

Ocena narażenia dzieci na wtórną emisję niklu, ołowiu i miedzi pochodzenia środowiskowego

Assessment of children environmental exposure to secondary emission of nickel, lead and copper

Jerzy Kwapuliński^{1 (a, c, d)}, Małgorzata Suflita^{1 (a, b, d)}, Ewa Nogaj^{2 (a-e)},
Piotr Z. Brewczyński^{1 (c, d)}, Jolanta Kowol^{2 (c, e)}, Barbara Brodziak-Dopierała^{2 (b, c, e)},
Krzysztof Kuźniewski^{1 (d, e)}

¹ Zakład Zdrowia Środowiskowego i Epidemiologii, Zakład Szkodliwości Biologicznych i Immunoalergologii, Zakład Polityki Zdrowotnej, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego

² Katedra i Zakład Toksykologii, Śląski Uniwersytet Medyczny

(a) opracowanie koncepcji i założeń

(b) opracowanie metod

(c) przeprowadzenie badań

(d) opracowanie tekstu

(e) inne prace

STRESZCZENIE

Wstęp: Sumaryczna ocena oddziaływania zanieczyszczeń pyłowych [ZP], obecnych w przyziemnej warstwie powietrza, nabiera ostatnio szczególnego znaczenia w szacowaniu ryzyka zdrowotnego. Wprawdzie ZP są przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych, to jednak, w dotychczas poświęconych im pracach nie uwzględniano prawdopodobieństwa występowania negatywnych skutków zdrowotnych, wywoływanych oddziaływaniem dodatkowej ich obecności (zjawisko wtórnego pylenia). **Cel badań:** Celem pracy było określenie wtórnej emisji Cu, Ni i Pb mierzonej w sąsiedztwie ulic o nasilonym – choć zróżnicowanym – natężeniu ruchu samochodowego w wielu miastach województwa śląskiego. **Materiał i metody:** Materiałem do przeprowadzenia badań były próbki pyłu zebrane w odległości ok. 200 m od ruchliwych ulic miast Górnego Śląska i Zagłębia w latach 2006–2010 i analizowane metodą spektrometrii plazmowej. Zjawisko wtórnego pylenia opisano współczynnikami: wtórnej emisji, wzbogacenia, kontaminacji i parametru dodatkowej masy danego metalu w ogólnym zanieczyszczeniu powietrza. **Wyniki:** Stwierdzono, że wchłaniania dawka Cu i Pb, zmienia się w zależności od badanego obszaru i zmniejsza się z wiekiem dziecka. Zmniejszanie się wchłanianych dawek w zależności od wieku tłumaczy się – jak dotąd – znaczącym przyrostem ogólnej masy ciała w porównaniu do uwarunkowanej wiekiem, anatomicznie określonej wielkości układu oddechowego. Również ryzyko zdrowotne szacowane w odniesieniu do dzieci zamieszkujących w wybranych okolicach jest zróżnicowane i zmniejsza się wraz z dorastaniem dzieci. Okazuje się jednak, że ryzyko zdrowotne jest ponadto determinowane wielkością wtórnej

emisji pyłów, a do dzieci najbardziej zagrożonych Ni należą te, które narażone są w sposób szczególny na wtórną emisję tego metalu. Wspomniana emisja jest niebezpieczna dla układu oddechowego i odgrywa większą rolę aniżeli uśredniona zawartość tego pierwiastka w szeroko pojętym środowisku.

Słowa kluczowe: nikiel, ołów, miedź, wtórne pylenie, współczynnik wtórnej emisji, współczynnik wzbogacenia, współczynnik kontaminacji, narażenie, ryzyko zdrowotne

SUMMARY

Introduction: Total rating impact of particulate matter in ground air layer recently takes on particular significance in evaluation of health risk. Indeed particulate matter is of interest to many research centres, however in so far PM related works the probability of adverse health impacts were not taken into account triggered with impact of additional presence of particulate matter from secondary dusting. **The aim of the work:** The work target was determination of secondary emission of Cu, Ni and Pb measured in streets with high traffic volume in many towns of Silesia Voivodeship. **Materials and methods:** Dust collected from the distance of about 200 m from busy roads in Upper Silesia cities was analyzed by the method of plasma spectrophotometry. The phenomenon of secondary dusting was defined by few coefficients of: secondary emission, enrichment, contamination and parameter of extra mass of a given metal in widespread air pollution. **Results:** It was concluded that absorbed dose of Cu and Pb changes depends on the area under study and decreases

es along with child's age. Decrease of absorbed age depending doses is explained, so far, by significant increase of body mass in comparison to anatomically conditioned size of respiratory system. Also health risk estimated in relation to children residing in selected areas is diversified. And it also decreases along with the children growing older. It appears, however, that health risk is determined by the volume of secondary PM emission and to children

mostly threatened with Ni belong those who are particularly exposed to secondary emission of this metal. The secondary dusting is particularly dangerous for respiratory system and plays more important role than averaged content of this chemical in the environment.

Key words: nickel, lead, copper, secondary pollution, secondary emission rate, enrichment rate, contamination rate, exposure, health risk

WSTĘP

Pył zawieszony jest czynnikiem powszechnie uznanym za toksyczny dla naszego środowiska [1]. Na ogólną jego zawartość w przyziemnej warstwie powietrza składają się oddziaływania źródeł obszarowych [2, 3], liniowych [4, 5], jak również emisje transgraniczne oraz emisje pochodzące z lokalnych zakładów przemysłowych [6].

