорганических солей и оксидов. Доля свинцовых соединений в ОГ ДВС составляет от 20 до 80% массы выбрасываемых частиц и меняется она, по-видимому, в зависимости от размера частиц и режима работы двигателя [13].

Использование этилированного бензина при интенсивном транспортном потоке приводит к значительному загрязнению свинцом атмосферного воздуха, а также почвы и растительности на площадях, прилегающих к автострадам [22, 38, 40]. На **рис. 1.3** отчетливо видно, что замена ТЭС на другие более безвредные соединения - антидетонаторы и последующий постепенный переход на неэтилированный бензин способствуют уменьшению содержания свинца в атмосферном воздухе.

В нашей стране, к сожалению, продолжается выпуск этилированного бензина, хотя и предусмотрен в ближайшее время переход на использование автотранспортом неэтилированного бензина.

Свинец поступает в организм либо с продуктами питания, либо с воздухом. По данным разных авторов ([40] и ссылки оттуда), человек поглощает в сутки 100 - 250 мкг, 120 - 350 или даже 100 - 540 мкг (в работе [12] эта величина равна 20 - 80 мкг свинца в сутки), т. е. в разных странах и местностях эта величина различна.

Циркулирующий в организме свинец частично выделяется с мочой, желчью, потом и частично депонируется (преимущественно в костной ткани), продлевая время воздействия на организм. В работе [40] отмечено, что до 30% от поступающего в пищеварительный тракт свинца всасывается. Особенно энергично происходит всасывание свинца в детском организме.

Симптомы свинцовой интоксикации известны давно. Так, в условиях длительного производственного контакта со свинцом основные жалобы были на головную боль, головокружение, повышенную раздражительность, быструю утомляемость, нарушение сна. В крови - снижение содержания гемоглобина, ретикулоцитоз, увеличение числа базофильно-зернистых

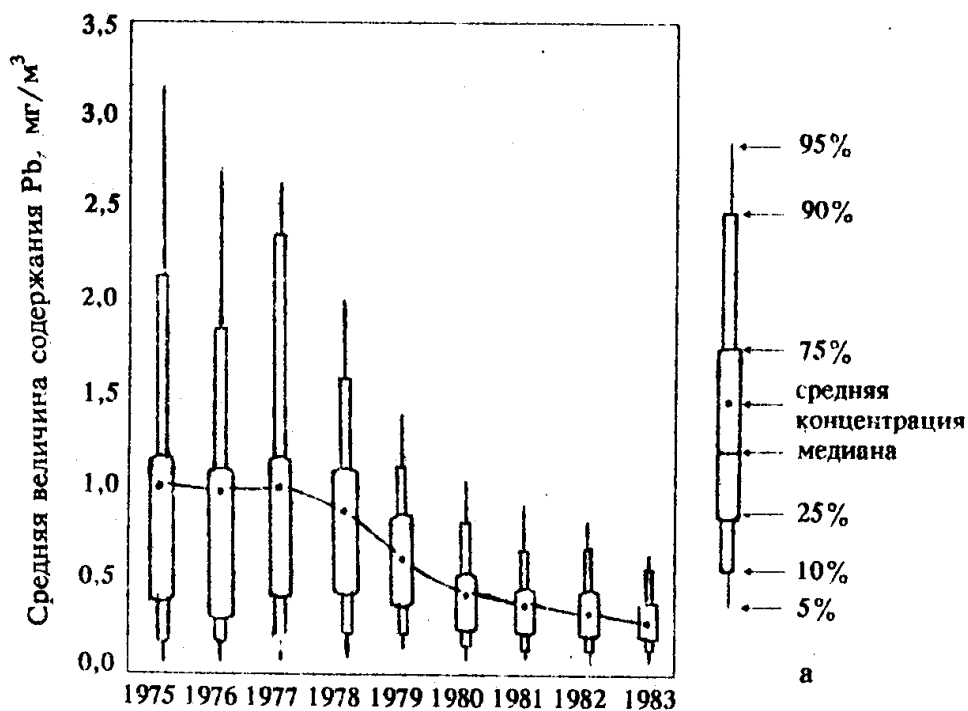


Рис. 1.3. Измерение содержания свинца в различных местах США (61 точка измерения) за период с 1975 по 1983 гг.:
 а) способ, используемый для обозначения точек измерений; 5, 10, 25% отражают мониторинг "чистых" мест; медианное и среднее значения - типичные концентрации; 75, 90, 95% - мониторинг "грязных" мест [22, с. 135, 142].

эритроцитов. Отмечена также порфирурия, наличие свинца в моче (0,04 - 0,08 мг/л и более) [12].

В легкие могут поступать частицы соединений свинца, имеющие величину, менее 0,001 мм. Более крупные - задерживаются в носоглотке и бронхах. По данным [41], от 20 до 60% ингалированного свинца размещается в респираторном тракте. Большая часть его затем выводится из респираторного тракта потоком биологических жидкостей. Из всего количества абсорбированного организмом свинца на долю атмосферного (по мнению авторов работ, приведенных в [22]), приходится 7 - 40%.

Отметим, что растворимость металлов и их соединений в биологических жидкостях значительно влияет на их биодоступность, утилизацию и токсичность. Так, если нерастворимые формы металлов могут аккумулироваться довольно продолжительное время в органах дыхания, продлевая таким образом время экспозиции, то более растворимые формы быстро проникают в кровь и в другие биологические жидкости, перераспределяясь таким образом в организме. По данным работы [42], биологический полупериод пребывания свинца в крови равен 25 дням.

Ю.Г. Фельдман считает [12], что о механизме действия свинца на организм пока нет единого представления. Полагают, что соединения свинца действуют как протоплазматический яд, денатурируют белки, следствием чего являются разнообразные нарушения ферментативной активности. Воздействие свинца на кровь проявляется снижением (как отмечено выше) количества гемоглобина и разрушением эритроцитов. В моче нарастает содержание копропорфирина, могут появиться глюкоза, фосфаты, аминокислоты, однако эти симптомы неспецифичны.

В эксперименте на животных [37] при хронической затравке оксидом свинца в концентрации около 10 мкг/м³ на протяжении 6 месяцев по 6 ч в сутки были отмечены отчетливые

функциональные изменения в высшей нервной деятельности, характеризующиеся развитием процесса торможения в коре головного мозга. Одновременно происходит нарушение порфиринового обмена в сторону порфиринурии. У животных обнаруживаются патогистологические изменения в органах и тканях, особенно в спинном и головном мозге. Содержание свинца в костях в 8 - 10 раз превышало контрольное. По результатам экспериментов сделан вывод о том, что концентрация свинца, равная 1,13 - 3,9 мкг/м³, является безвредной для животных [12]. В ходе исследований зависимости доза/отклик с учетом различных биологических показателей недействующими концентрациями свинца признаны 0,0008 - 0,00042 мг/м³. Наименьшая рекомендована в качестве среднесуточной ПДК свинца в атмосферном воздухе [43].

Следует отметить, что авторы работ [44, 45] высказали сомнение в нейротоксичности свинца, ибо результаты некоторых опытов, свидетельствующие об отсутствии морфологических изменений у экспериментальных животных в определенных условиях экспозиции (контроль: содержание свинца в крови, диагностика изменений в мозге), требуют дальнейших исследований в этом направлении.

Дальнейшие, в частности, клинические исследования все-таки подтверждают [46], что в раннем возрасте воздействие свинца наносит необратимый вред центральной нервной системе. Экспериментальные данные демонстрируют невозможность удаления свинца из мозга, вследствие чего наблюдается постоянное воздействие его на синаптогенез и перераспределение с периферии тела в центральную нервную систему. В связи с полученными результатами автор данной работы считает необходимой переоценку токсикокинетики свинца.

Таким образом в целом сформировалось устойчивое мнение о необходимости исключения свинецсодержащих присадок к топливу.

В связи с тем, что в развитых странах ТЭС практически не используется в качестве антидетонатора, и в нашей стране к 2000 г. планируется прекратить производство и использование этилированного бензина. Необходимо упомянуть об альтернативном антидетонаторе - циклопентадиенилтетракарбониле марганца [47]. Преимущества марганцевого антидетонатора, а именно: улучшение свойств различных топлив, эффективность процессов горения, снижение вредных воздействий серы на детали двигателей, уменьшение износа деталей и другие, позволили рассматривать его как альтернативу. Однако добавки этого соединения в топливо приведут к появлению марганца в ОГ. Поэтому в нашей стране и за рубежом были предприняты исследования, касающиеся гигиенических характеристик марганца и марганецсодержащих соединений (см., например [22, 48 - 50] и ссылки оттуда).

Кратко отметим то, что касается ингаляционного марганца. Выявлено разное время пребывания марганца в организме, что, по-видимому, зависит от размеров частиц, их концентрации и размещения в различных органах. После абсорбции в верхних дыхательных путях марганец был обнаружен в желудке, почках, кишечнике, поджелудочной железе. Однако важно, что марганец не аккумулируется в организме с возрастом, и практически весь экскретируется исключительно с желчью. Использование в эксперименте соединения с радиоактивным изотопом марганца позволило выявить выведение его из организма с двумя скоростями: около 70% удаляется за 39 дней и 30% - за 4 дня [22].

Хроническая токсичность продуктов эмиссии, содержащих следы марганца, мало заметна. Отмечен замедленный отклик на низкую дозу, который и может быть отнесен к болезням другой этиологии. Хотя марганец не является приоритетным токсикантом и четкая информация о воздействии малых концентраций его на здоровье отсутствует (см. [51]), токсикология этого элемента привлекает внимание исследователей. Это связано с известными данными [48] о хроническом марганцевом отравлении (у шахтеров марганцевых рудников) при воздействии марганцевой пыли в высоких концентрациях.

Отравление характеризовалось психическими нарушениями, включающими нарушение памяти, дезориентацию, состояние тревоги, галлюцинации. Заболевание может развиваться спустя несколько месяцев или лет от начала воздействия в зависимости от его интенсивно-

сти. Нарушения, однако, обратимы при условии устранения воздействия марганца на ранних стадиях появившегося нарушения, но остается повышенная чувствительность к марганцу.

Наряду с нервной патологией при марганцевом отравлении наблюдаются различные сердечно-сосудистые нарушения, гематологические эффекты, действие на печень, систему кровообращения и репродуктивную функцию.

Как отмечено в [22], Национальная академия наук США, принимая во внимание известные данные о токсичности марганца, выразила интерес к проблемам воздействия эмиссии этого элемента и его соединений на здоровье. Рекомендовано исследователям, работающим в этой области, принимать во внимание любое увеличение марганца в ОГ; экспертному комитету подготовить обзор о нейротоксичности марганца с адекватной оценкой риска для здоровья обычных (низких) уровней марганца и его соединений, в том числе органических. Токсикологические исследования хронического воздействия марганца и его соединений на низших уровнях (с акцентом исследования мозга) рекомендовано провести на приматах. Подчеркнуто, что подобные исследования должны быть выполнены для любых марганецсодержащих добавок.

1.1.5. Органические соединения

Среди многих органических соединений, идентифицированных в ОГ ДВС, в токсикологическом отношении выделяются 4 класса [22]:

- алифатические углеводороды и продукты их окисления (спирты, альдегиды, кислоты);
- ароматические соединения, включая гетероциклы и их окисленные продукты (фенолы, хиноны и т. д.);
- алкилзамещенные ароматические соединения и их окисленные продукты (алкилфенолы, алкилхиноны, ароматические карбоксильдегиды, карбоновые кислоты);
- нитроароматические соединения (нитроПАУ).

Из названных классов соединений, характерных для бензиновых и дизельных двигателей, незамещенные ПАУ, а также нитроПАУ последнее десятилетие особенно привлекают внимание исследователей, так как многие из них известны как мутагены и/или канцерогены [52 - 55].

Высокий уровень онкологических заболеваний среди населения, проживающего в промышленно развитых районах с интенсивным транспортным движением, связывают в первую очередь с ПАУ [56].

Структуры некоторых незамещенных ПАУ, определенных в ОГ автомобилей, представлены на **рис. 1.4**. Результаты тестирования этих соединений на лабораторных животных (мыши, крысы) для определения канцерогенной активности, выполненные рабочей группой IARC (International Agency for Research on Cancer), приведены в **табл. 1.7**, данные которой подтверждены многими другими исследователями. Среди незамещенных ПАУ, значительную канцерогенную активность проявляют только соединения с четырьмя или пятью ароматическими кольцами. Бенз(а)пирен (Б(а)П) и бенз(б)флуорантен - наиболее канцерогенны, за ними следует бенз(к)флуорантен. Довольно слабую канцерогенность в опытах показали бенз(а)антрацен, бенз(к)флуорантен, хризен, циклопента(cd)пирен и индено(1,2,3-ed)пирен. Метилзамещенные ПАУ могут обладать другой канцерогенностью по сравнению с родственными незамещенными соединениями. Так, 5-метилхризен - потенциальный канцероген, активность которого сравнима с активностью Б(а)П. Достаточно сильными канцерогенами являются 1,4- и 4,10-диметилфенантрены.

Что касается нитроПАУ, то в ОГ дизельных двигателей (ДД) были идентифицированы следующие соединения: 1-нитропирен, 3-нитрофлуорантен, 2-нитрофлуорен, 9-нитроантрацен, 6-нитробенз(а)пирен. Экспериментальные исследования канцерогенности нитроПАУ показали (см., например, [57 - 59], а также [22], что 1-NO₂-пирен, доминирующий в сумме нитроПАУ, присутствующих в ОГ ДД, - умеренный продуцент опухолей в лабораторных опытах на крысах и мышах. В то же время динитропирен высококанцерогенен; 1,6-динитропирен вызывает рак легких у хомячков при интратрахеальном воздействии в 90 - 100%.

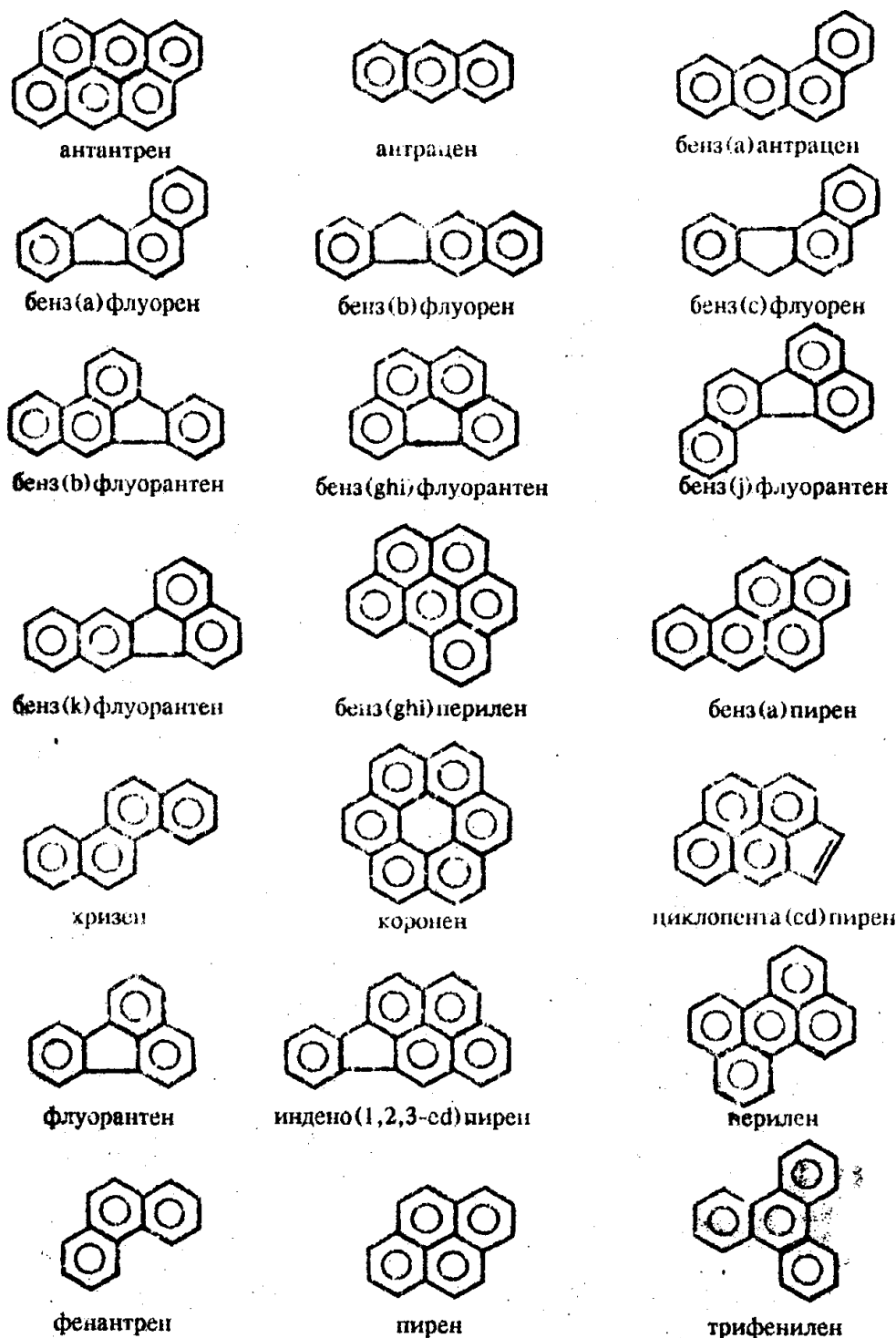


Рис. 1.4. Структуры ПАУ, определенных в выхлопах автомобилей [52]

В целом нитроПАУ в лабораторных опытах показали канцерогенную активность, зависящую как от структуры соединений, так и от используемых модельных систем. Данных для более полной биооценки данного класса соединений недостаточно и необходимы дальнейшие исследования.

Рассмотрим на примере Б(а)П дозозависимую зависимость канцерогенного эффекта при различных путях поступления в организм. В контексте данного обзора сделаем акцент на ингаляционном воздействии канцерогенов, хотя ПАУ из ОГ ДВС являются загрязнителями

Таблица 1.7

Оценка канцерогенной активности некоторых ПАУ, определенных в ОГ ДВС [52]

Соединение	Данные анализов при иницировании опухолей на коже животных			Оценка JARC канцерогенной активности на животных
	Доза, моль	ТВА, %	Т/А	
Антрацен	910	7	0,1	Ограниченная
Антрацен	10,000	14	0,1	Нет данных
Бенз(а)антрацен	2,000	23	0,3	Достаточная
Бенз(а)флуорен	4,630	10	0,2	Неадекватная
Бенз(б)флуорен	4,630	20	0,4	-"
Бенз(с)флуорен	4,630	25	0,3	-"
Бенз(б)флуорантен	119	60	2,3	Достаточная
Бенз(ghi)флуорантен	NT			Неадекватная
Бенз(j)флуорантен	119	30	0,6	Достаточная
Бенз(k)флуорантен	119	5	0,1	-"
Бенз(ghi)перилен	910	7	0,1	Неадекватная
Бенз(а)пирен	119	85	4,9	Достаточная
Бенз(е)пирен	6,000	14	0,1	Неадекватная
Хризен	4,390	55	0,6	Ограниченная
Коронен	1,670	30		Неадекватная
Циклопента(cd)пирен	2.500	37	0,5	Ограниченная**
Флуорантен	4,950	3	0	Нет данных
Индено[1,2,3-ed]пирен	900	17	0,3	Достаточная
Перилен	3,970	5	0,1	Неадекватная
Фенантрен	5,620	0	0	-"
Пирен	4,950	5	0,1	Нет данных

Примечания. * Не был активен как канцероген при воздействии на кожу мышей. ** Анализ показал активность на новорожденных мышцах. NT - не испытывался как инициатор опухолей. ТВА - % опухолей у животных. Т/А - количество опухолей на число испытываемых животных

не только атмосферы, но и поверхностных водоемов, земли, а, следовательно, в дальнейшем питьевой воды и пищевых продуктов (овощи, фрукты) [55, 60].

Интересные данные о дозовременной зависимости канцерогенного эффекта Б(а)П приведены в [61] (см. также [52]). В качестве экспериментальной модели были выбраны мыши, которым в сериях опытов вводили канцероген интратрахеально, перорально и комплексно - одновременно в органы дыхания и желудок. Характер канцерогенного действия изучаемых доз Б(а)П оценивали путем определения частоты и вида опухолей, времени их развития и расчета вероятностного (кумулятивного) риска возникновения опухолей.

Анализ результатов позволил автору работы [61] обнаружить определенные закономерности проявления бластомогенного эффекта в зависимости от дозы и пути поступления канцерогена в организм. Прежде всего путь введения канцерогена влияет на локализацию и морфологическую структуру новообразований. Так, при пероральном способе воздействия опухоли развивались преимущественно в преджелудке (папилломы, рак), а при интратрахеальном - в легких (аденомы, рак) и преджелудке, что, видимо, объясняется вторичным заглатыванием канцерогена после рефлекторного выделения его из органов дыхания (экспери-

ментально установлено, что через 20 ч 90% ингаляционно поступивших в организм пылевых частиц обнаруживается в желудке).

В количественном отношении бластомогенный эффект Б(а)П был одинаков независимо от пути воздействия канцерогена. В экспериментах, выполненных И.А. Черниченко и сотр. [61, 62], количество животных с опухолями было примерно одинаковым независимо от места воздействия канцерогена. В то же время отмечено, что формирование опухолей в органах дыхания протекает более интенсивно, о чем свидетельствуют показатели времени появления как первой опухоли, так и 50% новообразований в группе.

В целом время появления опухоли четко зависит от дозы вещества, однако в определенном диапазоне доз канцерогена латентный период развития первой опухоли для одного и того же органа остается стабильным. Так, при инсталлировании Б(а)П на уровне 10,0; 2,5 и 0,5 мг первые опухоли в органах дыхания были отмечены на 4-м (аденомы) и 5-м (рак), а в преджелудке на 6-м месяце. При испытании шкалы доз на более низком уровне, близком к порогу, наблюдается также выраженное подчинение эффекта зависимости доза-время.

Экспериментально обоснованные дозозависимые закономерности формирования опухолевого процесса при изолированном пероральном и интратрахеальном поступлении в организм Б(а)П позволяют определять бластомогенный эффект в условиях комплексного воздействия канцерогена на организм.

Математический анализ не только подтвердил результаты, полученные экспериментальным путем, но и дал возможность подойти к определению коэффициента комплексного действия Б(а)П.

Рассчитанные вероятностные значения эффективных доз канцерогена для разных путей воздействия, приведенные в табл. 1.8, показывают, что опасность введения больших доз Б(а)П интратрахеальным путем выше, чем таковая при пероральном введении. В этом случае доза, вызывающая развитие эффекта у 50% животных, в 2 раза меньше.

Еще большую опасность представляет комплексное воздействие канцерогена. Расчет показывает, что суммарная эффективная доза ED_{50} , экспериментально установленная при комплексном поступлении, в 5 раз меньше теоретической (ED_{50} перорально + ED_{50} интратрахеально = 2,4 мг). Эти данные указывают на характер потенцирования доз Б(а)П при комплексном поступлении в организм с коэффициентом потенцирования, равным 5.

На практике важно знать характеристики комплексного воздействия канцерогенов на пороговом уровне. Одной из характеристик является среднее время развития опухолей, другой - изоэффективная доза канцерогена, при действии которой отмечается одинаковое время развития 50% новообразований.

Медианное время было рассчитано на основе выявленной динамики кумулятивной частоты развития опухолей. На рис. 1.5 видно, что на уровне больших доз наиболее раннее появление опухолей - при комплексном поступлении канцерогена. По мере снижения действующей дозы Б(а)П различия во времени проявления бластомогенной активности постепенно

Т а б л и ц а 1.8

Эффективные дозы бенз(а)пирена при изолированном и комплексном поступлении в организм беспородных мышей

Пути поступления	Эффективные дозы, мг		
	ED16	ED50	ED84
Пероральный	0,09	1,6(1,06-2,7)	27,5
Интратрахеальный	0,025	0,8(0,51-1,26)	25,0
Комплексный	0,02	0,49(0,34-0,67)	12,2

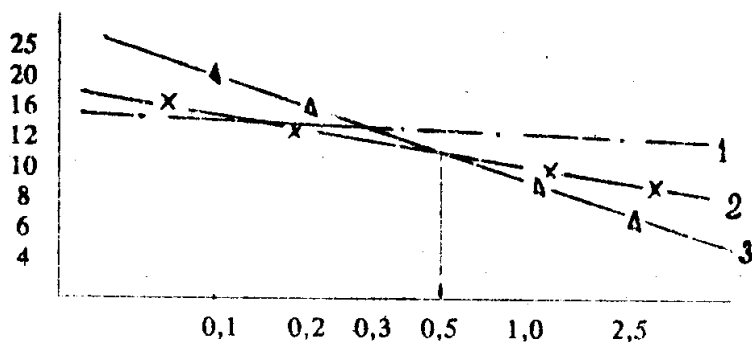


Рис. 1.5. Зависимость среднего времени развития опухолей от дозы Б(а)П при разных путях поступления в организм беспородных мышей [61]: по оси абсцисс - суммарная доза Б(а)П (в мг); по оси ординат - время развития 50% опухолей (в мес.); 1 - пероральное введение; 2 - интратрахеальное; 3 - комплексное введение.

сглаживаются и при дозе 0,1 мг прямые, характеризующие эффекты для органов дыхания и желудка, пересекаются. В результате при действии доз Б(а)П, меньших 0,1 мг, среднее время появления опухолей характеризуется следующей зависимостью: пероральной интратрахеальной комплексно. Увеличение латентного времени развития опухолей при комплексном воздействии определяется, по мнению авторов работы [61], эффектом фракционирования суммарной дозы.

Таким образом, на пороговом уровне изоэффективными по канцерогенному эффекту дозами Б(а)П являются 0,1 мг при изолированном, пероральном и интратрахеальном поступлении и 0,2 мг при комплексном поступлении. Расчет вклада или доли комплексной дозы от изоэффективной величины при изолированном воздействии показывает, что он равен 1, при этом коэффициент комплексного действия равен 2, что свидетельствует о независимом эффекте действия доз, поступающих в организм различными путями.

Следует отметить, что токсикологические исследования большинства ингалируемых соединений, входящих в перечень атмосферных загрязнителей, проводились в основном в чистом виде, хотя большинство выбрасываемых в атмосферу органических соединений адсорбируется на твердых относительно инертных и нерастворимых частицах. Твердые частицы - это сажа - продукт неполного сгорания топлива, частицы металлов и их оксидов или солей, а также частицы пыли, всегда присутствующие в атмосфере. По данным, приведенным в работе [63], 20 - 30% твердых, взвешенных частиц в городском воздухе составляют микрочастицы (размером менее 10 мкм), выбрасываемые с ОГ ДД грузовых автомобилей и автобусов.

Выброс твердых частиц с ОГ зависит от многих факторов, среди которых особо следует выделить конструктивные особенности двигателя, режим его работы, техническое состояние, и состав используемого топлива [1, 14].

Адсорбция органических соединений, содержащихся в ОГ ДВС, на твердых частицах зависит от химических свойств взаимодействующих компонентов. В дальнейшем степень токсикологического воздействия на организм будет зависеть от скорости разделения ассоциированных органических соединений и твердых частиц, скорости метаболизма и нейтрализации органических токсикантов. Твердые частицы также могут воздействовать на организм, и токсический эффект может быть не менее опасным, чем рак. В связи с этим были важны токсикологические исследования влияния на здоровье ингалируемых органических соединений, адсорбированных на твердых частицах.

Исследования показали [64, 65], что частицы, несущие органические соединения, в процессе ингаляции распределяются в респираторном тракте так же, как ингалируемые чистые соединения. Удаление их из респираторного тракта и трахеобронхиальной области происходит с помощью реснитчатого эпителия, подталкивающего загрязнители наружу, а далее они могут быть выведены из организма обычным откашливанием, либо попадают внутрь при сглатывании.

Скорости выведения из организма, а также продвижения внутри чистых и ассоциированных с твердыми частицами органических соединений различны. Это было показано в опытах на крысах, для ингаляции которых были использованы различные ПАУ, в том числе чистые Б(а)П, нитропирен (НП) в виде аэрозолей и на частицах-носителях (Ga_2O_3 и твердые частицы выбросов ДД). В опытах были использованы те же соединения с радиоактивной меткой ^{14}C [66, 68].

