

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W RÓŻNYCH FRAKCJACH PYŁU ZAWIESZONEGO W POWIETRZU OBSZARÓW ZDOMINOWANYCH EMISJĄ KOMUNIKACYJNĄ

Barbara Kozielska¹, Wioletta Rogula-Kozłowska², Patrycja Rogula-Kopiec², Izabela Jureczko²

¹ Katedra Ochrony Powietrza, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, e-mail: barbara.kozielska@polsl.pl

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, e-mail: wioletta.rogula-kozłowska@ipis.zabrze.pl; izabela.jureczko@ipis.zabrze.pl; patrycja.rogula-kopiec@ipis.zabrze.pl

STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano wyniki badań 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) związanych z czterema frakcjami pyłu zawieszonego (PM, PM₁₀, PM_{2,5} i PM₁; frakcje cząstek, których średnica aerodynamiczna mieści się w przedziałach od 30 nm do odpowiednio: 100; 10; 2,5 i 1 μm) prowadzonych w punktach zlokalizowanych na poboczu autostrady i przy ruchliwym skrzyżowaniu w Katowicach. Badania przy autostradzie prowadzono wiosną, a przy skrzyżowaniu latem 2012 roku. Próbkę pobierano niskociśnieniowym impaktorem firmy DEKATI. Analizę WWA w próbkach pyłu wykonano metodą chromatografii gazowej. Średnie stężenie sumy 16 WWA związanych z PM, wiosną wynoszące 14,6 ng/m³, było dwa razy wyższe niż latem. Stężenie to było kilku, a nawet kilkunastokrotnie niższe niż stężenia notowane wcześniej w miastach Polski Południowej w zimie. Tymczasem wskaźniki toksyczności, mutagenności i kancerogenności obliczone dla WWA przy autostradzie i skrzyżowaniu były wysokie. Świadczy to o dużym zagrożeniu zdrowotnym generowanym obecnością WWA w powietrzu Katowic także w okresie wiosenno-letnim. Wartości wskaźników diagnostycznych, wskazujące z grubsza na pochodzenie WWA związanych z PM, potwierdziły, że w okresie badań komunikacja była głównym źródłem WWA w obu punktach Katowic.

Słowa kluczowe: powietrze atmosferyczne, pył zawieszony, benzo[a]piren, narażenie zdrowotne, wskaźniki diagnostyczne

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN VARIOUS FRACTIONS OF AMBIENT PARTICULATE MATTER AT AREAS DOMINATED BY TRAFFIC EMISSION

ABSTRACT

The paper presents the results of the research of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with four fractions of particulate matter (PM, PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁; fractions of particles whose aerodynamic diameter ranges from 30 nm to respectively: 100, 10, 2.5 and 1 μm) conducted at points located on the side of a highway and at a busy crossroads in Katowice. The highway research was carried out in the spring, and the crossroads research in the summer of 2012. Samples were taken by low pressure impactor DEKATI. The analysis of PAHs in ambient particulate matter samples was performed by gas chromatography. The average concentration of the sum of 16 PAH associated with PM, which amounted to 14.6 ng/m³ in the spring, was two times higher than in the summer. This concentration was a few or even several times lower than the levels recorded earlier in the cities of southern Poland in the winter. Meanwhile, indicators of toxicity, mutagenicity and carcinogenicity calculated for PAH at the highway and the crossroads were high. This indicates high health risk generated by the presence of PAHs in the Katowice air also in spring and summer time. The values of diagnostic ratio, roughly showing the origin of PAHs associated with the PM, confirmed that during the period of the research transportation was the main source of PAHs in both points of Katowice.

Keywords: atmospheric air, ambient particulate matter, benzo[a]pyrene, exposure to health, diagnostic ratios

WPROWADZENIE

Polska, a zwłaszcza Górny Śląsk to specyficzny na tle Europy obszar, w którym emisja komunalna i emisja związana z energetyką i przemysłem kształtują stężenia pyłu zawieszonego (PM) w powietrzu. Z drugiej strony jest to obszar reprezentatywny dla tych rejonów wschodniej i środkowej Europy, gdzie wciąż produkcja energii opiera się na spalaniu paliw stałych (głównie węgla) i gdzie liczba pojazdów poruszających się po drogach dopiero zbliża się do tej, którą w innych rejonach Europy i w Stanach Zjednoczonych osiągnięto już dekadę (a nawet dwie) temu. W Polsce brakuje danych o składzie chemicznym PM w specyficznych lokalizacjach tj. pobocze autostrady czy kanion uliczny. Znanych jest tylko kilka prac z Polski, gdzie pokazano stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) związanych z pyłem $PM_{2,5}$ lub PM_{10} w miejscach narażonych na oddziaływanie emisji komunikacyjnej [Grynkiewicz-Bylina i in. 2005, Ćwiklak i in. 2009, Rogula-Kozłowska i in. 2012, 2013, Kozielska i in. 2013].