Poważnym źródłem dodatkowej obecności biodostępnych związków wielu metali w przyziemnej warstwie powietrza jest zjawisko wtórnego pylenia [7, 8]. Okazuje się, że według dotychczasowych ocen narażenia, zjawisko to w sposób jednoznaczny oddziałuje na układ oddechowy w obrębie kompleksów leśnych, uprzednio zanieczyszczonych pyłami przemysłowymi [9]. Ponadto zaobserwowano, że wtórne pylenie wpływa na obecność Pb i Cd we krwi ludzi pracujących w jego zasięgu [10]. Negatywna ocena toksykologiczna wtórnej emisji pyłów z powierzchni utwardzonych (asfaltowe boiska, parkingi, ulice) sprawiła, że przeprowadzono już badania dotyczące rozsądnego planowania lokalizacji obiektów służby zdrowia [11]. Dotychczasowy stan wiedzy o toksycznym oddziaływaniu zjawiska wtórnego pylenia, upoważnił Mirosławskiego, Rzepkę i Kwapulińskiego do udzielenia pozytywnej odpowiedzi na pytanie, dotyczące zagrożenia cywilizacyjnego jakie wydaje się ono nieść dla dzieci i młodzieży [12, 13, 14].

Okazało się, że oceniane sumarycznie szkodliwe oddziaływanie zanieczyszczeń pyłowych, obecnych w przyziemnej warstwie powietrza, nabiera szczególnego znaczenia w szacowaniu ryzyka zdrowotnego. Chociaż zjawisko to jest przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych, w szacowaniu prawdopodobieństwa występowania negatywnych skutków zdrowotnych nie uwzględniano dotychczas dodatkowej obecności pyłów będących wynikiem ich wtórnego rozprzestrzeniania się [15, 16]. Znamienny jest także fakt, że wcześniejsze oceny wpływu na szeroko rozumiane warunki zdrowotne dotyczyły na ogół źródeł emisji z konkretnych zakładów przemysłowych [17].

CEL PRACY

Analiza dotychczasowego piśmiennictwa wskazuje, że wtórne pylenie odgrywa – obok metod klasycznych – istotne znaczenie w ocenie sanitarnej powietrza.

Rolę wtórnego pylenia, jako nowego problemu w medycynie środowiskowej, scharakteryzowano za pomocą współczynnika wtórnej emisji Stewarta [19], współczynnika wzbogacenia [20], sformułowanej przez Szymczykiewicza dodatkowej masy wybranego metalu w ogólnym zanieczyszczeniu powietrza [21], oraz współczynnika kontaminacji Endlera [22]. Warto podkreślić, że współczynniki: wtórnej emisji K oraz wzbogacenia potwierdzają – zgodnie z interpretacją Stewarta oraz Englera i wsp. [19, 20] – rzeczywistą możliwość dodatkowego narażenia przez to zjawisko układu oddechowego, np. u dzieci.

Wydaje się, że obecność zjawiska wtórnego pylenia powinna być uwzględniana w szeroko rozumianych badaniach z zakresu medycyny środowiskowej, tym bardziej, że potwierdza ono ustalone w oparciu o wzór Szymczykiewicza dodatkowe ilości danego metalu w porównaniu do jego środowiskowej zawartości w pyłach w przyziemnej atmosferze. Ilości te, stanowią nierzadko o możliwych już właściwościach toksycznych w zetknięciu się z ludzkim organizmem. Wspomniany wyżej Endler [20, 22] wskazuje, że dodatkowe narażenie związane z obecnością metali w pyłach zawieszonym w sąsiedztwie ulicy, charakteryzuje współczynnik kontaminacji jego imienia.

Celem pracy było określenie roli wtórnej emisji Cu, Ni i Pb w sąsiedztwie ulic o zróżnicowanym natężeniu ruchu samochodowego w wielu miastach województwa śląskiego. Na uwagę zasługiwać będzie także, porównanie dodatkowych ilości wyemitowanych związków badanych metali w odniesieniu do ich przeciętnej i maksymalnej zawartości w badanym środowisku. Porównanie to będzie możliwe w świetle informacji pochodzących z Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Katowicach oraz w odniesieniu do poziomów środowiskowych obserwowanych w Puszczy Boreckiej [Stacja Monitoringu Tłā na przykładzie Cd – 0,2 ng/m³ i Ni – 0,7 ng/m³] [18].

MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto pyły zebrane w odległości ok. 200m od ulic o dużym natężeniu ruchu. Pomiary przeprowadzono w Zabrzcu, Gliwicach, Katowicach, Bytomiu, Tychach, Rybniku, Bielsku-Białej, Częstochowie i w rejonie Zagłębia. W każdej lokalizacji pobrano po 40 próbek. Do oznaczenia metali we wszystkich badanych próbkach wykorzystano metodę indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP-AES) – stwarzającą możliwość wykrycia niższych zawartości tych pierwiastków, aniżeli przyjęte minimalne ich wartości w środowisku. Wykorzystano aparat SOLAR 2000. Zgodnie z obowiązującą do niego instrukcją fabryczną, ustalono następujące parametry dla każdego oznaczenia:

Pojęcia	Cu	Pb	Ca
Czułość [µg/g]	0,005	0,003	0,002
Precyzja	1,4%	2,8%	2,5%
Dokładność [µg/g]	0,003	0,004	0,003
Wykrywalność [µg/g]	0,002	0,002	0,002

Dokładność oznaczeń kontrolowano na bieżąco za pomocą wzorców firmy WZORMAT (Polska) uwzględniając co dziesiąty pomiar w serii. Precyzję metody opisywano wartością $r=0,999$ i odczytywano z krzywej kalibracyjnej. Każdorazowo dla trzech próbek z danej próby pyłu, pomiar powtarzano sześciokrotnie, a w oprogramowaniu analitycznym aparatury wykorzystano średnią z wykonanych powtórzeń. Zakres wzorców dobrano do obserwowanego potencjalnie zakresu zmian. Przeprowadzona walidacja z Zakładem Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, która miała na celu kontrolę dokładności, polegała na równoległym oznaczeniu stężeń Cu, Pb i Ca w sześciu przygotowanych próbkach. Wyniki oznaczeń w tej procedurze różniły się dla Pb, Cu i Ca kolejno o: 2,3%; 3,5% i 1,8%

Poboru prób dokonano w ciągu 1 godziny za pomocą aspiratora powietrza typu AP 700. Uwzględniając naturalną niejednorodność pyłu, zastosowano separatory dla wyłonienia jego poszczególnych frakcji. Zebrane sączi pyłu o znanej masie dwukrotnie mineralizowano na gorąco mieszaniną 1:1,40% HF i 68% HNO₃ w ilości po 1 cm³. Pozostałość po mineralizacji rozpuszczono w 10 cm³ 68% HNO₃ i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 50 cm³, a następnie uzupełniano wodą re-destylowaną. Poprawność oznaczeń sprawdzono opierając się na równoległych analizach materiału referencyjnego SRM 1648 produkcji National Institute of Standards and Technology z Gaithersburga, USA. Pomiary walidacyjne wykazały różnicę w oznaczeniach rzędu 3,9% dla Pb oraz 4,3% dla Cu. Wykrywalność badanych metali wynosiła 0,01 µg/g

suchej masy pyłu. Zastosowana procedura analityczna zapewniła odzysk Cu i Pb rzędu 98%.