Показано, что скорости выведения чистых органических соединений и ассоциированных с твердой частицей из верхних дыхательных путей примерно одинаковы (кратковременная фаза), но из легких частицы с адсорбированными органическими соединениями удаляются гораздо медленнее по сравнению с чистыми соединениями (долговременная фаза).

На рис. 1.6 видно замедление выведения из легких ингалированных Б(а)П в чистом виде и на частицах-носителях, хотя для НП, ингалированного в виде аэрозоля и на Ga_2O_3 оно не столь очевидно. Однако время удерживания Б(а)П и НП, адсорбированных на твердых частицах выхлопов ДД, в 230 раз превышает таковое для тех же соединений, ингалированных в чистом виде.

По мнению исследователей, это определяется не только механизмом химического и физического взаимодействия органических соединений и частиц-носителей, но и взаимодействием нерастворимых частиц с фагоцитарными макрофагами, что в целом замедляет движение частицы из легких к лимфатической системе. Если полупериод выведения из легких крыс частиц Ga_2O_3 или частиц сажи от выхлопов ДД составляет около 65 дней, то для чистых ингалированных Б(а)П, НП, аминоантрацена, дибензо(ег)карбазола он определяется скорее часами, но не неделями и месяцами [22, с. 303].

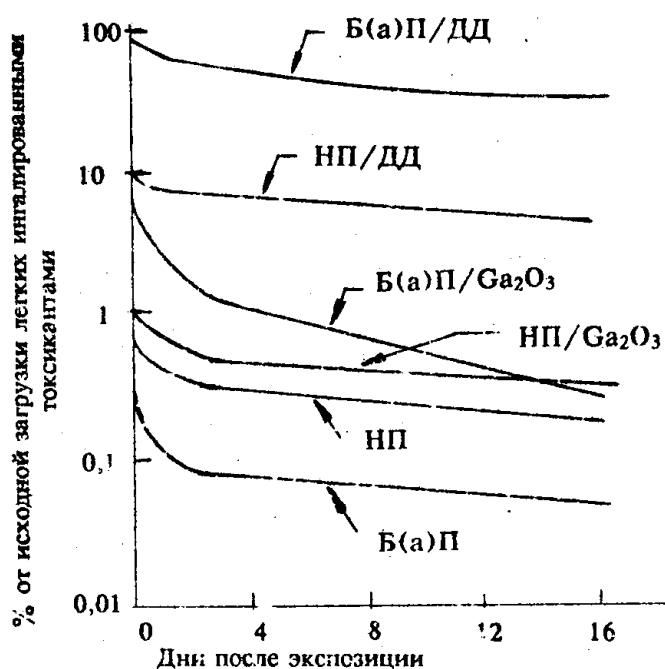


Рис. 1.6. Очистка легких крыс от Б(а)П и НП в чистом виде и адсорбированных на твердых частицах (Ga_2O_3 или твердых частицах выбросов ДД) после экспозиции этими соединениями [22]

Многие ингалированные соединения такие, как некоторые ПАУ, нитроПАУ, ароматические амины, N- и S-содержащие гетероциклы и другие загрязнители атмосферы являются проканцерогенами. Попадая в организм в чистом виде или на частицах-носителях, эти ксенобиотики либо могут быть инактивированы, либо подвергаются метаболизму энзимами, содержащимися во всех частях респираторного тракта, начиная с носовой полости.

Биотрансформация проканцерогенов ферментами протекает в несколько стадий, при этом образующиеся кислородсодержащие соединения взаимодействуют с макромолекулами клетки. Образование аддуктов метаболитов проканцерогенов с ДНК, РНК или с протеинами клеток - важный отклик организма на воздействие токсикантов и может, по мнению ученых, быть показателем при оценке токсического эффекта ингалированных соединений. Следует отметить, что биотрансформация органических соединений, ассоциированных с твердой частицей, происходит только после десорбции органических соединений с частицы-носителя. Если этот процесс невозможен, органическое соединение остается достаточно инертным. В связи с этим, как отмечено в [22], важно уточнить роль частицы-носителя в процессе миграции ассоциата в респираторном тракте, а также определить скорости десорбции органических соединений с частицы-носителя, что позволило бы судить о скорости проникновения ксенобиотиков в ткани различных органов. Последнее было доказано с помощью меченного ^{14}C -НП, большая часть которого через 1 ч после экспозиции крыс была обнаружена в тканях различных органов, причем более 90% ^{14}C принадлежало метаболитам ингалированного НП.

Время удерживания ассоциата и скорость десорбции органических соединений тесно связаны с токсическим эффектом последнего. Следует отметить, что существуют две точки зрения на токсичность ингалированного ассоциата. С одной стороны, принято считать, что увеличение времени удерживания ксенобиотиков в респираторном тракте и легких продлевает вредный эффект воздействия этих соединений в том случае, если концентрация токсикантов выше критической или эффективной дозы. С другой стороны, более долгое время удерживания ассоциата уменьшает токсическое воздействие токсиканта, если десорбируемое его количество будет ниже критической дозы и в процессе биотрансформации большая часть ксенобиотика может быть нейтрализована и эвакуирована из организма в результате мобилизации защитных свойств фагоцитов клеток тех органов, где локализуются ингалированные соединения.

Данные о дозозависимости канцерогенного действия ПАУ представлены выше, хотя в целом процесс химического канцерогенеза очень сложен. Не последняя роль в нем отведена, в частности, генетическим особенностям организма, ибо наряду с другими факторами метаболические процессы (среди которых энзиматическая активация проканцерогенов) определяют индивидуальные особенности восприимчивости к раку.

Хотя известно многое о метаболической канцерогенной активации на примере Б(а)П, как представителя ПАУ, остается достаточно вопросов о возникновении и развитии опухолей. Среди них, например, такие: условия, определяющие образование аддуктов ПАУ с ДНК, и дальнейшее развитие опухолей; структура ДНК-аддуктов; механизм метаболической активации и детоксикации ПАУ и нитроПАУ; возможность мониторинга ДНК-аддуктов; оценка канцерогенности нитроПАУ, содержащихся в объектах окружающей среды; механизм и биооценка ингаляции избранных соединений ПАУ, в том числе модифицированных, и многие другие.

Таким образом, среди причин риска возникновения опухолей - воздействие на организм определенных доз химических канцерогенов и мутагенов, одним из источников которых являются ОГ ДВС.

Результаты экспериментов при изучении биоактивности выхлопов различных двигателей показали [22], что риск выхлопа ДД сравним и приблизительно соответствует воздействию таких известных канцерогенов, как кокс, кровельная смола и др. Некоторые исследователи отмечают, что онкориск выхлопов ДД строго не соответствует курению сигарет, но соглашаются с тем, что вряд ли этот риск незначителен.

Эмиссия углеводородов ДВС, а также их качественный и количественный состав в ОГ определяются неполным сгоранием топлива, а это в свою очередь обусловлено многими причинами, в числе которых конструкция двигателя, состав топлива и топливовоздушной смеси, температура и другие параметры, в целом замедляющие процесс окисления углеводородов. В ОГ наряду с углеводородами определены многие компоненты, отсутствующие в топливе, что свидетельствует о протекании реакций пиролиза и синтеза в процессе горения топлива. Таким образом, как отмечено в [13], хотя суммарная эмиссия углеводородов является мерой неэффективности процесса горения, тем не менее нет необходимости считать ее критерием выделения загрязняющих веществ.

По усредненным данным различных исследований, приведенным в [12], содержание отдельных углеводородов в весовых процентах к общему объему органических веществ в ОГ бензиновых двигателей составляет: метана 6,2; пропана 1,8; бутана 3,1; пентана 1,5; гексана 1,3; н-гептана 1,1; изобутана 2,2; 2-метилбутана 1,8; 3,3-диметилпентана 1,0; 3-этилпентана 1,3; 2,4-диметилпентана 1,2; изооктана 2,0; этилена 7,6; ацетилен 7,3; пропилен 2,8; бутена 1,8; транс-гептена-2 1,8; цис-бутена-2 1,5; 2,4-диметилпентена-1 1,2; 2-метилгексена-1 1,1; гептена-1 1,0; транс-1,2-диметилциклопентана 1,7; этилциклопентана 1,7; 1,2-диметилциклопентана 1,2 и др. Отмечено, что из общего количества органических соединений, содержащихся в ОГ в количестве больше 1%, на долю предельных углеводородов приходится 32%, непредельных - 27,2, ароматических - 4, альдегидов и кетонов - 2,2%.

Как видно, концентрации алифатических углеводородов в ОГ невелики. Реакционная способность их разнообразна от достаточно инертных предельных углеводородов до высококорреакционноспособных олефиновых соединений.

К настоящему времени имеется довольно ограниченное количество данных о воздействии предельных и непредельных углеводородов на здоровье.

В целом отмечается [22] нейротоксичность углеводородов, входящих в состав автомобильных топлив. Исследователи показали, например [69], что н-гексан может вызывать невращательную, в том числе при воздействии совместно с другими растворителями. Автор монографии [12], используя схему, положенную в основу нормирования атмосферных загрязнений, исследовал пороги запаха гексана и его действия на электрическую активность головного мозга у человека. Отмечено, что при концентрации 190 мг/м^3 все испытуемые ощущали слабый специфический запах гексана, для 13 наиболее чувствительных лиц из 33 пороговой являлась концентрация, равная 115 мг/м^3 , а неощутимой - 80 мг/м^3 .

При электроэнцефалографических исследованиях установлено, что 2-минутное ингаляционное воздействие гексана (90 мг/м^3) у всех 5 испытуемых приводило к угнетению электрических потенциалов головного мозга, тогда как меньшая концентрация (60 мг/м^3) никаких сдвигов в ЭЭГ не давала.

В хронических исследованиях воздействия смеси пропана, бутана и пентана (суммарные концентрации 250 ± 4 , $80 \pm 3 \text{ мг/м}^3$) на животных М.Л. Красовицкая и Л.К. Малярова [70] отметили ряд расстройств, затрагивающих систему крови и условнорефлекторную деятельность.

Аналогичный эффект в виде изменения функционального состояния центральной нервной системы, угнетения активности холинэстеразы и выраженного гипотензивного отклика наблюдали исследователи у белых крыс, воздействуя на них в хроническом эксперименте смесью непредельных углеводородов (этилен, пропилен, бутилен) в концентрации 100 мг/м^3 . Смесь амиленов (6 изомеров, в концентрации $9,8 \pm 0,51 \text{ мг/м}^3$) также вызывала у животных наряду со снижением активности холинэстеразы крови, увеличение числа люминесцирующих лейкоцитов и явление порфиринурии [71].

Учитывая данные об эффектах воздействия углеводородов на организм отметим, что все-таки они недостаточны и приведем рекомендации для дальнейших исследований в этом направлении [22]:

- количественная морфометрия мозга после длительной экспозиции испытуемых углеводородами, входящими в состав автомобильных топлив;
- изучение острых эффектов воздействия нефтяных углеводородов для предупреждения токсичности углеводородов при их хроническом воздействии;
- разработка первичной модели синдрома растворителей, для этого нужны дополнительные методы исследования, которые бы помогли точно оценить ухудшение памяти, что дополнительно может пояснить природу любого наблюдаемого ухудшения.

ОГ ДВС наряду с несгоревшими углеводородами содержат продукты их окисления - спирты, альдегиды, образующиеся в процессе самовоспламенения топлив. Основными представителями альдегидов, содержащихся в ОГ и определяемых в атмосферном воздухе, являются формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид и акролеин [72], спирты в основном низшие - метанол, этанол, а также фенол и о- и м-крезолы [73 - 74].

Оценка уровней этих загрязнителей в атмосферном воздухе, проведенная американскими исследователями, представлена в **табл. 1.9** и свидетельствует о том, что вклад альдегидов в загрязнение воздуха нельзя обойти вниманием, тем более что их химическая активность и воздействие на здоровье людей, а также на растительность гораздо выше, чем воздействие несгоревших углеводородов ([13] и ссылки оттуда).

Изучение суточных колебаний содержания формальдегида в атмосферном воздухе также позволило полагать, что основным источником их является транспорт. Отмечено, что уровни этих альдегидов в ОГ зависят от двигателей и вида используемого топлива (**табл. 1.10, 1.11**).

Результаты тестовых сжиганий топлива показывают, что значительно увеличиваются уровни альдегидов в ОГ при использовании в качестве топлива спиртов. Если спирты найдут широкое применение, необходимо определять атмосферные уровни альдегидов и иметь их базовые значения для отравления, т. е. в этих случаях должен быть предусмотрен базовый мониторинг альдегидов [22].

Уровни спиртов и фенолов в воздухе окружающей среды скорее низки, о концентрациях фенолов также сведения крайне ограничены. Так как практически нет количественной информации, трудно реально оценивать риск содержания этих соединений в воздухе на здоровье человека.

Из названных представителей альдегидов, присутствующих в воздухе окружающей среды в газообразном состоянии, формальдегид и ацетальдегид были исследованы более широко, по сравнению со спиртами и фенолами. Это газы с резким, раздражающим, специфическим запахом, причем концентрации их в воздухе обычно в 100 - 1000 раз ниже содержания СО - основного компонента ОГ ДВС.

Многочисленные группы людей профессионально подвергаются воздействию больших концентраций альдегидов. В связи с этим действие больших концентраций формальдегида (на уровне наблюдаемых в воздухе производственных помещений и выше) сравнительно хорошо изучено. По данным [12, 22], оно характеризуется раздражающим и общетоксическим эффектом, выраженным прежде всего в отношении центральной нервной системы. Известно также, что формальдегид поражает внутренние органы и инактивирует ряд ферментов. Протоплазматическое действие формальдегида реализуется через нарушение обменных процессов в клетке подавлением цитоплазматического и ядерного синтеза.

При изучении рефлекторных реакций человека на кратковременное ингаляционное воздействие формальдегида А.К. Сгибнев [76] отметил, что концентрация 0,3 - 0,4 мг/м³ у наиболее чувствительных лиц вызывает нарушение дыхания, восприятия запаха, изменение электроэнцефалограммы. В [22] даны несколько иные уровни: раздражающее действие формальдегида имеет место при 0,1 - 3,0 ppm, а затруднение дыхания при 10 - 20 ppm. Респираторные заболевания отмечены после 15-минутной экспозиции 25%-м раствором формальдегида, хотя уровни его в воздухе не измерялись. При кожных аппликациях раствора формальдегида наблюдались аллергические реакции, хотя дозовая зависимость не была исследована [77].

Т а б л и ц а 1.9

Уровни загрязнений атмосферного воздуха, в том числе от автомобильного транспорта [22]

Соединение	Уровень	% от автотранспорта
Оксид углерода	5 - 13 ppm	70
Оксиды азота	20 - 30 ppb	50
Неметановые углеводороды	1 - 2 ppm	37
Двуоксид серы	9 ppb	<5
Формальдегид	4 - 86 ppt	55 - 75
Ацетальдегид	2 - 39 ppb	55 - 75
Акролеин	2 - 7 ppb	Не опубликован
Спирты	8 - 100 ppb	- " -
Фенолы	Не опубликован	- " -

Т а б л и ц а 1.10

Концентрации (ppb, фактор разбавления 10:1) формальдегида и ацетальдегида в ОГ ДВС, работающих на бензине и этаноле [75]

Запуск двигателя	Топливо - бензин		Топливо - этанол	
	Формальдегид	Ацетальдегид	Формальдегид	Ацетальдегид
Холодный	540	< 8	670	19800
Горячий	97	< 8	100	550

Т а б л и ц а 1.11

Концентрации некоторых альдегидов в ОГ ДД (ppb, фактор разбавления 10:1) [75]

Альдегид	Запуск двигателя	
	холодный	горячий
Формальдегид	539	428
Ацетальдегид	115	80
Пропионовый	57	24
Акролеин	57	24
Кротоновый	11	6

Острые и хронические эффекты воздействия альдегидов на грызунов проявлялись патологическими изменениями в верхних дыхательных путях, особенно в носовой области. Наблюдаемые острые эффекты: эрозии клеток, изъязвления, воспаления, чешуйчатая метаплазия и некроз. В большей степени повреждения носили обратимый характер, хотя частично они были необратимы. Важно то, что эти эффекты наблюдали при экспозиции животных формальдегидом или акролеином дозой, близкой к RD_{50} ¹. RD_{50} для формальдегида и акролеина 3,1 и 1,7 ppm для мышей, и акролеина 6,0 ppm для крыс [78].

¹ RD_{50} - это уровень, при котором наблюдается 50% снижения респираторного дыхания, а также стимулируется действие сенсорных рецепторов, ограничивающих воздействие загрязнителей.

Результаты, по мнению авторов [78, 79], могут быть использованы для оценки безопасных уровней экспозиции человека. Возможно они соответствуют 0,01 - 0,1xRD₅₀ [79]. О каких-либо изменениях в организме в токсикологических исследованиях ингаляции малых доз (на уровне в 10 - 100 раз ниже, чем RD₅₀ для каждого соединения) альдегидов неизвестно.

При исследовании возможной канцерогенности альдегидов были отмечены следующие факты [22]. Воздействие на 344 крысы формальдегидом на уровне 14,3 ppm (6 ч в день, 5 дней 6 недель, в течение 24 месяцев с последующими 6 месяцами без экспозиции) индуцировало чешуйчатую клеточную карциному в эпителии носовой полости у 103 животных. Уменьшение уровня формальдегида до 5,6 ppm уменьшает число пострадавших животных до 2 из 235. Хроническая экспозиция групп крыс (110 животных в группе) ацетальдегидом, дозы 750, 1500, 3000 ppm (6 ч/день, 5 дней/неделю, 27 месяцев) 14, 34 и 38 опухолей в носу (соответственно дозе). Некоторые необратимые дегенеративные изменения в верхних дыхательных путях наблюдались в группе животных, подвергнутых воздействию наибольшей дозой ацетальдегида.

Отмечено возникновение опухолей в обонятельном и респираторном эпителии при воздействии высоких доз формальдегида и ацетальдегида. Результаты воздействия низких доз этих альдегидов позволили сделать вывод о большей проникающей способности в удаленные анатомические участки ацетальдегида по сравнению с формальдегидом. Дальнейшие исследования канцерогенности альдегидов (формальдегида, ацетальдегида и акролеина) на сирийских хомячках показали, что ни формальдегид, ни акролеин не были для них канцерогенны, тогда как ацетальдегид в определенных дозах (1,650 - 2,500 ppm, 7 ч/день, 5 дней/неделю, 52 недели) индуцировал трахеальные опухоли.

В целом по результатам, полученным в экспериментах на животных, трудно дать однозначное определение канцерогенности альдегидов для человека, подвергающегося обычно экспозиции на уровне их рутинного содержания в атмосферном воздухе, которое в 100 - 1000 раз ниже, чем дозы, индуцирующие у животных рак носовой полости. Нет четких данных долговременного воздействия альдегидов, как составляющих композицию ОГ, на человека, а также влияют ли сопутствующие соединения (в том числе курение) на промотирование - иницирование опухолей дыхательных путей.

Рассматривая токсикологию альдегидов следует упомянуть и о спиртах, в частности, о метаноле, являющемся альтернативным топливом (промежуточное соединение при окислении его - формальдегид).

Токсичность орального приема метанола известна более 100 лет. Разнообразие токсических эффектов метанола зависит от доз, но наиболее серьезная глазная интоксикация и смерть наступает при приеме 1 г/кг [80]. Глазная интоксикация обычно сопровождается коматозным состоянием, другими эффектами, затрагивающими центральную нервную систему, и смертью. В отличие от грызунов, обезьяны восприимчивы к токсическим эффектам метанола, выделяясь таким образом как объект для исследования.

При воздействии на людей-добровольцев низких доз метанола, содержащегося в воздухе на уровне 200 ppm, было отмечено аккумуляирование его в организме, причем 50 - 60% приходилось на легкие [81].

Метанол метаболизируется медленно, превращаясь в формальдегид и далее в муравьиную кислоту и углекислый газ. По данным, опубликованным в [22], маловероятно, что метанол окисляется до формальдегида в респираторном тракте, чувствительном к канцерогенному действию последнего. Будучи водорастворимым соединением метанол быстро распределяется в организме и, поэтому как латентная форма формальдегида становится доступным для тканей удаленных органов.

Образующийся в процессе метаболизма метанола формальдегид отчасти дезактивируется окислением до СО, который удаляется из организма, а частично связывается с протеинами клеток, образуя аддукты, оказывающие токсический эффект на организм. Следует отметить, что, если для выяснения длительности воздействия малых доз метанола на организм необходимы дополнительные исследования, учитывая токсичность формальдегида, то в отношении

этанола это менее актуально, так как ацетальдегид как канцероген в 100 раз менее активен по сравнению с формальдегидом.

Что касается фенолов, то содержание их в ОГ ДВС практически ничтожно. В связи с отсутствием количественной информации об этом невозможно оценить вклад автотранспорта в загрязнение атмосферного воздуха фенолами.

Нет также опубликованной информации об ингаляционной токсичности фенолов. Как отмечено в [22], токсикологические исследования фенола, выполненные посредством орального и внутривенного приема не позволяют соотнести результаты к ингаляционной токсичности соединений.

Следует отметить использование пространственно-затрудненных фенолов в качестве консервантов в пищевой промышленности. Таким образом в малых дозах некоторые фенольные антиоксиданты не являются токсичными и могут тормозить развитие некоторых опухолевых процессов, тогда как увеличение дозы в определенных условиях может приводить к промотированию канцерогенеза.

Эти процессы связаны с реакционной способностью фенолов, которая в результате присоединения спиртовой группы к ароматическому кольцу значительно повышается по сравнению с алифатическими спиртами. С одной стороны, повышенная нуклеофильность фенолов позволяет им выполнять роль "ловушки" электрофилов, генерируемых в организме в процессе метаболизма, с другой, - способность к образованию свободных радикалов может инициировать (или сопутствовать) развитие опухолей.

Окисление фенолов протекает с образованием гидрохинонов и далее хинонов, которые могут взаимодействовать с такими нуклеофилами, как протеиновые и нуклеиновые кислоты с образованием соответствующих аддуктов.

Несомненно, приведенные результаты исследований представляют интерес, но для точного подтверждения определенных токсикологических эффектов альдегидов, спиртов и фенолов как загрязнителей атмосферного воздуха остается много вопросов, побуждающих продолжение исследований. Один из вопросов - доза/отклик, среди других - необходимость изучения длительного воздействия изучаемых загрязнителей в композиции соединений, входящих в ОГ, их синергизм. Однако главной проблемой во всех подобных исследованиях является экстраполяция результатов эксперимента (доза/отклик), выполненных на животных (особенно на грызунах), на человека, учитывая их анатомическое и физиологическое различие.

Одним из подходов для решения данной проблемы, а именно количественный анализ воздействия токсиканта и оценка риска воздействия его на человека, как отмечено в [22], является развитие и использование молекулярной дозиметрии. В основе метода лежит понимание того, что токсичность альдегидов проявляется через образуемые ими аддукты с протеинами клеток. Поэтому, определяя количество образовавшихся аддуктов, что соответствует (с определенными поправками) дозе альдегида, достигшего органа-мишени, можно найти способ количественной оценки риска для человека данного загрязнителя воздуха. Потенциальные органы-мишени могут быть заменены в эксперименте изолированными культурами клеток. Таким образом определение ДНК-аддуктов в культурах целевых клеток может быть промежуточным шагом использования метода молекулярной дозиметрии для определения аддуктов ингалируемых соединений *in vivo*.

Развитие метода молекулярной дозиметрии оправдано также тем, что образующееся значительное количество метанола и формальдегида в ходе обычного метаболизма мешает использовать аналитические методы количественного исследования плазмы и мочи.

1.1.6. Окислители

Композицию соединений ОГ, попавших в атмосферу, нельзя рассматривать изолированно из-за происходящих физических и химических превращений и взаимодействий, которые приводят, с одной стороны, к трансформации химических соединений, с другой - к их удалению из атмосферы. Комплекс процессов, происходящих с первичными выбросами ДВС, включает [28, 82 - 95]:

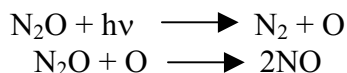
- сухое и мокрое высаживание газов и частиц;
- химические реакции газообразных эмиссий ОГ ДВС с $-OH$, $-NO_3$, $-HO_2$ - радикалами, с O_3 , N_2O_5 и газообразной HNO_3 ;
- фотолиз;
- реакции органических соединений, адсорбированных на частицах с соединениями в газовой фазе или в адсорбированном виде;
- реакции различных реакционноспособных соединений в водной фазе (в облаках, тумане, дождевых каплях), приводящие к образованию кислотных осадков.

Процесс сухого и мокрого высаживания химических соединений выбросов ДВС зависит от размера частиц, адсорбционной способности соединений (константы адсорбции и десорбции), их растворимости. Последнее особенно важно для хорошо растворимых в воде соединений, концентрация которых в атмосферном воздухе во время дождя может быть доведена до нуля.

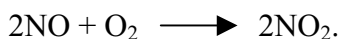
Физические и химические процессы, происходящие в атмосфере с исходными соединениями ОГ ДВС, а также их воздействие на людей и животных тесно связаны с их временем жизни в атмосферном воздухе.

Для некоторых соединений эти данные, рассчитанные с учетом константы скоростей определенных процессов, приведены в **табл. 1.12**. Очевидно, что величина времени жизни конкретного соединения определяет возможность его распределения. Короткое время ведет к локальному распределению соединения в атмосфере и, следовательно, к локальной экспозиции, большее время расширяет географию распространения и экспозиции соединения до региона и далее. Соответственно, с увеличением дальности распространения уменьшается концентрация соединения и уровень экспозиции.

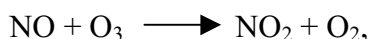
Таким образом при гигиенической оценке воздействия ОГ ДВС на здоровье населения следует учитывать то, что соединения первичного состава ОГ в атмосферном воздухе претерпевают различные трансформации. Например [22], оксиды азота, выбрасываемые с ОГ, содержащие NO , NO_2 , N_2O , HNO_3 и, возможно, HNO_2 , N_2O , химически инертны в тропосфере. Оказываясь в стратосфере они подвергаются фотодиссоциации (при длине волны 220 нм).



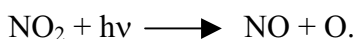
Так, попавший с эмиссией газов в тропосферу N_2O становится основным источником стратосферного NO . Другие NO_x взаимодействуют, главным образом, в тропосфере. NO окисляется до NO_2 (при содержании ≥ 1 ppm)



Дополнительно NO быстро взаимодействует с озоном



а NO_2 быстро подвергается фотолизу (при длине волны < 430 нм)



Молекулярный кислород взаимодействует с кислородом в возбужденном состоянии O с образованием озона.

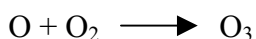


Таблица 1.12

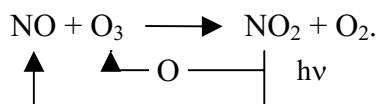
Расчетный период полураспада¹ отдельных соединений ОГ ДВС
в реакциях в газовой фазе с некоторыми важными соединениями,
присутствующими в атмосфере² [22]

Эмиссия	Атмосферное время жизни в реакциях с				
	ОН	Оз	NO ₃	HO ₂	д ³
1	2	3	4	5	6
NO ₂	2 дня	12 ч	1 ч	2 ч	2 мин
NO	4 дн.	1 мин	3 мин	20 мин	
HNO ₂	4 дня	> 33 дн.			≈ 10 мин
HNO ₃ ⁴	180 дн.				
SO ₂ ⁵	26 дн.	> 200 лет	> 4,5 · 10 ⁴ лет	> 600 лет	
NH ₃ ⁶	140 дн.				
CH ₃ NH ₂ ⁶	12 ч	2 г.			
HCN	2 г.				
H ₂ S	5 дн.	> 2 лет	> 4 дн.		
H ₂ O ₂	14 дн.		> 60 дн.		36 ч
Пропан	19 дн.	> 7000 лет			
<i>n</i> -бутан	9 дн.	> 4500 лет	9 лет		
<i>n</i> -октан	3 дн.		3 г.		
1,2-дихлорэтан	100 дн.				
1,2-дибромэтан	90 дн.				
Этилен	3 дн.	9 дн.	3 г.		
Пропилен	11 ч	1,5 дн.	1,5 дн.		
1-бутен	9 ч	1,5 дн.	12 дн.		
<i>транс</i> -2-бутен	4 ч	2 ч	4 ч		> 150 лет
Ацетилен	30 дн.	6 лет	> 14 лет		
Бугадиен	1 дн.	≈ 270 дн.			
Формальдегид	3 дн.	> 2 · 10 ⁴ лет	210 дн.	23 дн.	4 ч
Ацетальдегид	1 дн.	> 7 лет	50 дн.		60 ч
Бензальдегид	2 дн.		60 дн.		
Акролеин	1 дн.	60 дн.			
Ацетон	100 дн.				15 дн.
2-бутанон	23 дн.				
Диметиловый эфир	7 дн.		> 40 дн.		
Метанол	26 дн.		> 190 дн.		