Tymczasem badania prowadzone na całym świecie pokazały, że w wielu rejonach zurbanizowanych, zwłaszcza dużych miastach, emisja komunikacyjna jest lub staje się głównym źródłem, nie tylko ogólnie rozumianego zanieczyszczenia powietrza, ale także źródłem PM. Emisja komunikacyjna szczególnie wyraźnie oddziałuje na skład chemiczny pyłu drobnego (PM_1 , $PM_{2,5}$), a oddziaływanie to polega głównie na wzbogacaniu go w związki węgla, w tym także te z grupy WWA [Gianini i in. 2012, Sánchez-Jiménez i in. 2012, Daher i in. 2014, Kozielska i in. 2015, Rogula-Kozłowska 2015].

Mimo stosunkowo niewielkiego udziału masyowego związków z grupy WWA w PM są one najczęściej badanymi składnikami organicznymi PM. Podyktowane jest to przede wszystkim ich negatywnym oddziaływaniem na zdrowie, w tym toksycznością, kancerogennością i mutagennością [Durant i in. 1996, Kim i in. 2013, Jyethi i in. 2014]. Względna miarą oddziaływania mieszaniny WWA na zdrowie są różnego rodzaju wskaźniki, takie jak np. znane od wielu lat równoważnik toksyczności CEQ [Nisbet i in. 1992] i stosunek sumy kancerogennych WWA do sumy oznaczanych WWA [Bourotte i in. 2005], czy też zaproponowane przez autorów tej pracy – równoważnik mutagenności (MEQ) oraz ekwiwalent toksycznego oddziaływania TCDD (TEQ) [Rogula-Kozłowska i in. 2013].

W pracy przedstawiono stężenia 16 związków WWA w czterech frakcjach granulometrycznych PM (PM , PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 ; frakcje cząstek, których średnica aerodynamiczna mieści się w przedziałach od 30 nm do odpowiednio: 100; 10; 2,5 i 1 μm). Oznaczono WWA, które ze względu na oddziaływanie zdrowotne wymienia się jako związki priorytetowe; są to: acenaften (Ace), acenaftalen (Acy), antracen (An), benzo[a]antracen (BaA), benzo[a]piren (BaP), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[g,h,i]perylen (BghiP), chryzen (Ch), dibenzo[a,h]antracen (DBA), fluoranten (Fl), fluoren (Flu), fenantren (Fen), naftalen (Na), piren (Pir) i indeno[1,2,3-cd]piren (IP). Stężenia WWA badano w dwóch punktach Katowic narażonych na bezpośrednie oddziaływanie emisji komunikacyjnej – przy autostradzie i skrzyżowaniu. Za pomocą tzw. wskaźników diagnostycznych oceniono wpływ emisji komunikacyjnej na kształtowanie stężeń WWA, a wykorzystując wybrane wskaźniki oddziaływania, oceniono kancerogenność, mutagenność i ekwiwalent toksycznego oddziaływania TCDD mieszaniny WWA w Katowicach.

METODYKA BADAŃ

Lokalizacja punktów pomiarowych

Próbki pyłu pobrano w dwóch punktach pomiarowych w Katowicach w bezpośrednim zasięgu oddziaływania emisji komunikacyjnej. Jeden z punktów zlokalizowany był na poboczu autostrady A4 (rys. 1, punkt A4), około 1,5 km na południe od centrum. Drugi punkt komunikacyjny (symbol CM) wybrano w centrum miasta w bliskim sąsiedztwie dwóch ruchliwych skrzyżowań i największego ronda w Katowicach.

Pobór próbek

Próbki pyłu były pobierane w okresie marzec-czerwiec w punkcie A4 (wiosna) oraz czerwiec-wrzesień 2012 roku (lato) w punkcie CM. W każdym z punktów pobrano 9 próbek, a czas poboru jednej próbki wynosił około tygodnia.

PM był pobierany trzynastostopniowym niskoprędkościowym impaktorem DEKATI (DLPI, natężenie przepływu 30 dm^3/min). Pył pobierano na filtry kwarcowe (Whatman, QMA, $\phi 25$ mm, CAT No. 1851-025). Pobrane były następujące frakcje pyłu: $PM_{0,03-0,06}$, $PM_{0,06-0,108}$, $PM_{0,108-0,17}$



Punkt w centrum miasta (CM)

Punkt przy autostradzie (A4)

Rys. 1. Lokalizacja stanowisk pomiarowych w Katowicach

Fig. 1. Location of sampling points in Katowice

$PM_{0,17-0,26}$, $PM_{0,26-0,4}$, $PM_{0,4-0,65}$, $PM_{0,65-1}$, $PM_{1-1,6}$,
 $PM_{1,6-2,5}$, $PM_{2,5-4,4}$, $PM_{4,4-6,8}$, $PM_{6,8-10}$, PM_{10-40} .
 W pracy zaprezentowano stężenia WWA dla czterech głównych frakcji – PM , PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 , które otrzymano poprzez sumowanie stężeń odpowiednich frakcji:

