



Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in the cities of Upper Silesia

Barbara KOZIELSKA¹, Wioletta ROGULA-KOZŁOWSKA²

¹ Politechnika Śląska, Katedra Ochrony Powietrza, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 30, e-mail: barbara.kozielska@polsl.pl

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, tel. 32 271 64 81, wew. 14, e-mail: wioletta.rogula-kozłowska@ipis.zabrze.pl

Abstract

Due to their mutagenic and carcinogenic properties, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the most widely researched persistent organic compounds linked with the particulate matter (PM). The following paper presents the analysis of the historical data embracing the period since 1970s. It concerns the information on the PAH concentrations in the total PM in the Upper Silesia urban area. As the air pollution was largely reduced at the turn of the 20th and 21st centuries, the concentrations of PM and the related PAHs also considerably decreased. In the late-1990s, the mean yearly concentration of the PAHs sum ranged between 260 and 590 ng/m³. The winter and summer values obtained after the year 2000 have not exceeded 160 ng/m³ and 10 ng/m³, respectively. When compared to other regions, the PAH concentrations in the air in Upper Silesia are still affected by industrial and, particularly, municipal emissions.

Keywords: PAHs, PM, benzo[a]pyrene, ambient air, Silesian Agglomeration

Streszczenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe zawieszonym w miastach Górnego Śląska.

Z uwagi na swoje właściwości mutagenne i kancerogenne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są najszerzej badanymi trwałymi połączeniami organicznymi związanymi z aerozolem atmosferycznym. W pracy zaprezentowano i przeanalizowano historyczne, sięgające lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku i dostępne z ostatnich lat, dane o ich stężeniach w całkowitym pyłe zawieszonym na terenie Aglomeracji Górnośląskiej. Po ogromnej redukcji zanieczyszczenia powietrza, jaka miała miejsce na przełomie XX i XXI wieku, zmniejszył się znacząco poziom stężeń, zarówno pyłu zawieszonego jak i związanych z nim WWA. O ile pod koniec lat 90-tych średnioroczne stężenie sumy WWA osiągały wartości z przedziału od 260 do 590 ng/m³, to po roku 2000 w zimie nie przekracza wartości 160 ng/m³ a latem 10 ng/m³. W odróżnieniu od innych regionów, na Górnym Śląsku, wciąż emisje przemysłowe, a w szczególności, emisja komunalna odpowiedzialne są za kształtowanie stężeń WWA w powietrzu.

Słowa kluczowe: WWA, PM, benzo[a]piren, powietrze atmosferyczne, Aglomeracja Górnośląska

Zanieczyszczenia występujące w powietrzu w postaci gazów i kropeł cieczy są w określonych warunkach zaadsorbowane na powierzchni cząsteczek tzw. pyłu atmosferycznego (PM, *ang. particulate matter*) o wymiarach średnicy aerodynamicznej nie większych niż 10 μm - PM10 [1]. Wśród tych zanieczyszczeń szczególnym zainteresowaniem cieszą się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA; *ang. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs*) [2,3]. Są to związki organiczne zawierające dwa lub więcej pierścieni aromatycznych. Ze względu na sposób łączenia się pierścieni benzenowych oraz różne położenia, w których mogą podstawić się łańcuchy boczne, liczba WWA jest znaczna, a ich właściwości zróżnicowane.

Naturalnymi źródłami emisji WWA do powietrza są procesy powstawania ropy naftowej, węgla czy łupek bitumicznych, procesy pirolizy, erupcje wulkanów, pożary pól, łąk i lasów [4]. Na obszarach silnie zurbanizowanych, większy udział w kształtowaniu stężeń WWA w powietrzu mają jednak emisje antropogeniczne. Do największych źródeł antropogenicznych WWA zalicza się spalanie węgla kamiennego, brunatnego i koksu na potrzeby produkcji energii w przemyśle oraz przemysł chemiczny. Spalanie paliw stałych,

ciekłych i gazowych w paleniskach domowych, spalanie odpadów [5-7] i silniki samochodowe [8-10] to również jedne z najważniejszych źródeł WWA do powietrza.