1	2	3	4	5	6
Этанол	8 дн.		> 130 дн.		
Муравьиная кислота	50 дн.				
Метилнитрат	~120 дн.	3 г.			8 мин
Бензол	18 дн.	600 лет	> 16 лет		
Толуол	4 дн.	300 лет	9 лет		
<i>m</i> -ксилол	11 ч	75 лет	2 г.		
1,2,4-триметилбензол	7 ч	35 лет	120 дн.		
Фенол	10 ч		20 мин		
Нафталин ⁵	1 дн.	> 80 дн.			
2-метилнафталин	5 ч	> 40 дн.			
2,2-диметилнафталин	4 ч	> 40 дн.			
Фенантрен	9 ч				
Антрацен	2 ч				

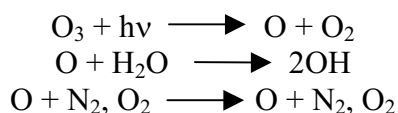
- ¹ Время для разложения 63% исходной концентрации соединения
² Для концентраций OH, 12 ч среднее от $1 \cdot 10^6$ молекул/см³; O₃, 24 ч среднее от $7 \cdot 10^{11}$ молекул/см³;
NO₃, 12 ч среднее от $2 \cdot 10^8$ молекул/см³; 12 ч среднее от 10^8 молекул/см³;
³ В полдень.
⁴ Также реагирует с NH₃ с образованием NH₄NO₃.
⁵ Время жизни реакций в газовой фазе 12 ч средней концентрации N₂O₅ от $2 \cdot 10^{10}$ молекул/см³, SO₂ > $7,5 \cdot 10^4$ лет; нафталина ~20 дн.
⁶ Также реагирует в газообразной HNO₃ с образованием нитратов.

В этой серии реакций NO₂, NO и O₃ находятся в фотостационарном состоянии



Дальнейшие реакции NO и NO₂ в атмосферных условиях включают в том числе, образование NO₃ и N₂O₅ в радикальной форме, взаимодействующих с другими ионами, радикалами, соединениями.

Озон в свою очередь также подвергается фотолизу



при длинах волн < 319 нм, распадаясь на молекулу кислорода и атомарный кислород, реагирующий во внешних условиях атмосферы с N₂ и O₂. При влажности ~50% и 298°K на каждый атом кислорода образуется приблизительно 0,2 OH-радикала.

Итак, не рассматривая все многообразие происходящих в атмосфере процессов с соединениями, входящими в ОГ, отметим, что при фотолизе происходит диссоциация многих соединений (NO₂, O₂, O₃, HCHO и др.) с образованием высокореакционноспособных радикалов и ионов, взаимодействующих как между собой, так и с более сложными молекулами, в частности, с соединениями ароматического ряда, которых достаточно много в ОГ.

В итоге, среди вновь образующихся в атмосфере соединений появляются такие опасные загрязнители воздуха, как озон, различные неорганические и органические перекисные соединения, amino-, нитро- и нитрозосоединения, альдегиды, кислоты и др. Многие из них сильнейшие канцерогены [96, 97].

Несмотря на обширную информацию об атмосферных трансформациях химических соединений, входящих в композицию ОГ, к настоящему времени, как отмечено в ([22, 28, 98, 99] и ссылки оттуда) в полной мере эти процессы не изучены, а следовательно, не идентифицированы многие продукты этих реакций. Однако даже то, что известно, в частности, о воздействии фотооксидантов на здоровье населения, особенно на астматиков и ослабленных хроническими легочными заболеваниями людей, вновь напоминает об источнике токсичных субстратов - ОГ ДВС.

Исследователи считают [12], что токсический эффект, вызываемый фотохимическим туманом, в большей степени обусловлен озоном, составляющим основную часть суммарного количества атмосферных оксидантов. Известно [100, 101], что в небольших концентрациях озон повсеместно присутствует в приземном слое воздуха как природный фактор. Исследования показали, что концентрации озона на высоте до 2 км от поверхности земли различны и зависят от времени года, широты, времени суток и местных условий. Эти концентрации колеблются от тысячных долей миллиграмма до 0,15 мг/м³, в среднем составляя 0,01 - 0,04 мг/м³. Анализ данных по влиянию антропогенных факторов на содержание озона показал увеличение среднегодовой концентрации его на 20 - 100%, начиная с 1940-х годов. По мнению автора работы [101], это связано с повышением эмиссии в атмосферу таких компонентов ОГ, как NO_x, CO, углеводов.

Характерный острый запах озона человек может ощущать при очень небольших концентрациях. Одни исследователи считают пороговой по запаху концентрацию озона, равную 0,02 мг/м³, другие - минимально ощутимой - 0,015 мг/м³ ([12] и ссылки оттуда). Ряд исследователей нашли, что озон в концентрации 0,2 - 1 мг/м³ оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз [102]. В **табл. 1.13** приведены данные многолетних наблюдений воздействия оксидантов на людей, из которой видно, что в периоды фотохимических туманов озон и другие окислители в концентрациях, обычных для многих промышленных городов, способны вызывать в живом организме существенные сдвиги. Это подтверждено также в многочисленных экспериментах на животных (**табл. 1.14**), причем особенно следует отметить то, что ингаляция животными воздуха, содержащего повышенную концентрацию озона, приводит к снижению сопротивляемости организма [31].

Автор работы [12] полагает, что действие озона на клеточном уровне, по-видимому, аналогично действию радиации и связано с возникновением свободных радикалов, вызывающих цепную реакцию клеточных повреждений - хромосомные aberrации в культуре клеток, замедление деоксигенации гемоглобина в капиллярах. Возможное образование необратимых перекрестных связей между макромолекулами (белками и нуклеиновыми кислотами), происходящее под воздействием озона, способствует ускорению процессов старения организма. В возникновении этих связей важная роль принадлежит альдегидам, образующимся в легких под воздействием озона.

Отмечено [22], что уровни окислителей (O, NO) в окружающем воздухе обычно не превышают 1 ppm, поэтому рассмотрим некоторые данные о воздействии на здоровых и больных людей низких уровней окислителей.

По данным Агентства по охране окружающей среды США [103], при обследовании населения выявлено, что хронический эффект фотооксидантов проявляется в воздействии на респираторную функцию людей. Авторы работ [104, 105] показали, что при наличии озона в атмосферном воздухе на уровне 0,12 ppm, снижается жизненный объем легких у здоровых людей, возникает кашель. Этот факт необходимо принимать во внимание при проведении занятий спортом в летних лагерях в то время, когда содержание оксидантов в атмосферном воздухе достигает отмеченного уровня.

Таблица 1.13

Действие фотооксидантов на организм человека [12, 22]

Соединение	Концентрация, мг/м ³	Объект изучения	Экспозиция	Действие
1	2	3	4	5
Сумма оксидантов (в пересчете на H ₂ O ₂):	0,14	Здоровые люди	Кратковременная	Раздражение глаз у чувствительных людей
	0,4 - 1,47	Здоровые люди и больные эмфиземой легких	Непрерывная в течение 2-3 дней	Снижение объема максимальной легочной вентиляции, уменьшение жизненной емкости легких. Изменения выражены сильнее у больных эмфиземой легких
	0,16	Больные бронхитами и другими легочными заболеваниями	Непрерывная в течение недели	Снижение парциального давления кислорода в крови, затруднение дыхания вследствие повышения сопротивляемости дыхательных путей
	0,59	Здоровые люди (спортсмены)	Длительная	Снижение результативности во время соревнований
Смесь озона, двуоксида азота и формальдегида:	1,0	Здоровые люди	Кратковременная	Ощущение запаха, изменение электрической активности мозга
	0,74	-	-	Не воспринимается по запаху, не действует на биопотенциалы головного мозга
Озон:	0,015 - 0,04	-	-	Ощущение характерного запаха
	0,2 - 1,0	-	-	Раздражение слизистой оболочки глаз
	0,098 - 0,196	-	13 - 30 мин	Сухость во рту, раздражение слизистой оболочки носоглотки и верхних дыхательных путей
	0,39	-	3 ч	Нарушение равновесия экстраокулярной мышцы, почного зрения, латеральная дивергенция

Окончание табл. 1.13

1	2	3	4	5
Озон	0,07 - 0,15	Больные сердечно-сосудистыми заболеваниями	Кратковременная	Ухудшение самочувствия, одышка, сердцебиение, головная боль
	0,5 - 0,8	Здоровые люди	Производственный контакт, 7 - 10 лет	Головная боль, общая слабость, снижение памяти, повышение мышечной возбудимости и т. д.
	0,08 - 1,0	- "	Производственный контакт	Бронхиты, умеренная эмфизема легких, в 32,6% случаев увеличение потребления кислорода, снижение скорости выдоха

Авторы вышеуказанных работ отметили, что у здоровых людей уменьшение жизненного объема легких не сопровождается изменением их механических свойств, хотя при посредничестве нервных волокон возможно затруднение дыхания. Несмотря на то, что такой бронхоспазм не является основным откликом на воздействие оксидантов на здоровых людей, существует корреляция его возникновения с уменьшением жизненного объема легких.

При экспериментальных ежедневно повторяемых воздействиях окислителей на здоровых людей была выявлена тем не менее субъективная чувствительность к окислителям, проявляющаяся временным усилением и исчезновением бронхоспазма. Одно из объяснений этого явления, как считают авторы, - толерантность или адаптация индивидуума.

Что касается суммарного воздействия окислителей и других загрязнителей атмосферного воздуха (например, на уровне 0,4 ppm O₃ плюс низкие концентрации кислотных аэрозолей [106]), то в ряде случаев отмечались изменения респираторных функций, но статистически они не были значительными.

Данные о воздействии низких уровней окислителей на астматиков и больных хроническими легочными заболеваниями свидетельствуют о наличии многих нерешенных проблем в этой области. Так, наряду с утверждением о драматическом отклике легочной функции многих астматиков и хронических больных на воздействие низких концентраций окислителей [103], имеется достаточно много утверждений ([22] и ссылки оттуда) о разных уровнях окислителей, вызывающих такой отклик. В связи с отсутствием однозначного ответа для выяснения механизма воздействия окислителей на данную категорию населения рекомендовано в процессе дальнейших исследований принимать во внимание прежде всего многие другие параметры качества воздуха (температура, влажность, органические и неорганические загрязнители и т. д.), соотносить эти загрязнители к составу выхлопов ДВС, необходимо также учитывать действие возможных аллергенов, наличие эпидемий респираторных заболеваний. Часть таких исследований может быть выполнена на клеточном уровне, часть - на экспериментальных животных, а некоторые - на больных с использованием специальной камеры для экспозиции. Мониторинг калибра дыхательных путей при воздействии определенных уровней загрязнений, входящих в ОГ ДВС, мог бы прояснить связь между автозагрязнениями атмосферного воздуха и патофизиологическим механизмом отклика больных астмой или родственными болезнями.

Широко распространенные респираторные заболевания ученые также попытались связать с воздействием вредных выбросов ДВС на организм человека [98, 107]. Внимание к этой проблеме привлечено потому, что во многих странах эти заболевания, несмотря на малую смертность от них, наносят странам значительный экономический ущерб (см., например, [108]). Кроме того следует учесть последствия респираторных инфекций для пожилых людей, у которых смертность от пневмонии, следующей за респираторной инфекцией, становится проблемой. Таким образом, гипотеза о повышенной восприимчивости человека к респираторным заболеваниям в определенные периоды года, обусловленная воздействием токсических компонентов ОГ ДВС, требовала доказательств.

Для подтверждения гипотезы в дальнейшем с целью уменьшения количества респираторных заболеваний можно было бы, с одной стороны, проводить в соответствующее время предупредительные кампании по профессиональной вакцинации людей, принадлежащих к группам повышенного риска (водители, механики, дорожные рабочие, автоинспекторы и др.), с другой, - после выявления опасных в данном отношении компонентов ОГ, учесть полученную информацию при конструировании двигателей, или при использовании эффективных способов нейтрализации опасных выхлопов ДВС.

Для проверки гипотезы о возможном влиянии ОГ ДВС на восприимчивость людей к респираторным инфекциям было использовано два подхода. Один - эпидемиологические исследования населения, подвергавшегося воздействию разных соединений, входящих в ОГ ДВС (разные концентрации NO, CO, твердые частицы и другие, а также O). При этом фиксирова-

лись частота и жесткость появляющихся симптомов респираторных заболеваний. Проводился мониторинг заболеваний и по другим показателям, которые, по мнению ряда исследователей, были все же недостаточно адекватны поставленной задаче. Второй подход - камерные опыты с экспериментальными животными. При этом, используя ингаляцию определенных уровней известных загрязнителей воздуха, источником которых является ДВС, изучали механизм защиты респираторных органов от инфекции [109].

Как отмечено в [22], при использовании обоих подходов были получены противоречивые результаты, которые, тем не менее, выявили значительные пробелы в данной области.

Так, в эпидемиологических исследованиях при мониторинге уровней загрязнителей атмосферного воздуха необходимо использовать более современные методы анализа; разработать более четкие серологические тесты для диагностики респираторных инфекций; идентифицировать не только людей, профессионально входящих в группу повышенной восприимчивости к респираторным заболеваниям, людей с иммунодефицитом, но и пожилых с хроническими легочными заболеваниями.

Использование экспериментальных животных выявило недостаточную чувствительность моделей в опытах определения тонких дефектов в механизме защиты респираторных органов от инфекции при длительном воздействии низких уровней соединений, входящих в ОГ ДВС. Кстати, ослабление защиты при вирусных инфекциях было зафиксировано только после длительного воздействия высоких уровней NO_2 (≥ 2 ppm) [22].

Несмотря на то, что полученные результаты не подтвердили отмеченную выше гипотезу, эпидемиологические и экспериментальные исследования продолжаются. В них с учетом имеющихся результатов и выявленных пробелов рекомендовано исследователям особое внимание обратить на детей и подростков, так как в детском возрасте формируются легкие, а осложнения после перенесенных респираторных инфекций могут проявиться легочными заболеваниями в пожилом возрасте. Достоверные результаты в таких исследованиях могут быть получены при изучении образцов, полученных с помощью фибробронхоскопии, а также диагностических тестов идентификации инфекций у людей и модельных животных.

Учет многочисленных факторов в будущих исследованиях поможет подтвердить появление повышенной восприимчивости к респираторным инфекциям у людей, подвергаемых продолжительному воздействию ОГ ДВС.

В соответствии с этим уместно привести данные международного симпозиума в Токио в 1990 г. "Влияние на здоровье быстрой индустриализации и урбанизации стран Азии и Тихоокеанского региона" [110], об обследовании многих (1100) японских семей, живущих вдоль автомобильных дорог, с использованием анкет о респираторных заболеваниях.

Обследование показало, что частота появления респираторных симптомов у детей и их родителей, проживающих на расстоянии 20 м от дорог (I группа), была выше по сравнению с проживающими на расстоянии от 20 до 150 м (II и III группы). Среди детей I группы частота относительно тяжелых респираторных симптомов (астмоподобный синдром, свистящие хрипы в грудной клетке, тяжелые простудные заболевания) была в 2 и 1,5 раза выше, чем во II и III группах соответственно. Частота постоянного кашля и отделения мокроты в течение двух лет (хронический бронхит) у взрослых I группы была в 2 раза выше, чем во II и III группах.

Отметим также, что в Японии около 1/3 населения может быть отнесено к категории живущих вдоль автомобильных дорог. Однако в настоящее время из-за отсутствия эпидемиологических данных о количественной зависимости между загрязнением атмосферы вдоль автомобильных дорог и нарушением здоровья населения оценка риска проживания около дорог пока невозможна.

В заключение приведем **табл. 1.15** из справочника [111], где кратко суммированы данные о воздействии на человека токсичных примесей, содержащихся в ОГ дизелей. Более подробно данные о нормах выброса токсичных компонентов с ОГ ДВС приводятся в отдельной главе.

Таблица 1.15

Воздействие на человека токсичных примесей ОГ дизелей, % [111]

Примесь	ПДК	Концентрация примеси	Концентрация - воздействие
Оксид углерода	0,0008	0,005 - 0,5	0,01 - хроническое отравление при длительном воздействии; 0,05 - слабое отравление через 1 ч; 1,0 - потеря сознания после нескольких вдохов
Оксид азота: NO, NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	0,000009 (в пересчете на N ₂ O ₅)	0,004 - 0,2	0,0013 - раздражение слизистых оболочек носа и глаз; 0,004 - 0,008 - отек легких
Углеродные соединения C _m H _n	—	0,013 - 0,047	Раздражение слизистых оболочек, образование опухолей
Формальдегид (HCHO)	0,00001	4 - 7 см ³ /м ³	0,007 - раздражение дыхательных путей и глаз; 0,0005 - труднопереносим; 0,014 - смерть через 10 мин
Акролеин (CH ₂ CHCHO)	—	0,01 - 0,004	То же
Сажа (C)	0,000038	0,01 - 0,5 мг/л	Загрязнение воздуха и воды, ухудшение видимости
Серный ангидрид (SO ₂)	0,000012	0,003 - 0,05	0,0017 - раздражение глаз, кашель; 0,004 - отравление через 3 мин

Глава 2. НОРМАТИВЫ ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ОТРАБОТАВШИМИ ГАЗАМИ АВТОМОБИЛЕЙ

Нормирование ОГ ДВС - одно из основных мероприятий снижения токсичности автомобильных выбросов, постоянно возрастающее количество которых оказывает угрожающее влияние на уровень загрязнения атмосферного воздуха крупных городов и соответственно на здоровье человека [112 - 114] (**рис. 2.1**).

Впервые внимание к автомобильным выбросам было привлечено при исследовании химии атмосферных процессов (1960-е гг., США, Лос-Анжелес, А.Ж. Нааген-Смит) [22], когда было показано, что фотохимические реакции углеводородов и оксидов азота способны образовывать многие вторичные загрязнители, раздражающие слизистые оболочки глаз, дыхательных путей и ухудшающие видимость. В связи с тем, что основной вклад в общее загрязнение атмосферного воздуха углеводородами и оксидами азота вносят ОГ ДВС, последние были признаны причиной фотохимического смога, а перед обществом появилась проблема законодательного ограничения вредных автомобильных выбросов.

В связи с этим в конце 50-х годов в Калифорнии была начата разработка стандартов на выброс загрязнителей, содержащихся в ОГ автомобилей, как часть законодательства штата, касающаяся качества атмосферного воздуха. Целью стандарта было "установление максимально допустимых норм содержания загрязнителей в автомобильных выбросах, увязанных с охраной здоровья населения, предотвращением раздражения органов чувств, ухудшения видимости и ущерба растительности". В 1959 г. в Калифорнии были установлены первые в мире стандарты - предельные значения в ОГ СО и СmНn, в 1965 г. - принят в США закон о контроле за загрязнением воздуха автотранспортом (The Motor Vehicle Air Pollution Control Act), а в 1966 г. утвержден государственный стандарт США.

Государственный стандарт был в сущности техническим заданием для автомобильной промышленности, стимулируя разработку и внедрение многих мероприятий, направленных на совершенствование автомобилестроения. Одновременно это позволяло Агентству по охране окружающей среды США регулярно ужесточать стандарты, снижающие количественное содержание токсичных компонентов в ОГ.

Наличие последовательно реализуемой комплексной государственной программы, в соответствии с которой законодательская работа по нормированию выбросов и контроль за ее реализацией для легковых автотранспортных средств (АТС) проводится в США с 1967 г., грузовых АТС и автобусов с бензиновыми двигателями - с 1969, грузовых АТС и автобусов с дизелями - с 1982 г., обусловило то, что за последние 30 лет массовый выброс вредных компонентов автомобильным транспортом в США, несмотря на значительный рост парка, постоянно сокращается и при парке более 180 млн шт. составлял, по данным 1987 г. 46,2 млн т/год, в том числе твердых частиц (включая соединения серы) 1,7 млн т, оксидов азота - 6,6 млн т, углеводородов - 4,7 млн т, оксида углерода - 33,2 млн т, соединений свинца - 2,8 тыс. т/год. При этом темпы уменьшения содержания в ОГ, например, оксидов азота за период с 1985 по 1990 гг. составили 1,3 г/кВт·ч ([115] и ссылки оттуда).

Одновременно законодательская работа по нормированию выбросов ДВС подкрепляется национальным законодательством США о чистом воздухе, которое также постоянно ужесточается [116]. При этом следует отметить, что национальные стандарты США распространяются на все штаты, кроме Калифорнии, где действуют более жесткие стандарты, опережающие государственные.

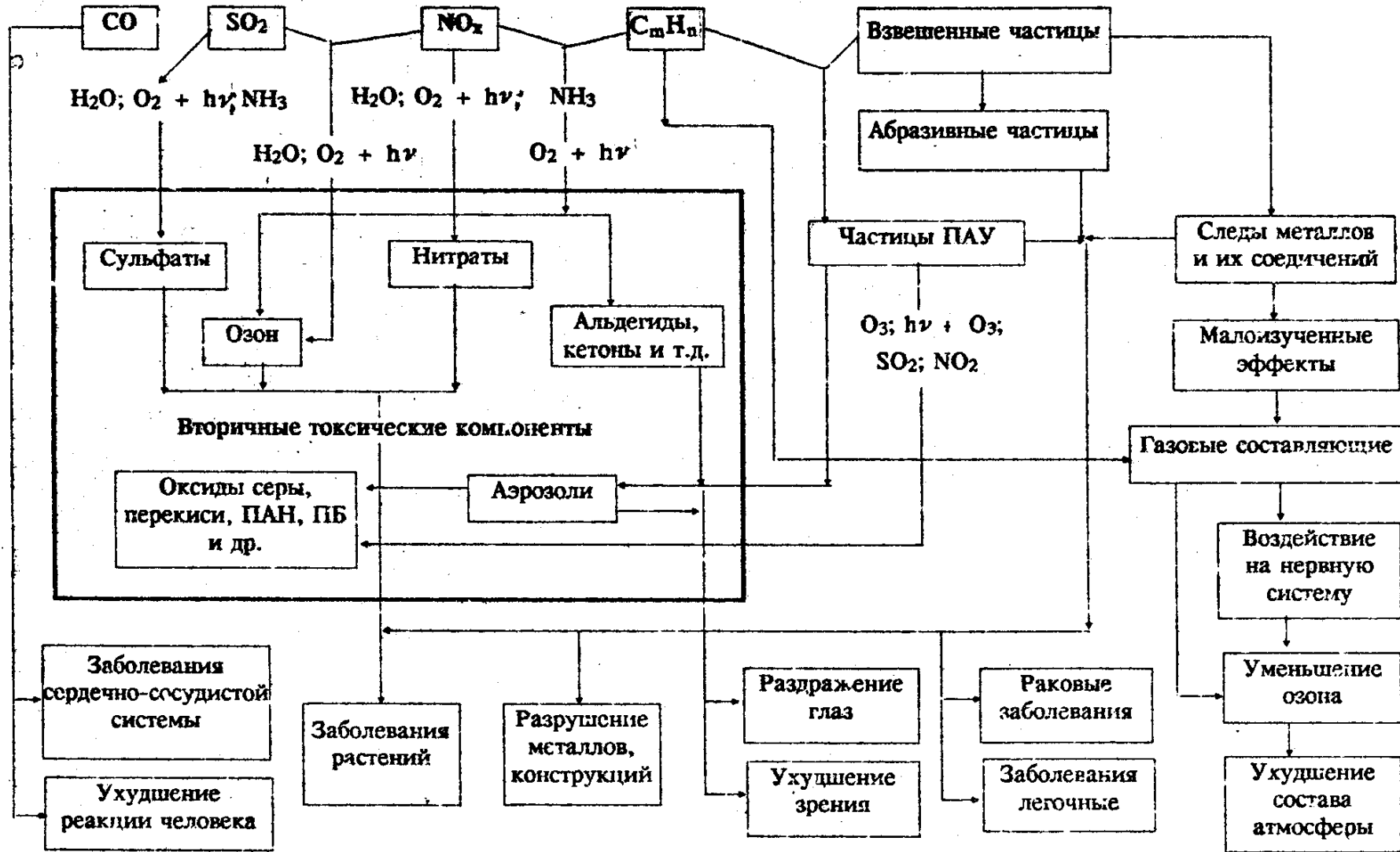


Рис. 2.1. Принципиальная схема негативных экологических воздействий токсичных компонентов ОГ дизелей [115]

Разработка первого стандарта на токсичность ОГ автомобилей в Японии относится к 1966 г. Сначала был принят стандарт на содержание оксида углерода в ОГ легковых автомобилей - 5%, в 1969 г. эта норма была ужесточена до 2,5%. В 1972 г. Агентство по охране окружающей среды Японии, как в США, установило стандарты на качество атмосферного воздуха для оксидов серы, оксида углерода и взвешенных частиц (углеводородов), дополненных позднее стандартами на свинец и оксиды азота. С этого времени нормирование вредных веществ в ОГ автомобилей переходит под государственный контроль.

В Европе нормирование ОГ автомобилей разрабатывалось под влиянием автомобильных фирм Франции и ФРГ. В 1971 г. Европейской экономической комиссией ООН (ЕЭК) были приняты правила регулирования (ЕЭК-15), которые как в США и Японии периодически пересматриваются. Правила ЕЭК-15 включают нормы на выброс CO, CmHn, NO_x в ОГ и методы испытаний автомобилей при определении токсичности выхлопов. Эти правила применяются в большинстве западноевропейских стран, хотя в последнее время в Англии, Норвегии, Финляндии, Швеции и Швейцарии приняты более жесткие американские нормативы. С 1995 г. во всех странах Западной Европы будут приняты более жесткие нормы США, которые требуют значительного сокращения выбросов токсичных компонентов с ОГ за счет снижения их количества в процессе сгорания топлива в двигателях и использования нейтрализаторов [117].

В нашей стране первый государственный стандарт по ограничению вредных веществ в ОГ автомобилей с БД был принят в 1970 г. В последующие годы были разработаны и действуют различные нормативные и технические документы, в том числе отраслевые и государственные стандарты (ОСТы и ГОСТы) [118 - 125], в которых отражено поэтапное снижение норм выброса вредных компонентов ОГ.

В табл. 2.1 и 2.2 представлен ретроспективный анализ норм выброса токсичных компонентов с ОГ ДВС легковых и грузовых автомобилей, автобусов и мотоциклов.

Следует отметить, что условия и порядок испытаний автомобилей в разных странах регламентируются определенными техническими правилами стандартов и различаются по объему применяемой контрольно-измерительной аппаратуры.

Испытания автомобилей на токсичность бывают двух типов: стендовые для легковых автомобилей с имитацией ездового цикла на беговых барабанах и моторные с имитацией нагрузочных режимов двигателей для грузовых автомобилей и автобусов. Кроме того применяются испытания на холостом ходу, как контрольные, позволяющие определять процентное содержание вредного компонента в ОГ.

Существуют три основных ездовых цикла: американский, японский и европейский, различающиеся продолжительностью отдельных режимов в общем балансе времени работы автомобиля на экспериментальном динамометрическом стенде и методикой проведения анализа.

По жесткости условий нормы американских и японских правил примерно одинаковы. Сравнение европейских требований с американскими показывает, что по показателям для CO и суммы CmHn и NO_x для автомобилей с объемом двигателей до 1,4 л нормы американских правил более чем на 50% жестче европейских. Для двигателей с объемом 1,4 - 2,0 л европейские нормы почти достигают американских, а для суммы углеводородов и оксидов азота аналогичны; для двигателей более 2 л нормы выбросов углеводородов и оксидов азота даже ниже американских.

