

# Dispersion, Photochemical Conversion and Bioaccumulation of Pollutants near Highway

G. Ya. Gerasimov

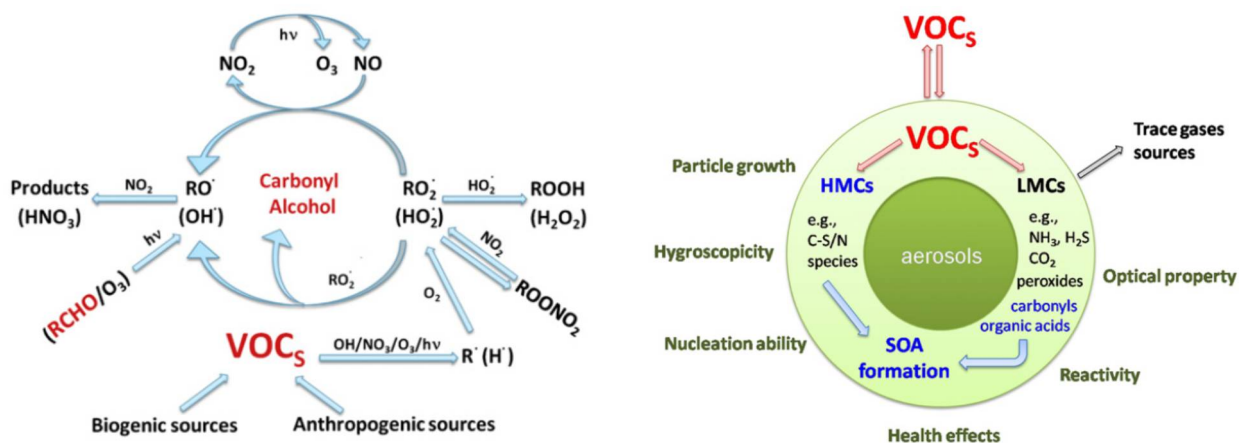
*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, 119192, Russia*

[gerasimov@imec.msu.ru](mailto:gerasimov@imec.msu.ru)

## Abstract

Road traffic is one of the most significant sources of air pollution in urban areas, leading to serious environmental, economic and social problems. The most toxic components of road traffic emissions are oxides of carbon, sulfur and nitrogen, hydrocarbons, aerosol particles, polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals and dioxins. Several other toxic components are formed in the area of influence of the highway during the daytime due to photochemical processes. This paper provides an analysis of various physical, chemical and biochemical processes that occur near the highway and lead to the transformation of pollutants and their interaction with the environment.

Keywords: highway, pollutants, dispersion, photochemical reactions, bioaccumulation, numerical modeling



Processes of gas phase (left) and heterogeneous (right) reactions of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere

УДК 541.12+519.6

# Рассеяние, фотохимическое преобразование и биоаккумуляция вредных веществ вблизи автострады

Г. Я. Герасимов

*Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Россия, Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1*

[gerasimov@imec.msu.ru](mailto:gerasimov@imec.msu.ru)

## Аннотация

Дорожное движение является одним из наиболее значительных источников загрязнения атмосферы в городских районах, приводя к серьезным экологическим, экономическим и социальным проблемам. К наиболее токсичным компонентам выбросов при дорожном движении относятся оксиды углерода, серы и азота, углеводороды, аэрозольные частицы, полициклические ароматические углеводороды, тяжелые металлы и диоксины. Некоторые другие токсичные компоненты образуются в зоне влияния автострады в дневное время из-за фотохимических процессов. В данной работе дается анализ различных физических, химических и биохимических процессов, которые происходят вблизи автострады и ведут к преобразованию загрязняющих веществ и их взаимодействию с окружающей средой.

Ключевые слова: автострада, вредные вещества, рассеивание, фотохимические реакции, биоаккумуляция, численное моделирование

## 1. Введение

Увеличение интенсивности дорожного движения приводит к значительному загрязнению окружающей среды вблизи автомагистрали, несмотря на применяемые меры по защите окружающей среды [1]. Некоторые компоненты продуктов сгорания автомобильного топлива, даже при низких концентрациях в выхлопных газах, оказывают негативное влияние на биосферу и вызывают значительный материальный ущерб [2]. Научные исследования в этой области в основном связаны с изучением рассеивания компонентов выхлопных газов автомобилей в окружающей среде, с учетом характеристик дорожного движения и метеорологических условий, а также с исследованием фотохимического преобразования вредных веществ и их биоаккумуляции в придорожной растительности.

Распределение вредных веществ в окрестностях автомагистрали обычно рассматривается на основе Гауссовой теории рассеивания примесей в атмосфере [3, 4]. Автострада в этой теории интерпретируется как линейный источник, в котором турбулентные пульсации, вызванные движущимися транспортными средствами, способствуют перемешиванию их выхлопных газов [5]. Суммирование выбросов вредных веществ по всей траектории движения транспортных средств дает средние концентрации вредных веществ в непосредственной близости от шоссе.

Фотохимическое преобразование загрязняющих веществ в атмосфере включает сотни химических реакций и фотохимических процессов, превращение соединений азота и серы, а также процессы с участием органических соединений [6]. Константы скорости фотохимических процессов зависят от зенитного угла солнца, облачности и температуры воздуха [7].

Окисление насыщенных и ненасыщенных углеводородов, присутствующих в выхлопных газах автомобилей, происходит при их взаимодействии с гидроксильными радикалами, которые образуются в результате фотохимических процессов. Это приводит к образованию органических пероксирадикалов с последующим их превращением в альдегиды и органические нитраты в реакции с оксидом азота. Конечными продуктами этого фотохимического процесса являются пероксиацетилнитраты, которые являются основными компонентами фотохимического смога [8].

Биоаккумуляция гидрофобных химических соединений в водных экосистемах вблизи автострады приводит к их включению в пищевую цепочку воздух/почва – окружающая среда – животное – человек [9]. Это можно рассмотреть на примере наиболее токсичных представителей загрязняющих веществ, таких как полихлорированные дибензо-*para*-диоксины и дибензобензофураны (PCDD/Fs) и бензо[а]пирен (BaP). Соответствующие равновесные и кинетические модели включают массообмен между воздухом и растительностью, соотношения канцерогенного риска, а также разложение токсичных примесей в воздухе [10].

В данной работе анализируется современное состояние исследований физических, химических и биохимических процессов в окрестностях автомагистрали, которые приводят к преобразованию вредных веществ и их взаимодействию с окружающей средой. Рассмотрены имеющиеся экспериментальные данные, а также соответствующие исследования по моделированию фотохимических процессов.

## 2. Эмиссия вредных примесей транспортными средствами

Наиболее токсичными компонентами продуктов сгорания моторного топлива являются оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ), оксид углерода (CO), диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ), летучие органические соединения (VOCs), твердые частицы (PM), полициклические ароматические углеводороды (PAHs), PCDD/Fs и тяжелые металлы. В дневное время под воздействием фотохимических процессов в районе автострады могут образовываться другие токсичные вещества. Эти вещества включают кислоты, пероксиацетилнитраты (PAN) и озон, которые являются основными компонентами фотохимического смога.

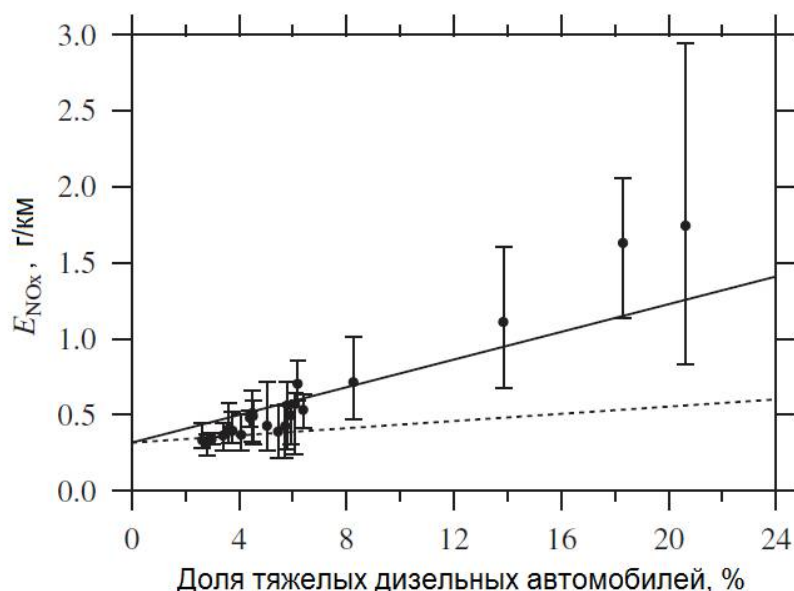


Рис. 1. Средний коэффициент эмиссии  $E_{\text{NO}_x}$  в зависимости от доли тяжелых дизельных автомобилей (точки – экспериментальные данные, линии – результаты расчета оценочным методикам) [15]

Образование  $\text{NO}_x$  в камере сгорания происходит при окислении азота воздуха. Основными параметрами, которые существенно влияют на количество образующихся  $\text{NO}_x$ , являются коэффициент избытка воздуха, максимальная температура в зоне горения и время пребывания газов в области высоких температур. Оксиды азота также могут образовываться на начальной стадии горения в результате взаимодействия углеводородных радикалов с  $\text{N}_2$  (так называемые быстрые  $\text{NO}_x$ ). Основную часть общего количества  $\text{NO}_x$ , образующихся в процессе горения, составляет оксид азота. Содержание  $\text{NO}_2$  в бензиновых двигателях обычно не превышает 1%, тогда как в дизельных двигателях, где коэффициент избытка воздуха всегда больше единицы, количество  $\text{NO}_2$  достигает 10% [11]. Существует большое количество измерений коэффициента эмиссии  $E_{\text{NO}_x}$  от разных типов двигателей. Коэффициент эмиссии  $E_{\text{NO}_x} = 0.1$  г/км для легковых автомобилей с бензиновым двигателем был получен с помощью динамометрических измерений [12]. Коэффициент выбросов  $\text{NO}_x$  для легковых транспортных средств, измеренный в туннеле Леопольд II в центре Брюсселя в январе 2013 года, равен  $(0.544 \pm 0.199)$  г/км [13]. Общие выбросы  $\text{NO}_x$  для топлива стандарта Евро-6 от легковых дизельных транспортных средств, полученных с использованием портативной системы измерения выбросов, находятся в диапазоне от 0.158 до 1.025 г/км [14]. Среднечасовые значения выбросов, приведенные на рис.1, показывают линейное увеличение эмиссии  $\text{NO}_x$  с ростом доли тяжелых дизельных транспортных средств в общем потоке автотранспорта [15].