Ilość związków badanych metali obecnych w pyłe zawieszonym w danym mieście, scharakteryzowano arbitralnie, ponieważ skład mineralogiczny pyłów osiadłych na powierzchniach utwardzonych jest bardzo zróżnicowany – w szczególności dotyczy to ilości zawartej w nich krzemionki. Do tego celu posłużono się pyłem osiadłym na liściach. Okazuje się bowiem, że długi okres uśredniania opadu całkowitego pyłu na liściach – proporcjonalny do panujących warunków anemologicznych (prędkość i kierunek wiatrów) – powoduje swoiste i selektywne gromadzenie pyłów drobnodispersyjnych, znanych z ich znaczenia w procesie wentylacji dróg oddechowych oraz potencjalnie zdolnych do wywoływania zmian patologicznych w późniejszym czasie.

Zjawisko wtórnego pylenia opisano następującymi parametrami:

- **współczynnikiem wtórnej emisji K według Stewarda** [19] Określa on emisję pochodzącą z powierzchni utwardzonych i równy jest ilorazowi zawartości pyłu zawieszonego (mg/m³) w powietrzu do zawartości pyłu osiadłego na powierzchni liści (mg/m²);
- **współczynnikiem wzbogacenia U**. Określa on udział wtórnego pylenia w zanieczyszczeniu przyziemnej warstwy powietrza [20]. Poniżej podano wzór umożliwiający jego wyliczenie.

$$U = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

U – udział wtórnego pylenia w zanieczyszczeniu przypowierzchniowych warstw powietrza, wyrażony w %,

m_1 – masa danego metalu zawarta w 1 gramie pyłu zawieszonego w punkcie przy ulicy, wyrażona w µg,

m_2 – masa danego metalu zawarta w 1 gramie pyłu zawieszonego w powietrzu w punkcie będącym poza zasięgiem oddziaływania wtórnego pylenia, wyrażona w µg.

- **Dodatkową masą danego metalu w ogólnym zanieczyszczeniu powietrza M** [21]. Poniżej podano wzór umożliwiający jego wyliczenie.

$$M = U \cdot X_g$$

M – dodatkowy udział danego pierwiastka w ogólnym zanieczyszczeniu powietrza w sąsiedztwie powierzchni utwardzonych;

U – udział wtórnego pylenia w zanieczyszczeniu przypowierzchniowych warstw powietrza, wyrażony w %;

X_g – średnia geometryczna zawartość poszczególnych pierwiastków w sąsiedztwie ulicy.

- **Współczynnikiem kontaminacji E** [22] będącym ilorzem zawartości metalu w pyłe zawieszonym przy ulicy i zawartości metalu w pyłe zawieszonym w punkcie odniesienia wyrażonymi w ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Komplementarny charakter powyższych współczynników zasugerował potrzebę przeanalizowania zjawiska wtórnego pylenia w sąsiedztwie ulic o dużym natężeniu ruchu, lub w trakcie występowania wiatrów o prędkości powyżej 5 m/s. Założenia przeprowadzonej analizy podano w tabeli 1.

Dawkę danego metalu w przeliczeniu na kg masy ciała dziecka, obliczono według wzoru:

$$D = (X_g \cdot W \cdot N \cdot T_n) : (M \cdot T)$$

Gdzie poszczególne jego wyrażenia oznaczają:

D – dawkę pobraną [$\text{mg}/\text{d} \cdot \text{kg}$],

X_g – średnie stężenie substancji w powietrzu [mg/m^3],

W – dobową wentylację płuc [m^3/d],

N – częstotliwość kontaktu [d/rok],

T_n – czas trwania kontaktu [rok],

M – średnią masę ciała [kg],

T – okres uśredniania [d];

Do oceny ryzyka zdrowotnego wybrano nikiel. Uzasadnieniem dla tej decyzji była dominująca rola tego metalu, wśród pierwiastków charakterystycznych dla emisji samochodowej. W scenariuszu oceny ryzyka zdrowotnego RZ, uwzględniono średnią geometryczną zawartość niklu oraz wartość dodatkowej masy obciążającej w przyziemnej warstwie powietrza odpowiadającej strefie oddychania dziecka. Uzyskane wartości przedstawiono dla warunków przeciętnych i maksymalnych – M.

$$R_z = D : \text{RfD}$$

Gdzie: R_z – ryzyko zdrowotne, jest funkcją narażenia na substancje toksyczne oceniane poprzez iloraz dawki pobranej (D [$\text{mg}/\text{d} \cdot \text{kg}$]) oraz dawki referencyjnej (RfD [$\text{mg}/\text{d} \cdot \text{kg}$]).

Wartość dawki referencyjnej, RfD zaczerpnięto z IRIS (ang. *Integrated Risk Information System*) [23], Wartość RfD dla Ni wynosi $2,0 \cdot 10^{-2}$ [$\text{mg}/\text{d} \cdot \text{kg}$].

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wyniki przeprowadzonych badań zawarto w załączonych tabelach (tab. I, tab. II, tab. III, tab. IV, tab. V).