Нормативные значения выбросов углеводородов и оксидов азота для ДВС в нашей стране выше, чем в других странах, оксида углерода - несколько меньше, чем в европейских странах. Это видно на примере норм выбросов токсических веществ с ОГ дизельных грузовых АТС и автобусов на 1990 г.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.1 - 2.2, из-за неодинаковых принципов нормирования, принятых в разных странах, различны единицы измерения норм выброса токсичных компонентов с ОГ ДВС (т/км, г/кВт·ч, г/л.с. и т. д.), т.е. нормирование токсичных компонентов связано как с пробеговыми, так и с удельными выбросами. Так, при учете выбросов относительно величины (единицы) пройденного пути - размерность в граммах на ки-

Таблица 2.1

Ретроспективный анализ норм выброса токсичных компонентов с отработавшими газами для легковых автомобилей с карбюраторными и дизельными двигателями [117]

Срок действия норм, страна	Категория автомобиля или двигателя	Содержание токсичных веществ в отработавших газах, г/милля (г/км)				Еuroвой испытательный цикл	Испарившиеся углеводороды, г/всп. цикл
		CO	CmHn	NOx	твердые частицы		
1	2	3	4	5	6	7	8
1973, Япония (с апреля)	Новые автомобили	(26,0)	(3,8)	—	—	10 Mode	—
(с декабря)	Автомобили из серии	То же	То же	—	—	10 Mode	—
1974, СССР	Автомобили массой 850-1020 кг	70-123** (17,5-31,5)	4,3-11,1** (1,3-2,8)	—	—	Правила ЕЭК ООН № 15	—
	Автомобили массой 1020-1500 кг	37,4-116**	8,0-10,6**	—	—	То же	—
1975, Япония (с апреля)	Новые автомобили	(2,7)	(0,39)	(1,6)	—	10 Mode	—
(с декабря)	Автомобили из серии	То же 85**	То же 9,5**	То же 11,0**	—	10 Mode 11 Mode	—
1975, Канада	Все автомобили	(15,5)	(1,2)	(1,9)	—	FTP-75	—
1976, Швеция	Все автомобили	(24,0)	(2,1)	(1,9)	—	FTP-72	—
1978, Япония	Все автомобили	(2,70)	(0,39)	(0,48)	—	10 Mode	—
1980, страны ЕЭС, кроме Швеции, Швейцарии (с октября)	Бензиновые и дизельные двигатели объемом до 1,4 л	45**	—	6**	—	ЕЭК ООН № 15/04	—
1980, США	Все автомобили	7,0	0,41	2,0	—	FTP-75	—

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
1981, Япония (с апреля)	С новыми бензиновыми двигателями	3,4 (2,1) 7,0**	0,41 (0,25) 6,0**	1,0 (0,6) 4,0**	—	10 Mode	2
1981, США	Все автомобили	(2,1)	(0,25)	(0,6)	—	FTP-75	
1981, Австралия	Все автомобили	29,5 (18,6)	2,8 (1,75)	2,72 (1,7)	—	FTP-72	—
1982, страны ЕЭС, кроме Швеции, Швейцарии (с октября)	Подготовленные автомобили с бензиновыми двигателями, Масса, кг: до 1020 1020-1250 1250-1470 1470-1700 1930-2150 Свыше	58** HC + NO _x = 19,0** 67** HC + NO _x = 20,5** 76** HC + NO _x = 22,0** 84** HC + NO _x = 26,5** 101** HC + NO _x = 26,5** 110** HC + NO _x = 28,0**			—	ЕЭК ООН № 15/04 То же — — —	—
	Автомобили из серии с бензиновыми двигателями, Масса, кг: до 1020 1020-1250 1250-1470 1470-1700 1930-2150 Свыше 2150	70** HC + NO _x = 23,8** 80** HC + NO _x = 25,6** 91** HC + NO _x = 27,5** 101** HC + NO _x = 29,4** 121** HC + NO _x = 33,1** 133** HC + NO _x = 35,0**			—	— — — — — —	—
1982-1984, США	Бензиновые и дизельные двигатели	3,4 (2,12)	0,41 (0,255)	1,0 (0,625)	0,6 (0,37)	FTP-75	2

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
1982, США (шт. Калифорния)	Автомобили с бензиновыми двигателями (пробег до 80 000 км)	7,0 (4,36)	0,39 (0,244)	0,7 (0,436)	—	FTP-75	2
	Автомобили с дизельными двигателями (пробег до 160 000 км)	8,3 [*] (5,2)	0,46 [*] (0,288)	1,5 [*] (0,936)	0,6 [*] (0,37)	То же	—
1983-1984, США (шт. Калифорния)	Все автомобили	7,0 (4,36)	0,39 (0,244)	0,4 (0,25)	—	- " -	—
		8,3 [*] (5,2)	0,46 [*] (0,288)	1,5 [*] (0,936)	0,6 [*] (0,37)		
1982-1983, Мексика	Автомобили с бензиновыми двигателями полной массой до 2720 кг	64,0 (40,0)	6,22 (3,9)	— —	— —	FTP-72	—
				Испытания на высоте 2000 м			
1984, Япония (с апреля)	Дизели	790 ^{***}	510 ^{***}	290 ^{***}	—	10 Mode	—
1985-1988, США	Все автомобили	3,4	0,41 (0,255)	1,0	0,2 [*] (0,125)	FTP-75	2
1985, Канада	Автомобили массой до 2720 кг	25,0 (15,6)	2,0 (1,25)	3,1 (1,94)	—	То же	2
1986-1988, США	Автомобили с бензиновыми двигателями (пробег до 80 000 км)	9,0 (5,63)	0,39 (0,244)	0,4 (0,25)	—	- " -	2
	Автомобили с дизельными двигателями (пробег до 160 000 км)	10,6 [*] (6,62)	0,46 [*] (0,288)	1,0 [*] (0,625)	0,2 [*] (0,125)	- " -	—
1986, страны ЕЭС	Все автомобили	(15-35)	(1,5-2,4)	(2,1-3,4)	—	ЕЭК ООН № 15	—
1986, Швейцария	Все автомобили	(9,3)	(0,93)	(1,2)	—	FTP-75	—

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
1986, Австралия	Все автомобили	(9,3)	(0,93)	(1,2)	—	FTP-75	—
1986, Япония (с октября)	Новые автомобили	(2,7)	(0,62)	(0,98- 1,26)	—	10 Mode	—
(с сентября)	Автомобили из серии	То же	То же	То же	—	То же	—
1987, Австралия (с октября)	Объем двигателя 1,5 л	(2,12)	(0,255)	(0,625)	—	ЕЭК ООН № 15	—
1987, Швейцария (с октября)	Все автомобили	2,12	0,255	0,625	—	То же	—
1987, Норвегия, Швеция, Финляндия (с октября)	Новые автомобили	(2,12)	(0,255)	(0,625)	—	ЕЭК ООН № 15	—
1988, страны ЕЭС, (с октября)	Автомобили с объемом двигателя более 2 л, но- вые	25** (6,2)	HC + NO _x = 6,5** (1,62)		3,5** (0,875)	ЕЭК ООН № 15/05	—
1988, СССР	Автомобили с двигате- лем свыше 2 л, с нейг- рализаторами, подготовленные	30**	HC + NO _x = 15**		—	ОСТ 37.001.054-86	—
	Автомобили из серии	36**	HC + NO _x = 18**		—	То же	—
СССР до введения норм по ОСТ 37.001.054-86, т.е. с 1986 г.	Подготовленные авто- мобили массой, кг:						
	до 1020	52**	HC + NO _x = 19,0**		—	То же	—
	1020-1250	60**	HC + NO _x = 20,5**		—	- " -	—
	1250-1470	68**	HC + NO _x = 22,0**		—	- " -	—
	1470-1700	76**	HC + NO _x = 23,5**		—	- " -	—
	1700-1930	83**	HC + NO _x = 25,5**		—	- " -	—
	1930-2150	91**	HC + NO _x = 26,5**		—	- " -	—
	Свыше 2150	99**	HC + NO _x = 28,0**		—	- " -	—

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
СССР до введения норм по ОСТ 37.001.054-86, т.е. с 1986 г.	Автомобили из серии, массой, кг:						
	до 1020	62**	HC + NO _x = 23,8**		—	То же	—
	1020-1250	72**	HC + NO _x = 25,6**		—	- " -	—
	1250-1470	82**	HC + NO _x = 25,7**		—	- " -	—
	1470-1700	91**	HC + NO _x = 29,4**		—	- " -	—
	1700-1930	100**	HC + NO _x = 31,3**		—	- " -	—
	1930-2150	109**	HC + NO _x = 33,1**		—	- " -	—
Свыше 2150	119**	HC + NO _x = 35,0**		—	- " -	—	
1989, страны ЕЭС	Новые автомобили, допущенные к эксплуатации, объем двигателя > 2 л	25**	6,5** в т.ч. NO _x = 3,5**		—	ЕЭК ООН №15/05	—
1990, страны ЕЭС (с октября)	Объем двигателя до 1,4 л	45**	15,0** в т.ч. NO _x = 6,0**		—	То же	—
1990, СССР (с октября)	Подготовленные автомобили объем двигателя до 1,4 л, без нейтрализаторов	45**	15,0** в т.ч. NO _x = 6,0**		—	ОСТ 37.001.054-86	—
	Автомобили из серии	54**	18,0** в т.ч. NO _x = 7,2**		—	То же	—
	Подготовленные автомобили объем двигателя более 2 л, с нейтрализаторами	25**	6,5** в т.ч. NO _x = 3,5**		—	- " -	—
	Автомобили из серии	30**	7,8** в т.ч. NO _x = 4,2**		—	- " -	—

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
1990, СССР (с октября)	Подготовленные авто- мобили, двигатели без нейтрализаторов	45**		17,0** в т.ч. NO _x = 6,0**	—	ОСТ 37.001.054-86	—
	Автомобили из серии	54**		20,0** в т.ч. NO _x = 7,2**	—	- " -	—
1991, страны ЕЭС (с октября)	Все автомобили - объем двигателей менее 1,4 л	45**		15,0** в т.ч. NO _x = 6,0**	—	ЕЭК ООН № 15/05	—
	Новые автомобили - объем двигателя 1,4-2,0 л	30** (7,45)		8,0** (1,94)	—	То же	—
1991, СССР, (с октября)	Подготовленные авто- мобили, объем двигате- лей 1,4-2,0 л с нейтрализаторами	30**		8,0**	—	ОСТ 37.001.054-86	—
	Автомобили из серии	36**		9,9**	—	То же	—
	Подготовленные авто- мобили, без нейтрализа- торов	45**		17,0** в т.ч. NO _x = 6,0**	—	То же	—
	Автомобили из серии	54**		20,0** в т.ч. NO _x = 7,2**	—	- " -	—
1993, страны ЕЭС (октябрь)	Объем двигателя 1,4-2,0 л	30**		8,0**	—	ЕЭК ООН № 15/05	—

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Проект, страны ЕЭС	Двигатель на неэтилированном бензине, объем, л:						
	До 1,4	(11,1)	(3,7)	(1,5)	—	ЕЭК ООН №83	--
	1,4-2,0	(7,1)	(2,0)	—	—	То же	—
	Более 2	(6,2)	(1,6)	(0,9)			
	Двигатель на этилированном бензине, объем, л:						
	До 1,4	(13)	(4,7)	—	—	--	—
	1,4-2,0	(16)	(5,7)	—	—	--	—
	Более 2	(22)	(6,6)	—	—	--	—

Примечание: Обозначения соответствуют размерности: () - г/км³;

• для дизельных двигателей;

•• г/испытание;

••• частей на миллион;

Mode - испытательный цикл по стандартам Японии;

FTR - испытательный цикл по стандартам США;

ЕЭК ООН - испытательный цикл по стандартам стран ЕЭС.

Таблица 2.2

Ретроспективный анализ норм выброса токсичных компонентов с отработавшими газами для грузовых автомобилей и автобусов с карбюраторными и дизельными двигателями [126]

Срок действия, страна	Категория автомобиля или двигателя	Содержание токсичных веществ в отработавших газах				Ездовой испытательный цикл
		CO	C _m H _n	NO _x	твердые частицы	
1	2	3	4	5	6	7
1975, СССР	Автобусы, бензиновый ДВС	70 г/кВт·ч (51,5 г/л.с·ч)	C _m H _n + NO _x = 22 г/кВт·ч (16 г/л.с·ч)		—	ОСТ 37.001.070-75 продлен с 1.01.85
1975, Япония с 1 апреля	Новые автомобили Из серии	(17,0)	(2,7)	(2,3)	—	10 Mode
с 1 декабря		130	17,0	20,0	—	11 Mode
1979, США	Масса более 2,7 т	25**	1,5**	10**	—	13-режимный
		25**	или C _m H _n + NO _x = 5**			
1979, США (Калифорния)	То же	25**	1,5**	7,5**	—	То же
1980, США	—	25**	1,0**	C _m H _n + NO _x = 6**	—	—
		25**	или C _m H _n + NO _x = 5**			
1981, США	—	25**	1,0**	C _m H _n + NO _x = 6**	—	—
		25**	или C _m H _n + NO _x = 5**			
1981, США (Калифорния)	—	25**	1,0**	C _m H _n + NO _x = 6**	—	—
		25**	или C _m H _n + NO _x = 5**			

Продолжение табл. 2.2

1	2	3	4	5	6	7
1981, СССР	Дизели для автомобиля массой свыше 3,5 т	9,5 г/кВт·ч (7 г/л.с.·ч)	3,4 г/кВт·ч (2,5 г/л.с.·ч)	18,6 г/кВт·ч (13,5 г/л.с.·ч)	—	ОСТ 37.001.234-81
1982, США	Масса более 2,7 т	25** 25**	1,0**	$C_mH_n + NO_x = 6^{**}$ или $C_mH_n + NO_x = 5^{**}$	—	13-режимный
1981, США (Калифорния)	Масса более 2,7 т	25** 25**	1,0**	$C_mH_n + NO_x = 6^{**}$ или $C_mH_n + NO_x = 5^{**}$	—	То же
1983, США	Масса более 2,7 т	25** 25**	1,0**	$C_mH_n + NO_x = 6^{**}$ или $C_mH_n + NO_x = 5^{**}$	—	—
1982-1983, США	Легкие грузовые авто- мобили, массой 2720- 3850 с бензиновыми и дизельными ДВС	18 г/миля (11,3)	1,7 г/миля (1,06)	2,3 г/миля (1,44)	0,6* (0,37) 0,2* (0,125)	FTP-75
1983-1988, США (с 1985)	То же	0,8 г/миля (0,5)	10,0 г/миля (6,25)	2,3 г/миля (1,44)	0,6* (0,37) 0,2* (0,125)	FTP-75
1983, США	С бензиновыми и дизе- льными ДВС, полной массой 3850-6350 кг	14,7 г/миля (20,0)	1,4 г/миля (1,9)	10,7 г/миля (14,55)	—	9-режимный
1983, США	То же массой более 6350 кг	40,0 г/миля (54,4)	2,5 г/миля (3,4)	25,0 г/миля (34,0)	—	—
1984-1985, США	То же массой 3850-6350 кг	15,5 г/миля (21,1) 15,5 г/миля (21,1)	1,3 г/миля (1,76) 0,5 г/миля (0,68)	10,7 г/миля (14,55) 10,7 г/миля (14,53)	—	9-режимный 13-режимный

Окончание табл. 2.2

1	2	3	4	5	6	7	
Япония ^{****} , с апреля 1984 г.	Дизельные двигатели грузовых автомобилей Бензиновые двигатели грузовых автомобилей То же	790 ^{****} 27,2 г/миля (17,0) 130 ^{****}	510 ^{****} 4,32 г/миля (2,7) 17 ^{****}	290 ^{****} 2,0 г/миля (1,25) 9,5 ^{****}	— — —	— — —	Японский 6- режимный 10 Mode "горячий" 11 Mode "холодный" "Транзит"
До 1987, США 1987, США	Науvi Dutty Массой 3850-6300 кг	1,3 г/кВт·ч —	10,7 г/кВт·ч —	— 6,0 г/миля (8,15)	— 0,6 [*] (0,815) [*]	— —	—
С 1988, США (внедрение отло- жено до 1990 г.)	С бензиновыми и дизельными двигате- лями полной массой более 2720-6350 кг	10 г/миля (6,25)	0,8 г/миля (0,5)	1-1 г/миля (0,652-1,06)	—	—	—
1988-1990, США 1990, США	Науvi Dutty Масса 3850-6300 кг	6,0 г/кВт·ч —	1,3 г/кВт·ч 4,0 г/миля (5,44)	0,6 г/кВт·ч 0,25 [*] г/миля (0,34)	— —	—	"Транзит" —
1991, США	Науvi Dutty Engine	Не более 4,9 г/кВт·ч	Не более 1,6 г/кВт·ч	Не более 5,0 г/кВт·ч	Не более 0,25 г/кВт·ч	—	"Транзит"
1994, США	Масса 3850-6300 кг	—	—	—	0,1 [*] (0,134) [*]	—	"Транзит"
1995, США (предложения)	—	—	1,3 г/кВт·ч	5,0 г/кВт·ч	0,25 г/кВт·ч	—	—

Примечание: Обозначения соответствуют размерности: () - г/км;

* Для ДД;

** Содержание токсичных веществ в отработавших газах г/л.с.ч (г/кВт·ч);

*** г/исп;

**** частей на миллион;

***** Испарившиеся углеводороды - 2 г/испытательный цикл

лометр, а относительно величины работы, затрачиваемой автомобильным двигателем, - в граммах на киловатт-час.

Нормирование по предельно допустимым концентрациям определяет лишь максимальную концентрацию единичного компонента в воздухе в граммах на кубический метр и для нормирования ОГ пока не применяется, хотя является, по мнению Ю.В. Медовщикова [127], весьма актуальным. Он считает, что подобного рода зависимости могут быть основаны лишь на сложных имитационных математических моделях распространения различных токсичных компонентов от движущегося источника, хотя возможны и упрощенные расчеты по средним значениям концентрации токсических веществ в составе ОГ на базе данных по стендовым испытаниям.

Использование различной размерности для норм выбросов токсических веществ с ОГ автомобильным транспортом разных категорий вызывает, по мнению специалистов [126], необходимость приведения их к единым единицам измерения, например, характеризующим пробеговый выброс в граммах на километр. Таким образом появится возможность сравнения не только ездовых циклов, но и различных режимов движения (например, установившегося) или определения выброса токсичных компонентов с ОГ на контрольных режимах движения (скоростях) при оценке показателей топливной экономичности.

В цитируемой работе авторы отмечают также, что в стендовых условиях трудно оценивать токсичность большегрузных автомобилей. В то же время для оценки реальной экологической ситуации необходимо сравнивать разные автомобили в сопоставимых условиях, т. е. на реальном маршруте движения. Эта оценка в отличие от проводимой на стенде с беговыми барабанами достаточно сложна, так как требует создания передвижных быстродействующих и малогабаритных комплексов или приборов постоянного контроля выброса токсичных компонентов с ОГ автомобилей.

Несмотря на то, что американские нормы вредных выбросов автотранспорта наиболее прогрессивны, в перспективе намечено их дальнейшее ужесточение (табл. 2.3, 2.4) и сближение значений американских и европейских стандартов по выбросам моделируемых соединений (табл. 2.5).

Перспективные нормы вредных выбросов, по мнению авторов работы [16], представляют компромисс между необходимостью улучшения экологической обстановки и возможностью реализации уменьшения объемов выбросов вредных веществ с ОГ с помощью конструктивных усовершенствований двигателей, а также средств контроля. Отмечено, что наша страна приняла обязательства по выполнению правил ЕЭК ООН по уровню токсичности ОГ ДВС и введению соответствующих нормативов.

Например, в соответствии с этим в 1990 г. подписан контракт "Дженерал Моторс" - ВАЗ, предусматривающий адаптацию систем американской фирмы к автомобилю ВАЗ с целью обеспечить соблюдение норм токсичности по углеводородам и оксидам азота в ОГ в соответствии с нормативами "США - 1993", так называемыми калифорнистскими, которые в 3 раза жестче прежних. Напомним, что нормы "США - 1993" будут введены в Америке в 1995 г. а потом в Европе [128].

Т а б л и ц а 2.3

**Перспективные нормы выбросов автомобильных дизелей в США,
г/кВт·ч [115]**

Год введения	С _{тНд}	СО	Твердые частицы	NO _x	Примечание
1991	1,77	21,1	0,34	6,8	—
1994	1,77	21,1	0,136	6,8	Содержит серы в топливе 0,05%
1994	2,58	50,45	—	6,8	Природный газ
1997/1998	1,77	21,1	0,136	5,4	
1999	0,82	21,1	0,136	2,72	Для шт. Калифорния

Т а б л и ц а 2.4

Значения перспективных норм вредных выбросов легковых автомобилей в США, г/милю [16]

Применение норм	СО	NO _x	СmHn	T4
49 штатов США 1987-1990 гг.	3,4	1,0	0,41	0,2
Штат Калифорния для ВД, 1990 г. и проект стандарта США на период 1993-2003 гг.	3,4	0,4	0,25	0,2
Предложение на 2004 г.				
БД	1,68	0,2	1,36	—
ДД	1,68	0,69	1,36	0,08
Допустимый уровень ухудшения выбросов, разрешаемый проектом нового стандарта после пробега автомобиля 80550 км или пяти лет эксплуатации	4,2	н.д.	0,31	—

Т а б л и ц а 2.5

Перспективные нормы выбросов автомобильных дизелей в Европе, г/кВт·ч [16]

Страны	Год введения	СmHn	СО	Твердые частицы	NO _x	Примечание
Австрия, Швейцария	01.10.91	1,23	4,9	0,7	9	—
ЕЭС	1992-1993	1,1	4,5	0,63 0,36	8	< 150 кВт, > 150 кВт
Норвегия	1993	1,2	4,9	0,4	7-9	—
Швеция	1994	1,2	4,9	0,35	9	—
ЕЭС	1996-1997	1,1	4	0,15-0,3	7	Содержание серы в топливе 0,05%
Швеция	—	0,6	2	0,15	7	Предельные нормативы
Вышний СССР	—	2,4	11,2	—	14,4	Предложения НАМИ (1988)

Следует также отметить, что наряду с нормируемыми известными вредными веществами до сих пор не разработаны нормативы выбросов с ОГ канцерогенных углеводородов. В перечень соединений, определенных в продуктах сгорания топлива в ДВС, входят следующие представители данного класса: 2-метилнафталин, дифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, 3-метилфенантрен, 2-метилфенантрен, 2-метилантрацен, 4-метилфенантрен, 9-метилфенантрен, 4,5-диметилфенантрен, 1-метилантрацен, 9-метилантрацен, 3,6-диметилфенантрен, флуорантен, пирен, 1-метилпирен, бенз(с)фенантрен, бенз(g,h,i)флуорантен, бенз(a)антрацен, хризен, нафтацен, 12-метилбенз(a)антрацен, 7-метилбенз(a)антрацен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(j)флуорантен, бенз(с)пирен, бенз(a)пирен, перилен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен, дибенз(a,c)антрацен, бенз(b)хризен, пицен, бенз(g,h,i)перилен, антатрен, коронен, 1,2,4,5-дибензпирен, 1,2,6,7-дибензпирен, 3,4,9,10-дибензпирен, 3,4,8,9-дибензпирен [12].

Медицинские аспекты вредного воздействия ПАУ и нитроПАУ, содержащихся в ОГ ДВС, представленные в соответствующей главе, показывают, что наибольшая опасность этих соединений связана с их канцерогенными свойствами. Масштабы воздействия канцерогенных ПАУ, содержащихся в ОГ ДВС, расширяется за счет конденсации и поглощения этих соединений почвами, поверхностными водами не только вблизи автострад.

В связи с этим крайне актуальна необходимость нормирования данных соединений (индикатором которых является бенз(а)пирен в ОГ).

Перспективы нормирования канцерогенных ПАУ, а также других ненормированных соединений, по мнению специалиста в данной области Ю.В. Медовщикова ([113] и ссылки отсюда), связаны с многими проблемами, в том числе с вопросами расчетного определения выбросов вредных веществ с помощью различных относительно простых и сложных аналитических методик, прогнозируя экологическую нагрузку и оценку ее состояния (см. также [129 - 131]).

Глава 3. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

К приборам контроля ОГ автомобилей предъявляют, кроме возможности измерения микроконцентраций загрязняющих ингредиентов, требующих от методов контроля высокой селективности и низкого предела обнаружения, еще и специальные требования, связанные с особенностью их эксплуатации. Так как контроль ОГ проводится непосредственно у источников их выделения, то приборы контроля должны быть портативными, иметь автономное питание или возможность подключения к автомобильному аккумулятору, работать при низких температурах окружающей среды. Пробоотборные зонды должны обеспечивать неизменность состава отобранной пробы. Крайне желателен микропроцессор, позволяющий обрабатывать и запоминать аналитическую информацию с последующей выдачей на самостоятельную цифropечать или подключением к персональной ЭВМ.

Другое направление аналитического приборостроения, ориентированного на контроль ОГ автомобилей, связано с разработкой и выпуском приборов, используемых на производственных участках предприятий автомобилестроения, для контроля экологичности двигателя и других систем автомобиля, а также на станциях техобслуживания автомобилей для регулировки этих систем.

Основные физико-химические методы, принципы которых заложены в приборах и установках контроля ОГ автомобилей, приведены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1

Методы анализа основных ингредиентов выхлопных газов
автомобилей [132]

Метод	SO ₂	CO	C _m H _n	CS ₂	NO	NO ₂	CH ₄	CO
Спектральные								
Спектральный недисперсионный (абсорбционный)	+	+	+		+	+	+	
Фотоколориметрический	+	+		+	+	+		
Спектрофотометрический (дисперсионный)	+	+	+		+	+	+	+
Электрохимические								
Кондуктометрический	+			+				
Кулонометрический	+	+			+			
С электрохимическими преобразователями	+	+						
Хемилуминесцентный					+	+		
Пламенно-ионизационный			+				+	
Пламенно-фотометрический	+							
Флуоресцентный	+	+						
Хроматографический	+	+	+	+			+	+

Спектральные методы. Спектральный недисперсионный (абсорбционный) метод основан на том, что вещества, молекулы которых состоят из атомов различных видов, могут определяться по измерению спектров поглощения в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях. В современных анализаторах для выделения нужной спектральной области используют обычно недисперсионные методы, т. е. без разложения излучения в спектр. Чаще всего применяют газовые фильтры в оптико-акустических недисперсионных абсорбционных инфракрасных анализаторах (НДИК), абсорбционные или интерференционные светофильтры в фильтровых фотометрах. Недисперсионный ИК-метод позволяет определять концентрации оксида углерода, углеводородов, оксидов азота, сернистого ангидрида и т. д.

Фотоколориметрические методы анализа - одна из разновидностей абсорбционного оптического анализа, т. е. анализа по поглощению излучения определяемого вещества. Принцип действия фотоколориметрических газоанализаторов основан на измерении интенсивности окраски цветного соединения, образующегося при взаимодействии определяемого компонента газовой смеси со вспомогательным реактивом в зависимости от среды, где происходит эта реакция, фотоколориметры делятся на жидкостные и ленточные. Существенными недостатками ленточных фотоколориметров являются большая погрешность, вызванная неравномерностью пропитки ленты и ее старением, а также сильная зависимость показаний от температуры. Поэтому ленточные фотоколориметры применяют в основном, как индикаторы и сигнализаторы наличия в воздухе токсичных веществ.

В жидкостных фотоколориметрах анализируемый воздух барботируют через раствор вспомогательного реагента. В результате воздействия этого реагента с исследуемыми загрязнителями в растворе образуется окрашенное соединение. Интенсивность окрашивания пропорциональна концентрации определяемого компонента в воздухе и измеряется фильтровым фотометром.

В спектрофотометрических (дисперсионных) методах кроме недисперсионных оптических газоанализаторов состава атмосферы и вредных промышленных выбросов применяются сканирующие дисперсионные оптические спектрофотометры. Принцип их действия основан на сравнении поглощения двух монохроматических пучков. Один из этих пучков проходит через исследуемый образец, другой - через эталон. В качестве диспергирующего элемента, разлагающего излучение в спектр, могут быть использованы призмы, решетки и интерферометры.