Образование CO происходит на начальной стадии горения углеводородного топлива в камере сгорания с последующим дожиганием CO до  $\text{CO}_2$ . Значительное количество CO в продуктах сгорания наблюдается при горении обогащенных топливом смесей, а также на участках, прилегающих к стенкам камеры сгорания, где температура недостаточна для дожигания CO. Содержание  $\text{SO}_2$  в продуктах сгорания определяется содержанием серы в топливе, и, если выбросы CO можно контролировать путем улучшения качества сгорания топлива, выбросы  $\text{SO}_2$  можно уменьшить только путем очистки исходного топлива. Например, концентрация серы в топливах стандарта Euro3 и Euro4 составляет 236 мг/кг и 49 мг/кг, соответственно [11]. Измеренное значение коэффициента эмиссии для оксида углерода, который выделяется в условиях движения по шоссе дизельного транспортного средства, оборудованного дизельным катализатором окисления (DOC), находится в пределах  $0.14 \div 0.19$  г/км [16]. Измерения коэффициента эмиссии для  $\text{SO}_2$  в городском туннеле (дельта реки Чжуцзян, Китай) в среднем составили 21 мг/км [17].

Летучие органические соединения определяются как группа углеводородов, которые испаряются при комнатной температуре. В нормально работающем двигателе при отсутствии пропусков зажигания несгоревшие углеводороды остаются в основном в относительно холодных областях, прилегающих к стенкам камеры сгорания. Выброс летучих органических соединений сильно зависит от скорости автомобиля. Измеренные значения коэффициента эмиссии  $E_{\text{VOCs}}$  для различных легковых автомобилей с бензиновым двигателем варьируются от 0.10 до 0.25 г/км в условиях низкой скорости движения и от 0.01 до 0.02 г/км при высокой скорости движения [12]. Причем, VOCs соединения сгруппированы в четыре категории: ароматические соединения, алканы, алкены и другие. Процент категорий VOCs варьируется в зависимости от скоростных условий и составляет в среднем 37.57, 29.13, 29.38 и 3.92%, соответственно. Коэффициент эмиссии общего количества углеводородов для легковых автомобилей с дизельным двигателем составляет 0.146 г/км [18].

Образование PM, состоящего в основном из углеродистых частиц (сажи), происходит в результате пиролиза углеводородных молекул в высокообогащенных высокотемпературных зонах камеры сгорания с последующей их конденсацией в более крупные ароматические структуры. Сажу можно разделить на следующие два типа частиц. Первый тип представляет собой фракталоподобные агломераты с первичными частицами диаметром  $15 \div 30$  нм, состоящими из углерода и следов металлической пыли и покрытые более тяжелыми конденсированными органическими соединениями и сульфатом. Второй тип представлен частицами зародышеобразования, состоящими из конденсированных углеводородов и сульфата [19].

Фракция  $PM_{2.5}$  (твердые частицы с аэродинамическим диаметром менее 2.5 мкм) является основным компонентом загрязнения воздуха, который вызывает респираторные и сердечно-сосудистые заболевания, а также с изменения клеток кожи [20]. Условия, способствующие образованию сажи, реализуются в основном в дизельных двигателях. Средние уровни выбросов  $PM_{2.5}$  в 22.8 мг/км и 187 мг/L были получены для транспортных средств с бензиновым двигателем в ходе туннельных исследований Монтеррее, Мексика [21]. Измерения в городских туннелях Китая (средний состав парка имеет 61 % легковых автомобилей с бензиновым двигателем, 12 % большегрузных автомобилей с дизельным двигателем и 27 % автомобилей со сжиженным нефтяным газом) дают коэффициент эмиссии 82.7, 19.3 и 13.3 мг/км, соответственно для  $PM_{2.5}$ , органического углерода и элементарного углерода [17].

Полициклические ароматические углеводороды и, в частности, их наиболее токсичный представитель В[а]Р образуются в результате пиролиза тяжелых фракций моторных топлив и смазок при относительно низких температурах (до 1000 К) в условиях дефицита кислорода. Бензо[а]пирен хорошо адсорбируется в порах мелких частиц сажи и практически только вместе с ними выделяется в окружающую среду. Влияние типа дизельного топлива (Euro3 и Euro4) на выбросы PAHs из легковых автомобилей было изучено в [11]. Значение коэффициента эмиссии  $E_{PAHs}$  варьируется от 2 до 3.5 мкг/км в зависимости от типа топлива и цикла движения (холодный или горячий старт). Суммарные значения коэффициента  $E$  для нитрированных PAHs составляют от 0.4 до 1.9 мкг/км. Использование топлива Euro4 дает снижение  $E_{PAHs}$  на 30–40 % по сравнению с топливом Euro3. Этот факт объясняется тем, что топливо Euro4 содержит примерно в 10 раз меньше PAHs, чем топливо Euro3. Коэффициент эмиссии для бензо[а]пирена равен 0.047 мкг/км для топлива Euro3 и 0.015 мкг/км для топлива Euro4 (холодный старт). Соответствующие значения для цикла движения с горячим стартом равны 0.005 и 0.001 мкг/км, соответственно. Приблизительно такие же значения коэффициента получены для дизельных транспортных средств малой грузоподъемности [22].

Полихлорированные дибензо-*пара*-диоксины и дибензофураны образуются практически во всех высокотемпературных процессах, связанных со сжиганием органического топлива в присутствии различных соединений хлора [23]. Проблема загрязнения окружающей среды диоксинами возникла из-за того, что заметное количество этих соединений было обнаружено в продуктах сжигания твердых бытовых отходов [24]. Как показывают результаты экспериментальных исследований, образование диоксинов происходит в основном в низкотемпературной области за камерой сгорания в результате гетерогенных каталитических реакций на поверхности конденсированных частиц. Эмиссия диоксинов для разных двигателей и топлив варьируется в широких пределах. Коэффициенты эмиссии для автомобилей с дизельными двигателями, оснащенными фильтром для улавливания сажевых частиц и катализатором для селективного каталитического восстановления  $NO_x$ , равны, соответственно 946 пг I-TEQ/L и 1.28 пг I-TEQ /L [24]. Согласно отбору проб воздуха из туннеля в Тайбэе (Тайвань) с ноября 2001 года по январь 2002 года, измеренные значения  $E_{PCDD/Fs}$  варьируются от 5.83 до 59.2 пг I-TEQ/км для автомобилей с бензиновым двигателем и от 23.32 до 236.65 пг I-TEQ/км для дизельных автомобилей [25]. Результаты измерений  $E_{PCDD/Fs}$  для легковых автомобилей с дизельным двигателем дают 455 пг I-TEQ/км (при наличии DOC) и 1330 пг I-TEQ/км для двигателей без катализатора [16].

Важную роль в загрязнении окружающей среды играют тяжелые металлы, антропогенная эмиссия которых наносит большой экологический ущерб биосфере. Согласно USEPA, к наиболее токсичным элементам, соединения которых подлежат контролю, относятся As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Mn, Pb, Sb и Se [26]. Основными источниками тяжелых металлов при движении автомобилей по автостраде являются: сгорание топлива, выбросы продуктов износа (шины, тормоза, подшипники, кузовные работы и дорожные покрытия), а также вторичный выброс дорожной пыли. Выбросы таких элементов, как As, Hg и Se, определяются сжиганием топлива, а выбросы Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn – сжиганием смазочного масла [27].

Средние значения  $E$  (мкг/км) для этих элементов, с поправкой на возможное повторное отложение пыли, составляют 19, 22, 10, 32, 1, 29, 46, 32 и 137 соответственно [21].

### 3. Рассеяние вредных примесей вблизи автострады

Для оценки воздействия выхлопных газов автомобилей на окружающую среду используются различные модели рассеяния в атмосфере, которые описывают распространение вредных примесей вблизи автострады. Эти модели имеют разные уровни детализации и могут быть подразделены на камерные модели, гауссовы модели, модели Лагранжа/Эйлера и модели вычислительной гидродинамики (CFD) [28]. Камерные модели рассматривают окрестности автомагистрали как камеру, в которую поступают выхлопные газы транспортного средства и там претерпевают химические превращения. Этот тип моделей обычно включает более подробные кинетические схемы фотохимических реакций [29]. Гауссовы модели основаны на формуле рассеяния Гаусса, которая часто используется в моделях других типов [30]. Модели CFD основаны на решении уравнений Навье–Стокса и дают наиболее полный анализ рассеяния вредных веществ в сочетании с эйлеровым или лагранжевым подходом для описания рассеяния дисперсной фазы [31].

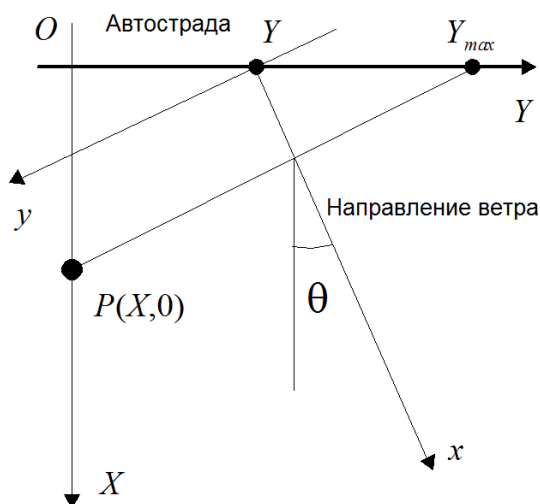


Рис. 2. Схема рассеяния примеси из точки  $Y$ , расположенной на линейном источнике эмиссии;  $P$  – точка наблюдения

Модели гауссова типа широко используются при моделировании рассеяния загрязняющих веществ от дорожного движения [32, 33]. В этих моделях автострада рассматривается как линейный источник примеси с интенсивностью  $Q_L$  на единицу длины, который располагается вдоль оси  $Y$  декартовой системы координат (см. рис. 2). Поскольку предполагается, что источник имеет бесконечную длину, точка наблюдения  $P$  может быть расположена на оси  $X$ . Приземная концентрация  $c(X, \theta)$  примеси в точке наблюдения  $P$  как функция угла направления ветра  $\theta$  может быть определена следующим образом. Линейный источник можно представить в виде бесконечной последовательности точечных источников, рассеяние примеси из которых описывается с помощью гауссовой теории рассеяния [4]. В этом случае вклад в концентрацию  $c(X, \theta)$  от точечного источника, рассматриваемого как бесконечно малый отрезок длины  $dY$  в окрестности точки  $Y$ , можно представить в виде

$$dc = Q_L \Phi(X, Y) dY$$

Функция  $\Phi$  описывает рассеяние примеси поперек направления ветра как функцию расстояния от точечного источника вдоль направления ветра. Общая приземная концентрация примесей в точке  $X$  определяется выражением [4]

$$c(X, \theta) = \int_{-\infty}^{Y_{\max}} Q_L \Phi(X, Y) dY \quad (1)$$

Следует отметить, что в теории гауссовой рассеяния турбулентная диффузия в направлении ветра и против него принимается равной нулю, поскольку ее влияние незначительно по сравнению с переносом примеси под действием ветра [34]. Поэтому интегрирование в формуле (1) выполняется от  $-\infty$  до  $Y_{\max} = X \operatorname{ctg} \theta$ . Величина  $Y_{\max}$  определяется как координата точки пересечения с осью  $Y$  прямой линии, проведенной через точку наблюдения  $P$  перпендикулярно направлению ветра.