- dla PM – wszystkich 13 frakcji,
- dla PM_{10} – $PM_{0,03-0,06}$, $PM_{0,06-0,108}$, $PM_{0,108-0,17}$,
 $PM_{0,17-0,26}$, $PM_{0,26-0,4}$, $PM_{0,4-0,65}$, $PM_{0,65-1}$,
 $PM_{1-1,6}$, $PM_{1,6-2,5}$, $PM_{2,5-4,4}$, $PM_{4,4-6,8}$, $PM_{6,8-10}$,
- dla $PM_{2,5}$ – $PM_{0,03-0,06}$, $PM_{0,06-0,108}$, $PM_{0,108-0,17}$,
 $PM_{0,17-0,26}$, $PM_{0,26-0,4}$, $PM_{0,4-0,65}$, $PM_{0,65-1}$,
 $PM_{1-1,6}$, $PM_{1,6-2,5}$,
- dla PM_1 – $PM_{0,03-0,06}$, $PM_{0,06-0,108}$, $PM_{0,108-0,17}$,
 $PM_{0,17-0,26}$, $PM_{0,26-0,4}$, $PM_{0,4-0,65}$, $PM_{0,65-1}$.

Metoda analityczna

Próbkę pyłu poddano ekstrakcji dichlorometanem (DCM) w łaźni ultradźwiękowej przez 1,5 h. Uzyskany ekstrakt przesączano, przemywano i zagęszczano w atmosferze helu do sucha. Następnie ekstrakt rozcieńczano propanolem-2 a potem wodą redestylowaną tak, aby uzyskać proporcję propanol-2:woda 15:85(V/V). Tak przygotowane próbki poddano ekstrakcji do fazy stałej (SPE) na kolumnkach wypełnionych fazą stacjonarną C-18 w celu selektywnego oczyszczenia.

Do oznaczania WWA wykorzystano z chromatografu gazowego firmy Perkin Elmer Clarus 500 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do chromatograficznego rozdzielania składników użyto kolumny kapilarnej o symbolu RTX-5 firmy Restek i wymiarach 30 m × 0,32 mm × 0,25 μm film. Gazem nośnym był hel o natężeniu przepływu 1,5 cm³/min.

Oznaczenia ilościowe wykonane zostały w oparciu o wyznaczone krzywe kalibracyjne, obejmujące 16 wzorcowych WWA. Liniową korelację zależności wartości powierzchni piku od stężenia WWA sprawdzono dla zakresu stężeń od 1 do 20 ng/μl. Współczynniki korelacji dla tego zakresu stężeń mieściły się w granicach 0,98–0,99.

Próbkę wprowadzano do dozownika. Temperatura odparownika wynosiła 240°C, zaś detektora 280°C. Analizę prowadzono z zastosowaniem programowanego przyrostu temperatury pracy kolumny. Temperatura początkowa analizy, w czasie do 4 minut, wynosiła 60°C, następnie wzrastała 10°C/min., aby osiągnąć 280°C. W tej temperaturze kolumna była wygrzewana przez 14 minut. Całkowity czas analizy wynosił 40 minut. Detektor FID był zasilany wodorem (natężenie przepływu 45 cm³/min.) i powietrzem (450 cm³/min.). Metodyka została dokładnie opisana w publikacji [Rogula-Kozłowska i in. 2013].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Średnie w obu okresach pomiarowych stężenia ΣWWA i B[a]P zaprezentowano w tabeli 1. Na rysunku 2 pokazano stężenia 16 WWA związanych z czterema frakcjami PM w obu punktach pomiarowych – A4 i CM.

W okresie letnim, stężenia większości związków z grupy 16 oznaczanych WWA były znacznie niższe niż w przypadku okresu wiosennego, co skutkowało występowaniem dwukrotnie mniejszego stężenia sumy WWA (ΣWWA). Na tej podstawie można domniemywać, że wartości stężeń WWA w Katowicach były uzależnione od wielkości emisji komunikacyjnej. Pomiary w CM prowadzono w lecie, w sezonie urlopowym, a za-

Tabela 1. Średnie stężenie Σ WWA i B[a]P w frakcjach pyłu oraz średnie wartości czterech wskaźników narażenia (CEQ, MEQ, TEQ i $WWA_{canc}/\Sigma WWA$) na mieszaninę WWA w punktach A4 i CM

Table 1. Mean ambient concentrations of PM-bound Σ PAH, B[a]P and mean values of the four risk indicators (CEQ, MEQ, TEQ and $PAH_{canc}/\Sigma PAH$) at A4 and CM sampling points