Skutki zjawiska wtórnego pylenia porównywano w 9 miastach, w których przeciętna środowiskowa zawartość badanych metali w powietrzu istotnie się różniła (tab. II). I tak, ilość stwierdzanego w Bytomiu Pb wynosiła – $174 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a w Tychach i w Bielsku Białej najmniej, bo kolejno $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Podobnie, przeciętnie najmniejszą zawartość Cu w przyziemnej warstwie powietrza, zaobserwowano w Tychach $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i w Bielsku $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oraz Częstochowie $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Z kolei największe ilości tego pierwiastka stwierdzono w Bytomiu – $226 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i Katowicach – $204 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Środowiskowy udział Ni w ogólnym składzie związków chemicznych w miastach z przelotowymi ruchliwymi ulicami był największy w Zabrze i Katowicach $49\text{--}53 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Podobna struktura komunikacyjna Bytomia i Rybnika, przyczyniła się najpewniej do zbliżonej środowiskowej zawartości niklu równej $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Najmniejsze środowiskowe ilości niklu występowały w Bielsku Białej $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i w Tychach $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, zgodnie korespondując z wyżej omówionymi metalami.

Pomimo istnienia zróżnicowanych poziomów zawartości omawianych metali w przyziemnej warstwie powietrza, o wypadkowym zagrożeniu obecnością tych pierwiastków decyduje zjawisko wtórnego pylenia. Przekonuje o tym porównanie współczynników: wtórnej emisji K oraz wzbogacenia U. Przykładem potwierdzającym powyższą tezę może być sytuacja w Bytomiu, gdzie przy wspomnianej

Tab. I. Założenia oceny narażenia

Tab. I. Founding of the exposure assessment

M	T_n	W	N	T
Średnia masa ciała dzieci [kg]	Wiek dzieci Czas trwania wchłaniania [lata]	Dobowa wentylacja płuc [m^3/d]	Częstotliwość kontaktu [d/rok]	Uśredniony okres wpływu [d]
14	4	10	200	6400
25	7	10	200	11200
33	10	15	200	16000
40	12	15	200	19200
50	15	20	200	24000

wyżej średniej zawartości Pb w powietrzu ($174 \mu\text{g}/\text{m}^3$), udział wtórnego pylenia opisuje wartość 14,3%, a przy prawie dwukrotnie mniejszej zawartości tego pierwiastka w Zabrze i Gliwicach, wynoszącej $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rola zjawiska wtórnego pylenia jest w porównaniu do Bytomia prawie dwukrotnie większa, bowiem odnotowany współczynnik wzbogacenia kształtował się w tych miastach na poziomie 27%.

Kolejny przykład wskazujący na toksyczne znaczenie wtórnego pylenia w sąsiedztwie ruchliwych ulic, można dostrzec w Katowicach, gdzie przeciętna zawartość Pb w powietrzu jest niższa w porównaniu do Zabrze i Gliwic o $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, jednak dzięki dużemu natężeniu ruchu samochodowego w całym mieście współczynnik wtórnej emisji Pb jest większy o około 35% w porównaniu do Zabrze. Tytułem zjawiska wtórnego pylenia współczynnik wzbogacenia powietrza Pb, jest w Katowicach większy o około 7% w porównaniu do Zabrze i Gliwic.

We wspomnianych rozważaniach podkreślić również należy udział struktury przemysłowej danego miasta w emisji pyłów do środowiska przyrodniczego oraz rolę tej struktury we wpływie zjawiska wtórnego pylenia które i w tym zakresie może mieć swój wkład w ogólne zanieczyszczenie przyziemnych warstw powietrza. W Bytomiu znaczącym źródłem obecności Pb są dawne zakłady przetwórstwa rud ołowiuowo cynkowych oraz elektrowniowych zlokalizowane w Miechowicach, a z kolei w Katowicach, zlikwidowane zakłady hutnicze metali kolorowych (Huta Szopieniec, Huta Wełnowiec).

O ile dane dotyczące Bytomia świadczą o przeważającym wpływie emisji przemysłowej, o tyle w Bielsku-Białej. Zawartość Pb w porównaniu do Bytomia była pięć razy mniejsza, chociaż współczynnik wzbogacenia związkami Pb w przyziemnej warstwie powietrza był w porównaniu z Bytomiem większy o około 10%. Rolnicze otoczenie miasta Tychy oraz usytuowanie przelotowej drogi Katowice-Bielsko-Biała na obrzeżach miasta sprawia, że przy niskiej zawartości Pb $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, współczynnik wzbogacenia jest większy i wynosząc 16,5% wyższy od wartości obliczonej dla Bytomia, wynoszącej 14,3%.

Ustalone współczynniki wtórnej emisji Stewarda na terenie województwa śląskiego wahały się w granicach: od 0,3% w Bielsku-Białej; do 4,0 w Bytomiu i 3,8 w Katowicach.

Z kolei współczynnik wzbogacenia wahał się na całym badanym obszarze w granicach od 14,3% do 34,6%. Dla większości miast dodatkowy udział zjawiska wtórnego pylenia w procesie kontaminacji środowiska ołowiem wyniósł 21–34%; miedzią w granicach od około 45% w Gliwicach do 60% w regionie Zagłębia, zaś niklem w ogólnej zawartości

związków tego metalu kształtował się na poziomie 93–99%. Wyniki dotyczące niklu tłumaczy się wysokim stopniem nasycenia badanych obszarów przez ruch samochodowy. Trzeba bowiem pamiętać, że jego zawartość pochodzi z emisji uwalnianej w wyniku eksploatacji tarcz hamulcowych oraz podczas uwalniania spalin samochodowych (benzyna, ropa). Przeciętne współczynniki wzbogacenia (U) pozwoliły uszeregować badane miasta w kontekście narażenia zdrowotnego w następujący wzrastający szereg: Częstochowa, Bielsko-Biała, Bytom, Katowice – 23–26%; Gliwice i Rybnik – 33–34%; Zabrze – 43%; Tychy – 50%.

Te same tendencje zaobserwowano porównując współczynnik wzbogacenia (U) przyziemnej warstwy powietrza miedzią, która waha się w granicach 45% w Rybniku oraz do około 50% w Tychach, Katowicach, Bytomiu i Zabrze.