В гауссовой теории рассеяния функция рассеяния  $\Phi$  в системе координат  $(x, y)$ , где  $x$  – направление вдоль распространения ветра, а  $y$  – поперечное направление, записывается в виде [35]

$$\Phi(x, y) = [2\pi U \sigma_y(x) \sigma_z(x)]^{-1} \exp\left(-\frac{\lambda x}{U}\right) \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2(x)}\right] (1+G) \exp\left[-\frac{h^2}{2\sigma_z^2(x)}\right] \quad (2)$$

Здесь  $U$  (м/с) – средняя скорость ветра;  $\sigma_y$  и  $\sigma_z$  (м) – коэффициенты поперечного рассеяния в горизонтальном и вертикальном направлениях;  $\lambda$  – коэффициент разложения примеси;  $G$  – степень отражения примеси от земной поверхности;  $h$  – высота линейного источника. При нормальных условиях коэффициент разложения примеси  $\lambda$  равен нулю, степень отражения примеси  $P$  равна единице, а высота линейного источника  $h$  мала по сравнению с коэффициентом рассеяния  $\sigma_z$  и может быть принята равной нулю.

Таблица 1

**Классы устойчивости атмосферы как функция горизонтальных флуктуаций направления ветра и параметры коэффициентов рассеяния<sup>1</sup>**

Класс	$\varphi$ , град	$A_y$	$A_z$
A	> 22.5	0.22	0.20
B	17.5 ÷ 22.5	0.16	0.12
C	12.5 ÷ 17.5	0.11	0.08
D	7.5 ÷ 12.5	0.08	0.06
E	3.8 ÷ 7.5	0.06	0.03
F	< 3.8	0.04	0.02

<sup>1</sup>Коэффициент рассеяния  $\sigma = Ax$  (м) как функция расстояния  $x$  (м) от точечного источника ( $x < 10^3$ )

Коэффициенты рассеяния  $\sigma_y$  и  $\sigma_z$  зависят от состояния атмосферы и определяются в соответствии с классификационной схемой Пасквилла – Гиффорда [35]. Согласно этой схеме, состояние атмосферы изменяется от периодов с относительно небольшой турбулентностью (класс стабильности F) до периодов с высокой турбулентностью (класс стабильности A). Для линейных источников с небольшим расстоянием от источника (не более нескольких километров) эти коэффициенты являются линейными функциями от  $x$ :  $\sigma_y = A_y x$  и  $\sigma_z = A_z x$  [36]. Классы устойчивости Пасквилла – Гиффорда в зависимости от горизонтальных флуктуаций направления ветра  $\varphi$ , полученные за 30-минутный период наблюдения [35], и соответствующие параметры коэффициентов рассеяния [36] приведены в Таблице 1.

Подстановка выражения (2) в уравнение (1) с постоянным значением интенсивности источника  $Q_L$  и связью между координатами  $(x, y)$  и  $(X, Y)$ , полученной из рис. 2, приводит после простых математических преобразований к выражению для поверхностной концентрации  $c(X, \theta)$  [37]

$$c(X, \theta) = Q_L \left[ (2\pi)^{1/2} U A_z X \right]^{-1} f(\theta) (1 + G), \quad 0 \leq \theta \leq \pi,$$

$$f(\theta) = \left[ 1 + \operatorname{sgn}(\operatorname{ctg} \theta) \operatorname{erf} \left( \frac{\operatorname{ctg} \theta}{2^{1/2} A_y} \right) \right] \quad (3)$$

Анализ уравнения (3) показывает, что приземная концентрация  $c(X, \theta)$  примеси, выделяемой линейным источником бесконечной длины для данного направления ветра, обратно пропорциональна расстоянию  $X$  от источника. Зависимость  $f = f(\theta)$  для разных классов устойчивости показана на рис. 3. Видно, что функция  $f$  все больше и больше отклоняется от своего максимального значения  $f = 2$  при углах  $\theta$ , превышающих  $50^\circ$  в зависимости от класса устойчивости. Когда направление ветра параллельно линейному источнику ( $\theta = 90^\circ$ ), функция  $f$  равна единице и быстро падает до нуля с дальнейшим увеличением угла  $\theta$ . Существенно, что ненулевые концентрации примесей наблюдаются даже при отрицательных направлениях ветра (ветер дует от точки наблюдения к линейному источнику), что объясняется протяженностью линейного источника.

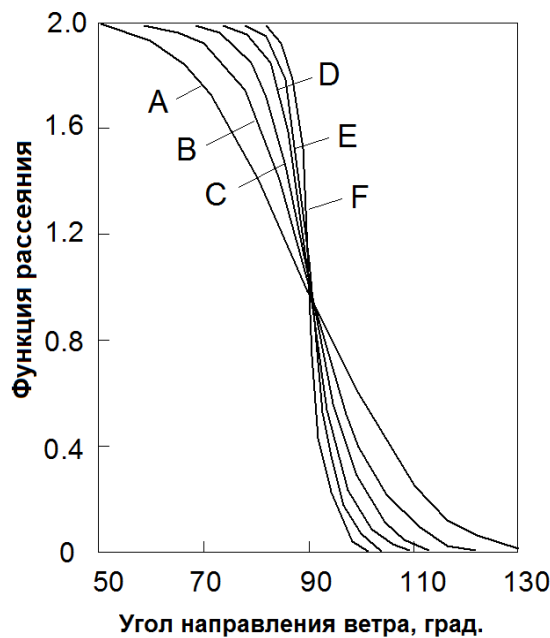


Рис. 3. Зависимость функции рассеяния  $f$  от угла направления ветра  $\theta$  для различных классов устойчивости атмосферы

Чтобы определить среднюю концентрацию примеси в точке наблюдения  $P$  в течение длительного периода времени, необходимо знать изменение интенсивности источника  $Q_L$  и метеорологических условий (скорость  $U$  и угол направления ветра  $\theta$ , класс устойчивости  $S$  и другие) за период наблюдения. Поскольку изменение параметров рассеяния носит случайный характер, концентрацию  $c(X, \theta)$  можно представить в виде случайной величины, среднее значение которой равно

$$c(X) = \sum_S \int c(X, \theta, U, Q_L, S) g(U, \theta, Q_L, S) d\theta dU dQ_L \quad (4)$$

Здесь  $g$  – плотность вероятности появления случайных величин  $U, \theta, Q_L$  и  $S$ . Подстановка выражения (3) в уравнение (4) при средней скорости ветра  $U_{av}$ , средней интенсивности линейного источника  $Q_{L,av}$ , нейтральном классе устойчивости  $D$  и круговой розе ветров приводит к следующей средней концентрации  $\langle c(X) \rangle$



$$\langle c(X) \rangle = Q_{L,av} [(2\pi)^{1/2} U_{av} A_{z,D} X]^{-1} \quad (5)$$

Загрязнение почвы вблизи крупных автомагистралей связано с осаждением вредных примесей на поверхность земли. Процесс осаждения подразделяется на сухое осаждение и вымывание каплями дождя. Сухое осаждение возникает из-за прямого контакта примеси с земной поверхностью и является преобладающим при усреднении в течение длительного периода времени [38]. Вблизи автострады (порядка нескольких сотен метров), где изменение общей массы примеси в окружающем газе из-за осаждения мало, поток осаждения к поверхности земли можно оценить, используя корреляцию  $F(X) = \langle c(X) \rangle / D$ , где  $D$  (м/с) – скорость сухого осаждения примеси.

Сравнение экспериментальных данных по рассеянию оксидов азота вблизи одной из техасских автомагистралей (FM-973) [39] с расчетом по формуле (5) приведено на рис. 4.

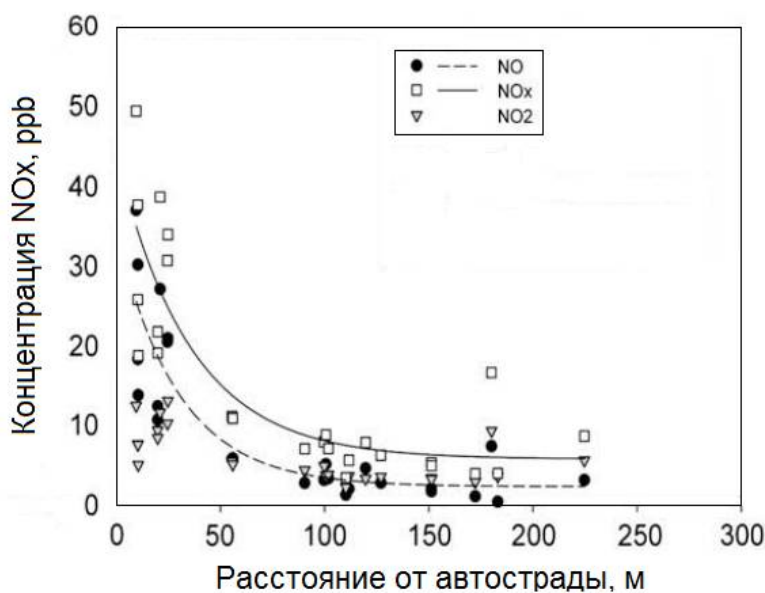


Рис. 4. Профили концентраций оксидов азота вблизи автострады FM-973 [39] в условиях перпендикулярного направления ветра

Интенсивность движения автомагистрали принята равной 17.34 автомобилей/мин с долей тяжелых транспортных средств 34 %. В расчетах использовались средние уровни выбросов  $NO_x$ , причем коэффициент эмиссии  $E_{NO_x}$  вычислялся с учетом фракции дизельных транспортных средств большой грузоподъемности [15] (см. рис. 1). Рельеф вдоль FM-973 представлял собой газон без физических барьеров и наличия перепадов высот между проезжей частью и окружающей местностью. Как видно из рис. 4, экспериментальные данные достаточно хорошо описываются обратной пропорциональной зависимостью концентрации  $NO_x$  от расстояния  $X$ .

#### 4. Концентрация вредных примесей в пределах автострады

Высокое загрязнение воздуха в пределах автострады негативно влияет на здоровье людей, так или иначе связанных с автомобильным транспортом. Поэтому важно определить уровень загрязнения воздуха в период наиболее интенсивных нагрузок на автостраду и сравнить его с текущими максимально допустимыми концентрациями для отдельных загрязняющих веществ.