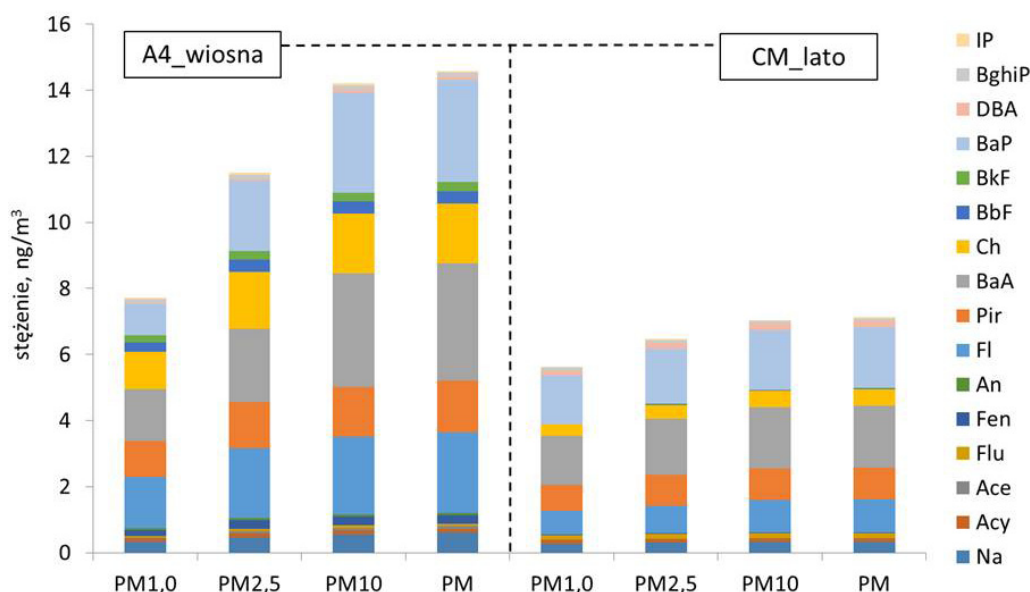
Frakcja pyłu (μm)	ΣWWA , (ng/m ³)	B[a]P, (ng/m ³)	CEQ ¹⁾ , (ng/m ³)	MEQ ²⁾ , (ng/m ³)	TEQ ³⁾ , (pg/m ³)	$WWA_{canc}/\Sigma WWA$ ⁴⁾
A4 – wiosna						
PM ₁	7,706	0,929	1,750	1,225	264,2	0,55
PM _{2,5}	11,497	2,127	3,092	2,526	372,5	0,59
PM ₁₀	14,202	3,030	4,157	3,541	413,9	0,64
PM	14,582	3,089	4,226	3,609	416,9	0,63
CM – lato						
PM ₁	5,633	1,481	2,061	1,687	96,1	0,62
PM _{2,5}	6,465	1,653	2,261	1,896	120,7	0,62
PM ₁₀	7,046	1,803	2,428	2,060	128,0	0,63
PM	7,127	1,832	2,460	2,091	129,1	0,63

- 1) $CEQ = 0,001 \times ([Na] + [Ace] + [Acy] + [Flu] + [Fen] + [Fl] + [Pir]) + 0,01 \times ([An] + [Ch] + [BghiP]) + 0,1 \times ([BaA] + [BbF] + [BkF] + [IP]) + 1 \times [BaP] + 5 \times [DBA]$; Nisbet i in. 1992
- 2) $MEQ = 0,00056 \times [Acy] + 0,082 \times [Ch] + 0,017 \times [Ch] + 0,25 \times [BbF] + 0,11 \times [BkF] + 1 \times [BaP] + 0,31 \times [IP] + 0,29 \times [DBA] + 0,19 \times [BghiP]$; Rogula-Kozłowska i in. 2013
- 3) $TEQ = 0,000025 \times [BaA] + 0,00020 \times [Ch] + 0,000354 \times [BaP] + 0,00110 \times [IP] + 0,00203 \times [DBA] + 0,00253 \times [BbF] + 0,00487 \times [BkF]$; Rogula-Kozłowska i in. 2013
- 4) $WWA_{canc}/\Sigma WWA = ([BaA] + [BaP] + [BbF] + [BkF] + [Ch] + [DBA] + [IP]) / [\Sigma WWA]$; Bourotte i in. 2005

tem w okresie kiedy po drogach poruszało się znacznie mniej pojazdów niż na wiosnę w trakcie trwania pomiarów w A4.

Stężenia poszczególnych związków z grupy 16 WWA związanych z PM mieściły się w przedziale od około 0,05 ng/m³ (IP) do około 3,54 ng/m³ (BaA) dla punktu zlokalizowanego przy autostradzie – A4 oraz od około 0,01 ng/m³ (BkF)

do ponad 1,88 ng/m³ (BaA) w centrum miasta – CM. W punkcie A4, we wszystkich frakcjach pyłu wykryto Na, Fl, Pir, BaA, Ch i BaP (rys. 3). Udziały stężeń WWA związanych z PM₁ w PM stanowiły dla poszczególnych związków, od około 28,7% (Ace) do 86,9% (IP) – rys. 3. W przypadku ΣWWA analogiczny udział (PM₁ w PM) wynosił 52,85%.