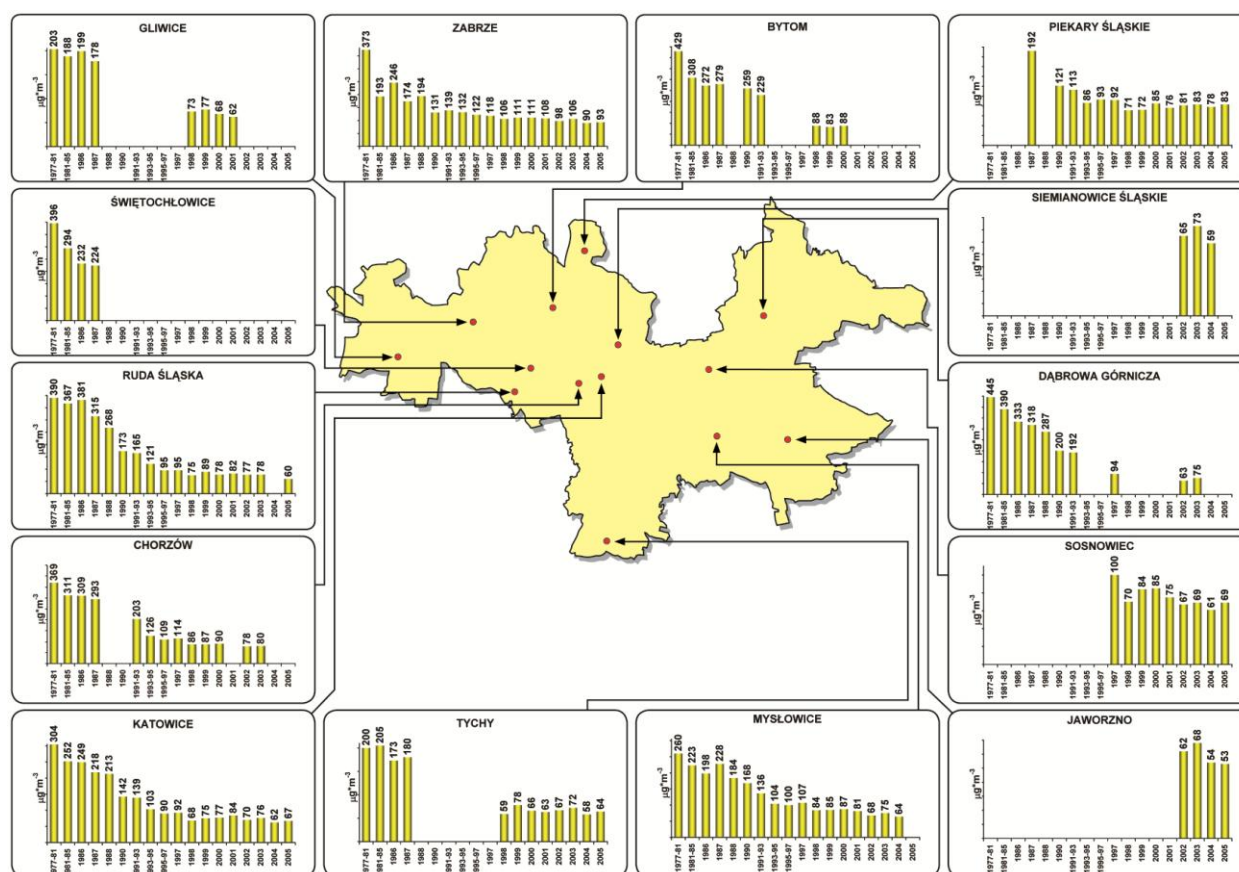
Emitowane do środowiska WWA w około 89,9% są akumulowane w glebie, 0,3% WWA trafia do wód powierzchniowych, około 9,3% gromadzi się w osadach dennych, a jedynie 0,5% występuje w powietrzu atmosferycznym. W zależności od warunków meteorologicznych WWA w powietrzu występują jako gazy, jako cząstki stałe i krople zawieszone w powietrzu oraz w różnych stanach skupienia jako zanieczyszczenia zaadsorbowane na cząstkach PM. Dystrybucja WWA pomiędzy formę gazową i stałą zależy od temperatury i wilgotności powietrza, stężenia, rozmiarów, składu chemicznego i stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej cząstek pyłu w powietrzu, masy molowej i prężności par poszczególnych WWA [11-15].