Prezentowane w tab. II wartości współczynnika wtórnej emisji (K) oraz współczynnika wzbogacenia wyraźnie przekonują, że rola zjawiska wtórnej emisji posiada praktyczny wymiar i powinna być uwzględniana oddzielnie w przyszłych ocenach narażenia wybranych populacji ludzi ze szczególnym uwzględnieniem dzieci. Zatem w podstawowych scenariuszach narażenia opartego o tak zwany scenariusz mieszkańca, powinno się uwzględnić przewidywany wpływ narażenia wtórną emisją w sąsiedztwie ulic czy też powierzchni utwardzonych, np. asfaltowanych boisk w okresie wietrznej pogody.

Oznacza to, że nasze wyniki pozwalają rozpatrywać wielkość zainhalowanej przez dziecko dawki wynikającej z wpływu stężenia danego metalu, jako rezultatu emisji towarzyszącej zjawisku wtórnego pylenia. Zatem w następnej kolejności, na przykładzie wyznaczonych dodatkowych ilości danego metalu w ogólnym zanieczyszczeniu powietrza (M), możliwe było ukazanie bezwzględnego przyrostu zawartości badanych metali spowodowanego rozważaną wtórną emisją. Dodatkowy udział ołowiu spowodował jego przekroczenia ponad poziom środowiskowy, wahał się od 2,5 do 2,9 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Częstochowie, Tychach i Bytomiu, o ponad 6,7 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Katowicach, o 4,8 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Gliwicach, o 3,5 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Zabrze, o 4,0 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Rybniku. Z kolei zawartość Cu w przyziemnej warstwie powietrza w wyniku wtórnej emisji wzrosła jedynie o około 8 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. w Bielsku-Białej i Częstochowie, podczas gdy w Zabrze, Rybniku, rejonie Zagłębia o rząd 14 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p. Przyrost ten miał miejsce w największym stopniu w Katowicach i Gliwicach, bowiem był tam wyższy w porównaniu do poziomów środowiskowych występowania miedzi w powietrzu o około 16 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.p.

Tab. II. Charakterystyka toksyczności zjawiska wtórnego pylenia w sąsiedztwie ruchliwych ulic na terenie wybranych miast woj. śląskiego
 Tab. II. Characteristics of the toxicity of the phenomenon of secondary pollution in the vicinity of the busy streets in selected cities of the Silesian State

Miejscowość/ region	Pb					Cu					Ni							
	X _g [μg/m ³]	K [10 ⁻²]	U [%]	M [μg/g s.m.pyłu]	E	X _g [μg/m ³]	K [10 ⁻²]	U [%]	M [μg/g s.m.pyłu]	E	X _g [μg/m ³]	K [10 ⁻²]	U ^{max} [%]	U ^{średnie} [%]	M ^{max} [μg/g s.m.pyłu]	M ^{min} [μg/g s.m.pyłu]	E ^{max}	E ^{min}
Zabrze	86	2,8	26,5	3,5	1,36	143	5,8	48,6	14,2	1,95	53	0,042	97	43	13,84	4,73	33,48	1,75
Gliwice	86	3,2	27	4,8	1,37	143	5,9	44,6	16,0	1,8	53	0,045	93	33	17,01	4,45	14,64	1,5
Katowice	70	3,8	33,6	6,7	1,51	204	4,8	52,7	16,3	2,11	49	0,04	97	26	11,15	2,02	31,08	1,34
Bytom	174	4,0	14,3	2,9	1,24	226	6,3	51,5	15,2	2,06	38	0,038	97	26	14,84	2,54	36,43	1,34
Tychy	37	1,6	16,5	2,3	1,2	60	3,4	50	13,6	2,0	19	0,022	97	50	13,58	5,75	35	1,98
Rybnik	42	2,8	21,3	4,0	1,27	76	4,9	45,6	14,7	1,84	39	0,042	97	34	18,33	4,69	30	1,52
Zagłębie	74	1,7	34,6	2,0	1,53	100	3,5	60,3	14,6	2,52	32	0,04	97	26	12,12	1,50	29,76	1,35
Bielsko-Biała	32	0,3	24,6	1,5	1,33	68	2,4	46,5	8,2	1,87	17	0,0089	98	24	13,99	1,51	64,91	1,31
Częstochowa	45	-	30,7	2,6	1,44	38	1,8	49,3	8,2	1,97	25	0,0078	99	23	13,72	1,46	77	1,30

W sposób przekonywujący o roli zjawiska wtórnego pylenia w tak zwanym scenariuszu mieszkańca świadczą wartości współczynnika kontaminacji E, które dla Pb wahały się w granicach: 1,2 w Tychach do 1,5 w Katowicach, a dla Cu odpowiednio: 1,8 w Gliwicach i Rybniku; do 2,11 w Katowicach; 2,06 w Bytomiu i 2,0 w Tychach. Uwzględniając interpretację tego współczynnika, trzeba podkreślić, że wszystkie jego wartości kształtujące się powyżej jedności, świadczą o znaczącym wpływie dodatkowo pobranych przez dziecko dawek omawianych metali w okresie prawie całorocznego narażenia.