Концентрацию вредных примесей в пределах автострады можно оценить путем решения задачи их накопления внутри цилиндра радиуса  $R$ , верхняя половина которого моделирует автостраду [37]. Ось цилиндра располагается вдоль оси линейного источника примеси  $i$

с интенсивностью  $Q_{Li}$  на единицу длины (ось  $Y$  на рис. 2). Уравнение диффузии примеси внутри цилиндра можно записать в виде

$$\frac{\rho \partial c_i}{\partial t} = \rho D_i \Delta c_i + S_i + R_i \quad (6)$$

Здесь  $\rho$  – плотность газа;  $c_i$  – мольно-массовая концентрация примеси  $i$ ;  $D_i$  – коэффициент диффузии;  $S_i$  – скорость поступления примеси в объем газа за счет эмиссии от линейного источника;  $R_i$  – скорость образования примеси в химических реакциях. Интенсивное перемешивание газа внутри автострады из-за движения автотранспорта приводит к выравниванию концентрации  $c_i$  внутри цилиндра и ее резкому уменьшению за пределами магистрали. Чтобы определить среднюю концентрацию  $\langle c_i \rangle$ , уравнение (6) должны быть проинтегрировано по поперечному сечению цилиндра. С учетом граничного условия на поверхности цилиндра

$$\left. \frac{D_i \partial c_i}{\partial r} \right|_{r=R} = -\alpha_i (c_i - c_{ia})$$

уравнение изменения концентрации можно записать в виде

$$\frac{\rho d \langle c_i \rangle}{dt} = -2\rho \alpha_i R^{-1} (\langle c_i \rangle - \langle c_{ia} \rangle) + \langle S_i \rangle + \langle R_i \rangle \quad (7)$$

Здесь  $\alpha_i$  – коэффициент газообмена примесями с окружающей средой;  $c_{ia}$  – концентрация примеси в окружающей среде;  $\langle S_i \rangle = 2Q_{Li} (\pi R^2 \mu_i)^{-1}$ , где  $\mu_i$  – молекулярный вес примеси  $i$ . Коэффициент обмена  $\alpha_i$  можно представить в виде

$$\alpha_i = \text{Nu}_d D_i (2R)^{-1},$$

где  $\text{Nu}_d$  – диффузионное число Нуссельта, которое в первом приближении можно положить равным 2. Интенсивность источника линейной примеси  $Q_{Li}$  определяется по известным значениям среднего коэффициента эмиссии  $E_i$  и интенсивности движения  $N$  (автомобилей/с):  $Q_{Li} = E_i N$ .

Коэффициент турбулентной диффузии примеси  $D_i$  на границе шоссе можно оценить, используя следующую процедуру. Этот коэффициент связан с коэффициентом рассеяния  $\sigma$  с помощью соотношения  $D_i = U \sigma d\sigma/dx = UA^2 x$  [35]. Максимальные значения концентрации примеси в пределах шоссе будут достигаться при скорости ветра, направленной вдоль шоссе (ось  $x$  на рис. 2 совпадает с осью  $Y$ ). Функция рассеяния  $\Phi(x, y)$ , как это видно из уравнения (2), быстро затухает при  $y^2/2\sigma^2 > 1$ , а координата  $y$  в данном случае совпадает с радиусом цилиндра  $R$ . Поэтому координата  $x$ , при которой должен быть рассчитан коэффициент диффузии  $D_i$ , может быть оценена с помощью соотношения  $x \approx R(2^{1/2} A)^{-1}$ . В дневное время при классе устойчивости А (высокий уровень солнечного излучения и небольшая скорость ветра) коэффициент диффузии  $D_i$  можно оценить как  $0.16 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при  $R = 10 \text{ м}$  и  $U = 0.1 \text{ м/с}$ .

Газодинамическая модель, описываемая уравнением (7), представляет собой модификацию реактора идеального смешения, в котором известна скорость подачи смеси в объем реактора и скорость ее удаления в окружающую среду. Важнейшей особенностью процессов, протекающих в реакторе идеального смешения при постоянной скорости массопереноса, является установление стационарного режима. Для тех примесей, которые не участвуют в химических реакциях, должно выполняться равенство  $\langle R_i \rangle = 0$ , и среднюю концентрацию примесей легко получить, приравняв правую часть уравнения (7) нулю.

Имеющиеся в настоящее время кинетические схемы химических процессов в атмосфере насчитывают сотни химических реакций и включают превращение азотсодержащих и серосодержащих компонентов, фотохимические процессы и процессы с участием органических соединений [40–42]. Эти схемы используются для численного моделирования образования и конверсии вредных примесей в воздухе. Ключевая роль в процессе фотохимического окисления примесей в атмосфере принадлежит  $\text{NO}_x$  и  $\text{VOCs}$ . Схема газофазных и гетерогенных реакций с участием этих компонентов воздуха приведена на рис. 5.

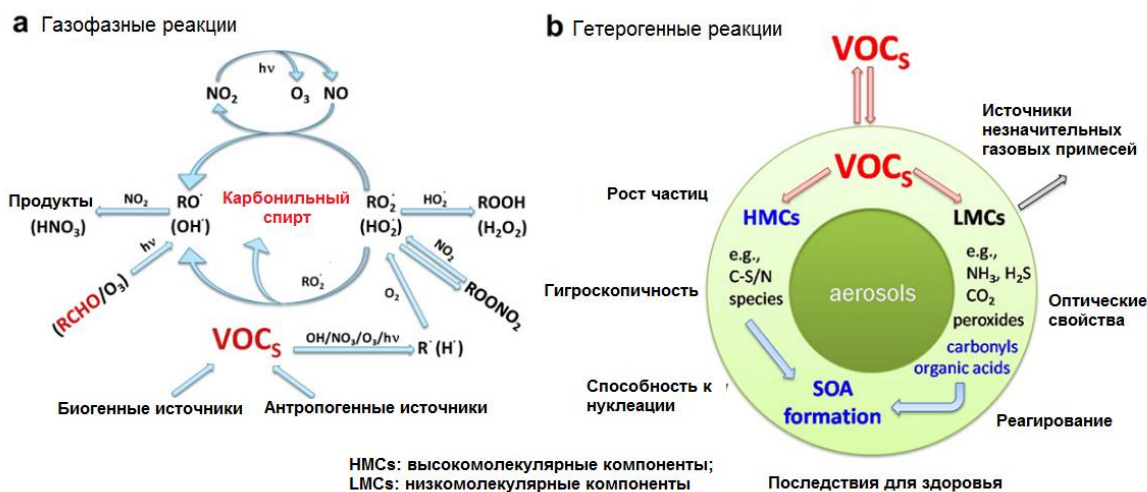


Рис. 5. Газофазные и гетерогенные реакции преобразования  $\text{NO}_x$  и  $\text{VOCs}$  [43]

Описание фотохимического превращения вредных примесей в пределах автострады основано на упрощенном кинетическом механизме RADM (Regional Acid Deposition Model) [44], который является основой более позднего механизма RASM [42]. Механизм RADM учитывает основные группы газофазных реакций и позволяет достаточно точно описать поведение химически реагирующей системы. Цепочка химических превращений в механизме RADM инициируется фотохимическим разложением  $\text{NO}_2$

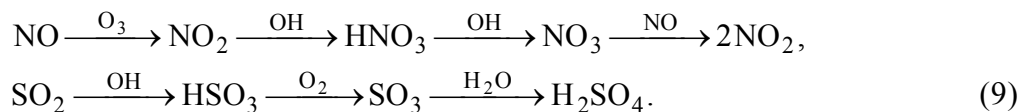


Далее происходит образование радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$ , которые вместе с  $\text{O}_3$  являются основными окислителями  $\text{NO}$  и  $\text{SO}_2$  в газовой фазе. Константа скорости фотохимического разложения  $\text{NO}_2$   $k_{\text{NO}_2}$  зависит от солнечного зенитного угла, облачности и температуры окружающей среды. Для летнего безоблачного неба эта величина изменяется от  $7.8 \times 10^{-3}$  до  $5.0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , когда зенитный угол изменяется от  $30^\circ$  до  $60^\circ$  [8]. Сплошная облачность снижает интенсивность ультрафиолетового излучения вблизи земной поверхности в  $1.5 \div 2$  раза в зависимости от времени суток  $T_d$ . Усредненные значения  $k_{\text{NO}_2}$  в дневное время, полученные из анализа результатов измерений концентраций  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  в атмосфере, предложены в [45]. Для летнего, весеннего и зимнего времени года эти значения равны  $5.8 \times 10^{-3}$ ,  $4.2 \times 10^{-3}$  и  $2.5 \times 10^{-3}$ , соответственно. Соответствующую зависимость  $k_{\text{NO}_2}$  от времени суток  $T_d$  можно получить с помощью корреляции [46]

$$k_{\text{NO}_2} = (k_{\text{NO}_2})_{\text{max}} \sin^{1/2} \left[ \pi (T_d - T_r) T_l^{-1} \right],$$

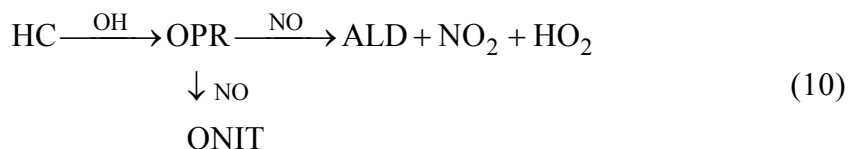
что хорошо аппроксимирует данные [45] для средних широт ( $53.5^\circ$  северной широты). Здесь  $(k_{\text{NO}_2})_{\text{max}}$  – максимальное значение константы скорости в течение дня;  $T_l$  – долгота дня (часы), а  $T_r$  – время восхода солнца.

Кинетическая схема газофазного окисления оксидов азота и серы в механизме RADM достаточно проста и может быть представлена цепочкой реакций, приводящих к образованию паров азотной и серной кислот

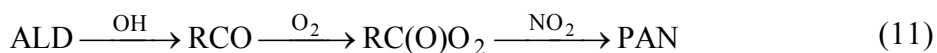


В присутствии капельной влаги (туман, низкие облака) основная масса  $\text{SO}_2$  окисляется в жидкофазных химических реакциях. Определяющую роль в жидкофазном преобразовании молекул  $\text{SO}_2$  играет их радикально-цепное окисление. Процесс инициируется взаимодействием  $\text{HSO}_3^-$  с радикалами  $\text{OH}$ , которые поступают в капли из газовой фазы [47]. Роль жидкофазных процессов в окислении  $\text{NO}$  и  $\text{HC}$  незначительна [48].

Органические компоненты в механизме RADM объединены в 16 групп стабильных компонентов и 8 групп промежуточных радикалов. Группы стабильных компонентов включают классы алканов, алкенов, альдегидов, кетонов и ароматических соединений. Окисление насыщенных и ненасыщенных углеводородов происходит в основном при их взаимодействии с радикалами  $\text{OH}$ . Получающиеся органические пероксирадикалы (OPR) дополнительно реагируют с  $\text{NO}$ , превращаясь в альдегиды (ALD) и органические нитраты (ONIT):



Константы скоростей отдельных стадий зависят от исходного углеводорода. Константа скорости первой стадии для алкенов превышает соответствующее значение для алканов более чем на порядок. Взаимодействие альдегидов с радикалами  $\text{OH}$  в атмосферных условиях вызывает цепочку реакций образования пероксиацетилнитратов (PAN):



Здесь  $\text{R}$  – углеводородный радикал. Пероксиацетилнитраты, по существу, представляют собой концентрированный экстракт смога и являются сильным окислителем, который вреден для растений и вызывает раздражение глаз.