Измерение загрязняющих газов спектрофотометрическими дисперсионными анализаторами производится по их спектрам поглощения в УФ, видимой и ИК областях. Достоинством дисперсионных анализаторов является возможность измерения нескольких компонентов одновременно на различных длинах волн.

Электрохимические методы подразделяются на кондуктометрические, кулонометрические и с электрохимическими преобразователями.

Кондуктометрические приборы работают по принципу поглощения анализируемого компонента газовой смеси соответствующим раствором и измерения электропроводности раствора. В зависимости от состава вспомогательного раствора и геометрии ячейки кондуктометрические газоанализаторы могут измерять такие газы, как оксиды серы, аммиак и т. д.

Для определения оксидов азота и других газов применяются кулонометрические газоанализаторы, в которых ток электродной реакции окисления (восстановления) определяемого компонента несет информацию о его концентрации. Метан очень чувствителен, но не селективен, что требует предварительной обработки газовой смеси и периодичной замены реактивов.

Чувствительный элемент газоанализатора с электрохимическим преобразователем представляет собой сложную систему с желеобразным электролитом, заполняющим пространство между чувствительным и счетным электродами. Верхний слой электролита отделен от прокачиваемого через прибор воздуха тонкой полупроницаемой мембраной прибора. Избирательность прибора обеспечивается материалом мембраны и электродов, составом электролита и величиной потенциалов на электродах.

Хемилюминесцентный метод. Хемилюминесцентные приборы газового анализа применяются, в основном, для анализа оксидов азота и озона. В основу метода положено свойство оксида азота при взаимодействии с атомарным кислородом или озоном выделять квант света.

В результате взаимодействия анализируемой газовой смеси происходит реакция окисления с выделением света, который регистрируется высокочувствительным фотоумножителем. Величина сигнала, снимаемого с фотоумножителя, пропорциональна концентрации двуоксида азота, ее предварительно преобразуют в оксид азота, а затем измеряют по описанной схеме.

Пламенно-ионизационный метод эффективен в газоанализаторах для определения содержания углеводородов. Метод заключается в измерении ионизационного тока между электродами, возникающего при введении в водородное пламя измеряемого компонента. Величина тока пропорциональна концентрации газа. Метод чувствителен, однако большая часть приборов позволяет определять только сумму углеводородов, тогда как очень часто важно знать содержание углеводородов за вычетом биологически неактивного метана. Для устранения влияния метана на показания прибора применяют двухканальные схемы с катализатором или хроматографическими колонками.

Пламенно-фотометрический метод используется при определении соединений серы и водорода. В водородном пламени различные сернистые соединения восстанавливаются до атомарной серы, а затем происходит образование молекул серы, часть из которых возбуждена. Излучение люминесценции лежит в области 350 - 450 нм. Так как в рекомбинации участвуют два атома серы, интенсивность пропорциональна квадрату концентрации атомов серы в анализируемом газе. Чувствительность метода порядка миллионных долей. Анализаторы весьма избирательны по отношению к серосодержащим веществам, но реагируют одинаково на новые соединения серы, т. е. измеряют полное содержание серы в пробе. Определение SO_2 в окружающем воздухе пламенно-фотометрическим методом возможно потому, что концентрации других сернистых соединений на порядок или два меньше, чем SO_2 и мешающее их влияние невелико.

Флуоресцентный метод успешно используется для анализа двуоксида серы. Принцип действия флуоресцентных приборов основан на измерении интенсивности излучения SO_2 , возбужденного УФ излучением. Линейность флуоресцентных приборов сохраняется от миллионных долей до их нескольких тысяч, обеспечивая широкий диапазон измерений. Кроме SO_2 , этим методом можно определять NO_2 и CO .

Хроматографический метод. При хроматографическом разделении через хроматографическую колонку протекает газ-носитель, который вносит в нее анализируемую пробу. Разделение происходит благодаря адсорбции отдельных компонентов на активных центрах адсорбента или их растворения в закрепленной жидкой фазе (в случае газожидкостной хроматографии). Если на вход колонки подать смесь компонентов с различными физическими свойствами, то на выходе из нее смесь разделяется на отдельные зоны компонентов и можно зафиксировать эти зоны при помощи детектора пламенно-ионизационного, пламенно-фотометрического, электронного захвата детектора по теплопроводности и т. д.

3.1. Средства контроля вредных выбросов отработавших газов автотранспорта

На основе описанных выше методов выпускаются различные отечественные и зарубежные приборы, отличающиеся точностью, простотой обращения, способностью контроля различных газов.

Основные разработчики и изготовители газоаналитической аппаратуры России и стран бывшего СНГ: Научно-исследовательский институт аналитической аппаратуры и завод "Аналитприбор" (Киев, Украина), производственное объединение "Аналитприбор" (Смоленск, Россия), специальное конструкторское бюро средств аналитической техники (Ужго-

род, Украина), завод газоанализаторов (Винница, Украина). Научно-производственное объединение "Химвавтоматика" (Москва, Россия).

Приборы для контроля выбросов автомобильного транспорта, разработанные и выпускаемые этими изготовителями, приведены в табл. 3.2. Некоторые сравнительные характеристики отечественного дымомера ИНА-109 и дымомера "Хартридж" (производство Англии) даны в табл. 3.3.

Т а б л и ц а 3.2

Приборы для контроля загрязняющих веществ в ОГ автомобилей,
производимые в СНГ и за рубежом

Марки	Измеряемые компоненты и диапазон измерения	Метод измерений	Технические характеристики прибора
1	2	3	4
Отечественные приборы			
ГЛ 1122	Углеводороды по C_3H_8 , 0 - 10000 ррп	ИК - спектрометрия	220 V, 50 Гц, 10 кг 470×340×165
АГ 2110	Углеводороды по C_3H_8 , 0 - 1000/10000 ррп CO, 5/10 об. %	-"	Прибор оснащен та- хометром
ФГИ-1	Углеводороды по C_3H_8 , 0 - 1,0 10 ррп	-"	220 V, 50 Гц, 12 кг 470×340×165
102 ФА-01	CO, 0 - 10 об. %	-"	
121 ФА-01	CO, 0 - 5,0 об. % 0 - 10 об. %	-"	220 V, 12 V постоян- ного тока, 5,8 кг 360×270×150
123 ФА-01	C_mH_n , 0 - 2000 ррп 0 - 5000 ррп	-"	220 V, 12 V постоян- ного тока, 7,0 кг 390×270×150
ГАИ-1	CO, 0 - 10 об. %	-"	220 V, 50 Гц, 12 V постоянного тока 6 кг, 140×330×280
344 ХЛО-1	NO_x , 0 - 5000 ррп NO , 0 - 5000 ррп	Хемилюминес- ценция	220 V, 50 Гц, 2 блока по 30 кг 500×300×500 500×300×540
ГИАМ-10- 001-007	CO, 0 - 5,0 - 15 мг/м ³ NO , 01; 0 - 2 м SO_2 , 0 - 5; 0 - 15 мг/м ³	Оптико- акустический	220 V или 12 V постое- янного тока масса в зависимости от модели от 21,5 кг до 240 кг
"Палладий 3"	CO, 0 - 50 мг/м ³		225×205×285, 5 кг
"Палладий МА"	CO, 0 - 20 0 - 200 мг/м ³		280×325×180, 5,5 кг
ГИАМ 21	CO, до 10 об. % C_mH_n , до 5000 ррп		220 V или 12 V постое- янного тока 460×350×140
ГИАМ 23	То же		
ГИАМ 25	-"		

Продолжение табл. 3.2

1	2	3	4
ИНА-109	Дымность, 0 - 100%	Оптический	220 V, 50 Гц, 12 V постоянного тока 3,9 кг, 480×190×250, 230×185×65
СИДА 107	Дымность, 0 - 100%	-"	220 V, 50 Гц, 44 кг 3 блока
МЕТА - 01	Дымность, 0 - 99%	-"	9 V постоянного тока 0,7 кг, 190×70×35
Газоанализатор химический "ГХСО-А"	СО, 0,25 - 5% 0 - 5 об. %	Линейно-колориметрический	125×6,9 0,06 кг
КИД-2	Дымность, 0 - 88,3%	Оптический	9 V, 2 кг 220×80×60
СО-тестер	СО, до 1000 мг/м	ИК-спектрометрия	10 кг
Газоанализатор с тахометром ГТ - 1	СО, до 10 об. %		
АГ21-10	СО, до 6 об. % С _т Н _п , до 0,6 об. %	-"	
Приборы, производимые в Германии			
И н ф а л и т 2000	СО, 0 - 10 об. % СО ₂ , 0 - 15 об. % С _т Н _п , 0 - 10 об. % О ₂ , 0 - 21 об. %	ИК-спектрометрия	220 V, 50 Гц, (прибор двухкомпонентный, по выбору заказчика)
И н ф а л и т 3000	СО, 0 - 10 об. % СО ₂ , 0 - 15 об. % О ₂ , 0 - 21 об. %	ИК-спектрометрия О ₂ -электрохимия	220 V, 50 Гц, (прибор трехкомпонентный)
И н ф а л и т 4000	СО, 0 - 1000 ppm СО ₂ , 0 - 100 об. %	То же	220 V, 50 Гц (прибор четырехкомпонентный, диапазон измерений по выбору заказчика)
И н ф а л и т 1100	СО, 0 - 10 об. %	ИК-спектрометрия	220 V, 50 Гц, 12 кг, 367×308×182
РТ-1	СО, 0 - 10 об. % СО ₂ , 0 - 15 об. % 0,7 - 35 50 - 400 С	-"	220 V, 50 Гц
РТ-2	СО, 0 - 4 об. % С _т Н _п , 0 - 2000 ppm	-"	220 V
PR-1	Дымность, 1 - 10% по шкале фирмы "БОШ"	Отражаемая фотометрия (фильтровальная бумага)	220 V, 50 Гц, 35 кг, 220×440×450

1	2	3	4
Приборы, производимые в Японии			
RX-177	CO, 0 - 2000 ppm C _m H _n , 0 - 5 об.% CO ₂ , 0 - 18 об.% O ₂ , 0 - 25 об.%	ИК-спектрометрия O ₂ -электрохимия	220 V, 50 Гц, 22 кг, 400×308×182
R1-530AH	CO, 0 - 2/0 - 10 об.% C _m H _n , 0-500/0-2000/0 - 800	ИК-спектрометрия	220 V, 50 Гц, 13 кг 330×256×410
GP-450B	CO, 0 - 12 об.%	—	12 V, 50 Гц, 13 кг, 330×256×410
R1-550A	CO, 0 - 10 об.%	—	220 V, 50 Гц, 9,5 кг, 220×220×320
RS-325	O _x , до 5000ppm	Хемиллюминесцентный	220 V, 50 Гц, 120 кг, 600×612×1100
R1-412	CO, 0,0 - 0,9 об.%	ИК-спектрометрия	Аккумулятор, 220 V, 50 Гц, 2,7 кг, 230×
МЕХА-201	CO, 0 - 2/0 - 8 об.%	—	220 V, 50 Гц, 8 кг
МЕХА-221	C _m H _n , 0-500/0 - 2000	—	220 V, 50 Гц, 8 кг
МЕХА-321	CO, 0 - 2/0 - 8 об.% C _m H _n , 0 - 500/0 - 200	—	220 V, 50 Гц, 12 кг
МЕХА-118A	CO, 0 - 10 об.% C _m H _n , 0 - 2000/0 - 10000 ppm	—	220V, 50Гц, 600×900×410
Приборы, выпускаемые в Англии			
Хартридж-МК-3	Дымность, 0 - 100%	Оптический	12 V, 220 V, 50 Гц, 27 кг
Приборы, выпускаемые в США			
Sup 4170	CO, 0 - 2/0 - 10 об.% C _m H _n , 0 - 500/0 - 2000 ppm	ИК-спектрометрия	12 V, 457×205×457
Модель 591	C _m H _n , 0-2000/0 - 400 ppm CO, 0 - 10/0 - 2 об.% CO ₂ , 0-15 об.%	—	115 V, 60 Гц, 30 кг

3.1.1. Установки контроля экологичности автомобильного двигателя

В последнее время значительное количество зарубежных фирм выпускает на рынок целый ряд приборов и установок, предназначенных для определения токсичности выхлопных газов на производственных линиях, технического контроля качества и изучения производительности двигателей и самих автомобилей. Так японская фирма "Янагимото" явилась первой фирмой, которая ввела в практику контроля установку для измерения количества и определения состава выхлопных газов автомобилей с ДД [133]. Выпускаемые этой фирмой комплексные установки для измерения количества и определения состава выхлопных газов как от дизельных, так и от карбюраторных двигателей, имитируют действительное состояние движения автомобиля посредством блокировки последнего с шассидинамометром, записывают непрерывно изменение выхлопных газов по количеству и составу при условии движения машины. При этом расчет оптимального режима работы двигателя ведется при помощи микропроцессора.

Т а б л и ц а 3.3

**Сравнительные характеристики дымометров ИНА-109
и "Хартридж"**

Технические данные	ИНА - 109	"Хартридж"
1	2	3
Назначение	Переносной измеритель непрозрачности ОГ автомобилей с ДД	Для быстрого и точного измерения плотности выхлопного газа ДД
Диапазон измерений:		
по непрозрачности (дымности), %	0 - 100	0 - 100
показателю ослабления, м	0 - 29	—
Предел допускаемой основной приведенной погрешности от верхнего предела измерений, %	± 2	± 2
Условия эксплуатации:		
температура окружающего воздуха, °С	- 10 - 50	+ 10 - 3,5
относительная влажность воздуха при + 35°С, %	до 95	3 - 80
атмосферное давление, мм рт. ст.	—	680 - 785
температура ОГ в измерительной камере, °С	30 - 200	В пределах 70 - 115
давление на выходе выходной трубы, мм вод. ст.	До 200	Не более 80
Погрешности питания, В:		
переменного тока	220	Для питания рекомендуется свинцово-кислотная батарея не менее 100 А или стабилизированный источник с выходным напряжением 1 кВ
постоянного тока, В	12 ± 1,8	—
на источнике света	—	11,5 - 13,3
Масса, кг:		
оптического блока	1,4	
блока преобразования информации	1,3	
комплекта	Не более 22	39

1	2	3
Время готовности прибора к работе, мин	Не более 3	Не менее 5 (до 30 по ВНИИМ)
Надежность:		
полный средний срок службы	8 лет	—
средняя наработка на отказ	Не менее 5000 ч	
Расстояние между оптическим блоком и блоком преобразования информации, м	До 10	Соединение зонда с прибором должно быть как можно короче

специализированной установки по определению количества и состава выхлопных газов карбюраторного двигателя автомобиля с непосредственным способом отбора пробы модели EIFC - 1083:

Определяемые ингредиенты	CO, CO ₂ , C _m H _n , NO, NO ₂
Точность измерений, % на всю шкалу	± 0,5
Воспроизводимость, % на всю шкалу	± 0,5
Дрейф нуля, на всю шкалу за 8 ч работы (для всех анализаторов)	± 1 %
Скорость отработки сигнала	Время нечувствительности пробоотборной системы до 2 с реагирования анализатора на 90% до 1 с
Скорость отбора пробы, л/мин	До 4
Выходной сигнал, В постоянного тока (для всех анализаторов)	0 - 100
Источник питания	Переменный ток напряжением 100 В ± 10 В частотой 50 ± 0,5 Гц, 3 кВт
Габаритные размеры	1184 × 980 × 1600

Измерительные приборы, применяемые в этой комплексной установке, основываются на описанных выше физико-химических методах: пламенно-ионизационном детектировании для определения оксидов серы, недисперсионной ИК спектроскопии для определения оксида и двуоксида углерода.

Особой проблемой в контроле ОГ является достоверная транспортировка отработанной пробы к детектору. В частности, в случае определения выхлопных газов от ДД достаточно сложная задача - измерение содержания углеводородов с высокой температурой кипения (например, доказана C₂₂H₄₆ с температурой кипения 376°C).

Фирмой "Янагимото" сконструированы специальные обогреваемые пробоотборные системы, в частности, пламенно-ионизационный детектор "hot FID", обогреваемый от системы отбора проб до анализатора, что сводит к минимуму адсорбцию тяжелых углеводородов в каналах до измерительной ячейки.

Максимальное количество анализаторов, которыми комплектуются установки фирмы "Янагимото", - 11 комплектов: 6 недисперсионных ИК спектрометров- анализаторов NDIR, 2 пламенно-ионизационных анализаторов FID, 2 хемилюминесцентно-фотометрических детекторов CLD и 1 комплект 02 - анализатора методом магнитного момента.

В установке предусмотрены специализированные системы отбора и подогрева пробы (нагревательные линии с температурой 150°C). Конструкция пробоотборной системы тако-

ва, что позволяет пользоваться одним пробоотборным зондом для различных систем детектирования.

Для примера приведем технические характеристики специализированной установки по определению количества и состава выхлопных газов карбюраторного двигателя автомобиля с непосредственным способом отбора пробы модели EIFC - 1083:

Определяемые ингредиенты	CO, CO₂, C_mH_n, NO, NO₂
Точность измерений, % на всю шкалу	± 0,5
Воспроизводимость, % на всю шкалу	± 0,5
Дрейф нуля, на всю шкалу за 8 ч работы (для всех анализаторов)	± 1%
Скорость отработки сигнала	Время нечувствительности пробоотборной системы до 2 с реагирования анализатора на 90% до 1 с
Скорость отбора пробы, л/мин	До 4
Выходной сигнал, В постоянного тока (для всех анализаторов)	0 - 100
Источник питания	Переменный ток напряжением 100 В ± 10 В частотой 50 ± 0,5 Гц, 3 кВт
Габаритные размеры	1184 × 980 × 1600

Зарубежные фирмы изготавливают приборы для использования на предприятиях по ремонту и техническому обслуживанию автомобилей.

Фирма "Figaro" (Германия) [134] выпускает переносной портативный прибор TGS 812 для контроля в ОГ ДВС и дизелей следующих ингредиентов: N₂, O₂, CO₂, паров H₂O, NO/NO_x, CO, углеводородов. Тестер Monitor 400 фирмы "AEG" (Германия) [135] предназначен для контроля NO_x в диапазоне 0 - 6000 ppm для проверки эффективности работы каталитических нейтрализаторов и регулировки двигателей.

Фирмой "Technotest" (Франция) [136] разработан тестер Lambada 465 для ДВС различных типов со световой индикацией в ОГ кислорода, работающий от автомобильного аккумулятора и помещаемый на вход каталитического нейтрализатора. Сигнал тестера является управляющим для регулирования подачи топлива.

Фирма "Bosh" (Германия) выпускает диагностические тестеры и стенды регулировки электронных схем автомобилей: система ALV 845 фирмы "ALV" предназначена для проверки системы впрыска и зажигания двигателей: тестер 873 - для проверки впрыска ДД, а тестер 407 - для определения дымности ОГ [137].

Газоанализатор Sun MGA 1200 (фирмы "Sun Elektrik", Германия) [137] позволяет контролировать O₂, CO₂, углеводороды и основные параметры, характеризующие состояние двигателей (температуру масла, скорость вращения вала двигателя, проверку работы кислородного датчика), и регистрировать измеряемые параметры.

Аналогичные приборы выпускаются еще рядом зарубежных фирм: Horiba (Япония), Maschinenbau Holdenwang (Германия), фирмами Grypton, Allen, Automeber, Pro Erda, Schenk, Wange, Технологическим институтом (Япония).

3.2. Системы электронной регулировки режимов сжигания топлива

Принятый во многих зарубежных странах закон о предельно допустимом содержании вредных веществ в выхлопах, повлекший за собой оснащение автомобилей устройствами каталитического вторичного окисления оксида углерода и снижения выбросов угарного газа, потребовал создания электроники, способной регулировать коэффициент соотношения воздух - топливо (λ) в очень узком диапазоне (от 0,99 до 1,00). Основным элементом такой системы

является датчик фактического значения, определяющий мгновенный состав рабочей смеси и количества остаточного кислорода в ОГ. На **рис. 3.1** представлено относительное содержание в выхлопных газах различных соединений в зависимости от величины коэффициента λ .

Датчик изготовлен из специального керамического материала, на его поверхности расположены газопроницаемые платиновые электроды. Принцип действия основан на диффузии кислорода через пористый керамический материал (твердый электролит), который при повышенных температурах становится проводником. Если концентрация кислорода на обеих сторонах электродов различна, на них возникает электрическое напряжение. Датчик располагается в потоке горячих выхлопных газов: наружные поверхности электродов контактируют с ними, а внутренние - сообщаются с наружной воздушной средой. При стехиометрическом составе смеси ($\lambda = 1$) выхлопы не содержат кислорода: при этом формируется скачкообразный измерительный сигнал. Для нормальной работы датчика температура выхлопных газов должна превышать 350°C , поэтому в основном применяются подогреваемые датчики. Регулирование коэффициента является дополнительной функцией, которой может быть в принципе дополнена любая система по управлению составом рабочей смеси.

В настоящее время изготавливают кислородные датчики, работающие по другим принципам. Например, на автомобилях устанавливают датчики из двуоксида титана, который имеет свойство изменять сопротивление в зависимости от содержания в среде кислорода и температуры среды. В обычных условиях двуоксид титана - полупроводник с высоким удельным сопротивлением. Уменьшение содержания кислорода приводит к потерям атомов кислорода в кристаллической решетке двуоксида титана, что обуславливает появление свободных электронов и снижение величины электрического сопротивления. Так как процесс зависит от температуры, то такие датчики используют с термокомпенсацией [1].

Только развитие микропроцессорной техники позволило осуществить системное регулирование дозирования топлива, подготовки горючей смеси и коэффициента. Среди новых разработок наиболее утвердившейся в Европе стала система электронного управления Bosch Motronic производства западногерманской фирмы "Bosch" [137].

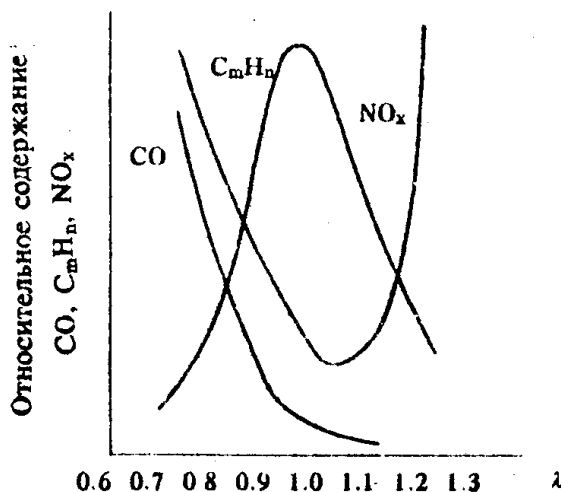


Рис. 3.1. Относительное содержание в выхлопных газах CO , C_mH_n и NO_x в зависимости от величины коэффициента λ

3.3. Использование электроники для управления системами двигателей

Одно из условий экономного расходования топлива и минимального выброса веществ в окружающую среду двигателями различных типов и назначения - точное выдерживание во

всех возможных режимах работы оптимальных параметров систем двигателя, определяющих его токсичность и экономичность. Для БД такими системами, в первую очередь, являются системы питания и зажигания. Поэтому первые электронные системы, применяемые в двигателях, использовали для управления составом смеси и углом опережения зажигания. Управление составом смеси с помощью электронных систем более легко осуществить при системе впрыска бензина, которая по сравнению с карбюратором имеет ряд преимуществ: равномерное распределение смеси по цилиндрам двигателя, более точное дозирование топлива, возможность автоматизации процессов пуска и прогрева, отключение подачи топлива в режиме принудительного холостого хода двигателя, коррекции подачи топлива в зависимости от параметров окружающей среды [1, 138].

Эти преимущества дают возможность повысить энергетические показатели двигателя, улучшить его топливную экономичность и пусковые качества, снизить токсичность ОГ по некоторым веществам. Причинами, препятствующими поверхностному применению систем электронного впрыска, являются сложность конструкции, более высокая стоимость и в ряде случаев меньшая надежность в эксплуатации.

Особый интерес представляют системы питания с обратной связью, т. е. изменения состава смеси с учетом состава ОГ. Такие системы широко используют для поддержания состава смеси, близкого к стехиометрическому, что необходимо для последующей эффективной нейтрализации вредных веществ в ОГ, а также для поддержания состава смеси на пределе эффективного обеднения в двигателях, работающих на сильно обедненных смесях топливовоздушных смесей. Электронные системы с обратной связью широко используют и в карбюраторных двигателях в связи с основным преимуществом карбюраторных систем - их дешевизной по сравнению с системами впрыска.

Электронные системы зажигания на первом этапе применения в двигателях обеспечивали более мощную энергию разряда на свече зажигания, в последующем, их стали широко использовать для оптимальных значений угла опережения зажигания в зависимости от режима работы двигателя, изменения этого режима во времени, состава смеси и других параметров. В последнее время начинают получать распространение комплексные системы регулирования БД с использованием мини-ЭВМ, которые управляют составом смеси, углом опережения зажигания, интенсивностью рециркуляции ОГ, показателями работы двигателя в режиме холостого хода, в зависимости от различных параметров, характеризующих работу и техническое состояние двигателя, состояние окружающей среды. Наряду с обеспечением оптимальных параметров управления двигателями в ряде электронных систем предусмотрено диагностирование технического состояния основных систем двигателя и выдача сигналов отклонения параметров от нормы. Такие системы позволяют снизить количество выбросов и расхода топлива не только за счет обеспечения оптимальных параметров систем двигателя, но и из-за своевременного выявления и устранения неисправностей и отклонений регулировок от оптимальных.

Применение дизелей и жесткие нормы выбросов вредных веществ предопределили интенсивные работы по использованию электронных систем управления в этих двигателях. На первом этапе электронные системы применяли для более точного поддержания частоты вращения и обеспечения оптимальных углов опережения впрыскивания, особенно в стационарных дизелях или дизель-генераторных установках для прецизионного контроля частоты вращения и минимального отклонения от заданной величины при изменении нагрузки.

В настоящее время на транспортных дизелях электронные системы контролируют работу и обеспечивают управление большим количеством параметров с использованием микрокомпьютеров. Преимущества таких систем по сравнению с механическими следующие: получение скоростных характеристик дизеля любой формы, оптимальных для данных условий движения; снижение вредных выбросов и расхода топлива путем оптимизации угла опережения впрыскивания; отклонение части цилиндров в режиме холостого хода; обеспечение необходимого запаса цикловой подачи топлива при пуске. Часто такие системы наряду с управлением диагностируют техническое состояние основных систем дизеля.

В Центральном научно-исследовательском и конструкторском институте топливной аппаратуры автотракторных и стационарных двигателей (ЦНИТА) разработана система впрыска с электронным управлением АВТЭ. Испытания системы на двигателе "Волга" показали, что по сравнению с карбюраторным она повышает энергетические показатели по максимальной мощности на 16,9%, по максимальному крутящему моменту на 4,8%, а также равномерно распределяет состав смеси по цилиндрам двигателя.

В Центральном научно-исследовательском автомобильном и автомоторном институте (НАМИ) разработана система управления цикловой подачей топлива насоса высокого давления дизеля. На ряде моторных заводов проводятся работы по созданию микропроцессорных систем управления углом опережения зажигания.

Обширная номенклатура приборов контроля токсичности ОГ автомобилей, широкий перечень и география фирм, разрабатывающих и выпускающих перечисленные выше приборы, указывают на наличие огромного рынка их потребителей. Незрелость отечественного приборостроения в этой области - следствие как незрелости и ненасыщенности автомобильного рынка вообще, так и отсутствия жестких норм контроля экологичности выпускаемых в нашей стране автомобилей. Выход отечественного автомобилестроения на внешний рынок во многом будет зависеть от аналитического обеспечения контроля экологичности автомобиля.

Глава 4. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ

Дефицит жидкого топлива нефтяного происхождения, а также достаточно большое количество вредных веществ в ОГ при его использовании способствуют поиску альтернативных видов топлива. С учетом специфики автомобильного транспорта сформулированы пять основных условий перспективности новых видов топлива [15]: наличие достаточных энерго-сырьевых ресурсов, возможность массового производства, технологическая и энергетическая совместимость с транспортными силовыми установками, приемлемые токсические и экологические показатели процесса энергоиспользования, безопасность и безвредность эксплуатации. Таким образом перспективным автомобильным топливом может быть тот химический источник энергии, который позволяет решить в какой-то степени энергоэкологическую проблему.