Badania prowadzone w Belgii [9] pokazały, że stężenie WWA w powietrzu występujących w fazie gazowej jest około 10 razy wyższe niż stężenie tzw. WWA związanych z cząstkami pyłu zawieszonego. Do tej drugiej grupy WWA zalicza się związki, które stanowią samodzielnie frakcję rozproszoną układu dwufazowego (są ciałami stałymi lub cieciami rozproszonymi w powietrzu) jak i WWA zaadsorbowane na cząstkach. W tej grupie, czyli grupie WWA związanych z cząstkami pyłu znajduje się większość tzw. niebezpiecznych WWA [16].

Lee i in. wykazali, że w lokalizacji narażonej na oddziaływanie komunikacji, od 28,3 do 67,3%, a średnio 46,1% masy WWA w powietrzu, jest związane z cząstkami pyłu. W typowej przestrzeni miejskiej udział ten wynosi średnio 18,7%, a wiejskiej 20,6% [11]. Według Bi i in. udział WWA związanych z pyłem zawieszonym w ich całkowitej masie w powietrzu w atmosferze miejskiej może wynosić od 9,4% do 44,8% [17]. Z kolei Hassan i Khoder pokazali, że w obszarze miejskim (Giza, Egipt) WWA związane z pyłem zawieszonym całkowitym (TSP, *ang. total suspended particles*) to 22,58% i 36,97% odpowiednio latem i zimą. Sugerują oni również, że WWA związane z pyłem mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia, ponieważ udział kancerogennych WWA w całkowitym stężeniu sumy WWA to 29,37% w okresie letnim i 25,15% w zimie [16].

W Polsce pierwotna emisja pyłu z różnych źródeł jest bardzo duża w porównaniu do innych miast europejskich, co skutkuje relatywnie wysokimi stężeniami PM w powietrzu. Dotyczy to zwłaszcza uprzemysłowionych i gęsto zaludnionych miast województwa śląskiego [18-26]. Najwyższe stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym występują w Aglomeracji Górnośląskiej w sezonie grzewczym, kiedy to oprócz emisji z transportu i przemysłu duży udział w kształtowaniu zanieczyszczenia powietrza ma emisja z palenisk domowych i z elektrowni [22,25,26].

Badania stężenia pyłu całkowitego w Aglomeracji Górnośląskiej prowadzono już w latach 70-tych XX w. W latach 1977-81 stężenia TSP wahały się w granicach od 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w Tychach do 445 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w Dąbrowie Górniczej (Rys. 1). W większości miast tego obszaru średnie stężenia TSP przekraczały rok rocznie wartość 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tak wysokie stężenia TSP są jeszcze spotykane w Indiach czy Wietnamie (Tab. 1). W latach 1985-2000 widać wyraźny spadek stężenia TSP w Aglomeracji Górnośląskiej. Wiązało się to z kolei ze spadkiem emisji TSP na skutek zamykania lub restrukturyzacji wielu zakładów przemysłowych. Po roku 2000, w przeważającej większości miast, poziom stężenia TSP nie przekraczał wartości 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W latach 90-tych zaczęto mierzyć poziom stężenia PM₁₀. Podobnie jak w przypadku TSP stężenie PM₁₀ malało do 2000 roku, a w latach późniejszych utrzymywało się na stałym poziomie 40-70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [20]. Wyjątek stanowi Zabrze, gdzie stężenie PM₁₀ było relatywnie wysokie również po 2000 roku.