Радикалы  $\text{OH}$  играют доминирующую инициирующую роль в цепочке реакций разрушения молекул PANs и PCDD/Fs. Процесс протекает по пути присоединения радикала  $\text{OH}$  к ароматической молекуле с образованием ароматического радикала, который далее разрушается при его взаимодействии с молекулярным кислородом и оксидом азота [49]. Скорость процесса определяется скоростью первой стадии с константой скорости  $k_{\text{OH}}$ , равной соответственно  $6.0 \times 10^{13}$  и  $4.6 \times 10^{12} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  для бензо[а]пирена и 2,3,7,8-TCDD [50].

В таблице 2 представлены расчетные данные по средним концентрациям  $\langle c_i \rangle$  основных вредных компонентов воздуха в пределах автострады через 30 минут после начала химических процессов. Расчеты проводились при интенсивности движения  $N=2$  автомобиля/с и фоновых концентрациях  $\text{O}_3$  и PAN, равных 30 и 2 ppb, соответственно. Рассчитанные концентрации сравниваются со среднесуточными предельно допустимыми концентрациями (ПДК) [51]. Можно видеть, что значение  $\langle c_i \rangle$  почти для всех основных вредных примесей превышает среднесуточную ПДК. Химические процессы приводят к увеличению концентрации  $\text{NO}_2$  примерно в 4 раза по сравнению с нереагирующим газом. Наблюдается снижение концентрации  $\text{O}_3$  по сравнению с фоновой концентрацией вследствие его расхода в окислительных процессах. Химические процессы практически не изменяют концентрацию бензо[а]пирена и PCDD/Fs из-за малости соответствующих констант скорости.

Таблица 2

Сравнение расчетных концентраций вредных веществ в пределах авто-  
страды со среднесуточными ПДК

Вещество	$E_i$ , мг км <sup>-1</sup>	$\langle c_i \rangle$ , мг м <sup>-3</sup>	ПДК, мг м <sup>-3</sup>
CO	$1.5 \times 10^2$	$5.2 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^0$
SO <sub>2</sub>	$2.1 \times 10^1$	$7.6 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-2}$
NO	$5.0 \times 10^2$	$2.0 \times 10^0$	$6.0 \times 10^{-2}$
NO <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^1$	$7.6 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-2}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-1}$
HNO <sub>3</sub>	–	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-1}$
PM <sub>2.5</sub>	$1.0 \times 10^2$	$4.1 \times 10^{-1}$	$3.5 \times 10^{-2}$
Benzo[a] pyrene	$2.0 \times 10^{-5}$	$7.7 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
PCDD/Fs <sup>2</sup>	$1.0 \times 10^{-7}$	$4.2 \times 10^{-10}$	$5.0 \times 10^{-10}$
O <sub>3</sub>	–	$1.2 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-2}$
PAN	–	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-1}$

**5. Биоаккумуляция вредных примесей в придорожной растительности**

Негативное влияние микропримесей вредных веществ, находящихся в атмосферном воздухе, на человека связано, прежде всего, с биоаккумуляцией этих соединений растительностью и их включением в пищевую цепочку. Будучи мощным источником вредных веществ, автострада приводит к загрязнению сельскохозяйственных угодий (полей, лугов, пастбищ), расположенных в непосредственной близости от дорожного полотна.

Существуют три основных канала поступления вредных веществ в листья растений: (1) из воздуха за счет массообмена паров полуволетучих органических соединений с растительным материалом; (2) из почвы через корни растений; и (3) из частиц аэрозоля, осаждающихся на листья растений, на поверхности которых адсорбированы органические соединения. Первый канал преобладает, особенно для гидрофобных соединений [52]. Таким образом, биоаккумуляция вредных веществ в листьях растений может рассматриваться как процесс установления фазового равновесия между атмосферным воздухом и растительным материалом. Коэффициент равновесия растение-воздух можно записать в виде

$$K_{PA} = \frac{(c_P)_{eq}}{(c_A)_{eq}},$$

где  $(c_P)_{eq}$  и  $(c_A)_{eq}$  – равновесная концентрация органического соединения, соответственно, в растении (г/м<sup>-3</sup> растительного материала) и в воздухе (г/м<sup>-3</sup> воздуха).

Наибольшей способностью накапливать вредные вещества в растениях обладают жироподобные вещества (липиды и кутин), которые являются частью живых клеток и играют важную роль в биохимических процессах. Наиболее распространенной модельной системой для этих веществ является октанол [53]. Поэтому коэффициент равновесия воздух/растение  $K_{PA}$  можно представить в виде  $K_{PA} = \nu_L K_{OA}$ , где  $\nu_L$  – объем липидов и кутина в свежем растительном материале,  $K_{OA}$  – коэффициент равновесия октанол/воздух. Более точная корреляция  $K_{PA} = m K_{OA}^n$  была предложена в [54], где на основе анализа экспериментальных данных были определены параметры  $m$  и  $n$  для ряда растений. В частности, параметры вышеуказанных зависимостей для одной из наиболее распространенных кормовых и газонных трав – плевела многоцветного (*Lolium multiflorum*) равны  $\nu_L = 0.01$ ,  $m = 2.75 \times 10^{-4}$ ,  $n = 1.15$ .

Существует большое количество моделей различных уровней сложности, которые предназначены для оценки влияния вредных веществ в воздухе на их биоаккумуляцию растениями [55]. В простейшем случае процесс накопления органических загрязнителей в растительном материале описывается общим кинетическим уравнением вида [56]

$$\frac{dc_P}{dt} = k_{eff} V_P^{-1} (c_A - c_P K_{PA}^{-1}),$$

$$k_{eff} = [D_t^{-1} + (k_P a_P V_P)^{-1}]^{-1} \quad (12)$$

Здесь  $k_{eff}$  – эффективный коэффициент массообмена между атмосферным воздухом и растительностью (м/с);  $V_P$  – объем растительного материала на единицу поверхности земли ( $\text{м}^3/\text{м}^2$ );  $D_t$  – скорость осаждения примеси из-за турбулентной диффузии в вертикальном направлении (м/с);  $k_P$  – коэффициент массообмена через кутикулу, которая представляет собой слой кутина, покрывающий поверхность листа сплошной пленкой (м/с);  $a_P$  – удельная поверхность листьев ( $\text{м}^2/\text{м}^3$  растительного материала).

Чтобы упростить дальнейшее рассмотрение, направление ветра выбирается так, чтобы оно совпадало с направлением координат  $X$ , когда угол направления ветра  $\theta$  равен нулю (см. рис. 2). Поверхностная концентрация  $c_A$  примеси рассчитывается по формуле (3)

$$c_A = 2Q_L [(2\pi)^{1/2} U A_{zx}]^{-1} (1 + G) \quad (13)$$

Степень отражения примеси от земной поверхности  $G$  в случае, когда поглощение примеси земной поверхностью происходит только за счет ее биоаккумуляции растительностью, можно записать в виде [57]

$$G = 1 - k_{eff} (D_t c_A)^{-1} \left( c_A - \frac{c_P}{K_{PA}} \right) \quad (14)$$

Как видно из уравнения (14), при наличии равновесия между растительностью и воздухом для данной примеси коэффициент отражения  $G$  равен единице. В начальный момент времени, когда  $c_P$  равно нулю, значение  $G$  зависит от характера массообмена между воздухом и растительным материалом. Если лимитирующим процессом является массообмен через кутикулу листьев, для скорости осаждения примеси выполняется соотношение  $D_t \gg k_P a_P V_P$ , а коэффициент отражения  $G$  равен единице. В противоположном случае имеет место соотношение  $G = 0$ , что означает, что в листьях растительности происходит полное поглощение примеси, выпавшей на поверхность земли.

Расчет биоаккумуляции органических микропримесей в придорожной растительности по формулам (12)–(14) был выполнен в [57] на примере PCDD/Fs. Данные для расчета кинетики массопереноса между воздухом и растительностью были взяты из [56]: объем растительного материала на единице поверхности земли  $V_P$  равен  $1.5 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2$ ; удельная поверхность листьев  $a_P$  равна  $7.2 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ; коэффициент массопередачи через кутикулу листьев  $k_P$  равен  $8.0 \times 10^{-12} K_{OA}$ , где  $K_{OA}$  для PCDD/Fs равен  $5.0 \times 10^{10}$  [58]; объем  $v_L$  липидов и кутинов в свежем растительном материале равен 0.01. Для состояния атмосферы выбран класс устойчивости C со средней скоростью ветра  $U = 3$  м/с. Скорость  $D_t$  осаждения примеси вследствие турбулентной диффузии в вертикальном направлении рассчитывается как  $D_t = UHx^{-1}$ , где высота  $H$  подъема линейного источника примеси над поверхностью земли равна 1 м. Интенсивность движения  $N$  вдоль автострады равна одному транспортному средству в секунду, что соответствует средней интенсивности автострады 86400 транспортных средств в день. Среднее значение эмиссии  $E$  для PCDD/Fs выбрано равным  $10 \text{ пг I-TEQ км}^{-1}$  при оптимальной скорости транспортных средств  $100 \text{ км/ч}$ .

Динамика биоаккумуляции PCDD/Fs приведена на рис. 6 и 7. Анализ рис. 6 показывает, что абсолютное значение поверхностной концентрации  $c_A$  примеси увеличивается по мере протекания процесса из-за увеличения коэффициента отражения  $P$ . Характерное время установления равновесия между газовой фазой и растительным материалом на расстоянии  $x = 20$  м от автострады составляет около 50 дней.

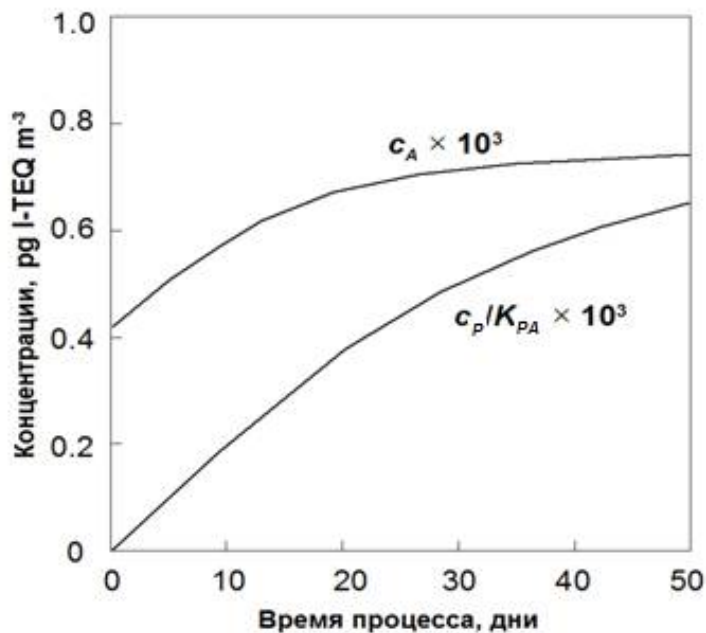


Рис. 6. Динамика изменения концентрации 2,3,7,8-TCDD в газовой фазе  $c_A$  и растительном материале  $c_p$  на расстоянии  $x=20$  м от автострады

Результаты расчета, приведенные на рис. 7, указывают на то, что концентрация  $c_p$  все больше и больше отличается от равновесной концентрации при увеличении расстояния  $x$ , а на расстоянии  $x$  более 100 м равновесие с газовой фазой не устанавливается в течение всего летнего периода времени.