Rys. 2. Stężenia 16 WWA związanych z czterema frakcjami PM w dwóch punktach pomiarowych, A4 i CM, w Katowicach

Fig. 2. Ambient concentration of related 16 PAH related to four PM fraction at A4 and CM in Katowice

Z kolei, w centrum miasta przy skrzyżowaniu (CM), w badanych frakcjach pyłu wykryto tylko Fl, BaA oraz BaP, w żadnej frakcji pyłu nie było Ace i An (rys. 2 i 3). Jedynie we frakcji PM₁ obecne były Acy, Flu, Fen, BghiP oraz IP. Stężenia ΣWWA związanych z PM₁ stanowiły 79,04% stężeń ΣWWA związanych z PM (rys. 3).

Wyraźnie zatem widać, że zarówno w A4 jak i w CM dominują WWA niesione na najdrobniejszych cząstkach PM – PM₁. Jako, że spaliny z silników samochodowych zawierają głównie drobne i ultra drobne cząstki i to one są nośnikami WWA w spalinach [Kittelson 1998, Maricq 2007], po wyemitowaniu są one również głównymi nośnikami WWA w powietrzu atmosferycznym rejonów narażonych na bezpośrednie oddziaływanie emisji komunikacyjnej [Zhu i in, 2008, Ringuet i in, 2012, Rogula-Kozłowska i in, 2013].

W celu ustalenia identyfikacji źródeł emisji pyłu w zanieczyszczeniu powietrza przez WWA wyznacza się między innymi wskaźniki diagnostyczne (DR) czyli stosunki stężeń wybranych indywidualów z grupy WWA. DR liczy się bazując na stężeniach związków, które mają podobne masy cząsteczkowe i właściwości fizykochemiczne oraz zachowują się podobnie w środowisku [Dvorska i in, 2011, Mirante i in, 2013].

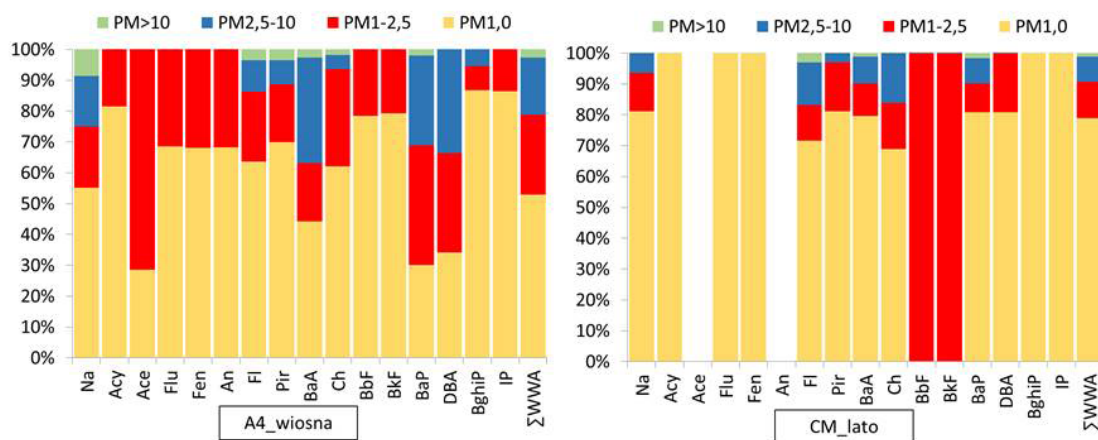
Wartości stosunku stężeń dwóch markerów emisji komunikacyjnej – BaA i BaP [Zencak i in, 2007, Vestenius i in, 2011, Sofowote i in, 2011, Hu i in, 2012], obliczone dla WWA w całkowitym PM, były w Katowicach na poziomie 1,15 i 1,03 odpowiednio dla A4 i CM, a więc wskazały komunikację jako główne źródło emisji WWA

w obu punktach [Lim i in. 1993] (rys. 4). Także pozostałe obliczone wskaźniki, tj. [Flu]/([Flu]+[Pir]), [Fl]/([Fl]+[Pir]), [Fl]/([Fl]+[Pir]), [IP]/([IP]+[BghiP]) przyjmowały w A4 i CM wartości wskazujące, że w obu punktach głównym źródłem WWA jest emisja komunikacyjna.