По мнению специалистов [1, 8, 15, 139 - 146], в наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют углеводородные газы естественного происхождения и синтетические топлива-спирты. В ряде работ [8, 15, 139] в качестве перспективных видов топлива названы водород и такие азотсодержащие соединения, как аммиак и гидразин. Так как эти виды источников энергии в качестве топлива для автомобилей возможно найдут применение в более далекой перспективе, о них дана краткая информация и более подробно рассмотрены выше-названные альтернативные топлива.

4.1. Водород

Водород как перспективное автомобильное топливо давно привлекал внимание ученых ([1, 8, 15, 139 - 141] и ссылки оттуда), что обусловлено его высокими энергетическими показателями, уникальными кинетическими характеристиками, отсутствием большинства вредных веществ в продуктах сгорания и практически неограниченной сырьевой базой.

Низшая теплота сгорания водорода составляет 120 МДж/кг (28640 ккал/кг), что превышает теплоту сгорания жидкого моторного топлива в 2,7 - 2,9 раза. В то же время объемно-энергетические характеристики невысоки из-за низкой плотности водорода.

Энергия воспламенения водорода примерно в 10 раз ниже, чем для углеводородного топлива. Пределы воспламенения по коэффициенту избытка воздуха очень широкие и составляют 0,15 - 10, что позволяет регулировать мощность двигателя путем изменения только состава смеси. Скорость сгорания водородовоздушной смеси, особенно обогащенной водородом, очень высока.

Водородный двигатель является экологически чистым, так как при сгорании водородовоздушных смесей образуется водяной пар и исключается образование каких-либо токсических веществ, кроме оксидов азота, эмиссия которых также может быть доведена до незначительного уровня.

Получают водород в основном при переработке природного газа и нефти, в качестве перспективного метода рассматривается газификация углей под давлением на парокислородном дутье, изучается также использование избыточной энергии электростанций для получения водорода электролизом воды.

Многочисленные схемы возможного применения водорода на автомобиле делят на две группы [15]: в качестве основного топлива и добавки к современным моторным топливам, причем водород можно использовать в чистом виде или в составе вторичных энергоносителей.

лей. Водород как основное топливо - далекая перспектива, связанная с переходом автотранспорта на принципиально новую энергетическую базу. Более реально применение водородных добавок, позволяющих улучшить экономические и токсические показатели автомобильных двигателей.

Простота использования газообразного водорода сопряжена с необходимостью существенного увеличения объема и массы топливного бака. Отчасти проблемы объемно-массовых параметров топливной системы могут быть улучшены использованием жидкого водорода. Однако при этом возникает другая проблема - низкая температура водорода, в связи с чем первостепенное значение приобретает тепловая изоляция бака, а также безопасная эксплуатация топлива.

В работе [147] приведены данные многолетних исследований использования водорода в качестве топлива на серийных автомобилях РАФ-2203 и ГАЗ-24, оборудованных криогенной системой и криобаком для жидкого водорода. Стендовые испытания показали, что автомобильный двигатель может работать практически без переделки как на чистом водороде, так и с добавками водорода к основным топливам. При этом, например, добавки 5 - 10% водорода приводят к экономии до 40% бензина и резкому снижению токсичности ОГ. Показана надежность и безопасность криогенного оборудования автомобилей; разработаны рекомендации для опытно-промышленного использования малой серии автомобилей, работающих на добавках водорода к основному топливу, на трассах Москвы.

Наибольший интерес в качестве вторичных энергоносителей представляет аккумулярирование водорода в составе металлгидридов. Для зарядки металлгидридного аккумулятора через гидрид некоторых металлов при низких температурах пропускают водород и отводят тепло. При работе двигателя гидрид нагревается горячей водой или ОГ с выделением водорода. Как показали исследования [1], на транспортных установках наиболее целесообразно использовать комбинированную систему хранения, включающую гидриды железо-титан и магний-никель.

Объемная энергоемкость лучших гидридов приближается к уровню жидкого водорода, поэтому объем гидридного бака может быть меньше объема криогенного бака для жидкого водорода. Масса самого гидридного блока, однако, примерно в 10 раз выше по отношению к жидкому водороду из-за значительной плотности металлического носителя. Тем не менее суммарные массы гидридной и жидководородной топливных систем соизмеримы из-за большой массы криогенных баков.

Автомобиль с ДВС и гидридным аккумулятором водорода имеет большую массу и меньший запас хода по сравнению с автомобилем, работающим на бензине, но меньшую массу и больший запас хода, чем существующие и перспективные типы электромобилей. Гидридный аккумулятор не требует существенного ухода, быстро заряжается, себестоимость его ниже, а срок службы больше, чем аккумуляторных батарей. Перспективным является сочетание аккумуляторов с различными гидридными компонентами, например на основе железо-титанового сплава и сплавов магния. Низкотемпературный компонент обеспечивает запуск двигателя, а высокотемпературный, характеризующийся более высоким содержанием водорода, - его основную работу. Согласно расчетам при такой комбинации двух аккумуляторов общей массой 200 кг и суммарной вместимостью 50 - 75 л пробег автомобиля при одной заправке составит около 400 км [15].

Достаточно разностороннее обсуждение возможности использования азотоводородного топлива (аммиак, гидразин) в качестве автомобильного приведено в монографии [139]. Отмечено, что перспектива использования азотоводородного топлива после истощения ресурсов ископаемых топлив зависит от разработки экономичного метода синтеза его из воздуха и воды с помощью электроэнергии, вырабатываемой другим источником. При этом важную роль будет играть конкурентоспособность данного вида топлива по сравнению с другими видами топлив - заменителей бензина с учетом токсичности. Пока оценка азотоводородного топлива с помощью индекса опасности (упругость пара/ПДК) по сравнению с другими видами топлив свидетельствует не в пользу первого.

4.2. Углеводородные газы

По сравнению с водородом, рассматриваемым пока как перспективный вид газового моторного топлива (так как не разработаны промышленные способы его производства в достаточных для массового применения количествах), углеводородные газы - природный и нефтяной - являются наиболее приемлемыми для автотранспорта альтернативными видами топлив, которые могли бы покрыть все возрастающий дефицит жидкого моторного топлива.

Сжатый природный газ - это в основном метан (до 55% по объему) с дополняющими его углеводородами метанового ряда (этан, пропан, н-бутан, изобутан, пентан) и инертными компонентами (азот, углекислый газ, реже водород, оксид углерода, кислород). Общее содержание добавок к метану обычно не превышает 15%. Важными аргументами при рассмотрении природного газа как альтернативного моторного топлива являются его запасы и постоянно возрастающие объемы добычи.

Стандартизированная топливная оценка природного газа показывает, что он соответствует самому высококачественному бензину. Так, если наиболее массовые марки автомобильных бензинов, применяемых в России, А-76 и АИ-93 имеют октановое число соответственно 76 и 86 ед., то природный газ, транспортируемый по магистральным трубопроводам и содержащий некоторое количество более тяжелых, чем метан, углеводородов оценивается значением октанового числа в пределах 104 - 107 ед. Более высокие по сравнению с бензинами антидетонационные характеристики природного газа позволяют применять в двигателях более форсированные процессы. По данным, приведенным в [148], анализ многолетнего опыта эксплуатации стационарных газовых двигателей, созданных ВНИИГазом совместно с отечественными дизелестроительными заводами, убедительно свидетельствует о высокой эффективности газового топлива; КПД газовых двигателей достигает 38 - 40% в широком диапазоне режимов (у бензиновых - 30 - 35% на наиболее экономичных режимах). Моторесурс двигателя увеличивается в 1,5 раза, а срок смены масла - в 2 раза.

Низкую объемную концентрацию энергии природного газа при использовании его как моторного топлива удалось преодолеть сжатием газа до высоких давлений (20 МПа и выше). Хранят сжатый природный газ в стальных баллонах. Так, при объеме баллонов 0,4 м³ и давлении сжатого природного газа в них 20 МПа запас хода грузового автомобиля ЗИЛ-138А (8 баллонов, емкостью по 50 л) по контрольному расходу топлива составляет 230 км (для бензина 550 км) [1]. В то же время установка 8 баллонов снижает грузоподъемность автомобиля.

Для заправки автомобильных баллонов сжатым природным газом в соответствии с ГОСТ 27577-87 "Газ природный топливный сжатый для газобаллонных автомобилей" предназначены две марки газа, имеющие различное содержание метана и азота. В составе газовых топлив ограничено содержание (г/м³, не более): сероводорода - 0,02, меркаптановой серы - 0,016, механических примесей - 0,001, влаги - 0,009, массовая доля сероводородной и меркаптановой серы не должна превышать 0,1%. Учитывая то, что природный газ по составу в разных месторождениях существенно различается, для соответствия техническим условиям он должен пройти очистку и соответствующую подготовку [16].

Сжиженный нефтяной газ - это в основном пропан-бутановая смесь (до 93%). Добывают нефтяной газ в основном как попутный на нефтяных месторождениях или получают при переработке нефти. При этом соотношение между основными компонентами газа пропаном и бутаном в обоих случаях колеблется в широких пределах. В качестве примесей могут быть другие углеводороды (изобутан, пропилен, бутилен). Присутствие инертных компонентов незначительно, так как в силу своих физических характеристик они отгоняются естественным путем. Различие соотношения основных компонентов нефтяного газа в попутном газе при добыче и переработке нефти, а также относительная простота разделения его на фракции создают условия для производства специального моторного топлива с контролируемым в определенных пределах составом, что является важным отличием нефтяного газа от природного [16, 149].

В соответствии с ГОСТ 27578-87 "Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта" определены две марки сжиженного нефтяного газа: пропан автомобильный (ПА) для зимних условий эксплуатации и пропан-бутан автомобильный (ПБА) - для летних. Нормируемые компоненты для ПА (массовая доля, %): пропан - 90,10; непредельные углеводороды не более - 6; соединения серы - 0,01, в том числе H_2S - 0,003, жидкие осадки, вода - отсутствуют. Для топлива марки ПБА эти показатели соответственно: 5010; 6; 0,01; 0,003, отсутствие [16, 149].

Перевод автомобильного двигателя на сжиженный газ улучшает его характеристики за счет повышения степени сжатия до 11 ед., так как основные компоненты обладают повышенными антидетонационными показателями. В соответствии с этим двигатели, работающие на сжиженном газе, могут иметь более высокий КПД, чем бензиновый аналог.

Как отмечено в [148], при использовании в качестве моторного топлива 1 л бензина или 1 л сжиженного нефтяного газа (в отличие от расчетного) практически получаются сопоставимые показатели пробега, хотя плотности топлив существенно различаются. Это связано с тем, что КПД двигателя, работающего на газозоодушнoй смеси, выше, чем на бензовоздушной, что и повышает длину пробега.

Сжижение газов производят в обычных температурных условиях при относительно низком давлении (1,035 МПа). Хранят и транспортируют их в цистернах или баллонах. На автомобилях сжиженные газы хранят в баллонах под давлением 1,7 МПа. Емкости заполняют не более чем на 90% полной вместимости, чтобы над жидкостью было пространство для скопления газов. Для заправки сжиженным газом используют стационарные и передвижные газонакопительные станции.

Испытания работы двигателей на сжиженном газе показывают, что по сравнению с использованием бензина в ОГ содержится в 2 - 4 раза меньше CO , в 1,4 - 1,8 раза - NO_x . В то же время выбросы углеводородов, особенно при работе в низких скоростных режимах и малых нагрузках, увеличиваются в 1,2 - 1,5 раза [1].

В целом по мнению специалистов [1, 15, 148 - 151], использование сжиженного газового топлива в автомобильных двигателях перспективно, так как упрощается система питания, легко образуется горючая смесь, обеспечивается полное сгорание с незначительным избытком воздуха, отсутствует разжижение масла топливом, повышается экономичность за счет увеличения степени сжатия. Важное преимущество - снижение токсичности. Однако ресурсы сжиженного нефтяного газа ограничены, и по мнению авторов [150], выполненные оценки не дают основания надеяться на покрытие дефицита за счет этого вида топлива; одновременно ресурсы и уровень добычи природного газа настолько велики, что позволяют рассматривать его в качестве альтернативного моторного топлива.

Внедрение газового топлива на автомобильном транспорте стимулируется не только стремлением разнообразить энергоносители в условиях все большего дефицита нефти, а также экологичностью данного вида топлива, что крайне важно в условиях ужесточения норм токсичных выбросов, но и отсутствием каких-либо серьезных технологических процессов подготовки данного вида топлива к использованию. По данным [148], на дорогах мира к 1990 г. уже находилось в эксплуатации 4 млн газобаллонных автомобилей. Распределение их по странам в то время приведено в **табл. 4.1**.

Во многих странах разработаны крупномасштабные национальные программы по внедрению газового топлива на автотранспорте [152 - 161]. Анализ перспектив выполнения этих программ, приведенный в [153], показывает, что одной из главных задач при этом является создание легких и прочных газовых баллонов из композитных материалов для оснастки автомобилей, применение которых может существенно повысить максимальное рабочее давление газа в баллонах и таким образом увеличить пробег автомобиля на одной заправке. Так, если при давлении газа в баллоне 210 кгс/см^2 пробег автомобиля составляет 320 км, то при давлении 350 кгс/см^2 он возрастает до 435 км. Стоимость баллонов, однако, увеличится на 40%. В ФРГ, например, фирма "Mannesmann" уже разработала баллоны для природного газа, используемого для двигателей грузовых автомобилей. Баллон изготовлен из стали с до-

Т а б л и ц а 4.1

Распределение парка автомобилей, работающих на сжатом природном газе и сжиженном нефтяном газе [148]

Страна	Автомобили, эксплуатируемые на газе			
	сжатом природном		сжиженном нефтяном	
	автомобилей, тыс. шт.	АГНКС, шт.	автомобилей, тыс. шт.	АГНС, шт.
Австрия	—	—	12,4	187
Австралия	10,0	—	30,0	—
Бельгия	—	—	95,7	750
Великобритания	—	—	50,0	400
Дания	0,011	—	40,0	800
Ирландия	0,023	—	16,0	540
Испания	—	—	21,8	600
Италия	350	330	980	1500
Канада	13,2	120	30,0	—
Люксембург	—	—	5,0	50
Нидерланды	—	—	830,0	2500
Новая Зеландия	150	232	—	—
Франция	50	—	50,0	1200
ФРГ	—	—	45,0	1000
Швеция	—	—	2,5	75
Япония	—	—	300,0	—
США	35	312	500,0	1000
СССР	165	333	160,0	104*
Всего	773,234	1327	3168,4	10706

* Включая заправочные пункты на объектах газовой промышленности;
АГНС - автозаправочная газонаполнительная станция;
АГНКС - автозаправочная газонаполнительная компрессорная станция

бавками хрома и молибдена и снаружи покрыт высокопрочной пластмассой. Вес баллона емкостью 165 л по сравнению с обычным стальным баллоном снижен на 50% [154].

По данным [155] в Великобритании фирма "MAN" также проводит исследования по созданию легкого газового баллона из композитных материалов, а также модификации дизелей малотоннажных автомобилей и фургонов с целью перевода их на газ. При этом, несмотря на то, что дизель, переведенный на газ, теряет 20% КПД, необходимость устранения вредных выбросов ОГ для соответствия будущим жестким нормам выбросов ДД способствует выбору в пользу природного газового топлива.

В США также усиливается интерес к возможностям использования природного газа в качестве топлива для автомобилей [156, 158]. В 1988 г. была создана ассоциация по автомобилям, работающим на природном газе. Ассоциация объединяет 20 газовых компаний и 75 фирм, занимающихся производством автомобилей и сервисом, разрабатывает мероприятия по выполнению поправки к закону США, о чистом воздухе 1989 г., по которой в 24 городах США, где наиболее значительны разрушения озонового слоя, фирмы, имеющие более 10 автомобилей, должны пополнять парк автомобилями, работающими на альтернативных топливах. Доля таких автомобилей должна составить в 1998 г. 30%, 1999 - 50 и в 2000 г. - 70%. Планируется, что к 2002 г. в стране будет не менее 750 тыс. автомобилей, работающих на

газовом топливе. Это обуславливает развитие разработок по переводу двигателей на природный газ. Так, фирма "Cummins" разработала двигатель L-10, фирма "GM" - двигатель 6V92, фирма "Hercules Engine" - гамму двигателей объемом 3,7 л. В этом направлении работают также крупнейшие фирмы "Ford" и "General Motors". Наряду с разработками конструкций двигателей важное значение придается вопросам безопасности, созданию станций технического обслуживания и другим сопутствующим проблемам.

В нашей стране природный газ в качестве моторного топлива начали применять раньше, чем в других странах, в 1934 - 1936 гг. [148]. За прошедшие годы накоплен значительный опыт в области конструирования и эксплуатации газомобилей различного направления. Разработанные конструкции газомобилей базируются на бензиновых прототипах, дополнительно оборудуемых газобаллонной аппаратурой. Конструктивные элементы газобаллонной аппаратуры для сжатого природного и сжиженного нефтяного газов аналогичны. Точно также аналогичны смесительные устройства. Основными отличиями являются наличие баллонов, рассчитанных на давление 20,0 МПа, и увеличенное их число из-за низких показателей энергоемкости единицы хранения в таре (табл. 4.2).

По данным, приведенным в [148], производимой в нашей стране газобаллонной аппаратурой могут оснащаться 13 моделей отечественных автомобилей и автобусов. Наиболее совершенную газобаллонную аппаратуру для работы на сжиженном нефтяном газе производит одно из предприятий Государственного газового концерна "Газпром". Так же как на сжатом газе автомобили ЗИЛ, ГАЗ, автобусы ЛАЗ выпускаются в модификациях, позволяющих работать на сжиженном нефтяном газе. Производится также модификация легкового автомобиля ГАЗ-24 "Волга", работающего на сжиженном газе. Сообщается [162], что металлопластиковые баллоны прошли испытания в составе газобаллонной установки автомобиля "Москвич" ИЖ-412 в условиях полигона. Пробег газобаллонного автомобиля составил более 20 тыс. км с имитацией различных типов дорог. Полигонные испытания показали надежность и безопасность металлопластиковых баллонов в условиях эксплуатации.

Т а б л и ц а 4.2

Технические параметры газобаллонных автомобилей (ГБА)
на сжатом природном газе, переоборудованных на опытном заводе
ВНИИГаза и на автополигоне НАМИ [148]

Марка автомобиля	Масса, кг; вместимость баллонов, л	Давление газа, МПа	Размещение баллонов и их число	Масса ГБА с заправленными баллонами, кг
ГАЗ-66	75; 50 (стандартные)	—	В контейнере 4 баллона, за кабиной водителя	350
"Урал"-375	62; 50 (стандартные)	20,0	В контейнере, 8 баллонов, на грузовой платформе за кабиной	570
ЗИЛ-157К	62; 50 (стандартные)	20,0	То же	570
ПАЗ-672	350 (конструкция ВНИИГаза)	5,0	2 кольцевых баллона на крыше	425
КАВЗ-685	350 (конструкция ВНИИГаза)	5,0	То же	425
РАФ-2203	62; 50 (стандартные)	20,0	4 баллона на специальной раме на крыше	256
"Жигули" ВАЗ-21051	132; 23 (композитный материал)	20,0	В багажнике, 2 баллона по 23 л и один 27 л	—

И все-таки основная техническая концепция, реализуемая в конструктивных решениях газобаллонных автомобилей, которые производят и разрабатывают в нашей стране и за рубежом, состоит в принципе двухтопливности: автомобиль должен быть готов работать на любом из двух видов топлива - газовом или жидком [142, 148, 157]. Эта концепция позволяет всегда иметь аварийный резерв топлива для функционирования транспорта при аварийных или других бедственных ситуациях. Создание местных резервов газового топлива сложно и дорогостояще. В то же время, как отмечено в работе [148] в качестве основного эксплуатационного топлива предпочтителен газ, цена которого в 2 - 4 раза ниже, чем бензина. Двухтопливность позволяет решить это противоречие: в обычных условиях используется газовое топливо, а для экстремальных обстоятельств создаются резервы жидкого топлива.

В связи с этим необходимо строительство и введение в эксплуатацию многотопливных заправок комплексов, позволяющих удовлетворять любые требования потребителя, а также расширить их круг за счет включения в него сельскохозяйственной техники и дорожно-строительных машин.

4.3. Спирты

Метанол, этанол - еще один вид альтернативного топлива для ДВС, причем к идее использования спиртов в качестве моторного топлива обращались неоднократно на всем протяжении развития ДВС. По данным, приведенным в [15], в 1902 г. на Интернациональном конкурсе в Париже демонстрировали более 70 двигателей, работающих на спиртах и их смесях. В 1905 - 1907 гг. Геологический комитет США провел более 2000 опытов по оценке экономичности работы поршневых двигателей на спиртах. Этот же вопрос подробно изучался и русскими учеными, которые в 1910 г. указывали на перспективность спиртовых топлив в связи с неизбежным истощением нефтяных ресурсов.

В настоящее время целесообразность использования спиртового топлива (в основном метанола в чистом виде, а также в составе многокомпонентных смесей с бензином и водой) подтверждается не только возможной сырьевой базой (каменный уголь, природный газ, отходы лесного хозяйства, бытовые отходы), но и снижением токсичности ОГ (рис. 4.1). Последнее особенно важно в связи с повсеместным ужесточением норм выброса токсичных веществ с ОГ.

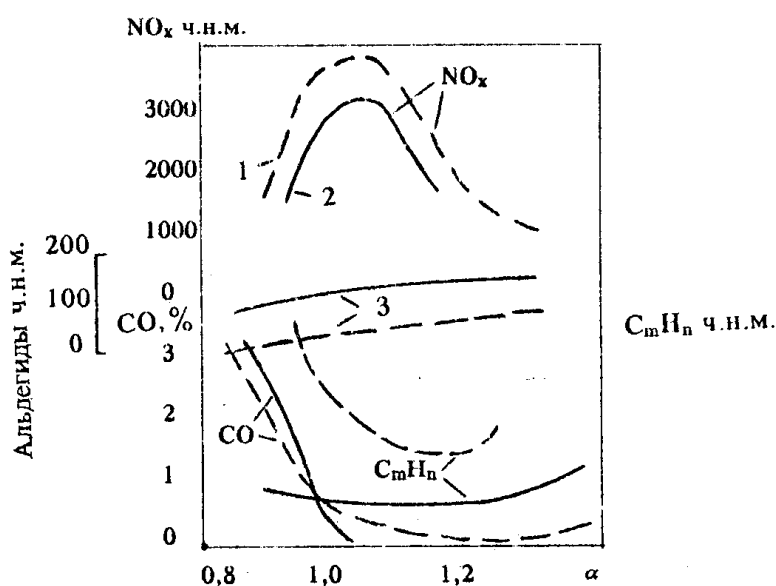


Рис. 4.1. Содержание вредных веществ в ОГ двигателя в зависимости от состава смеси при работе на метаноле и бензине [1]: 1 - бензин; 2 - метанол; 3 - альдегиды.

Метанол как моторное топливо имеет следующие основные характеристики [1, 144]: плотность (20°C) - 0,794 (бензин - 0,75); соотношение воздуха и топлива в рабочей смеси 6,52 (14,8); теплотворность - 4800 ккал/кг (10500); теплота парообразования - 263 ккал/кг (76 - 78); октановое число - 109 (91 - 92); температура воспламенения 464°C (257); температура вспышки 11,1°C (43).

Высокое октановое число позволяет использовать метанол для питания двигателей с искровым зажиганием с высокой степенью сжатия (до 12 - 14). Наличие кислорода в молекуле метанола снижает количество воздуха, необходимого для сгорания 1 кг метанола, по сравнению с бензином. Высокая теплота испарения - до 1160 кДж/кг (бензин - 318 кДж/кг) - способствует снижению температуры смеси и увеличению массы топливовоздушного заряда, уменьшению теплоотвода в цилиндрах двигателя и температуры ОГ. В то же время высокая теплота испарения значительно ухудшает пусковые свойства двигателя и практически исключает возможность пуска даже при 0°C. Для устранения этого недостатка к метанолу добавляют легко испаряющиеся жидкости (изопентан, бутан, диметиловый эфир, сжиженные газы), устанавливают подогреватели после карбюратора, используют пусковое топливо и другие способы.

Экологичность спиртового топлива в более низких по сравнению с бензином показателях выбросов с ОГ нормируемых компонентов (см. рис. 4.1). Отмечено, однако, увеличение в ОГ альдегидов при использовании метанолов, но их количество может быть понижено за счет увеличения степени сжатия или при помощи воды. Например, [139], при 10%-й добавке воды количество альдегидов уменьшается на 40%, NO_x на 50% при неизменном содержании СО и CmHn.

Наряду с метанолом и водно-метанольными смесями перспективно использование в двигателях бензометанольных смесей [1]. Оптимальной является 10-15%-я добавка метанола к бензину, когда снижение эксплуатационных показателей из-за высокой теплоты испарения и коррозионной агрессивности метанола незначительно. В то же время следует отметить низкую стабильность таких смесей, особенно при попадании воды, когда происходит ее расслоение. В качестве стабилизирующих присадок в этом случае используют спирты с большим молекулярным весом и разветвленной структурой [163 - 166].

Согласно информации [165] фирма "Агсо" (США) уже выпускает новое бензометанольное топливо марки ESA (85% метанола и 15% бензина), которое охотно используют вместо бензина жители Калифорнии. Стабилизирующая добавка - метил-3-бутиловый эфир. Как показывает практика, новое топливо снижает процентное содержание несгораемых углеводородов в ОГ на 28%, количество испаряющегося топлива 36; содержание NO_x в ОГ - 26, СО - на 25%.

Испытания НАМИ бензометанольной смеси (79% бензина, 14% метанола и 7% изобутанола) показали уменьшение выбросов NO_x и CmHn при практически неизменных выбросах СО [1].

Таким образом перспектива использования метанола в качестве альтернативного топлива в чистом виде или добавками к бензину неоспорима. Стоимость метанола оценивается по-разному: по одним оценкам он дешевле бензина, по другим - на 8 - 70% дороже [143], что, по-видимому, связано с технологией производства и перевозками. В 1992 г. во всем мире было получено 22864 тыс. т метанола (в 1989 г. - 21 млн т), в том числе: США - 4752 тыс. т, Канада - 2055, Южной и Центральной Америке - 1610, Африке, Среднем и Ближнем Востоке - 3261 тыс. т. В Японии в 1989 г. произведено 1665 тыс. т метанола (в 1984 г. - 1357 тыс. т). В то же время Япония ежегодно ввозит 1645 тыс. т метанола. Основными поставщиками метанола в Японию являются Канада, Южная Африка, Новая Зеландия, Малайзия [144]. По данным [143, 144], в настоящее время в Японии эксплуатируются мусоросборники с метанольным двигателем, запас хода которых при разовой заправке (емкость бака для горючего 180 л) - 500 км; в Бразилии 4 млн автомобилей различного назначения работают на метаноле.

По мнению специалистов [139, 143], остаются, однако, нерешенными следующие технические проблемы: 1) система подачи метанола в камеры сгорания; 2) надежность и долговечность каталитических конверторов для метанола; 3) возможность применения в ДД; 4) возможность дальнейшего снижения вредных примесей в ОГ.

Что касается этанола, получаемого в основном из растительного сырья, то он будучи аналогом метанола и, имея соответствующие характеристики (октановое число 106 ед., низшая теплота сгорания - 25 МДж/кг), может быть использован для питания двигателей с искровым зажиганием в чистом виде и в смеси с бензином. При использовании в чистом виде особенности работы, экономические и экологические показатели работы двигателей близки к таковым при использовании метанола. Использование смеси этанола и бензина (10 - 20% этанола) для двигателей с искровым зажиганием показало уменьшение выбросов СО на 26,5%, СmHn на 4,5 и NO_x на 5,7%. Немногочисленные исследования токсичности дизелей при использовании этанола показывают, что по сумме вредных выбросов токсичность ОГ такая же, как и дизельного топлива ([1] и ссылки оттуда).

Не приводя дополнительных данных по этанолу, отметим, что информация о разработках и использовании в разных странах альтернативных видов топлива для ДВС, свидетельствует о перспективности таких видов топлива, как природный газ и метанол.