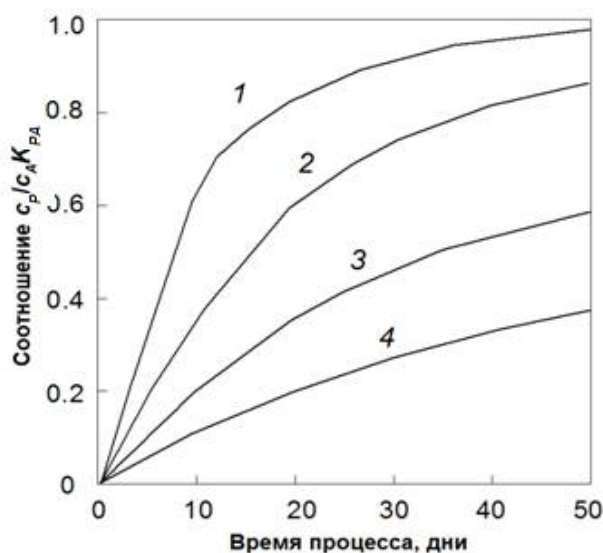


Рис. 7. Динамика установления равновесия между воздухом и растительным материалом для 2,3,7,8-TCDD на расстоянии  $x=10$  (1), 20 (2), 50 (3) и 100 м (4) от полотна дороги

Наличие жилых районов в непосредственной близости от автострады приводит к постоянному прямому воздействию вредных веществ на человека. Тем не менее, попадание вредных веществ в организм человека непосредственно из газовой фазы через органы дыхания для некоторых веществ составляет лишь небольшую долю от общего поступления, в ко-

тором определяющую роль играет пищевая цепочка «атмосфера – корм – животные – продукты питания – человек» [59]. Поэтому интересно рассмотреть процесс накопления вредных веществ в организме человека на примере наиболее токсичных их представителей, таких как 2,3,7,8-TCDD и BaP.

Степень распределения летучих веществ по фазам для многофазных систем определяется сравнением фугитивностей данной примеси в разных фазах. Фугитивность примеси  $f$  рассчитывается с помощью соотношения

$$f = \frac{c}{ZM},$$

где  $c$  – концентрация примеси в данной фазе ( $\text{г/м}^3$ );  $Z$  – фугитивная емкость фазы для данной примеси ( $\text{моль м}^{-3} \text{Па}^{-1}$ ), а  $M$  – молекулярный вес примеси ( $\text{г/моль}$ ). При наличии фазового равновесия в системе фугитивности данной примеси в разных фазах совпадают.

Наземные экосистемы погружены в воздух. Таким образом, воздух является удобной фазой для анализа биоаккумуляции вредных веществ в живых организмах [59]. Фугитивная емкость воздуха  $Z_A$  определяется по формуле

$$Z_A = (RT)^{-1},$$

где  $R = 8.31 \text{ Па м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – температура. Фугитивная емкость  $Z_P$  растительного материала, в котором основными аккумуляторами вредных веществ являются жироподобные вещества, моделируемые октанолом, равна

$$Z_P = v_L K_{OA} Z_A$$

Животные организмы, включая организм человека, рассматриваются аналогичным образом с заменой  $v_L$  на объемную долю жировых тканей  $v_F$ . Следует отметить, что температура животных, как правило, значительно отличается от температуры окружающей среды. Поэтому фугитивная емкость живых организмов при определении равновесных концентраций рассчитывается при температуре, типичной для данного организма. В частности, для PCDD имеет место следующее соотношение:

$$Z(T) = Z(298) \exp \left[ -11300 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad [56]$$

Согласно данным расчета биоаккумуляции вредных веществ растительностью, поверхностная концентрация  $c_A$  для 2,3,7,8-TCDD на расстоянии 50 м от автострады через 50 дней после начала процесса равна  $3.89 \times 10^{-4} \text{ пг I-TEQ м}^{-3}$ . Концентрация  $c_P$  равна, соответственно,  $3.33 \times 10^4 \text{ пг I-TEQ м}^{-3}$ , а отношение  $c_P/c_A K_{PA}$  равно 0.62, то есть концентрация этого соединения в растительном материале составляет всего 62% от равновесной концентрации. Если предположить, что человек весом 70 кг и плотностью тела  $10^3 \text{ кг/м}^3$  ежедневно выпивает 1 литр молока, для производства которого требуется 3 кг растительного материала с плотностью  $900 \text{ кг/м}^3$ , тогда потребляемая доза  $D$  этого соединения при отсутствии потерь равна  $1.6 \text{ пг I-TEQ кг}^{-1} \text{ день}^{-1}$ .

Для оценки канцерогенного риска обычно используется формула  $r = SD$ , где  $r$  – вероятность заболевания (один дополнительный случай на  $r^{-1}$  человека на протяжении всей жизни), а  $S$  – коэффициент канцерогенности соединения. Коэффициент  $S$  для 2,3,7,8-TCDD равен  $10^{-5} \text{ кг день/пг}$  [60]. Следовательно, полученная выше потребленная доза  $D$  дает вероятность заболевания  $r = 1.6 \times 10^{-5}$ . Для сравнения следует отметить, что суточная предельная доза (норма) 2,3,7,8-TCDD по данным USEPA (Агентство по охране окружающей среды США) оценивается как  $r = 10^{-6}$  [60].



Интересно оценить равновесную концентрацию 2,3,7,8-TCDD в организме человека  $c_H$ . Период полураспада этого соединения составляет приблизительно 7 лет [59], что дает значение константы скорости распада  $\gamma = 3.14 \times 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ . В равновесии имеет место соотношение  $D = \gamma c_H$ , из которого для равновесной концентрации  $c_H$  получается значение  $5.9 \times 10^6 \text{ пг I-TEQ м}^{-3}$ . Это значение равновесной концентрации позволяет оценить фугитивность  $f_H$  для 2,3,7,8-TCDD в организме человека как  $f_H = 7.57 \times 10^{-3} \text{ пПа}$  при  $v_F = 0.1$ ,  $M = 322 \text{ г/моль}$  и  $T = 310 \text{ К}$ . Фугитивность этого соединения в воздухе равна  $2.99 \times 10^{-3} \text{ пПа}$  при  $T = 298 \text{ К}$  и  $c_A = 3.89 \times 10^{-4} \text{ пг I-TEQ м}^{-3}$ , что дает значение 2.53 для отношения  $f_H/f_A$ . Согласно данным по измерению концентраций  $c_H$  и  $c_A$  [59], отношение  $f_H/f_A = 1.5$ . Таким образом, концентрация 2,3,7,8-TCDD в организме человека превышает равновесную концентрацию  $(c_H)_0 = f_A Z_H M$ , что указывает на доминирующую роль пищевой цепи в поступлении этого соединения в жировые ткани, которые являются основным аккумулятором токсичных веществ в живых организмах.

Результаты расчета биоаккумуляции ВаР в придорожной растительности дают следующие концентрации на расстоянии 50 м от автострады через 50 дней после начала процесса:

$$c_A = 1.4 \times 10^{-5} \text{ мкг м}^{-3}, \quad c_P = 2.19 \times 10^3 \text{ мкг м}^{-3}, \quad \frac{c_P}{c_A K_{PA}} = 0.099$$

Доза  $D$  потребления этого соединения человеком в условиях, описанных выше, равна  $0.104 \text{ мкг/(кг день)}$ , что при коэффициенте канцерогенности  $S = 7.3 \times 10^{-3} \text{ кг день/мкг}$  [61] приводит к вероятности заболевания  $r = 7.67 \times 10^{-4}$ . Период полураспада ВаР составляет 45 дней [61], что дает значение константы скорости распада  $\gamma = 1.76 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$  и равновесной концентрации ВаР в организме человека  $c_H = 6.82 \times 10^4 \text{ мкг/м}^3$ . Фугитивности  $f_A$  и  $f_H$  в этом случае равны  $1.37 \times 10^{-4}$  и  $9.76 \times 10^{-6} \text{ мкПа}$ , соответственно, а отношение  $f_H/f_A = 0.07$ . Таким образом, роль пищевой цепи в накоплении ВаР в организме человека не столь важна, чем в случае 2,3,7,8-TCDD.

## 6. Заключение

Дорожное движение является одним из наиболее значительных источников загрязнения атмосферы в городских районах. Поэтому исследование физических, химических и биохимических процессов, протекающих в непосредственной близости от автострады, имеет большое значение. Наиболее токсичными компонентами выбросов на автостраде являются  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{VOCs}$ ,  $\text{PM}$ ,  $\text{PAHs}$ ,  $\text{PCDD/Fs}$  и тяжелые металлы. Их рассеяние обычно описывается моделями гауссова типа с соответствующими коэффициентами рассеяния, которые зависят от состояния атмосферы.

Сильное загрязнение воздуха в пределах автострады негативно влияет на здоровье людей, так или иначе связанных с автомобильным транспортом. Фотохимическое преобразование вредных компонентов в пределах автострады включает фотохимические процессы, конверсию соединений азота и серы, а также процессы с участием органических соединений. Негативное влияние на человека токсичных соединений, содержащихся в атмосферном воздухе вблизи автострады, связано также с биоаккумуляцией этих соединений растительностью и их включением в пищевую цепочку.

## Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах» (номер гос. регистрации АААА-А19-119012990112-4).