Średnie stężenia ΣWWA związanej z PM₁₀ wiosną w punkcie A4 kształtujące się na poziomie 14,6 ng/m³ były, w zależności od pory roku, 5,6 lub 2,3 razy niższe niż stężenia ΣWWA odnotowanych w lokalizacji obciążonej emisją komunikacyjną w Delhi (Indie) i o 1,3 razy niższe niż zimą w Zagrzebiu (Chorwacja). Podobne stężenia jak w Katowicach odnotowano w Oporto (Portugalia). Z kolei w Paryżu (Francja) stężenia ΣWWA były takie same jak latem w Katowicach (CM). W Katowicach średnie stężenia ΣWWA związanej z PM_{2,5} były niższe niż te jakie odnotowano wcześniej w sąsiednich miastach – Zabrze i Rudzie Śląskiej (tab. 2).

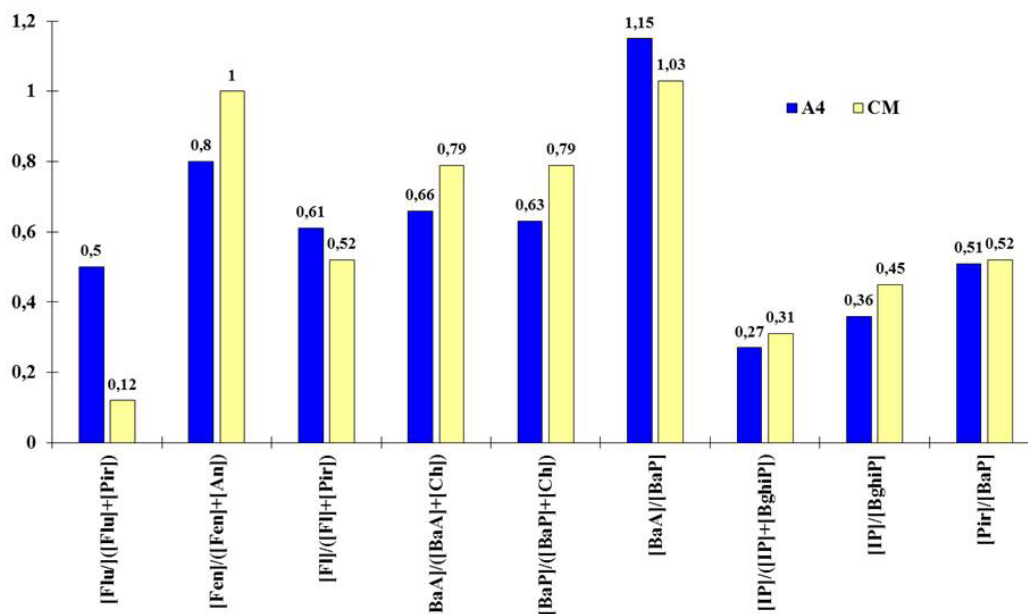
Niezależnie od stężeń ΣWWA narażenie zdrowotne na mieszaninę WWA wyrażone za pomocą wybranych wskaźników (tab. 1 i 2), jest praktycznie najwyższe (poza Delhi, India; tabela 2) w polskich miastach, w tym także wiosną i latem w Katowicach w dwóch rozważanych punktach komunikacyjnych. Wskaźniki narażenia na mieszaninę WWA w A4 i CM są zbliżone do wartości obliczonych na podstawie danych uzyskanych we wcześniejszych badaniach w Zabrze i Rudzie Śląskiej.

Analiza danych zebranych w tabelach 1 i 2 pokazuje, że niezależnie od sezonu pomiarowego w polskich miastach istnieje duże zagrożenie



Rys. 3. Udział WWA we frakcjach pyłu PM₁, PM_{1–2,5}, PM_{2,5–10} i PM_{>10} w stężeniu całkowitym WWA (WWA związanych z PM)

Fig. 3. Mass contribution of PM₁-, PM_{1–2,5}-, PM_{2,5–10}- and PM_{>10}- bound PAH in total PAH (PM-bound PAH)



Rys. 4. Średnie wartości wskaźników diagnostycznych (dla WWA w PM) w dwóch punktach pomiarowych, A4 i CM, w Katowicach

Fig. 4. Mean values of diagnostic ratios (for PM-bound PAH) in two sampling points, at A4 and CM in Katowice

Tabela 2. Średnie stężenia ΣWWA, B[a]P w frakcjach PM oraz średnie wartości trzech wskaźników narażenia (CEQ, MEQ i TEQ) na mieszaninę WWA w różnych punktach pomiarowych narażonych na oddziaływanie emisji komunikacyjnej

Table 2. Mean ambient concentrations of PM-bound ΣPAH, B[A]P and mean values of the three risk indicators (CEQ, MEQ and TEQ) in selected areas exposed to traffic emission