Глава 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОТРАНСПОРТОМ ЭТИЛИРОВАННОГО БЕНЗИНА

В России автотранспорт - один из наиболее мощных источников загрязнения атмосферы. По данным [167], его вклад в выбросы от всех источников в атмосферу крупных городов зависит от степени развития промышленности и теплоэнергетики и составляет от 22% (Омск) до более 70% (Москва). Для Новосибирской области автотранспорт является основным загрязнителем атмосферы [168] с общим вкладом в суммарный выброс - 51,5%, в том числе: оксида углерода - 81,8%, оксидов азота - 38,3, углеводородов - 84,6%.

Обычно для оценки токсичности ДВС используют три ингредиента (СО, С_mH_n, NO_x) [120] и сажу (для дизельных двигателей) [169]. Реже автотранспорт упоминается как источник бенз(а)пирена и других ПАУ, свинца, а также диоксиновых соединений при использовании в качестве топлива этилированного бензина.

Для справки приведем пределы содержания токсичных веществ в ОГ БД [170]:

Сумма углеводородов, % об.	0,2 - 3,0
СО, % об.	0,1 - 10,0
NO _x , % об.	0 - 0,8
Альдегиды, главным образом формальдегид, % об.	0 - 0,2
SO _x , мг/м ³	0 - 0,003
Сажа, мг/м ³	0 - 100
ПАУ, мг/м ³	0 - 25
Свинец, мг/м ³	0 - 60

Содержание свинца в ОГ может достигать значительных величин, что приводит к необходимости выяснения причин его появления и исследования экологических аспектов воздействия на окружающую среду. Эти вопросы проанализированы в настоящей главе с использованием экспериментальных данных, полученных одним из авторов в Институте катализа СО РАН, которые частично опубликованы в [171].

5.1. Технические аспекты этилирования бензина и масштабы его использования

Детонационная стойкость бензина определяется как способность топлива к нормальному горению не сопровождаемому процессами взрывного характера - детонации. От детонационной стойкости зависят степень сжатия топливовоздушной смеси в цилиндрах, мощность двигателя и удельный расход топлива. Явление детонации связано с накоплением в объеме горения активных частиц - преимущественно перекисей. Антидетонационные свойства определяют методом сравнения испытуемого бензина с двумя эталонными соединениями - изооктаном, стойкость которого условно принята за 100 пунктов, и н-гептаном, стойкость - 0 пунктов. Для количественной характеристики детонационной стойкости введено понятие октанового числа, равного процентному содержанию изооктана в смеси с н-гептаном, которая при стандартных условиях испытаний детонирует также как испытуемый бензин [172].

Октановое число бензина зависит от технологии переработки нефти: бензины прямой перегонки имеют октановое число от 50 до 60, бензин каталитического крекинга - от 76 до 80,

каталитического риформинга - от 80 до 85. Наиболее простым и дешевым способом повышения октанового числа низкооктановых бензинов является добавление этиловой жидкости [173] с получением этилированного бензина. В состав этиловой жидкости входят: собственно антидетонатор - ТЭС 55 - 58% вес., бромированные углеводороды (дибромэтан, дибромпропан) 34 - 36% вес., и хлорнафталин 5 - 7% вес. Функция галогенированных органических веществ заключается в удалении продуктов окисления ТЭС из камеры сгорания в виде летучих галогенидов и оксигалогенидов свинца. Следует отметить очень высокую токсичность соединений, входящих в состав этиловой жидкости, особенно ТЭС и хлорнафталина (I и II класс опасности, соответственно). Содержание свинца в этилированном бензине составляет (г/л): 0,17 в А-76 и 0,37 в АИ-93 [174], 0,15 в АИ-92 [175].

На 1989 г. в стране этилировали около 70% годового выпуска бензина [176]. Неэтилированным бензином обеспечивались только Москва и область, Ленинград, некоторые столицы республик, курортные зоны. Динамика годового выброса свинца при использовании этилированного бензина различных марок на территории бывшего СССР приведена в табл. 5.1. Дополнительно отметим, что в Новосибирске (поступает только этилированный бензин марок АИ-93, АИ-92, А-76) выброс свинца в 1989 г. составил около 50 т (данные автора, не опубликованы) при выбросе свинца промышленными предприятиями 1 т/год [168].

Из стран крупных производителей топлива Россия осталась последней со столь высоким объемом выпуска этилированного бензина. Остальные: США с 1975 г., Япония, Австралия, Канада с 1980 г., большинство европейских стран с конца 80-х годов перешли на полное (или преимущественное) производство и использование неэтилированного бензина. Это позволило проводить дальнейшие масштабные мероприятия по снижению токсичности ОГ - использование каталитических систем очистки [176].

Т а б л и ц а 5.1

Расход топлива и выброс свинца в СССР [176]

Марка бензина	Расход бензина, тыс. т	Содержание свинца в топливе, т/год
1987 г.		
А-72	4285	986,6
А-76	35211	8098,5
АИ-93	6857	3428,5
Масса выбросов свинца за 1987 г. $M = 0,9 \cdot (985,6 + 8098,5 + 3428,5) = 11261 \text{ т}$		
1988 г.		
А-72	4550	1046,5
А-76	34800	8004
АИ-93	6050	3025
Масса выбросов свинца за 1988 г. $M = 0,9 \cdot (1046,5 + 8004 + 3025) = 10867 \text{ т}$		
1989 г.		
А-72	2811	646,5
А-76	33029	7596,7
АИ-93	5129	2564,5
Масса выбросов свинца за 1989 г. $M = 0,9 \cdot (646,5 + 7596,7 + 2564,5) = 9726,9 \text{ т}$		

Примечание. В методике расчета для выброса свинца с ОГ принят коэффициент 0,9 от содержания свинца в топливе.

5.2. Экологические аспекты использования этилированного бензина

Вынос свинца из камеры сгорания происходит в виде летучих продуктов: галогенидов $PbBr_2$, $PbBrCl$; гидроксогоалогенидов $Pb(OH)Br$; оксигалогенидов PbO_2PbBr_2 , $(PbO)_2PbBrCl$ и небольшого количества сульфатов и фосфатов [176]. В окружающей среде, вследствие гидролиза, хлориды и бромиды свинца превращаются в оксидные формы. За 18 ч содержание бромидов уменьшается на 75%, хлоридов на 30 - 40%.

Соединения свинца с потоком ОГ уносятся в виде дисперсных частиц. Гранулометрическим анализом установлено, что 75 - 80% массы свинца содержится в частицах диаметром менее 5 мкм в виде аэрозольной взвеси, которая долго не оседает на поверхность и разносится на большие расстояния. Частицы диаметром более 5 мкм оседают в непосредственной близости от дороги и постепенно накапливаются. На напряженных магистралях выпадение свинца может достигать до 100 - 300 кг/год на 1 км дороги. Резкое увеличение содержания свинца отмечалось в почвах вблизи полотна автодорог, при этом, растительные продукты питания (овощи, кормовые травы, грибы) на расстоянии 10 - 100 м от дороги концентрировали свинец в количествах, превышающих допустимый уровень примерно в 10 раз [176].

Негативные факторы применения этилированного бензина не ограничиваются только повышенной токсичностью продуктов его сгорания и их воздействием на окружающую среду. При использовании его в качестве топлива исключается возможность более эффективного способа снижения токсичности ДВС - каталитической нейтрализации ОГ. Соединения свинца, входящие в состав ОГ, необратимо дезактивируют катализатор путем блокирования его пористой структуры и активного компонента [177]. Максимальное содержание свинца в бензине, при котором возможна эксплуатация катализаторов нейтрализации ОГ, составляет 0,013 г/л [176], т.е. в 10 - 20 раз меньше, чем в отечественных бензинах.

5.3. Количественная оценка токсичности отработавших газов от этилированных и неэтилированных бензинов

В состав ОГ входят токсичные вещества различного физиологического воздействия на организм [178] и имеющие различные ПДК. В работах [170, 179] предложена методика количественной оценки токсичности различных химических веществ относительно эталона - оксида углерода, действие которого на организм человека хорошо изучено. Для приведения токсичности различных веществ к единой шкале вводится коэффициент токсичности i -го вещества (K_i), равный отношению среднесуточного (сс) ПДК оксида углерода к ПДК(сс) определяемого i -го химического вещества:

$$K_i = \frac{ПДК(CO)}{ПДК(i)}$$

В табл. 5.2 приведены значения K_i для токсичных веществ, характерных для ОГ [179]. Из сравнения величин K_i следует, что при анализе токсичности ОГ особое внимание необходимо обратить на бенз(а)пирен и свинец, так как даже небольшие изменения их количеств, например при переходе на другую марку бензина, могут привести к значительному изменению общей токсичности ОГ.

Для количественного анализа вклада свинца в суммарную токсичность ОГ проведем оценку с использованием результатов испытаний, проведенных на автополигоне НАМИ [180] (табл. 5.3).

Обработка результатов показывает, что

$$\sum_{i=1}^3 M_i \cdot K_i / \sum_{i=1}^4 M_i \cdot K_i = \frac{86,7}{293,9} = 0,3,$$

где i - номер компонента по табл. 5.3.

Т а б л и ц а 5.2

Величины среднесуточных предельно допустимых концентраций (ПДК_i) и коэффициент токсичности (К_i) компонентов ОГ [179]

Компонент ОГ	ПДК _i , мг/м ³	К _i
Контролируемый по ОСТ 37.001.054 - 86		
СО	1	1
С _m Н _n	1,5	0,67
NO _x	0,085	11,8
Не контролируемый по ОСТ		
Сажа (без учета ПАУ)	0,05	20
Свинец	0,0007	1430
ПАУ (в пересчете на бенз(а)пирен)	0.000001	1000000
С _n НО (в пересчете на формальдегид)	0,012	83
SO ₂	0,05	20

Т а б л и ц а 5.3

Оценка токсичности ОГ автомобиля Москвич-2141. Испытания по ОСТ 37.001.054 - 86 (горячий цикл, пробег 4 км), расход бензина (АИ-93) 10 л на 100 км пробега [180]

Компонент ОГ	Масса выброса (M _i), г/испыт.	К _i	M _i ·K _i
1. СО	20,7	1	20,7
2. С _m Н _n	8,6	0,67	5,8
3. NO _x	5,1	11,8	60,2
4. Pb*	0,148	1430	207,2
5. SO ₂ **	0,5-0,05	20	1-10

* Расчет из содержания свинца в бензине 0,37 г/л [120] и расхода бензина 10 л на 100 км. Расчет выполнен по данным [174].

Таким образом, при использовании бензина АИ-93 наибольший вклад в токсичность ОГ (до 70%) вносит свинец, и лишь 30% - СО, С_mН_n, NO_x, определяемые по государственной методике [120]. Оценка вклада SO₂ затруднена, так как содержание серы может значительно изменяться от категории бензина [174]. Тем не менее, как видно из табл. 5.3. вклад SO в токсичность не является доминирующим и существенно не влияет на долю вклада свинца в рассчитанную токсичность ОГ (произведение M_i K_i для SO не превышает 10, при общей сумме M_i·K_i около 300).

Для бензинов АИ-92 и А-76, содержание свинца в которых в 2 раза ниже чем в АИ-93, можно ожидать пропорциональное снижение вклада свинца в суммарную токсичность ОГ, т.е. до уровня 30%, при прочих равных условиях.

Количественные оценки не могут быть полными без анализа вклада наиболее токсичного компонента ОГ - бенз(а)пирена (см. табл. 5.2). Следует отметить, что бенз(а)пирен (C₂₀H₁₂) не является продуктом окисления топлива и пути его появления в ОГ до конца не выяснены [170]. Государственные нормативы по содержанию бенз(а)пирена и данные стендовых испытаний отсутствуют. Отдельные результаты свидетельствуют об очень большой зависимости содержания бенз(а)пирена в ОГ от технического состояния двигателя и системы смазки. Так, в [181] установлена 100-кратная зависимость концентрации бенз(а)пирена (от 10 до

1000 нг/м³ ОГ) от этих факторов для автобусов ЛИА3-677, эксплуатируемых на неэтилированном бензине А-76. Это крайне затрудняет количественные оценки вклада бенз(а)пирена в суммарную токсичность ОГ в режиме реальной эксплуатации.

5.4. Проблема выделения диоксинов с отработавшими газами при использовании этилированного бензина

Поскольку в состав этиловой жидкости входят галоидированные углеводороды [173], в ОГ появляются диоксины - наиболее опасные экотоксиканты из всех, созданных человечеством. При анализе источников диоксинов, как правило, выделяются: промышленность органического синтеза, процессы сжигания мусора, хлорирование питьевой воды, целлюлозно-бумажная промышленность [182]. Автотранспорту в этой связи посвящены лишь единичные исследования, в частности количественные выводы о диоксиновой опасности автотранспорта, работающего на этилированном бензине в сравнении с неэтилированным бензином, можно сделать из работы [183]. Анализ бензинов на свинец и галогены показал (табл. 5.4), что содержание хлора в этилированном бензине в 5 раз ниже, чем в неэтилированном. При сравнительных стендовых испытаниях автомобилей (цикл FTP-72) на этих бензинах установлено (табл. 5.5), что содержание диоксинов, в эквиваленте 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина (ТХДД), в ОГ автомобиля на этилированном бензине в 5 - 6 раз выше, чем автомобилем, заправленным неэтилированным бензином. Отметим, что каталитический нейтрализатор не приводит к снижению эмиссии диоксинов.

Хотя весовые количества эмиссии диоксинов с ОГ невелики (70 пг/л бензина), игнорировать опасность автотранспорта (особенно при крупнотоннажном использовании неэтилированного бензина) нельзя. Количественные оценки на примере Новосибирска показывают:

- при годовом потреблении городским автотранспортом 500·10⁶ л этилированного бензина (А-76, АИ-92) годовая эмиссия диоксинов составляет 3·10¹⁰ пг/год;

- при допустимой суточной дозе поступления диоксинов в организм человека 1 пг/кг в сутки [182], годовая доза для среднего человека составляет 2,2·10⁴ пг/год.

Т а б л и ц а 5.4

Результаты анализа бензинов на галогены и свинец [183]

Компонент топлива	Бензин	
	этилированный	неэтилированный
Свинец, гРб/л	0,15	Менее 0,05
Хлор, ррт	63	14
Бром, ррт	61	Менее 1

Т а б л и ц а 5.5

Содержание диоксинов в ОГ автомобилей при эксплуатации на этилированном и неэтилированном бензине в испытаниях по FTP-72 [183]

Бензин	Диоксины в эквиваленте ТХДД		Примечание
	пг/км пробега	пг/л бензина	
Этилированный	7,7	70	Без каталитического нейтрализатора ОГ
Неэтилированный	1,3	11	То же
—	1,2	11	С каталитическим нейтрализатором ОГ

Сравнение приведенных выше величин показывает, что эмиссия диоксинов автотранспортом "обеспечивает" допустимую дозу поступления для 1,4106 человек, что практически соответствует населению Новосибирска. Естественно, что весь выделенный автотранспортом диоксин не поступит в организм жителей однако игнорировать опасность этого источника выброса нельзя. Из-за устойчивости диоксинов в объектах окружающей среды - период полураспада в почве более 10 лет, в воде и донных отложениях до 2 лет [182] - накопление автотранспортного диоксина является реальной опасностью, особенно в местах сбора снега с улиц (снеговые отвалы), в районах напряженных магистралей и зонах автотранспортных предприятий.

5.5. Экономичность двигателей внутреннего сгорания при использовании этилированного и неэтилированного бензина и эксплуатационные характеристики

В ходе выполнения экологической программы СО РАН в 1990 г. были получены статистические данные по сравнительному расходу этилированного и неэтилированного бензина А-76 партией из 10 автобусов ЛИАЗ-677 при эксплуатации на пассажирских маршрутах (табл. 5.6).

При переводе автобусов с этилированного бензина на неэтилированный расход топлива снижался с 60,0 до 52,8 л/100 км пробега, т. е. на 12%. Вероятной причиной повышения топливной экономичности являются его лучшие топливные качества по сравнению с этилированным, поскольку свинец не только подавляет детонацию, но и ухудшает полноту сгорания бензина, что приводит к увеличению выброса $CmHn$ на 30% [178]. Кроме того, отмечена высокая коррозионная активность соединений свинца при воздействии на глушитель и выхлопной тракт, что снижает срок его эксплуатации.

Итак, представленные литературные материалы и экспериментальные данные показывают, что масштабное использование этилированного бензина наносит стране значительный экономический и экологический ущерб:

- перерасход топлива приводит к экономическим потерям при производстве и транспортировке бензина;
- затраты значительных количеств свинца (до 10 тыс. т ежегодно по стране; и необходимость содержания чрезвычайно токсичных производств этиловой жидкости;
- сокращение сроков эксплуатации выхлопного тракта из-за высокой коррозионной активности соединений свинца;
- усиление токсичности ОГ за счет выброса соединений свинца (от 70 до 30%, в зависимости от марки бензина) и повышения выхода диоксинов.

Приведенные результаты являются дополнительным аргументом в пользу необходимости ускорения решения вопроса перехода России на производство неэтилированного бензина в государственном масштабе.

Таблица 5.6

**Расход бензина А-76 экспериментальной партией пассажирских автобусов ПАТП-3
(Советский район Новосибирска)**

Маршрут	N автобуса	Этилированный			Неэтилированный					
		СНОГ* (апрель)			без СНОГ (июнь)			СНОГ (август)		
		Пробег, км	Расход		Пробег, км	Расход		Пробег, км	Расход	
			л/мес	л/100 км		л/мес	л/100 км		л/мес	л/100 км
48	52-21	6186	3330	53,8	7634	3540	46,4	7246	3935	54,3
48	13-21	5883	3370	57,3	3142	1655	52,7	5329	2835	53,2
36	15-54	6882	4410	64,1	6629	3535	53,3	8412	4570	54,3
36	54-87	6786	3530	52,0	9372	4750	50,7	7867	3650	46,4
36	94-10	9216	5290	57,4	9034	4905	54,3	7940	3910	49,3
23	88-19	7653	4410	57,6	7689	3830	49,8	6808	3470	51,0
23	43-82	5804	3660	63,1	5566	3695	66,4	4608	2830	61,4
62	88-16	5311	3550	66,8	6324	3170	50,1	3522	1855	52,7
7	67-57	5439	3460	63,6	5650	3015	53,4	5174	3025	58,5
116	48-25	4060	2600	64,0	7633	3910	51,2	8190	4605	56,2
Среднее по 10 автобусам				60,0			52,8			53,7

* Государственный норматив расхода этилированного бензина (летний, с 01.03. по 01.10.)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Острота проблемы токсичности автотранспорта давно занимает умы специалистов различных направлений исследований. Свидетельством тому является постоянный неиссякаемый поток информации, имеющий отношение к этой многопрофильной проблеме. Данные последних лет, объединенные под общим названием "Экологические проблемы автотранспорта", авторы попытались обобщить в одноименном обзоре.

Эмиссия автотранспортом токсичных соединений, загрязняющих атмосферный воздух, - одна из важнейших глобальных экологических проблем. При этом токсичность и агрессивность выбросов автотранспорта из-за низкого расположения источников оценивается выше промышленных.

Одним из частичных и реальных решений проблемы токсичности ОГ автомобилей в настоящее время является применение нейтрализаторов, сажевых фильтров и т.п. в системах выпуска. Этот путь успешно используется в развитых странах, причем постоянно совершенствуется конструкция фильтров, идет поиск эффективных адсорбентов и технологий их регенерации. В отличие от западных стран широкое распространение нейтрализаторов и фильтров в нашей стране затруднено из-за их относительно высокой стоимости.

Значительное содержание CO_2 в ОГ вносит свой ощутимый вклад в глобальное потепление климата. Подход к решению проблемы уменьшения выбросов CO_2 автотранспортом сводится к проблеме топливной экономичности и/или соответственно решению проблемы альтернативных топлив. Несомненно использование автомобильных двигателей, работающих на газовых топливах, а также электромобилей, могло бы значительно ослабить весьма напряженную экологическую ситуацию, связанную с так называемым парниковым эффектом.

Таким образом многопрофильность проблемы создания экологически чистого автомобиля сводится не только к оптимизации конструктивных решений двигателя и типа автомобиля, но и виду экологического топлива и оптимизации в целом эксплуатационных характеристик.

Рассматривая теорию движения и токсичности автомобилей, специалист в данной области Ю.В. Медовщиков отмечает [184], что существует немало вариантов решения проблемы токсичности автотранспорта. Прогноз и выбор оптимальных, эффективных решений может быть сделан только на основе комплексного анализа с учетом конкретных параметров и ситуации. Что касается концепции развития автомобиля, то всегда существует тенденция интегрального развития различных типов и видов транспорта, однако оптимальных окончательных решений в области проектирования автомобиля не появится никогда, ибо "общей оптимизации не существует ввиду природы движущих сил и сил сопротивления".

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутаревич Ю.Ф. Охрана окружающей среды от загрязнения выбросами двигателей. - Киев: Урожай, 1989. - 224 с.
2. Донченко В.В., Манусаджянц Ж.Г. Пути снижения отрицательного влияния автомобильного транспорта на состояние атмосферного воздуха // Организация природоохранной деятельности на автомобильном транспорте: Сб. науч. тр. / Гос. НИИ автомоб. транспорта (НИИАТ). - М., 1990. - С. 3 - 17.
3. Дэвинс Д. Энергия: Пер. с англ. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 360 с.
4. Декин Э., Паттерсон Д. Подавление выбросов двигателей внутреннего сгорания // Защита атмосферы от промышленных загрязнений. - М.: Metallurgia, 1988. - Т. 1. - С. 636 - 672.
5. Жуков Е.А., Кузнецов В.П. Влияние транспорта на окружающую среду // Транспорт: наука, техника, управление. - М.: ВИНТИ, 1991. - N 3. - С. 45 - 47.
6. Whitelegg J. Transport and the environment // Geography. - 1992. - Vol. 77, N 1. - P. 91 - 93.
7. Milhan A., Boulhol O. La part des transport routiers dans les pollutions urbaines, transfrontieres et planetaires // Amenag et nature. - 1990. - Vol. 25, N 100. - P. 21 - 23.
8. Троицкая Н.А. Экологические проблемы транспорта // Транспорт: наука, техника, управление. - М.: ВИНТИ, 1991. - N 12. - С. 44 - 48.
9. Geiling R.E. Kosten und Nutzen von "Око-Ампелн" // Strassen und Tiefbau. - 1990. - Bd 44, N 10. - S. 31 - 33.
10. Stadstoffemissionen des strassenverkehrs: Modellanalysen Raumentwickl. - 1990. - N 12. - S. 725 - 741.
11. Техничко-экономическое обоснование свойств экологически чистых автотранспортных средств: Отчет НИР / МАДИ; N 01890050998. - М., 1989. - 144 с.
12. Фельдман Ю.Г. Гигиеническая оценка автотранспорта как источника загрязнения атмосферного воздуха. - М.: Медицина, 1975. - 158 с.
13. Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени: Пер. с англ. / Ред. Н.А. Чигир. - М.: Машиностроение, 1981. - 407 с.
14. Окружнов В.А. Влияние качества топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей на степень экологического воздействия автомобильного транспорта // Организация природоохранной деятельности на автомобильном транспорте: Сб. науч. тр. / ГосНИИАТ. - М., 1990. - С. 37 - 46.
15. Маяк Н.М. Автомобильное топливо и эффективность его использования. - Киев: УМК ВО, 1991. - 149 с.
16. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Экологические воздействия автомобильных двигателей на окружающую среду. - М.: ВИНТИ, 1993. - 134 с. - (Итоги науки и техники. Сер. Автомоб. и гор. транспорт. Т. 17).
17. Гутаревич Ю.Ф. Снижение вредных выбросов автомобиля в эксплуатационных условиях. - Киев: Выща шк., 1991. - 179 с.
18. Гутаревич Ю.Ф. Снижение вредных выбросов и расхода топлива двигателями автомобилей путем оптимизации эксплуатационных факторов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. - Киев, 1986. - 48 с.
19. Аксенов И.Я., Аксенов В.И. Транспорт и охрана окружающей среды. - М.: Транспорт, 1986. - 176 с.

20. Попова Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224 с.
21. Cox R.A. Chemical reactivity in the troposphere as applied to organic molecules: [Pap.] 4-es entretiens Cent. Jacques Cartlies Collog. "Reactiv. Chim. Atmos. et mes pollutants atmos. Grenoble 5 - 6 ges. 1990 // Pollut. Atmos. - 1991. - Vol. 33, numero spec. - P. 9 - 18.
22. Air Pollution: the Automobile and Public Health d. Ann. J. Watson, R. Bates, D. Kennedy. - Washington: National Academy Press, 1988. - 692 p.
23. Тиунов Л.А. Токсикология окиси углерода. - 2-е изд. доп. и перераб. - М.: Медицина, 1980. - 236 с.
24. Даценко И.И. Окись углерода во внешней среде и возможность хронических интоксикаций: Автореф. дис. ... д-ра мед. наук. - Львов, 1968. - 27 с.
25. Association between atherosclerotic diseases and carboxy-haemoglobin levels in tobacco smokers / N. Wald, S. Howard, P.G. Smith e.a. // Br. Med. J. - 1973. - Vol. 1, N 856. - P. 761 - 765.
26. Decoufle P., Lloyd J.W., Salvin L. G. Mortality by cause among stationary engineers and stationary firemen // J. Occup. Med. - 1977. - Vol. 19. - P. 679 - 682.
27. Edling C., Axelson O. Risk factors of coronary heart disease among personnel in a bus company // Int. Arch. Occup. Environ. Health. - 1984. - Vol. 54. - P. 181 - 183.
28. Дмитриев М.Г., Карташова А.В., Карташов В.С. Гигиеническая оценка трансформации альдегидов в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. - 1991. - N 5. - С. 8 - 11.
29. Краткая химическая энциклопедия. В 4 т. / Гл. ред. М.Л. Кнунянц. - М.: Сов. энцикл., 1961. - Т. 1. - С. 70.
30. К обоснованию предельно допустимой концентрации окиси азота в воздухе рабочей зоны / А.И. Бурханов, Р.В. Борисенкова, Л.Б.Борисова и др. // Гигиена и санитария. - 1985. - N 6. - С. 73 - 75.
31. Mauderly J.L. Respiratory function responses of animals and man to oxidant gases and to pulmonary emphysema // J. Toxicol. Environ. Health. - 1984. - N 13. - P. 345- 361.
32. Mueller P.K., Hitchcock M. Air quality criteratotoxicological appraisal for oxidants, nitrogen oxides and hydrocarbons // J. Air Pollut. Contr. Assoc. - 1969. - Vol. 19. - P. 670.
33. Вклад автотранспорта с дизельными двигателями в загрязнение атмосферы соединениями серы / Е.Н. Семенюк, А.В. Оглоблин, М.Ю. Прокофьев и др. // Гигиена и санитария. - 1991. - N 9. - С. 20 - 21.
34. Speizer F.E., Frank N.R. The uptake and release of SO₂ by the human nose // Arch. Environ. Health. - 1966. - Vol. 12. - P. 725 - 728.
35. Effect of exercise rate and route of inhalation on sulfur dioxide-induced bronchoconstriction in asthmatic subjects // Am. Rev. Respir. Dis. - 1983. - Vol. 128, N 4. - P. 592 - 596.
36. Warren D.L., Last J.A. Sinergistic interaction of ozone and respirable aerosols on rat lungs III. Ozone and sulfuric acid // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1987. - Vol. 88. - P. 203 - 216.
37. Беспмятнов Г.П., Кротов Ю.А. ПДК химических веществ в окружающей среде. - М.: Химия, 1985. - С. 27 - 39.
38. Савенко В.С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. - М.: ВИНТИ, 1991. - С. 157. - (Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. Т. 31).
39. Яковлев А.Н. Результаты исследования загрязненности атмосферы города свинцом и бенз(а)пиреном, выбрасываемыми автотранспортом // Гигиена и санитария. - 1991. - N 7. - С. 9 - 12.
40. Повороженко В.В., Резер С.М., Казаров Ю.К. Транспорт и охрана окружающей среды. - М.: ВИНТИ, 1980. - 119 с. - (Итоги науки и техники. Сер. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. Т. 7).
41. Pulmonary retention of lead: an experimental study in man / P.E. Morrow, H. Beiter, F. Amato e. a. // Environ Res. - 1990. - N 21. - P. 373 - 384.