Rys. 1. Stężenia całkowitego pyłu zawieszonego TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) w 14 miastach Aglomeracji Górnośląskiej w latach 1977-2005 (na podstawie danych z WSSE, 1980-2006, Katowice)

WWA zaliczane są do grupy zanieczyszczeń niebezpiecznych dla zdrowia człowieka i zostały umieszczone na listach substancji niebezpiecznych stworzonych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (ang. *Environmental Protection Agency – EPA*) oraz Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (ang. *International Agency for Research on Cancer – IARC*). Aktywne biologicznie są węglowodory posiadające cztery lub więcej pierścieni benzenowych, jest to warunek konieczny, ale nie wystarczający (np. benzo(a)piren jest znacznie aktywniejszy niż jego izomer – benzo(e)piren [27]). Miernikiem poziomu aktywności WWA jest zdolność ich utleniania przez rodniki. W wyniku przemian metabolicznych WWA tworzą się takie związki jak tlenki arenów, fenole, diole czy chinony. IARC podaje w swych raportach, że aż 48 związków z grupy WWA może wykazywać działanie rakotwórcze na człowieka i różne gatunki zwierząt. Podstawą oceny stopnia dowodu działania rakotwórczego (wystarczający, ograniczony lub niewystarczający) są dane pochodzące z doświadczeń przeprowadzanych na zwierzętach oraz z publikowanych w światowym piśmiennictwie badań epidemiologicznych. Do tej pory jednak nie stwierdzono jednoznacznie czy za powstawanie zmian nowotworowych są odpowiedzialne pojedyncze WWA czy też ich suma. Szczególnie trudno ustalić to działanie dla WWA występujących w powietrzu zaadsorbowanych na cząstkach pyłów, gdyż poszczególne węglowodory mogą wchodzić w reakcje z innymi składnikami emitowanymi z procesów niezupełnego spalania powodując wzrost lub osłabienie swoich właściwości kancerogennych.

Spośród wszystkich WWA najlepiej rozpoznany, bo badany od dziesiątek lat, jest mechanizm mutagennego i kancerogennego działania benzo(a)pirenu (BaP). BaP wiele lat temu uznano za dobry i wystarczający wskaźnik narażenia ludzi na kancerogenne WWA występujące w powietrzu. Tym niemniej odkąd udowodniono, że inne kongenery z grupy WWA (np. dibenzo(a,h)antracen) mogą mieć wyższy potencjał kancerogenności niż benzo(a)piren [27,28], jasnym stało się, że BaP nie jest idealnym substytutem kancerogenności mieszaniny WWA w powietrzu. Jednakże od dekad na całym świecie monitorowano i limitowano w powietrzu właśnie stężenia BaP, co przełożyło się na zebranie ogromnej ilości danych w skali globalnej, do dzisiejszego dnia właśnie ten kongener traktowany jest jako indyktor zanieczyszczenia powietrza grupą WWA, a często i pyłem

zawieszonym. W wielu krajach, w tym także w Polsce, rutynowo monitoruje się stężenie BaP związanego w powietrzu atmosferycznym z pyłem PM10 w celu sprawdzenia, czy jego średnioroczne stężenie nie przekracza wartości dopuszczalnej (ustalona granica, której stężenie średnioroczne BaP nie powinno przekraczać to, w większości obszarów, wartość 1 ng/m^3 [29]).

W Aglomeracji Śląskiej stężenia BaP związanego z TSP w powietrzu mierzono od lat 70-tych. Notowane w latach 80-tych i 90-tych stężenia były najwyższe w Polsce i należą do jednych z najwyższych notowanych w Europie, a może i na świecie (Rys. 2). Na początku lat 80-tych stężenie BaP w niektórych śląskich miastach przekraczało znacznie 200 ng/m^3 . W Rudzie Śląskiej w latach 1977-81 odnotowano ekstremalnie wysokie średnie stężenie BaP wynoszące aż 521 ng/m^3 . W latach 90-tych, podobnie jak w przypadku stężenia TSP (Rys. 1), również stężenia BaP związanego z TSP uległy wyraźnemu obniżeniu w stosunku do lat wcześniejszych. W ostatnich latach stężenie BaP związanego z pyłem miejskim w obszarach miejskich mieści się w granicach $0,6\text{-}3 \text{ ng/m}^3$ latem i nie przekracza 20 ng/m^3 zimą (Tab. 1). Co ciekawe stężenia BaP związanego z pyłem są podobne na stanowiskach narażonych na silne oddziaływanie emisji komunikacyjnej i w punktach miejskich. W miastach Aglomeracji Górnośląskiej wyraźne różnice w stężeniach BaP notuje się natomiast pomiędzy sezonami.