## Литература

1. Gilbert, N. L., Golberg, M. S., Brook, J. R., Jerrett, M. The influence of highway traffic on ambient nitrogen dioxide concentrations beyond the immediate vicinity of highways // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. P. 2670-2673.
2. Olson D.A., McDow S.R. Near roadway concentrations of organic source markers // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. P. 2862-2867.
3. Nagendra S.M.S., Khare M. Line source emission modeling // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. P. 2083-2098.
4. Seinfeld J.H., Pandis .SN. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New Jersey: Wiley, 2016.
5. Sahlodin A.M., Sotudeh-Gharebagh R., Zhu Y. Modeling of dispersion near roadways based on the vehicle-induced turbulence concept // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. P. 92-102.
6. Szopa S., Aumont B., Madronich S. Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry simulations // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P. 2519-2538.
7. Dechaux J.C., Zimmermann V., Coddeville P. Effect of clouds on photolysis rates at the surface: A practical method of estimation and its application to a modeling study of the formation of photochemical oxidants // *Atmos. Environ.* 1990. V. 24A. P. 1705-1711.
8. Leone J.A., Seinfeld J.H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog // *Atmos. Environ.* 1985. V. 19. P. 437-464.
9. Gobas F.A.P.C., Burkhard L.P., Doucette W.J., Sappington K.G., Verbruggen E.M.J., Hope B.K., Bonnell M.A., Arnot J.A., Tarazona J.V. Review of existing terrestrial bioaccumulation models and terrestrial bioaccumulation modeling needs for organic chemicals // *Integ. Environ. Assess. Manag.* 2015. V. 12. P. 123-134.
10. Czub G., McLachlan M.S. A food chain model to predict the levels of lipophilic organic contaminants in humans // *Environ. Toxicol. Chem.* 2004. V. 23. P. 2356-2366.
11. Karavalakis G., Pouloupoulos S., Zervas E. Impact of diesel fuels on the emissions of non-regulated pollutants // *Fuel.* 2012. V. 102. P. 85-91.
12. Wang J., Jin L., Gao J., Shi J., Zhao Y., Liu S., Jin T., Bai Z., Wu C.-Y. Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles // *Sci Total Environ.* 2013. V. 445-446. P. 110-116.
13. Ait-Helal W., Beeldens A., Boonen E., Borbon A., Boréave A., Cazaunau M., Chen H., et al. On-road measurements of NMVOCs and NO<sub>x</sub>: Determination of light-duty vehicles emission factors from tunnel studies in Brussels city center // *Atmos. Environ.* 2015. V. 122. P. 799-807.
14. Kwon S., Park Y., Park J., Kim J., Choi K.-H., Cha J.-S. Characteristics of on-road NO<sub>x</sub> emissions from Euro 6 light-duty diesel vehicles using a portable emissions measurement system // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 576. P. 70-77.
15. Gordon M., Staebler R.M., Liggio J., Li S.-M., Wentzell J., Lu G., Lee P., Brook J.R. Measured and modeled variation in pollutant concentration near roadways // *Atmos. Environ.* 2012. V. 57. P. 138-145.
16. Rey M.D., Font R., Aracil I. PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 278. P. 116-123.
17. Zhang Y., Wang X., Li G., Yang W., Huang Z., Zhang Z., Huang X., Deng W., Liu T., Huang Z., Zhang Z. Emission factors of fine particles, carbonaceous aerosols and traces gases from road vehicles: Recent tests in an urban tunnel in the Pearl River Delta, China // *Atmos. Environ.* 2015. V. 122. P. 876-884.

18. Tsai J.-H., Chang S.-Y., Chiang H.-L. Volatile organic compounds from the exhaust of light-duty diesel vehicles // *Atmos. Environ.* 2012. V. 61. P. 499-506.
19. Maricq M.M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review // *J. Aerosol. Sci.* 2007. V. 38. P. 1079-1118.
20. Frank B., Schlögl R., Su D.S. Diesel soot toxification // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 3026-3027.
21. Mancilla Y., Mendoza A. A tunnel study to characterize PM<sub>2.5</sub> emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey // *Atmos. Environ.* 2012. V. 59. P. 449-460.
22. Perrone M.G., Carbone C., Faedo D., Ferrero L., Maggioni A., Sangiorgi G., Bolzacchini E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes // *Atmos. Environ.* 2014. V. 82. P. 391-400.
23. Gerasimov G. Modeling study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans behavior in flue gases under electron beam irradiation // *Chemosphere.* 2016. V. 158. P. 100-106.
24. Laroo C.A., Schenk C.R.L., Sanchez J., McDonald J., Smith P.L. Emissions of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs from legacy on-road heavy-duty diesel engines // *Chemosphere.* 2012. V. 89. P. 1287-1294.
25. Chang M.B., Chang S.H., Chen Y.W., Hsu H.C. Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan // *Sci. Total Environ.* 2004. V. 325. P. 129-138.
26. Sandelin K., Backman R. A simple two-reactor method for predicting distribution of trace elements in combustion systems // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 4508-4513.
27. Pulles T., van der Gon H.D., Appelman W., Verheul M. Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles // *Atmos. Environ.* 2012. V. 61. P. 641-651.
28. Борисов В.Е., Якуш С.Е. Применение адаптивных иерархических сеток для расчета течений реагирующих газов // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2015. Т.16, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-2/articles/544/>
29. Zhong J., Cai X.M., Bloss W.J. Modeling photochemical pollutants in a deep urban street canyon: Application of a coupled two-box model approximation // *Atmos. Environ.* 2016. V. 143. P. 86-107.
30. Gibson M.D., Kundu S., Satish M. Dispersion model evaluation of PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from point and major line sources in Nova Scotia, Canada using AERMOD Gaussian plume air dispersion model // *Atmos. Pollut. Res.* 2013. V. 4. P. 157-167.
31. Brusca S., Famoso F., Lanzafame R., Mauro S., Messina M., Strano S. PM<sub>10</sub> Dispersion Modeling by Means of CFD 3D and Eulerian-Lagrangian Models: Analysis and Comparison with Experiments // *Energy Proc.* 2016. V. 101. P. 329-336.
32. Venkatram A., Snyder M., Isakov V. Modeling the impact of roadway emissions in light wind, stable and transition conditions // *Transport Res. D.* 2013. V. 24. P. 110-119.
33. Shorshani M.F., Seigneur C., Rehn L.P., Chanut H., Pellan Y., Jaffrezo J., Charron A., André M. Atmospheric dispersion modeling near a roadway under calm meteorological conditions // *Transport Res. D.* 2015. V. 34. P. 137-154.
34. Bange P., Janssen L.H.J.M., Nieuwstadt F.T.M., Visser H., Erbrink J.J. Improvement of the modeling of daytime nitrogen oxide oxidation in plumes by using instantaneous plume dispersion parameters // *Atmos. Environ. A.* 1991. V. 25. P. 2321-2328.
35. Bowne N.E. Atmospheric Dispersion. In: Calvert S, Englund H (eds) *Handbook of air pollution technology.* New York: Wiley, 1984. P. 859-893.
36. Griffiths R.F. Errors in the use of the Briggs parameterization for atmospheric dispersion coefficients // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. P. 2861-2865.
37. Герасимов Г.Я. Эмиссия и фотохимическое преобразование вредных веществ в зоне действия автострады // *Химическая физика.* 2000. Т. 19. № 10. С. 62-67.
38. Hirabayashi S., Kroll C.N., Nowak D.J. Component-based development and sensitivity analyses of an air pollutant dry deposition model // *Environ. Model. Software.* 2011. V. 26. P. 804-816.

39. Clements A.L., Jia Y., Denbleyker A., McDonald-Buller E., Fraser M.P., Allen D.T., Collins D.R., Michel E., Pudota J., Sullivan D., Zhu Y. Air pollutant concentrations near three Texas roadways, part II: Chemical characterization and transformation of pollutants // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. P. 4523-4534.
40. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. P. 25847-25879.
41. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 1461-1738.
42. Goliff W.S., Stockwell W.R., Lawson C.V. The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2 // *Atmos. Environ.* 2013. V. 68. P. 174-185.
43. Shen X., Zhao Y., Chen Z., Huang D. Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 2013. V. 68. P. 297-314.
44. Stockwell W.R. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model // *Atmos. Environ.* 1986. V. 20. P. 1615-1632.
45. Janssen L.H.J.M., Van Wakeren J.H.A., Van Duuren H., Elshout A.J. A classification of no oxidation rates in power plant plumes based on atmospheric conditions // *Atmos. Environ.* 1988. V. 22. P. 43-53.
46. Герасимов Г.Я. Распространение и фотохимическое преобразование вредных веществ вблизи крупного города // *Химическая физика.* 2006. Т. 25. № 2. С. 72-80.
47. Gerasimov G. Modeling study of electron-beam polycyclic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons treatment // *Radiat. Phys. Chem.* 2007. V. 76. P. 27-36.
48. Hewitt C.N. The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. P. 1155-1170.
49. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 2063-2101.
50. Gerasimov G. Kinetic mechanisms of electron-beam induced polycyclic aromatic hydrocarbons transformation in flue gases // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. P. 895-911.
51. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М.: Мин-во здравоохранения, 2003.
52. Vacci E., Calamari D., Gaggi C., Vighi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: Experimental measurements and correlation // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 885-889.
53. Rieder M. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: Discussion of a fugacity-based model // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P. 829-837.
54. Kömp P., McLachlan M.S. Interspecies Variability of the Plant/Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2944-2948.
55. Fantke P., Arnot J.A., Doucette W.J. Improving plant bioaccumulation science through consistent reporting of experimental data // *J. Environ. Manage.* 2016. V. 181. P. 374.
56. McLachlan M.S., Welsch-Pausch K., Tolls J. Field validation of a model of the uptake of gaseous SOC in *Lolium multiflorum* (Rue Grass) // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 1998-2004.
57. Герасимов Г.Я. Распространение конденсирующихся органических соединений вблизи авто-страды // *Химическая физика.* 2002. Т. 21. № 6. С. 80-86.
58. Horstmann M., McLachlan M.S. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. P. 1799-1809.
59. McLachlan M.S. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 252-259.
60. Dowd R.M. Regulatory focus: EPA revisits dioxin risks // *Environ. Sci. Technol.* 1988. V. 22. P. 373-373.
61. Peters C.A., Knightes C.D., Brown D.G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 4499-4507.