Przedstawione w tab. II wyniki dotyczące Ni potwierdzają, w sposób wybiórczy, rolę wtórnej emisji pyłów. Wybór tego pierwiastka jako charakteryzującego wspomnianą emisję jest celowy. Jak już wspomniano wyżej, zmiany jego występowania w przyziemnej warstwie powietrza na różnych obszarach są w głównej mierze determinowane wielkością emisji samochodowej. Drobnodispersyjne pyły systematycznie osiadają na powierzchniach utwardzonych, by w sprzyjających warunkach spowodować „dodatkowy wkład” w ogólną zawartość niklu w powietrzu. Proces ten jest jednak znacznie wydłużony w czasie. Oznacza to, że dziecko, które charakteryzuje się większą wentylacją płuc jest na bieżąco nie tylko narażone w sposób porównywalny z dorosłymi, lecz także narażenie jego może wynikać jednocześnie z bieżącej emisji samochodowej oraz wtórnej emisji wcześniej osiadłych pyłów. Przy obserwowanej przeciętnej zawartości Ni w powietrzu w granicach 17–53 μg/m³, minimalna dodatkowa ilość w wyniku zjawiska wtórnego pylenia wynosi od 1,5 do 2 μg/g s.m.p., przy czym maksymalne ilości tego typu pylenia mieszczą się w granicach 11,1 μg/g s.m.p. w Katowicach, do 18,3 μg/g s.m.p. w Rybniku. Podkreślić należy, że minimalna dodatkowa przeciętna zawartość Ni na obszarze badanych miast wynosi około 3 μg/g s.m.p. a maksymalna około 14 μg/g s.m.p. Obliczone współczynniki kontaminacji E dla wartości minimalnych i maksymalnych zmieniały się kolejno od 14,6 do 64,9; minimalnie od 1,31 do 1,98. Zwracają uwagę wartości współczynnika E obliczone dla Bielska-Białej i ich porównanie do Bytomia, Katowic i Zabrze, które wynosiły E_{max} – 64,9; E_{min} – 1,30. Oznacza to, że wobec przedstawionych wartości tych współczynników dla Ni w tab. II wyraźnie zaznacza się incydentalny wpływ emisji zjawiska wtórnego pylenia na terenie Bielska-Białej. Dzieje się tak gdyż wartość 64,9 w porównaniu do innych miast jest około dwukrotnie większa, pomimo niedużego środowiskowego zanieczyszczenia powietrza niklem (17 μg/m³), a wynoszący 1,31 minimalny współczynnik kontaminacji jest w tym mieście podobny zarówno dla Katowic, Bytomia, jak i regionu Zagłębia.

Przyjmując arbitralnie wstępne założenia dla potrzeb obliczeń wchłanianej dawki Pb, Cu i Ni, w tab. III i tab. IV zestawiono porównanie danych dotyczących dwóch spośród tych metali w zależności od wieku. Reprezentacja największych miast województwa śląskiego pozwoliła na sformułowanie dwóch ważnych spostrzeżeń:

- wchłaniana dawka Cu i Pb zmienia się w zależności od badanego obszaru i zmniejsza wraz z dorastaniem dziecka. Uwzględniając koncepcję Ferreira – Baptista [24], zmniejszenie wchłanianych dawek w zależności od wieku tłumaczy się znaczącym przyrostem ogólnej masy ciała w nawiązaniu do wiekowej anatomicznej masy układu oddechowego.
- dawka Pb wchłaniana przez układ oddechowy dzieci w wieku 4 lat zmieniała się w zależności

od badanego obszaru: od 2,8 (mg/dobę/kg m.c.) w Bielsku-Białej do 15,53 (mg/dobę/kg m.c.) w Bytomiu. W obrębie uprzemysłowionych miast (dzieci w wieku 4 lat) wchłaniają od 6,25 mg/d·kg m.c. (Katowice); do 7,68 mg/d·kg m.c. (Zabrze, Gliwice). Analogiczne wartości dawek Cu dla dzieci z tych miast są następujące: Katowice 18,2 mg/d·kg m.c., Bytom 20,2 mg/d·kg m.c., Zabrze i Gliwice 12,7 mg/d·kg m.c., Rybnik 6,8 mg/d·kg m.c., Bielsko-Biała 6,07 mg/d·kg m.c., zaś w regionie Zagłębia 8,9 mg/d·kg m.c. Wartości te dla Pb zmniejszają się odpowiednio z wiekiem np. dla dzieci w Bytomiu od 15,53 mg/d·kg m.c. (4-latki), 8,67 mg/d·kg m.c. (7-latki), 6,60 mg/d·kg m.c. (10-latki), 5,43 mg/d·kg m.c. (12-latki), do 4,35 mg/d·kg m.c. (15-latki).

Tab. III. Dawki Cu i Pb wchłaniane przez układ oddechowy dzieci w funkcji wieku w warunkach wtórnego pylenia [mg/dobę · kg masy ciała]

Tab. III. Dose of Cu and Pb absorption by the respiratory function in children-age in terms of secondary pollination [mg/day · kg body weight]

Miejscowość/ region	Zależność dawek badanych metali od wieku									
	Pb					Cu				
	4 lata	7 lat	10 lat	12 lat	15 lat	4 lata	7 lat	10 lat	12 lat	15 lat
Zabrze	7,68	4,3	3,25	2,68	2,15	12,77	7,15	5,41	4,47	3,57
Gliwice	7,68	4,3	3,25	2,68	2,15	12,77	7,15	5,41	4,47	3,57
Katowice	6,25	3,5	2,65	2,18	1,75	18,21	10,2	7,73	6,37	5,1
Bytom	15,53	8,7	6,60	5,43	4,35	20,2	11,3	8,56	7,06	5,65
Tychy	3,3	1,85	1,4	1,15	0,92	5,35	3	2,23	1,87	1,5
Rybnik	3,75	2,1	1,6	1,3	1,05	6,8	3,8	2,8	2,4	1,9
Zagłębie	6,6	3,7	2,8	2,3	1,85	8,9	5,0	3,78	3,1	2,5
Bielsko-Biała	2,8	1,6	1,2	1,0	0,8	6,07	3,4	2,6	2,1	1,7
Częstochowa	4,0	2,25	1,7	1,4	1,12	3,4	1,9	1,4	1,2	0,95

Tab. IV. Dawki Ni wchłaniane przez układ oddechowy w warunkach wtórnego pylenia dla X_g (D_g) i X_{max} (D_{max})

Tab. IV. Ni dose absorbed by respiratory conditions secondary pollination for X_g and X_{max} (D_g) (D_{max})