Tabela 1. Wyniki stężeń TSP, B(a)P i sumy WWA w różnych punktach pomiarowych w Polsce i na świecie

Lokalizacja	Okres pomiarowy	Charakter miejsca poboru	Stężenie		
			[$\mu\text{g/m}^3$]	[ng/m^3]	
			TSP	BaP	ΣWWA^*
Zabrze [19]	zima 2006/2007	tło miejskie	52,42	7,16	64,03 (16)
Zabrze [20]	zima 2007	tło miejskie	48,57	19,41	156,96 (15)
	lato 2007		21,8	0,78	6,34 (15)
Gdynia [30]	XII 2007-XII 2008	zurbanizowana strefa brzegowa	bd	1,29	bd
Sosnowiec [21]	2009-2010	wiosna	bd	2,99	18,62 (12)
		lato	bd	1,09	7,68 (12)
		jesień	bd	3,41	21,26 (12)
		zima	bd	9,91	60,29 (12)
Katowice [21]	2009-2010	wiosna	bd	2,18	14,17 (12)
		lato	bd	0,96	7,53 (12)
		jesień	bd	1,12	6,82 (12)
		zima	bd	10,82	61,27 (12)
Zawiercie [21]	2009-2010	wiosna	bd	0,58	5,12 (12)
		lato	bd	0,76	5,40 (12)
		jesień	bd	3,76	24,00 (12)
		zima	bd	3,89	26,22 (12)
Ho Chi Minh (Wietnam)[31]	pora sucha 2005	pobocze drogi	470	bd	44,1 (10)
	pora deszczowa 2005		418	bd	67,0 (10)
Agra (Indie) [32]	V 2006 – XII 2009	dzielnica przemysłowa	348	12,3	72,7 (16)
Agra (Indie) [33]	IV- IX 2006	dzielnica przemysłowo-mieszkalna	400	140	269 (14)
Giza (Egipt) [16]	I-VIII 2007	obszar miejski	bd	70,74	550,47 (15)
	I 2007 – II 2008		bd	231,58	2309,99 (15)

* ilość oznaczanych WWA; bd – brak danych

Wyraźny spadek stężeń BaP w ostatnich latach w stosunku do lat 80-tych i 90-tych jest proporcjonalny do spadku emisji BaP i całej grupy WWA w tym okresie. Oszacowano, że całkowita emisja WWA w Polsce w stosunku do tej z końca lat 90-tych ubiegłego wieku zmalała ok. 2,8-3 razy, a obecnie utrzymuje się na poziomie ok. 150 Mg/rok . Największy udział w emisji WWA miała i ma nadal emisji ze spalania paliw w kotłowniach; udział emisji WWA z tego źródła stanowił 77,6% całkowitej emisji WWA do powietrza w 1998 roku, a w latach 2000-2010 mieścił się z zakresie 84,6% – 87,3% [34-38].

Powyższe fakty pozwalają domniemywać, że po ogromnej redukcji zanieczyszczenia powietrza w Aglomeracji Górnośląskiej jaka miała miejsce na przełomie końca XX i początku XXI wieku, a która związana była



Rys. 3. Stężenia sumy 9 WWA (FI, BaA, Ch, BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP, IP) związanych z całkowitym pyłem zawieszonym (ng/m^3) w 14 miastach Aglomeracji Górnośląskiej w latach 1992-2005 (na podstawie danych z WSSE 1993-2006 i WIOŚ 2004-2010, Katowice)