## References

1. Gilbert, N. L., Golberg, M. S., Brook, J. R., Jerrett, M., “The influence of highway traffic on ambient nitrogen dioxide concentrations beyond the immediate vicinity of highways,” *Atmos. Environ.*, Vol. 41, 2007, pp. 2670–2673.
2. Olson, D. A., McDow, S. R., “Near roadway concentrations of organic source markers,” *Atmos. Environ.*, Vol. 43, 2009, pp. 2862–2867.
3. Nagendra, S. M. S., Khare, M., “Line source emission modeling,” *Atmos. Environ.*, Vol. 36, 2002, pp. 2083–2098.
4. Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, New Jersey: Wiley, 2016.
5. Sahlodin, A. M., Sotudeh-Gharebagh, R., Zhu, Y., “Modeling of dispersion near roadways based on the vehicle-induced turbulence concept,” *Atmos. Environ.*, Vol. 41, 2007, pp. 92–102.
6. Szopa, S., Aumont, B., Madronich, S., “Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry simulations,” *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 5, 2005, pp. 2519–2538.
7. Dechaux, J. C., Zimmermann, V., Coddeville, P., “Effect of clouds on photolysis rates at the surface: A practical method of estimation and its application to a modeling study of the formation of photochemical oxidants,” *Atmos. Environ.*, Vol. 24A, 1990, pp. 1705–1711.
8. Leone, J. A., Seinfeld, J. H., “Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog,” *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 1985, pp. 437–464.
9. Gobas, F. A. P. C., Burkhard, L. P., Doucette, W. J., Sappington, K. G., Verbruggen, E. M. J., Hope, B. K., Bonnell, M. A., Arnot, J. A., Tarazona, J. V., “Review of existing terrestrial bioaccumulation models and terrestrial bioaccumulation modeling needs for organic chemicals,” *Integ. Environ. Assess. Manag.*, Vol. 12, 2015, pp. 123–134.
10. Czub, G., McLachlan, M. S., “A food chain model to predict the levels of lipophilic organic contaminants in humans,” *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 23, 2004, pp. 2356–2366.
11. Karavalakis, G., Pouloupoulos, S., Zervas, E., “Impact of diesel fuels on the emissions of non-regulated pollutants,” *Fuel*, Vol. 102, 2012, pp. 85–91.
12. Wang, J., Jin, L., Gao, J., Shi, J., Zhao, Y., Liu, S., Jin, T., Bai, Z., Wu, C.-Y., “Investigation of speciated VOC in gasoline vehicular exhaust under ECE and EUDC test cycles,” *Sci Total Environ.*, Vol. 445–446, 2013, pp. 110–116.
13. Ait-Helal, W., Beeldens, A., Boonen, E., Borbon, A., Boréave, A., Cazaunau, M., Chen, H., et al., “On-road measurements of NMVOCs and NO<sub>x</sub>: Determination of light-duty vehicles emission factors from tunnel studies in Brussels city center,” *Atmos. Environ.*, Vol. 122, 2015, pp. 799–807.
14. Kwon, S., Park, Y., Park, J., Kim, J., Choi, K.-H., Cha, J.-S., “Characteristics of on-road NO<sub>x</sub> emissions from Euro 6 light-duty diesel vehicles using a portable emissions measurement system,” *Sci Total Environ.*, Vol. 576, 2017, pp. 70–77.
15. Gordon, M., Staebler, R.M., Liggio, J., Li, S.-M., Wentzell, J., Lu, G., Lee, P., Brook, J. R., “Measured and modeled variation in pollutant concentration near roadways,” *Atmos. Environ.*, Vol. 57, 2012, pp. 138–145.
16. Rey, M. D., Font, R., Aracil, I., “PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator,” *J. Hazard. Mater.*, Vol. 278, 2014, pp. 116–123.
17. Zhang, Y., Wang, X., Li, G., Yang, W., Huang, Z., Zhang, Z., Huang, X., Deng, W., Liu, T., Huang, Z., Zhang, Z., “Emission factors of fine particles, carbonaceous aerosols and traces gases from road vehicles: Recent tests in an urban tunnel in the Pearl River Delta, China,” *Atmos. Environ.*, Vol. 122, 2015, pp. 876–884.

18. Tsai, J.-H., Chang, S.-Y., Chiang, H.-L., “Volatile organic compounds from the exhaust of light-duty diesel vehicles,” *Atmos. Environ.*, Vol. 61, 2012, pp. 499–506.
19. Maricq, M. M., “Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review,” *J. Aerosol. Sci.*, Vol. 38, 2007, pp. 1079–1118.
20. Frank, B., Schlögl, R., Su, D. S., “Diesel soot toxification,” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 47, 2013, pp. 3026–3027.
21. Mancilla, Y., Mendoza, A., “A tunnel study to characterize PM<sub>2.5</sub> emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey,” *Atmos. Environ.*, Vol. 59, 2012, pp. 449–460.
22. Perrone, M. G., Carbone, C., Faedo, D., Ferrero, L., Maggioni, A., Sangiorgi, G., Bolzacchini, E., “Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes,” *Atmos. Environ.*, Vol. 82, 2014, pp. 391–400.
23. Gerasimov, G., “Modeling study of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans behavior in flue gases under electron beam irradiation,” *Chemosphere*, Vol. 158, 2016, pp. 100–106.
24. Laroo, C. A., Schenk, C. R. L., Sanchez, J., McDonald, J., Smith, P. L., “Emissions of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs from legacy on-road heavy-duty diesel engines,” *Chemosphere*, Vol. 89, 2012, pp. 1287–1294.
25. Chang, M. B., Chang, S. H., Chen, Y. W., Hsu, H. C., “Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan,” *Sci. Total Environ.*, Vol. 325, 2004, pp. 129–138.
26. Sandelin, K., Backman, R., “A simple two-reactor method for predicting distribution of trace elements in combustion systems,” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, 1999, pp. 4508–4513.
27. Pulles, T., van der Gon, H. D., Appelman, W., Verheul, M., “Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles,” *Atmos. Environ.*, Vol. 61, 2012, pp. 641–651.
28. Borisov, V. E., Yakush, S. E., “Application of adaptive hierarchical grids to simulation of reacting gas flows,” *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 16, No. 2, 2015. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-2/articles/544/>
29. Zhong, J., Cai, X. M., Bloss, W. J., “Modeling photochemical pollutants in a deep urban street canyon: Application of a coupled two-box model approximation,” *Atmos. Environ.*, 2016, Vol. 143, pp. 86–107.
30. Gibson, M. D., Kundu, S., Satish, M., “Dispersion model evaluation of PM<sub>2.5</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from point and major line sources in Nova Scotia, Canada using AERMOD Gaussian plume air dispersion model,” *Atmos. Pollut. Res.*, Vol. 4, 2013, pp. 157–167.
31. Brusca, S., Famoso, F., Lanzafame, R., Mauro, S., Messina, M., Strano, S., “PM<sub>10</sub> Dispersion Modeling by Means of CFD 3D and Eulerian–Lagrangian Models: Analysis and Comparison with Experiments,” *Energy Proc.*, 2016, Vol. 101, pp. 329–336.
32. Venkatram, A., Snyder, M., Isakov, V., “Modeling the impact of roadway emissions in light wind, stable and transition conditions,” *Transport Res. D.*, Vol. 24, 2013, pp. 110–119.
33. Shorshani, M. F., Seigneur, C., Rehn, L. P., Chanut, H., Pellan, Y., Jaffrezo, J., Charron, A., André, M., “Atmospheric dispersion modeling near a roadway under calm meteorological conditions,” *Transport Res. D.*, Vol. 34, 2015, pp. 137–154.
34. Bange, P., Janssen, L. H. J. M., Nieuwstadt, F. T. M., Visser, H., Erbrink, J. J., “Improvement of the modeling of daytime nitrogen oxide oxidation in plumes by using instantaneous plume dispersion parameters,” *Atmos. Environ. A.*, Vol. 25, 1991, pp. 2321–2328.
35. Bowne, N. E., *Atmospheric Dispersion. In: Calvert S, Englund H (eds) Handbook of air pollution technology*, New York: Wiley, 1984, pp. 859–893.
36. Griffiths, R. F., “Errors in the use of the Briggs parameterization for atmospheric dispersion coefficients,” *Atmos. Environ.*, Vol. 28, 1994, pp. 2861–2865.
37. Gerasimov, G. Ja., “Jemissija i fotohimicheskoe preobrazovanie vrednyh veshhestv v zone dejstvija avtostrady,” *Himicheskaja fizika*, Vol. 19, No. 10, 2000, pp. 62–67.
38. Hirabayashi, S., Kroll, C. N., Nowak, D. J., “Component-based development and sensitivity analyses of an air pollutant dry deposition model,” *Environ. Model. Software*, Vol. 26, 2011, pp. 804–816.

39. Clements, A. L., Jia, Y., Denbleyker, A., McDonald-Buller, E., Fraser, M. P., Allen, D. T., Collins, D. R., Michel, E., Pudota, J., Sullivan, D., Zhu, Y., "Air pollutant concentrations near three Texas roadways, part II: Chemical characterization and transformation of pollutants," *Atmos. Environ.*, Vol. 43, 2009, pp. 4523–4534.
40. Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., "A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling," *J. Geophys. Res. D.*, Vol. 102, 1997, pp. 25847–25879.
41. Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species," *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 4, 2004, pp. 1461–1738.
42. Goliff, W. S., Stockwell, W. R., Lawson, C. V., "The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2," *Atmos. Environ.*, Vol. 68, 2013, pp. 174–185.
43. Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z., Huang, D., "Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere," *Atmos. Environ.*, Vol. 68, 2013, pp. 297–314.
44. Stockwell, W. R., "A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model," *Atmos. Environ.*, Vol. 20, 1986, pp. 1615–1632.
45. Janssen, L. H. J. M., Van Wakeren, J. H. A., Van Duuren, H., Elshout, A. J., "A classification of no oxidation rates in power plant plumes based on atmospheric conditions," *Atmos. Environ.*, Vol. 22, 1988, pp. 43–53.
46. Gerasimov, G. Ja., "Распространение и фотохимическое преобразование вредных веществ вблизи крупного города," *Химическая физика*, Vol. 25, No. 2, 2006, pp. 72–80.
47. Gerasimov, G., "Modeling study of electron-beam polycyclic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons treatment," *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 76, 2007, pp. 27–36.
48. Hewitt, C. N., "The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes," *Atmos. Environ.*, Vol. 35, 2001, pp. 1155–1170.
49. Atkinson, R., "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>," *Atmos. Environ.*, Vol. 34, 2000, pp. 2063–2101.
50. Gerasimov, G., "Kinetic mechanisms of electron-beam induced polycyclic aromatic hydrocarbons transformation in flue gases," *Plasma Chem. Plasma Process*, Vol. 35, 2015, pp. 895–911.
51. *Gigienicheskie normativy GN 2.1.6.1338-03. Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) zagryzajushchih veshhestv v atmosfernom vozduhe naseleennyh mest.* M.: Min-vo zdavoohranenija, 2003.
52. Bacci, E., Calamari, D., Gaggi, C., Vighi, M., "Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: Experimental measurements and correlation," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, 1990, pp. 885–889.
53. Rieder, M., "Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: Discussion of a fugacity-based model," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, 1990, pp. 829–837.
54. Kömp, P., McLachlan, M. S., "Interspecies Variability of the Plant/Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, 1997, pp. 2944–2948.
55. Fantke, P., Arnot, J. A., Doucette, W. J., "Improving plant bioaccumulation science through consistent reporting of experimental data," *J. Environ. Manage*, Vol. 181, 2016, p. 374.
56. McLachlan, M. S., Welsch-Pausch, K., Tolls, J., "Field validation of a model of the uptake of gaseous SOC in *Lolium multiflorum* (Rue Grass)," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, 1995, pp. 1998–2004.
57. Gerasimov, G. Ja., "Распространение конденсирующихся органических соединений вблизи автострады," *Химическая физика*, Vol. 21, No. 6, 2002, pp. 80–86.
58. Horstmann, M., McLachlan, M. S., "Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies," *Atmos. Environ.*, Vol. 32, 1998, pp. 1799–1809.
59. McLachlan, M. S., "Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains," *Environ. Sci. Technol.*, 1996, Vol. 30, pp. 252–259.

60. Dowd, R. M., “Regulatory focus: EPA revisits dioxin risks,” *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, 1988, pp. 373–373.
61. Peters, C. A., Knightes, C. D., Brown, D. G., “Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment,” *Environ. Sci. Technol.*, 1999, Vol. 33, pp. 4499–4507.

Статья поступила в редакцию 19 марта 2021 г.