Lokalizacja	Okres pomiarowy	Frakcja	ΣWWA	B[a]P	CEQ	MEQ	TEQ	Literatura	
			(ng/m ³)				(pg/m ³)		
Atlanta, USA	I–III 2004	PM _{2.5}	1,94	0,22	0,48	0,53	2,19	Li i in, 2009	
	X–XII 2004		3,33	0,49	0,90	0,97	3,52		
Delhi, Indie	zima 2007	PM ₁₀	81,50	9,9	59,75	20,07	106,42	Singh i in, 2011	
	lato 2007/2008	PM ₁₀	33,10	5,1	23,09	7,87	42,82		
Oporto, Portugalia	zima 2008	PM ₁₀	13,48	0,95	22,58	3,31	16,74	Slezakova i in, 2010	
Oporto, Portugalia	2008	PM ₁₀	20,79	2,02	12,34	4,98	23,85	Slezakova i in, 2011	
Paryż, Francja	dzień	IX 2010	PM ₁₀	6,71	0,14	0,28	0,31	1,22	Ringuet i in, 2012
	noc			7,05	0,19	0,36	0,43	1,68	
Florencja, Włochy	zima	2009 – 2010	PM _{2.5}	10,15	1,0	5,43	2,17	11,79	Martellini i in, 2012
	lato			4,99	0,21	1,54	0,54	3,47	
Madryt, Hiszpania	lato	2009	PM ₁	0,70	0,034	0,12	0,09	0,43	Mirante i in, 2013
	zima			4,1	0,24	0,51	0,51	2,55	
Zagrzeb, Chorwacja	lato 2007	PM ₁₀	0,49	0,07	0,10	0,14	0,56	Šišović i in, 2012	
	zima 2008		18,82	2,76	3,64	4,91	16,12		
Zabrze, Polska	V–VIII 2006	PM _{2.5}	12,3	1,1	1,48	1,9	10,29	Kozielska i in, 2013	
Ruda Śląska, Polska			17,6	0,3	1,57	0,87	6,62		

zdrowotne generowane obecnością w powietrzu WWA związanych z pyłem zawieszonym. Bardzo wysokie wartości wskaźników narażenia notowano wcześniej w przypadku analizy danych pochodzących z sezonu grzewczego [Rogula-Kozłowska i in, 2013]. Jak pokazały te badania,

w sezonie niegrzewczym wartości charakterystycznych wskaźników w Katowicach są znacznie niższe jednak wciąż stosunkowo wysokie. Na uwagę zasługuje fakt, że niezależnie od frakcji PM z jaką są związane, praktycznie więcej niż 60% ΣWWA stanowią związki kancerogenne

(tab. 1). Jedną z istotnych przyczyn obserwowanej sytuacji w Katowicach jest dominująca rola emisji komunikacyjnej w okresie wiosenno-letnim. Ponadto, niezależnie od sezonu, na terenie całego kraju a zwłaszcza w jego południowej części notuje się bardzo wysokie, w odniesieniu do danych z innych rejonów Europy, stężenia B[a]P w powietrzu [Rogula-Kozłowska 2014; 2015]. Tło to powodowane jest emisją WWA z produkcji energii opartej w Polsce głównie o spalanie paliw stałych.

PODSUMOWANIE

1. W okresie wiosennym stężenia Σ WWA w Katowicach przy autostradzie nie przekraczają 15 ng/m^3 . O połowę niższe są przy skrzyżowaniu w lecie, w okresie urlopowym.
2. Stężenia Σ WWA związanych z PM1 stanowiły 79% stężeń Σ WWA związanych z PM latem i 53% wiosną.
3. Narażenie na oddziaływanie mieszaniny WWA w punktach komunikacyjnych w Katowicach jest duże. Niezależnie od faktu istnienia w Polsce wysokiego stężenia tzw. tła dla B[a]P, przyczyną tej sytuacji jest emisja komunikacyjna, która powoduje wysokie stężenia B[a]P w powietrzu polskich miast w sezonie wiosenno-letnim.
4. Wyniki analizy uzyskanych danych metodą współczynników diagnostycznych potwierdziła, że w okresie wiosenno-letnim emisja komunikacyjna stanowi główne źródło WWA w powietrzu Katowic.

LITERATURA

1. Bourotte C., Forti M.-C., Taniguchi S., Bicego M.C., Lotufo P.A. 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(21), 3799–3811.
2. Ćwiklak K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W. 2009. Influence of traffic on particulate-matter polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Zabrze, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(4), 579–585.
3. Daher N., Saliba N., Shihadeh A.L., Jaafar M., Baalbaki R., Shafer M.M., Schauer J.J., Sioutas C. 2014. Oxidative potential and chemical speciation of size-resolved particulate matter (PM) at near-

freeway and urban background sites in the greater Beirut area. *Science of The Total Environment*, 470–471, 417–426.