Stężenia średnioroczne sumy 9 WWA w latach 1992-98 były ekstremalnie wysokie. W Zabrze w 1997 roku uzyskano wartość na poziomie $544 \text{ ng}/\text{m}^3$, a w Mysłowicach stężenia sumy WWA związanej z pyłem dochodziło do $593 \text{ ng}/\text{m}^3$. W pozostałych miastach stężenia przekraczały wartość $260 \text{ ng}/\text{m}^3$. Tak wysokie poziomy stężenie WWA notuje się w miejskich-zurbanizowanych i uprzemysłowionych rejonach Azji, czy Afryki. Przykładem mogą być wartości odnotowane w Gizie (Egipt) w latach 2007-2008, czy zmierzone w dzielnicy mieszkalno-przemysłowej w Agrze (Indie- 2006 r.) – Tab. 1. Po roku 2000 widać spadek stężeń sumy 9 WWA, ale mimo to i tak stężenia były wysokie i oscylowały wokół $100 \text{ ng}/\text{m}^3$. Podobnie jak stężenia BaP, również stężenia sumy WWA podlegają wyraźnym wahaniom sezonowym. Przykładowo w punkcie komunikacyjnym (Tab. 1) w zimie mieściły się one w granicach $26,22\text{-}61,27 \text{ ng}/\text{m}^3$ a latem $5,40\text{-}7,60 \text{ ng}/\text{m}^3$. Z kolei w punkcie tła miejskiego w Zabrze zimą i latem były to odpowiednio wartości $156,96 \text{ ng}/\text{m}^3$ i $6,34 \text{ ng}/\text{m}^3$. Tak duża różnica w stężeniach WWA związanych z pyłem TSP zimą i latem wynika z udziału różnych źródeł emisji w kształtowaniu stężeń pyłu i związanych z nim WWA. W zimie w Aglomeracji Górnośląskiej, jak już wcześniej powiedziano, dominuje emisja komunalna (spalanie węgla, drewna) i/lub produkcja energii elektrycznej i ciepłej oparta głównie o węgiel; w lecie jest to emisja komunikacyjna [20,22,24].

Na koniec warto zwrócić jeszcze uwagę na fakt, że adsorpcja WWA na cząstkach PM zależy, oprócz parametrów powietrza atmosferycznego, również od tego z czego adsorbujące cząstki są zbudowane, a co za tym idzie od ich własności fizykochemicznych (głównie stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej). Jest oczywiste, że inna będzie ilość i sposób zatrzymywania WWA na cząstkach sadzy, cząstkach mineralnych, cząstkach soli, czy kulistych cząstkach tlenków metali powstałych w wyniku kondensacji. W zależności od udziałów poszczególnych cząstek w powietrzu w ich całkowitej liczbie, a więc de facto w zależności od udziałów różnych źródeł w stężeniach PM, w powietrzu może być mniej lub więcej cząstek każdego rodzaju. Oczywiście w warunkach rzeczywistych udział tych źródeł wpływa też na ilość i jakość dostających się do powietrza WWA. Jednak, gdyby hipotetycznie przyjąć, że ilościowo i jakościowo emisja WWA jest podobna w dwóch różnych obszarach, warunki meteorologiczne tam panujące są zbliżone i w jednym z nich większość cząstek pyłu stanowi

sadza, a w drugim tlenki metali oraz pył mineralny, to można się spodziewać, że w pierwszym obszarze na cząstkach zaadsorbowane będzie więcej WWA niż w drugim obszarze. Ta hipoteza jest istotna z punktu widzenia narażenia ludności Aglomeracji Górnego Śląska na WWA. Wydaje się bowiem, że w tym obszarze, z uwagi na wyjątkowo wysoki udział węgla kamiennego, brunatnego i biomasy w produkcji energii oraz wciąż wysokie emisje przemysłowe, można spodziewać się bardzo wysokiego stężenia bardzo drobnych cząstek sadzy w powietrzu. Te ultradrobne cząstki mogą być silniejszymi sorbentami WWA. Zatem, można przypuszczać, że w obszarze Aglomeracji Górnośląskiej narażonej na wysokie emisje przemysłowe i obciążonej wysoką emisją z produkcji energii (paliwa kopalne) istnieje dodatkowy czynnik potęgujący negatywne oddziaływanie WWA związanych z pyłem na zdrowie. WWA w tym obszarze są związane z najdrobniejszymi cząstkami (głównie sadzy), które dodatkowo dominują w masie pyłu [19,23]. Wiadomo, że najmniejsze cząstki PM przedostają się do pęcherzyków płucnych, gdzie zaadsorbowane na nich substancje mogą trafić do krwioobiegu i rozprzestrzenić się po całym organizmie. Zatem również w rejonach/miastach/dzielnicach, gdzie stężenia WWA nie są ekstremalnie wysokie to mimo wszystko toksyczność drobnego pyłu może być tam duża, a na pewno znacznie wyższa niż toksyczność pyłu grubego, ze względu na wysoką zawartość WWA w jego masie.