42. Baksi S.N. Physiological effects of lead duste // *Air Pollution - Physiological Effects* / Eds. J.J. McGrath and C.D. Barnes. - N.Y.: Academic Press, 1982. - P. 281 - 310.
43. Камильджанов А.Х. Экспериментальные данные к обоснованию предельно допустимой концентрации свинца в атмосферном воздухе // *Гигиена и санитария*. - 1983. - N 6. - С. 79 - 81.
44. Cory-Slechta D.A., Weiss B., Cox C. Performance and exposure indices of rats exposed to law concentrations of lead // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* - 1985. - Vol. 78. - P. 291 - 299.
45. Rosner D., Markowitz G. A "Gift of God"?: the public health controversy over leaded gasoline during the 1920s // *Am. J. Public. Health*. - 1985. - Vol. 75. - P. 344 - 352.
46. Silbergelb E.K. Toward the twenty-first century: lessons from lead and lesson yet to learn: [Pap] *Conf. Environ. Health 21st century*, Research Triangle Park, N. C. Apr. 5 - 6, 1988 // *Environ. Health Perspect.* - 1990. - Vol. 86. - P. 191 - 196.
47. Сухарева Л.С. Применение марганцевого антидетонатора в качестве добавки к автомобильным бензинам // *Организация природоохранной деятельности на автомобильном транспорте / НИИАТ*. - М., 1990. - С. 81 - 85.
48. Марганец: Совместное изд. Программы ООН по охране окружающей среды, Международной организации труда и Всемирной организации здравоохранения. - Женева: ВОЗ, 1985. - 119 с. - (Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Сер. 17).
49. Venco V., Cilt M. Гигиеническо-токсикологическая проблематика марганца // *Журн. гигиены, эпидемиологии, микробиологии и иммунологии*. - 1984. - Т. 28, N 2. - С. 149 - 160.
50. Potentiating effects of manganese dioxide on experimental respiratory infections / R.Z. Maigetter, R. Ehrlich, J.D. Fenters e. a. // *Environ. Res.* - 1976. - Vol. 4. - P. 386 - 391.
51. Талакин Ю.Н. Активность симпатoadреналовой системы как критерий токсического действия на организм металлов низкой концентрации // *Тез. докл. 1 Всесоюз. съезда токсикологов "Проблемы охраны здоровья населения и защиты окружающей среды от химических вредных факторов"*, Ростов-на-Дону. - Ростов н/Д, 1986. - С. 358 - 359.
52. Chemical, environmental and experimental date // *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans*. Vol. 32. Polynuclear Aromatic Compounds. - Lyon: JARC6 1983. - Pt. 2. - P. 13 - 451.
53. Carbon blacks, mineral oils, and some nitroarenes // *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. Vol. 33. Polynuclear Aromatic Compounds. - Lyon: JARC, 1984. - Pt. 2. - P. 87 - 168.
54. Stinson S.F., Saffiotti V. Experimental respiratory carcinogenesis with polycyclic aromatic hydrocarbons // *Comparative Respiratory Tract Carcinogenesis* / Ed. A.M. Reznik-Schuller. - Boca Raton Fla; CRC Press, - 1983. - P. 75 - 93.
55. Экология и рак / А.И. Быкорез, Б.Л. Рубенчик, Э.П. Слепан и др. - Киев: Наук. думка, 1985. - 256 с.
56. Menzie Ch.A., Potocki B.B., Santodonato Y. Exposure to carcinogenic PAH3 in the Environment // *Environ. Sci. Technol.* - 1992. - Vol. 26, N 7. - P. 1278 - 1283.
57. Comparative carcinogenicities of 1-, 2-, and 4-nitropyrenes (NP) and structurally related compounds for female CD rats following intraperitoneal injection / K. Imaida, M. Hirose, M.-S. Lee e. a. // *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.* - 1985. - N 26. - P. 93.
58. Lung carcinoma induction in Syrian golden hamsters by intratracheal instillation of 1,6-dinitropyrene / S. Takayama, T. Ishikawa, H. Nakajima e.a. // *J. Cancer Res.* - 1985. - N 76. - P. 457 - 481.
59. Carcinogenicity of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in the newborn mouse liver and lung / P.G., Wislocki, E.S. Bagan, A.Y. Lu e.a. // *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.* - 1985. - N 26. - P. 92.
60. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. - М.: Медицина, 1972. - 365 с.

61. Черниченко И.А. Особенности канцерогенного действия бенз(а)пирена при комплексном поступлении в организм и вопросы нормирования его в окружающей среде // Гигиена и санитария. - 1989. - N 12. - С. 6 - 9.
62. Критериальная значимость иммунологических показателей при оценке влияния разных доз бенз(а)пирена / Н.Я. Янышева, И.А. Черниченко, Г.И. Виноградов и др. // Гигиена и санитария. - 1985. - N 4. - С. 12 - 15.
63. Дайсе Хисухиро. Образование твердых микрочастиц в отработавших газах дизельных двигателей и меры по уменьшению их содержания в газах // MOL. - 1991. - Vol. 29, N 3. - P. 80 - 84.
64. Chan T.L., Lee P.S., Hering M.E. Deposition and clearance of mhaled diesel exhaust partieles in the respiratory tract of Fischer rats // J. Appl. Toxicol. - 1981. - N 1. - P. 77 - 82.
65. Sun J.D., McClellan R.O. Respiratory tract clearance of 14C-labelad diesel exhaust cemporends associated with diesel particles or as a particle-free extract // Fundam. Appl. Toxicol. - 1984. - N 4. - P. 388 - 393.
66. Deposition and netention of ultrafine 67Ga2O3 aggregate acrosols in rats following whole body exposures / R.K. Wolf, L.C. Griffis, C.H. Hobbs e. a. // Fundam. Appl. Toxicol. - 1982. - N 2. - P. 195 - 200.
67. Sun J.D., Wolff R.K., Kanapilly G.M. Deposition, retention and biological fate of inhaled benzo(a)pyrene absorbcd onto ultrafine particles and ar a pure acrosol // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1982. - N 65. - P. 231 - 244.
68. Inhalation of 1-nitropyrene associated with ultrafine insoluble particles or ar a pure aerosol: a comparison of deposition and biological fate / Y.D. Sun, R.K. Wolff, H.M. Aberman e. a. // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1983. - N 69. - P. 195 - 198.
69. Spencer P.S., Couri D., Schaumbrung H.H. n-Hexane and methyl n-butyl ketone // Experimental and Clinical Neurotoxicology. - Baltimore: Williams & Wilkins, 1980. - P. 456 - 475.
70. Красовицкая М.Л., Малярова Л.К. О пороговых концентрациях парафинов при кратковременном и длительном вдыхании // Биологическое действие и гигиеническое значение атмосферных загрязнений. - Пермь: Пермское кн. изд-во. - 1968. - Вып. 11. - С. 73.
71. Гусев М.И., Челиканов К.Н. Экспериментальные данные к гигиеническому обоснованию предельно допустимых концентраций амиленов (пентенов) в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. - 1963. - N 5. - С. 3.
72. The determination of aldehydes in the exhaust gases of LPG fuelled engines / G.A. Rutter, C.W.Y. Burtner, H. Visser e. a. // Chromatographia. - 1988. - N 26. - P. 274 - 280.
73. Snider J.R., Dawson G.A. Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: concentrations in the southwestern Unites States and Henry's law data // J. Geophys. Res. - 1985. - N 90. - P. 3797 - 3805.
74. Kuwata K., Ueboni M., Gamazaki Y. Reversed-phase liquid chromatographic determination of phenols in auto exhaust and tobacco smoke as p-nitrobenzeneazophenol derivatives // Anal. Chem. - 1981. - N 53. - P. 1531 - 1534.
75. Smarin S.Y., Lipari F. Determination of formaldehyde and ather aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detretion // J. Lig. Chromatogr. - 1983. - N 6. - P. 425 - 444.
76. Сгибнев А.К. Влияние малых концентраций паров формальдегида на организм человека // Гигиена труда и проф. заболевания. - 1968. - N 7. - С. 20.
77. Maibach H. Formaldehyde: effects on animal and human skin // Formaldehyde Toxicity. - Washington, D. C.: Hemisphere Publ. Corp., 1983. - P. 163 - 174.
78. Respiratory tract lesions induced by sensory irritants at the RD50 concentration / L.A. Buckley, X.Z. Yiang, R.A. James e. a. // Toxicol. Appl. Pharmacol. - 1984. - Vol. 74. - P. 417 - 429.
79. Alaric Y. Bioassay for evaluating the potency of airborne sensory irritants and predicting acceptable levels of exposure in man // Food Cosmet. Toxicol. - 1981. - N 19. - P. 623 - 626.

80. Rae O. Species differences in methanol poisoning // *CRC Crit. Rev. Toxicol.* - 1982. - N 10. - P. 275 - 286.
81. Sedivec V., Mraz M., Flek Y. Biological monitoring of person exposed to methanol vapours // *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* - 1981. - N 48. - P. 257 - 271.
82. Jonas R., Heinemann R. Studies on the dry deposition of aerosol particles on vegetation and plane surfaces // *J. Aerosol. Sci.* - 1985. - Vol. 16. - P. 463 - 471.
83. Jamasaki H., Kuwata K., Kuge J. Determination of vapor pressure of polycyclic aromatic hydrocarbons in the supercooled liquid phase and their absorption on airborne particulate matter // *Nippon Kagaku Kaishi.* - 1984. N - P. 1324 - 1329.
84. Aqueous chemistry in the atmosphere / T.E. Graedel, G.P. Agers, R.A. Duce e. a. // *Atmospheric Chemistry* ed. by E.D. Goldberg. - N.Y.: Springer-Verlag, 1982. - P. 93-118.
85. Graedel T.E., Goldberg K.J. Kinetic studies of raindrag chemistry. 1. Inorganic and organic processes // *J. Geophys. Res.* - 1983. - Vol. 88. - P. 10865 - 10882.
86. Chang T.Y. Rain and snow scavenging of HNO₃ vapor in the atmosphere // *Atmos. Environ.* - 1984. - Vol. 18. - P. 191 - 197.
87. Leuenberger C., Ligocki M.P., Pankow Y.F. Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentration and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain // *Environ. Sci. and Technol.* - 1985. - Vol. 19. - P. 1053 - 1058.
88. Winer A.M., Atkinson R., Pitts J.N. Jr. Gaseous nitrate radical: possible nighttime atmospheric sink for biogenic organic compounds // *Science.* - 1984. - Vol. 224. - P. 156 - 159.
89. Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions // *Chem. Rev.* - 1986. - Vol. 86. - P. 69 - 201.
90. Atkinson R., Carter W.P.L. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions // *Chem. Rev.* - 1984. - Vol. 84. - P. 437 - 470.
91. Calvert J.G., Stockwell W.R. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry // *Environ. Sci. and Technol.* - 1983. - Vol. 17. - P. 428A - 443A.
92. Carter W.P.L., Atkinson R. Atmospheric chemistry of alkanes // *J. Atmos. Chem.* - 1985. - Vol. 3. - P. 337 - 405.
93. Chameides W.L., Davis D.D. The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of air // *J. Geophys. Res.* - 1982. - Vol. 87. - P. 4863 - 4877.
94. Behymer T.D., Hites R.A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed on simulated atmospheric particulates // *Environ. Sci. and Technol.* - 1985. - Vol. 19. - P. 1004 - 1006.
95. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x / J. Arey, B. Zielinska e. a. // *Atmos. Environ.* - 1988. - Vol. 20. - P. 2339 - 2345.
96. Pitts J.N.Jr. Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres // *Environ. Health Perspect.* - 1983. - Vol. 47. - P. 115 - 140.
97. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. - Л.: Гидрометеиздат, 1988.-224с.
98. Raloff J. Air pollution // *Sci. News.* - 1991. - Vol. 139, N 13. - P. 203.
99. Knollys Richard. Fluchtige organische Stoffe ihre auswirkungen auf die Luftverschmutzung // *Aerosol. Rept.* - 1991. - Vol. 30, N 7. - P. 343 - 345.
100. Гуцин Г.П., Виноградова Р.И. Суммарный озон в атмосфере. - Л.: Гидрометеиздат, 1983. - 238 с.
101. Legan J.A. Tropospheric ozone i seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence // *J. Geophys. Res.* - 1985. - Vol. 90. - P. 10463 - 10482.
102. Wayne L. Eye irritation as biological indicator of photochemical reactions in the atmosphere // *Atmos. Environ.* - 1967. - Vol. 2. - P. 97.

103. Air Quality Criteria for ozone and other photochemical oxidants / EPA Report No. EPA-600/8-84-020 dF, Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, N. C., 1986.
104. Pulmonary effects of ozone exposure during exercise: dose-response characteristics / W.F. McDonnell, D.H. Horstman, M.Y. Hazucha e. a. // J. Appl. Physiol. - 1983. - Vol. 54, N 5. - P. 1345 - 1352.
105. Respiratory responses of vigorously exercising children to 0,12 ppm ozone exposure / W.F. McDonnell, R.S. Chapman, M.W. Leigh e. a. // Amer. Rev. Resp. Dis. - 1985. - Vol. 132. - P. 875 - 879.
106. A survey of effects of gaseous and aerosol pollutants on pulmonary function of normal males / R.W. Stacy, E.Jr. Seal, D.E. House e. a. // Arch. Environ. Health. - 1983. - Vol. 38, N 2. - P. 104 - 115.
107. Pennington J.E. Respiratory tract infections intrinsic risk factors // Amer. J. Med. - 1984. - Vol. 76. - P. 84 - 91.
108. Dixon R.E. Economic costs of respiratory tract infections in the United States // Amer. J. Med. - 1985. - Vol. 78 (Suppl. 6B). - P. 45 - 51.
109. Garibaldi R.A. Epidemiology of community - acquired respiratory tract infections in adults // Ibid. - P. 32 - 37.
110. Murakami Masataka, Ono Masashi, Tamura Kenji. Health problems of residents along heavy traffic roads: [Pap.] Int. Symp.: Health Impact Rapid Ind. and Urbanizat. Assia and Pacif. and its Public Health Activities [Tokyo, 1990] // J. Hum. Ergol. (Tokyo). - 1990. - Vol. 19, N 2. - P. 101 - 106.
111. Экологические аспекты экспертизы изобретений: Справ. эксперта и изобретателя / ВНИИПИ; И.Г. Рыбальский, О.Л. Жакетов, А.Е. Ульянова и др. - М., 1989. - Ч. 2. - 552 с.
112. Johnson J.H. Automotive Emissions // Air Pollution, the automobile and Public Health ed. by Ann Y. Watson, Richard R. Bates, Donald Kennedy. - Washington, D.C.: National Academy Press, 1988. - P. 39 - 75.
113. Katz M. Air Pollution. - Geneva, 1961. - P. 97. - (WHO Monogr. Ser. N 46).
114. Буштуева К.А., Лифлянд Л.М. О нормировании автомобильных выбросов // Гигиена и санитария. - 1988. - N 12. - С. 40 - 52.
115. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Перспективы снижения загрязнения атмосферного воздуха вредными выбросами автомобильных дизелей // Транспорт: наука, техника, управление. - 1991. - N 7. - С. 15 - 21.
116. An Act to amend the Clean Air Act to provide for attainment and quality standart, for other purposes s1630. - Washington, 1990. - 698 p.
117. Медовщиков Ю.В. Принципы нормирования и аналитические методы определения выбросов вредных веществ с отработавшими газами транспортных средств // Транспорт: наука, техника, управление. - 1990. - N 9. - С. 14 - 21.
118. ОСТ 37.001.234-81. Охрана природы. Дизели автомобильные. Выбросы вредных веществ с отработавшими газами. Нормы и методы измерений. - М.: Мин-во автомоб. пром-сти, 1981. - 11 с.
119. ОСТ 37.001.070-75. Двигатели бензиновые грузовых автомобилей и автобусов. Выделение вредных веществ. Методы определения. - М.: Мин-во автомоб. пром-сти, 1975. - 12 с.
120. ОСТ 37.001.054-86. Автомобили и двигатели. Выбросы вредных веществ. Нормы и методы определения. - М.: НАМИ, 1986. - 27 с.
121. ОСТ 37.001.262-83. Мотоциклы и двигатели. Выбросы вредных веществ. Нормы и методы определения. - М.: Мин-во автомоб. пром-сти, 1983. - 26 с.
122. ГОСТ 21393-75. Автомобили с дизелями. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений. Требования безопасности. - М.: Изд-во стандартов, 1987. - 5 с.
123. ГОСТ 17.2.2.01-84. Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений. - М.: Изд-во стандартов, 1987. - 12 с.

124. ГОСТ 17.2.1.02-76 (СТ СЭВ 1365-78) Охрана природы. Атмосфера. Выбросы двигателей автомобилей, тракторов, самоходных сельскохозяйственных и строительно-дорожных машин. Термины и определения. - М.: Изд-во стандартов, 1992. - 7 с.
125. ГОСТ 17.2.1.01-76 (СТ СЭВ 1366-78) Охрана природы. Атмосфера. Классификация выбросов по составу. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 3 с.
126. Варшавский И.Л., Медовщиков Ю.В. Принципы и некоторые перспективы нормирования выбросов вредных веществ с отработавшими газами грузовых автомобилей, автобусов и мотоциклов // Транспорт: наука, техника, управление. - 1991. - N 8. - С. 47 - 52.
127. Медовщиков Ю.В. Проблема токсичности автомобилей // Транспорт: наука, техника, управление. - 1992. - N 11/12. - С. 26 - 35.
128. Серов М. Автомобиль с "чистой совестью" // Лада-Сервис. - 1993. - N 1. - С. 26 - 27.
129. Медовщиков Ю.В. Расчетное определение показателей токсичности автомобилей // Транспорт: наука, техника, управление. - 1991. - N 6. - С. 40 - 41.
130. Медовщиков Ю.В. Метод конечных элементов как один из численных методов в задачах теории автомобилей // Транспорт: наука, техника, управление. - 1991. - N 12. - С. 28 - 71.
131. Медовщиков Ю.В. Подход к методам математического моделирования движения автомобиля в произвольных параметрических условиях и его токсичности // Транспорт: наука, техника, управление. - 1992. - N 3. - С. 46 - 50.
132. Хватов В.Ф., Потапов А.И. Методы и приборы контроля вредных выбросов автомобилей в составе передвижной диагностической лаборатории. - Л., 1990. - С. 4.
133. Установки для измерения количества и определения состава автомобильных выхлопных газов: Проспект фирмы "Янагимото", 1985.
134. Bretschneider U., Karreis H. Abgasmissionen von Kraftfahrzeugen mit einem Gassensor // Prax. Naturwiss. Phys. - 1989. - Vol. 38, N 3. - S. 32 - 39.
135. Neues NO_x - Abgasfestgerat // Krafthand. - 1988. - Bd 61, N 18 - 19. - S. 1702.
136. Tehnotest: le controle des sondes Lambada // Auto-Volt. - 1990. - N 660. - P. 29 - 30.
137. Gaiardelli A. Automobilisation Genf. Neuheiten fur die Werksaff // Automob. Ber. - 1991. - Vol. 86, N 14. - S. 47 - 51.
138. Электроника для автомобиля (зарубежный опыт): Аналит. справка. - М., 1990. - С. 4.
139. Перспективные автомобильные топлива: Пер. с англ. / Ред. Я.Б. Черткова. - М.: Транспорт, 1983. - С. 249 - 304.
140. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. - Киев: Наук. думка, 1984. - 143 с.
141. Inwyler Charles. Wasserstoff-Speicherung // ETH Zurich Bull. - 1990. - N 229. - P. 16 - 17.
142. Speling D. Toward alternative transportation fuels // Issuc Sci. and Technol. - 1990. - Vol. 7, N 1. - P. 30 - 33.
143. Kim E. Alternative Fuels // Нихон никай чаккайен = J. Jap. Soc. Mlch. Eng. - 1992. - Vol. 92, N 882. - P. 410 - 413.
144. Wahira Yoshihiro. Prospect of methanol vehieles // Guso Terbo = Qiant J. Distrib. and Transp. - 1992. - N 223. - P. 36 - 52.
145. ОЭ Хироши. Проблемы экологии в автомобилестроении // Petrotekko = Petrotechn. - 1993. - Vol. 16, N 3. - P. 261 - 263.
146. Ким Эйкити. Разработка экологически чистых транспортных средств // Ibid. - P. 190 - 195.
147. Струминский В.В., Павлихина М.А., Струков А.А. Водород как экологически чистое топливо для автомобильного транспорта // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерная техника и технология. - 1991. - N 1. - С. 43 - 46.
148. Газомобиль для всех / Ю.Н. Васильев, А.И. Гриценко, Л.С. Золотаревский и др. - М.: ВНИИЭГазпром, 1991. - 100 с.

149. Транспорт на газе / Ю.Н. Васильев, А.И. Гриценко, Л.С. Золотаревский. - М.: Недра, 1992. - 341 с.
150. Газообеспечение транспорта / Ю.Н. Васильев, А.И. Гриценко, Л.С. Золотаревский, В.А. Белов. - М.: ИРЦ "Газпром", 1993. - 104 с.
151. Вершинская Г.С., Хрущева Н.Н. Природный газ - топливо для автомобилей // Газ. пром-сть. - 1991. - N 2. - С. 26 - 27.
152. Grosse M.F. La gas naturel vehicul // Gazanjour hut. - 1992. - Vol. 116, N 3. - P. 116 - 119.
153. Berrisford R.S. Advanced composites in compressed gas applications // 37th Int SAMPE Symp. and Exhib. "Mater. Work for Jon 21st Cent." Anaheim, Calif., March 9 - 12, 1992. - Coviha (Calif.), 1992. - P. 34 - 40.
154. Druckbehälter für erdgasbetriebene Lkw // Rrafthand. - 1992. - Vol. 65, N 13/14. - S. 1022.
155. Blakemore T. Growing interest in natural gas trucks // Truck. - 1992. - N 9. - P. 13.
156. Veicoli a gas naturale // Riv. combust. - 1992. - Vol. 46, N 5. - P. 178.
157. Исследование возможности комплексного применения дизельного топлива и сжиженного нефтяного газа на автомобилях / Mota bikuru = Mot. Yeh. Mag. - 1992. - Vol. 42, N 9. - С. 94 - 98.
158. Slister J. Les vehicules equipes an gaz naturel // Gas monde. - 1991. - N 14. - P. 6 - 9.
159. Автомобильный транспорт, работающий на природном газе в Аргентине, Новой Зеландии, Австралии / А.С. Схалыно, Н.М. Выборнов; ВНИИ природ. газа. - М., 1992. - 6 с.
160. EVN nahm erste osterreichische Erdgas-Tankstelle in Betrieb // Ozc. - 1991. - Bd 44, N 10. - P. A189.
161. Газобаллонный автомобиль: экономия, экология // Автоторожник Украины. - 1991. - N 3. - С. 15.
162. Свободов А.Н., Попова Л.А. Облегченные автомобильные баллоны для СПГ // Газ. пром-сть. - 1992. - N 2. - С. 21 - 22.
163. Baker R. Future transportation fuels and the environment // Automob. Eng. - 1991. - Vol. 99, N 1. - P. 27 - 29.
164. Abelson Ph.H. Transportation fuels // Science. - 1990. - Vol. 250, N 4980. - P. 485.
165. Новые экологически чистые топлива // Междунар. автомоб. перевозки. - 1992. - N 1. - С. 17.
166. Ford methanol FFV performance/emission experience / R.L. Bechtold, M.T. Miller, Y.D. Myde // SAE Techn. Pap. Ser. - 1990. - N 902157. - P. 101 - 121.
167. Безуглая Э.Ю., Расторгуева Г.П., Смирнова И.В. Чем дышит промышленный город. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. - 255 с.
168. Состояние окружающей природной среды в НСО в 1992 г. / Новосибир. област. комитет экологии и природ. ресурсов. - Новосибирск, 1993. - 90 с.
169. ОСТ 37.001.234 - 81. Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Выбросы вредных веществ с отработавшими газами: Нормы и методы измерений.
170. Жегалин О.И., Лупанев Н.Д. Снижение токсичности автомобильных двигателей. - М.: Транспорт, 1985. - 120 с.
171. Черных Г.В., Александров В.Ю., Старосельцев Ю.М. Разработка катализаторов нейтрализации выхлопных газов автотранспорта на блочных носителях // Блочные носители и катализаторы. - Новосибирск, 1990. - 113 с.
172. Рудин М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. - Л.: Химия, 1980.
173. ГОСТ 988 - 65. Жидкость этиловая.
174. ГОСТ 2084 - 77. Бензины автомобильные.
175. ТУ 3800165 - 87. Бензин АИ - 92.
176. Варшавский И.Л. Об опыте применения этилированных бензинов на автотранспорте и расчете выбросов соединений свинца в окружающую среду // Материалы секции НТС Госкомприроды РФ, Протокол от 27.12.90.

177. Chelef M., Otto K., Otto N.C. // Adv. Catal. - 1978. - Vol. 27. - 311 p.
178. Бейкер Б.Г. Контроль состава выхлопных газов // Химия окружающей среды. - М.: Химия, 1982. - 197 с.
179. Игнатович И.В., Кутенев В.Ф. // Стандарты и качество. - 1980. - N 4. - 60 с.
180. Испытания легковых автомобилей ГАЗ, АЗЛК, ВАЗ с противотоксичными устройствами, А7244: Отчет / Автополигон НАМИ. - Димитров, 1989.
181. Разработка методики и проведение анализов на содержание 3,4-бенз(а)пирена в отработавших газах автобусов ЛИАЗ - 677 до и после оснащения системами нейтрализации: Отчет / Ин-т хим. кинетики и горения. СО РАН. - Новосибирск, 1991.
182. Федоров Л.А. Диоксины. - М.: Наука, 1993. - 266 с.
183. Emission of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fuel cars / S. Marklund, R. Anderson et. all // Chemosphere. - 1990. - Vol. 20, N 5. - 553 p.
184. Медовщиков Ю.В. Теория движения и токсичности в относительных параметрах // Транспорт: наука, техника, управление. - М.: ВИНТИ, 1994. - N 7. - С. 25 - 32.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Александров Виктор Юрьевич - к.т.н. Комитет по экологии и природным ресурсам
Кузубова Людмила Ивановна - к.х.н., внс ГПНТБ СО РАН
Яблокова Екатерина Павловна - к.х.н. ПО "Север".

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ВРЕДНЫМИ ВЫБРОСАМИ АВТОМОБИЛЕЙ 4

- 1.1. Воздействие отработавших газов автомобилей на здоровье населения
 - 1.1.1. Оксид углерода
 - 1.1.2. Оксиды азота
 - 1.1.3. Двуоксид серы
 - 1.1.4. Свинец
 - 1.1.5. Органические соединения
 - 1.1.6. Окислители

Глава 2. НОРМАТИВЫ ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ С ОТРАБОТАВШИМИ ГАЗАМИ АВТОМОБИЛЕЙ

Глава 3. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

- 3.1. Средства контроля вредных выбросов отработавших газов автотранспорта
 - 3.1.1. Установки контроля экологичности автомобильного двигателя
- 3.2. Системы электронной регулировки режимов сжигания топлива
- 3.3. Использование электроники для управления системами двигателей

Глава 4. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ

- 4.1. Водород
- 4.2. Углеводородные газы
- 4.3. Спирты

Глава 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОТРАНСПОРТОМ ЭТИЛИРОВАННОГО БЕНЗИНА

- 5.1. Технические аспекты этилирования бензина и масштабы его использования
- 5.2. Экологические аспекты использования этилированного бензина
- 5.3. Количественная оценка токсичности отработавших газов от этилированных и неэтилированных бензинов
- 5.4. Проблема выделения диоксинов с отработавшими газами при использовании этилированного бензина
- 5.5. Экономичность двигателей внутреннего сгорания при использовании этилированного и неэтилированного бензина и эксплуатационные характеристики

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЛИТЕРАТУРА

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Александров Виктор Юрьевич
Кузубова Людмила Ивановна
Яблокова Екатерина Павловна

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura Publisher
Верстка выполнена Н.П. Куколевой, Т.А. Калюжной
Подписано к печати 01.03.95. Формат 60x84/16
Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 6,7.
Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 400 экз. Заказ N 649.
Цена договорная
ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.
Типография СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.