4. Durant J.L., Busby Jr W.F., Lafleur A.L., Penman B.W., Crespi C.L. 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research Genetic Toxicology*, 371(3–4), 123–157.
5. Dvorská A., Lammel G., Klánová J. 2011. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment*, 45 (2), 420–427.
6. Gianini M.F.D., Gehrig R., Fischer A., Ulrich A., Wichser A., Hueglin C. 2012. Chemical composition of PM10 in Switzerland: An analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*, 54, 97–106.
7. Grynkiewicz-Bylina B., Rakwic B., Pastuszka J.S. 2005. Assessment of exposure to traffic-related aerosol and to particle-associated WWAs in Gliwice, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(1), 117–123.
8. Hu J., Liu C.Q., Zhang G.P., Zhang Y.L. 2012. Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China. *Atmospheric Research*, 118, 271–279.
9. Jyethi D.S., Khillare P.S., Sarkar S. 2014. Risk assessment of inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in school children. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 366–378.
10. Kim K.H., Jahan S.A., Kabir E., Brown R.J.C. 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80.
11. Kittelson D.B. 1998. Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5–6), 575–588.
12. Kozielska B., Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K. 2015. Selected organic compounds in fine particulate matter at the regional background, urban background and urban traffic points in Silesia (Poland). *International Journal of Environmental Research*, 9(2), 575–584.
13. Kozielska B., Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J.S. 2013. Traffic emission effects on ambient air pollution by PM_{2,5}-related PAH in Upper Silesia, Poland. *International Journal of Environment and Pollution*, 53(3–4), 245–264.
14. Li C.K., Kamens R.M. 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 27A, 523–532.

15. Li Z., Porter E.N., Sjödin A., Needham L.L., Lee S., Russell A.G., Mulholland J.A. 2009. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta-Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 43(27), 4187–4193.
16. Maricq M.M. 2007. Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: a review. *Aerosol Science*, 38(11), 1079–1118.
17. Martellini T., Giannoni M., Lepri L., Katsoyiannis A., Cincinelli A. 2012. One year intensive PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution*, 164, 252–258.
18. Mirante F., Alves C., Pio C., Pindado O., Perez R., Revuelta M.A., Artiñano B. 2013. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain. *Atmospheric Research*, 132–133, 345–361.
19. Nisbet I.C.T., LaGoy P.K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), 290–300.
20. Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. (2012). Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *Science of the Total Environment*, 437, 297–305.
21. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Błaszczak B., Klejnowski K. 2012. The mass distribution of particle-bound PAH among aerosol fractions: A case-study of an urban area in Poland. *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*, Intech, 163–190.
22. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K. 2013. Concentration, origin and health hazard from fine particle-bound PAH at three characteristic sites in Southern Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 91(3), 349–355.
23. Rogula-Kozłowska W. 2014. Traffic-Generated Changes in the Chemical Characteristics of Size-Segregated Urban Aerosols. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93(4), 493–502.
24. Rogula-Kozłowska W. 2015. Chemical composition and mass closure of ambient particulate matter at a crossroads and a highway in Katowice, Poland. *Environment Protection Engineering*, 41, 15–29.
25. Rogula-Kozłowska W. 2015. PAH and heavy metals in ambient particulate matter: A review of up-to-date worldwide data [W:] *Synergic Influence of Gaseous, Particulate, and Biological Pollutants on Human Health*, J.S. Pastuszka (ed.), CRC Press, 68–108.
26. Sánchez-Jiménez A., Heal M.R., Beverland I.J. 2012. Correlations of particle number concentrations and metals with nitrogen oxides and other traffic-related air pollutants in Glasgow and London. *Atmospheric Environment*, 54, 667–678.
27. Singh D.P., Gadi R., Mandal T.K., 2011. Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India. *Atmospheric Environment*, 45(40), 7653–7663.
28. Šišović A., Pehnc G., Jakovljević I., Šilović Hujčić M., Vadić V., Bešlić I. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons at different crossroads in Zagreb, Croatia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(3), 438–442.
29. Slezakova K., Castro D., Begonha A., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.D.C., Morais S., Pereira M.D.C. 2011. Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchemical Journal*, 99(1), 51–59.
30. Slezakova K., Castro D., Pereira M.C., Morais S., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C. 2010. Influence of traffic emissions on the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor breathable particles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(4), 393–401.
31. Sofowote U.M., Hung H., Rastogi A.K., Westgate J.N., Deluca P.F., Su Y., McCarty B.E. 2011. Assessing the long-range transport of PAH to a sub-Arctic site using positive matrix factorization and potential source contribution function. *Atmospheric Environment*, 45(4), 967–976.
32. Vestenius M., Leppänen S., Anttila P., Kyllönen K., Hatakka J., Hellén H., Hyvärinen A.-P., Hakola H. 2011. Background concentrations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in south-eastern Finland. *Atmospheric Environment*, 45(20), 3391–3399.
33. Zencak Z., Klanova J., Holoubek I., Gustafsson Ö. 2007. Source apportionment of atmospheric PAHs in the western balkans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environmental Science and Technology*, 41(11), 3850–3855.
34. Zhu Y., Fung D.C., Kennedy N., Hinds W.C., Eiguren-Fernandez A. 2008. Measurements of ultrafine particles and other vehicular pollutants inside a mobile exposure system on Los Angeles freeways. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 58(3), 424–434.