Z drugiej strony wiadomo, że wraz z wdychanym powietrzem człowiek przyjmuje znacznie mniejsze dawki WWA niż wraz ze spożywaną żywnością lub wodą pitną. Nie wiadomo zatem, czy bardziej narażeni na toksyczne oddziaływanie WWA związanych z pyłem w Polsce nie są mieszkańcy tych rejonów kraju, gdzie większość WWA związana jest z grubym pyłem. Najdrobniejsze cząstki mogą bowiem przemieszczać się na duże odległości od źródła emisji wraz z zaadsorbowanymi WWA podczas, gdy cząstki grube mogą osiadać niedaleko od źródła, a zaadsorbowane na ich powierzchni WWA zanieczyszczają wodę, glebę, plony.

Aby móc udzielić ścisłych odpowiedzi na powyższe pytania naukowcy na całym świecie badają już ponad dwie dekady rozkład WWA we frakcjach pyłu w różnych rejonach i w różnych okresach. Stosowane są i doskonalone różne metody badawcze, sorbenty, układy pomiarowe. W Polsce badania tego typu nie mają długiej historii i prowadzi je zaledwie kilka ośrodków w kraju. Tym czasem, jak pokazał ten krótki zbiór informacji o sytuacji panującej w Aglomeracji Górnośląskiej, w niektórych obszarach kraju konieczne jest zebranie wyników długookresowych serii pomiarowych stężeń WWA w różnych frakcjach pyłu oraz informacji o dystrybucji masy związków WWA pomiędzy fazę gazową i fazę związaną z PM w powietrzu.

Literatura

1. Pierce R. C., Katz M., Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology*, 9, 1975, s. 347-353.
2. Yang H.H., Chiang C.F., Size distribution and dry deposition of road dust PAHs, *Environmental International*, 25, 1999, s. 585-597.
3. Wu S.P., Tao S., Liu W.X., Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China. *Chemosphere*, 62, 2006, s. 357-367.
4. National Research Council: Polycyclic aromatic hydrocarbons evaluation of sources and effects, National Academy Press, Washington D.C., 1983.
5. Ramdahl, T., Alfheim, I., Rustad, S., Olsen, T., Chemical and biological characterization of emissions from small residential stoves burning wood and charcoal. *Chemosphere*, 11, 1982, s. 601-611.
6. Nikolao K., Masclat P.M., Mouvier G., Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – a critical review. *Science of the Total Environment*, 32, 1984, s. 102-132.
7. Koniecznyński J., Pasoń A., Kaczyńska T., Szelięga J., Emisja substancji zanieczyszczających z domowych palenisk węglowych. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1, 1991, s. 33-43.
8. Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Hering S.V., On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 1998, s. 450-455.
9. Kristensson A., Johansson Ch., Westerholm R., Swietlicki E., Gidhagenb L., Wideqvist U., Vesely V., Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 38, 2004, s. 657-673.