Miejscowość/ region	Dawki Ni w zależności od wieku									
	4 lata	4 lata	7 lat	7 lat	10 lat	10 lat	12 lat	12 lat	15 lat	15 lat
	$D_{średnia}$	D_{max}	$D_{średnia}$	D_{max}	$D_{średnia}$	D_{max}	$D_{średnia}$	D_{max}	$D_{średnia}$	D_{max}
Zabrze	4,73	42,23	2,65	23,65	2,0	17,9	1,65	14,8	1,32	11,8
Gliwice	4,73	39,7	2,65	22,25	2,0	16,85	1,65	13,9	1,32	11,12
Katowice	4,37	18,03	2,45	10,1	1,86	7,65	1,53	6,3	1,22	5,05
Bytom	3,4	22,68	1,9	12,7	1,44	9,62	1,19	7,93	0,95	6,35
Tychy	1,7	51,34	0,95	28,75	0,72	21,78	0,59	17,97	0,47	14,37
Rybnik	3,48	41,87	1,95	23,45	1,48	17,76	1,22	14,65	0,97	11,72
Zagłębie	2,86	13,4	1,6	7,5	1,21	5,7	1,0	4,7	0,8	3,75
Bielsko-Biała	1,52	13,5	0,85	7,6	0,64	5,8	0,53	4,8	0,42	3,85
Częstochowa	2,23	13	1,25	7,3	0,95	5,5	0,78	4,6	0,62	3,6

Porównanie wchłanianych dawek Pb lub Cu przez dzieci w określonym wieku mieszkające w Częstochowie, wyraźnie potwierdza, że emisja wtórnego pylenia posiada zróżnicowane znaczenie dla ewentualnych skutków wynikających z kontaminacji układu oddechowego tymi pierwiastkami. Zasadne będzie także przeanalizowanie zmian wchłanianych dawek Ni w funkcji wieku, które celowo obliczono dla przeciętnych warunków występowania Pb, Cu, Ni w powietrzu (D_G) i dla warunków incydentalnych (D_M). Warunki incydentalne wielokrotnie przewyższają swoją uciążliwością przeciętne depozycje Ni dostające się do otoczenia tytułem wtórnej emisji. Przykładowo incydentalna dawka przyjmowana przez dzieci mieszkające w Zabrze i Rybniku wynosi około 42 mg/dobę · kg m.c. Największą incydentalną dawkę Ni otrzymywały dzieci w wieku 4 lat mieszkające w Tychach i wynosiła ona 51,3 mg/d · kg m.c., ulegając zgodnie z ogólnie stwierdzoną zasadą obniżeniu w kolejnych latach ich życia (w wieku: 7 lat – 28,7 mg/d · kg m.c., 10 lat – 21,8 mg/d · kg m.c., 12 lat – 17,9 mg/d · kg m.c., 15 lat – 14,3 mg/d · kg m.c.). Incydentalne dawki, jakie otrzymują dzieci na terenie Zagłębia, Bielska-Białej, Częstochowy są wielokrotnie niższe we wszystkich przedziałach wiekowych od dawek przyjmowanych przez badane dzieci zamieszkałe na terenach wysoko uprzemysłowionych. Wyniki badań Trojanowskiej i Świetlika [25] dotyczą wielu aglomeracji w Polsce. Ich porównanie wskazuje, że dawki wchłaniane z uwagi na występowanie wtórnej emisji pyłów są dużo mniejsze w porównaniu do dawek Ni, jakie wchłaniają dzieci mieszkające w przemysłowych miastach województwa śląskiego. Autorzy ci, przyjmując stężenie Ni środowiskowego rzędu $3,29 \pm 2,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, obliczyli wchłanianą dawkę na poziomie $2,06 \pm 1,43 \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{kg m.c.}$, co jest wartością przynajmniej dwukrotnie mniejszą od przyjmowanej przez czterolatki mieszkające w Zabrze i Gliwicach, półtorej raza mniejszą od czterolatek mieszkających w Bytomiu i Rybniku. Tylko dawka 4-latków mieszkających w Tychach i Bielsku-Białej była niższa od przeciętnych obliczonych przez tych autorów.

W scenariuszu jaki spotyka mieszkańców (dzieci) wybranych miast, przy ocenach ryzyka narażenia zasadne jest uwzględnienie maksymalnych zawartości Ni w powietrzu.

Dzieci zamieszkałe w większości miast wchłaniają w warunkach zjawiska wtórnego pylenia około 20 razy większe dawki Ni – w Tychach nawet 25 razy większe. Tylko na obszarze miast Zagłębia, Bielska Białej i Częstochowy maksymalne wchłaniane dawki Ni w rezultacie wtórnej emisji są 6,5 razy większe. Poszczególne wchłaniane dawki Ni przez układ odde-

chowy u dzieci w pozostałych grupach wiekowych w warunkach incydentalnych są większe, natomiast dla warunków środowiskowego obciążenia powietrza Ni w warunkach wtórnej emisji dodatkowe wchłanianie dawki Ni były odpowiednio mniejsze, jednak większe od ustalonych przez Trojanowską i Świetlik [25]. Przykładowo, kolejne przeciętne dawki Ni wchłaniane przez układ oddechowy dzieci mieszkających w Bielsku-Białej wynosiły kolejno: 1,52 mg/d · kg m.c. – 4-latki, 0,85 mg/d · kg m.c. – 7-latki, 0,64 mg/d · kg m.c. – 10-latki, 0,53 mg/d · kg m.c. – 12-latki, 0,42 mg/d · kg m.c. – 15 latki. W przypadku najstarszych dzieci z tego miasta wartości te są pięć razy mniejsze w porównaniu do obciążenia środowiskowego [25].

Prezentowane wyżej wyniki ilustrujące toksykologiczny aspekt zjawiska wtórnego pylenia, są podstawą do przedstawienia towarzyszącego ryzyka zdrowotnego na przykładzie niklu. Ponownie przypomnieć należy, iż organem krytycznym jest układ oddechowy, ze względu na główne źródło emisji związków niklu podczas spalania benzyny oraz oleju napędowego. To sprawia, że u mieszkańców aglomeracji miejskich w Polsce wielkość dawki niklu pobranej drogą inhalacyjną zmienia się w szerokich granicach. W przypadku kobiet wynosi od $1,0 \cdot 10^{-7}$ do $1,35 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{kg m.c.}$, a u mężczyzn od $0,9 \cdot 10^{-7}$ do $1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{kg m.c.}$ Największą jednak dawkę niklu otrzymują dzieci. Wynosi ona bowiem od $2,10 \cdot 10^{-7}$ do $2,76 \cdot 10^{-6} \text{ mg}/\text{d} \cdot \text{kg m.c.}$ [25].