10. Phuleria H.C., Sheesley R.J., Schauer J.J., Fine P.M., Sioutas C., Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, 41, 2007, s. 4653-4671.
11. Lee W.-J., Wang Y.-F., Lin T.-C., Chen Y.-Y., Lin W.-C., Ku C.-C., Cheng J.-T., PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Science of the Total Environment*, 159, 1975, s.185-200.
12. Mandalakis M, Tsapakis M, Tsoga A, Stephanou EG., Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 2002, s. 4023-4035.
13. Fang GC, Chang CN, Wu YS, Fu PC, Yang, IL, Chen MH. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*, 327, 2004, s. 135–146.
14. Ohura T, Amagai T, Fusaya M, Matsushita H. Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan. *Science of the Total Environment*, 38, 2004, s. 49–55.
15. Venkataraman C, Thomas S, Kulkarni P., Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Gas/Particle Partitioning to Urban Aerosols. *Journal of Aerosol Science* , 30, 1999, s. 759-770
16. Hassan S.K., Khoder M.I., Gas-particle concentration, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at a traffic area of Giza, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 2012, s. 3593-3612.
17. Bi X., Sheng G., Peng P., Chen Y., Zhang Z., Fu J., Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 37, 2003, s. 289-298.
18. Ćwiklak K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Influence of traffic on particulate-matter polycyclic aromatic hydrocarbons in Urban atmosphere of Zabrze, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18, 2009, s. 579-585.
19. Klejnowski K., Kozielska B., Krasa A., Rogula-Kozłowska W., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM1, PM2.5, PM10 and TSP in the Upper Silesian Agglomeration, Poland. *Archives of Environmental Protection* 36, 2010, s. 65-72.
20. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Błaszczak B., Klejnowski K., The Mass Distribution of Particle-Bound PAH Among Aerosol Fractions: A Case-Study of an Urban Area in Poland [In] *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update* edited by Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng, 2012, s. 163-190.
21. Zaciera M., KurekJ., Dzwonek L., Feist B., Jędrzejczak A., Seasonal variability of PAHs and nitro-PAHs concentrations in total suspended particulate matter in ambient air of cities of Silesian voivodeship. *Environment Protection Engineering* 38, 2012, s. 45-50.
22. Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S., A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarsedusts in Zabrze, Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 2012, s. 722–729.
23. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K., Hazardous Compounds in Urban PM in the Central Part of Upper Silesia (Poland) in Winter. *Archives of Environmental Protection*, 39, 2013, s. 53-65.
24. Rogula-Kozłowska W., Kozielska B., Klejnowski K., Concentration, Origin and Health Hazard from Fine Particle-Bound PAH at Three Characteristic Sites in Southern Poland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1, 2013, s. 349-355.
25. Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Submicrometer aerosol in rural and urban backgrounds in Southern Poland – primary and secondary components of PM1. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90, 2013, s. 103-109.

26. Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Ośródk L., Krajny E., Błaszczak B., Mathews B., Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7, 2014, s. 41-58.
 27. Willett K.L., Gardinali P.R., Sericano J.L., Wade T.L., Safe, S.H., Characterization of the H4IIE rat hepatoma cell bioassay for evaluation of environmental samples containing polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32, 1997, s. 442-448.
 28. Nisbet I.C.T., LaGoy P.K., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16, 1992, s. 290-300.
 29. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/107/WE z dnia 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, niklu, rtęci i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (Dz. Urz. UE L 23 z 26.01.2005).
 30. Staniszevska M., Graca B., Beldowska M., Saniewska D., Factors controlling benzo(a)pyrene concentration in aerosols in the urbanized coastal zone. A case study: Gdynia, Poland (Southern Baltic Sea). *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2013, s. 4154-4163.
 31. Hien T.T., Thanh L.T., Kameda T., Takenaka N., Bandow H., Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmospheric Environment*, 41, 2007, s. 1575-1586.
 32. Lakhani, A., Source apportionment of particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial location in Agra, India *The Scientific World Journal* 2012, art. no. 781291.
 33. Rajput N., Lakhani, A., Particle Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Air of Agra. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 32, 2012, s. 48-60.
 34. GUS Ochrona Środowiska 2000, Warszawa 2000.
 35. GUS Ochrona Środowiska 2001, Warszawa 2001.
 36. GUS Ochrona Środowiska 2005, Warszawa 2005.
 37. GUS Ochrona Środowiska 2008, Warszawa 2008.
 38. GUS Ochrona Środowiska 2010, Warszawa 2010.
 39. Kozielska B., Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J.S., Traffic emission effects on ambient air pollution by PM_{2.5}-related PAH in Upper Silesia, Poland. *International Journal of Environment and Pollution*, 53, 2013, s. 245-264.
 40. Buszewski, B., Buszewska, T., Szumski, M., Siepak, J., Simultaneous determination of phenols and polyaromatic hydrocarbons isolated from environmental samples by SFE-SPE-HPL. *Chemia Analityczna*, 48, 2003, s. 13-25.
 41. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres M.; Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.
-