Autorzy ustalili, że dla Aglomeracji Górnośląskiej ryzyko zdrowotne opisują wartości: $0,43 \pm 0,29 \cdot 10^{-4}$ (HQr) dla mężczyzn $0,51 \cdot 10^{-4}$ dla kobiet i dla dzieci $2,06 \pm 1,43 \cdot 10^{-4}$ i są one kilkakrotnie wyższe w porównaniu do dzieci zamieszkałych w Puszczy Boreckiej [18]. Ponadto, przyjmując do porównania ilorazy narażenia HQ_{Ni} uzyskane dla – traktowanej jako układ odniesienia – Puszczy Boreckiej stwierdzono, że chociaż ich wartości dla dzieci wynoszą 0,22 i są wyższe od wartości dotyczących kobiet i mężczyzn (kolejno 0,11 i 0,09) [18], dostrzec można, iż incydentalnie trwające zjawisko wtórnego pylenia, determinowane prędkością sedymentujących pyłów, PM_{10} lub $PM_{2,5}$ rzędu wynoszącą 0,5 cm/s, stanowi wielokrotnie większe ryzyko zdrowotne, niż ryzyko wynikające z przeciętnej obecności niklu zawartej w tle w przyziemnej warstwie powietrza. Wspomniane ilorazy narażenia są w przypadku 4-letnich dzieci odpowiednio większe: o około 19 razy w Gliwicach; 21 razy w Zabrze i Rybniku; 20 razy w Bytomiu. Wartości HQ_{Ni} rzędu 6,7 dotyczą pozostałych populacji 4-letnich dzieci. Szczegółowe wyliczenie dla przeciętnych zawartości Ni w powietrzu podczas wtórnej emisji pyłów zestawiono w tab. IV i tab. V. Przeciętne

ilorazy narażenia HQ_{Ni} w poszczególnych grupach wiekowych dzieci wahały się: od 8 do 13 dla 7-latków, od 9,7 do 13,2 dla 10-latków, od 4,8 do 10,9 dla 12-latków, od 5,5 do 7,1 dla 15-latków. Ilorazy narażenia HQ_{Ni} dla dzieci zamieszkałych w Częstochowie lub Bielsku-Białej, czyli miastach położonych poza obszarem o dużej koncentracji wpływów przemysłowej emisji obszarowej wynosiły odpowiednio: dla 4-latków 6,5–7, 7-latków 4,2–6,2, 10-latków

2,7–2,9, 12-latków 2,7–2,9; 15-latków 1,8–1,9.

Z porównania wynika, że mimo zmniejszania się wartości ilorazów narażenia HQ_{Ni} dla dzieci wraz z kolejnymi latami ich życia, wyraźnie zaznacza się większy wpływ na ocenę stanu ich zdrowia ze strony wtórnej emisji – obecnej na skutek ruchu samochodowego lub wietrznej i słonecznej pogody ($v > 5$ m/s) – aniżeli ze strony stanu rejestrowanego tła środowiskowego (podstawowych badań powietrza).

Tab. V. Ryzyko zdrowotne oddziaływania dobowych ilości Ni w przyziemnej warstwie powietrza jako rezultat zjawiska wtórnego pylenia
Tab. V. The health risk impact the daily quantity of Ni layer in the ground as a result of the phenomenon of secondary dust-air

Miejscowość/ region	Dawki w funkcji wieku									
	4 lata $D_{\text{średnia}}$	4 lata D_{max}	7 lat $D_{\text{średnia}}$	7 lat D_{max}	10 lat $D_{\text{średnia}}$	10 lat D_{max}	12 lat $D_{\text{średnia}}$	12 lat D_{max}	15 lat $D_{\text{średnia}}$	15 lat D_{max}
Zabrze	2,36	61,80	13,2	34,50	10,0	26,00	8,2	21,50	6,6	17,30
Gliwice	2,36	76,00	13,2	42,50	10,0	32,00	8,2	26,50	6,6	21,00
Katowice	2,18	49,50	1,22	28,00	9,3	21,00	7,6	17,50	6,1	14,00
Bytom	1,70	66,00	9,5	37,00	7,2	28,00	5,9	23,00	4,7	18,50
Tychy	8,5	60,50	4,7	34,00	3,6	25,50	2,9	21,00	2,3	17,00
Rybnik	1,74	82,00	9,7	46,00	7,4	34,50	6,1	28,50	4,8	23,00
Zagłębie	1,43	54,00	8,0	30,00	6,0	23,00	5,0	19,00	4,0	15,00
Bielsko-Biała	7,6	62,50	4,2	35,00	3,2	26,50	2,6	22,00	2,1	17,50
Częstochowa	1,11	61,00	6,2	34,50	4,7	26,00	3,9	21,50	3,1	17,00

WNIOSKI

1. Ryzyko zdrowotne dzieci zamieszkałych w badanych warunkach środowiskowych jest zróżnicowane i determinowane wielkością wtórnej emisji pyłów – zmniejsza się wraz ze wzrostem wieku dzieci.

2. Spośród badanej populacji najbardziej zagrożone niklem są dzieci, dla których wartości ilorazu HQR były wielokrotnie (10–21 razy) większe w porównaniu do ilorazu dzieci zamieszkałych w Puszczy Boreckiej (obszar odniesienia).

3. Wtórna emisja niklu stanowi większe zagrożenie dla układu oddechowego dzieci, aniżeli przeciętna zawartość tego pierwiastka w powietrzu atmosferycznym.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

- US EPA: Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I, Human Health Evaluation Manual (Part A), EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. 1989.
- Kwapuliński J., Cyganek M., Mirosławski J.: Intoksykacja powietrza w wyniku wtórnego pylenia w strefie oddziaływania lasu. *Ochrona Powietrza*, 1991; 5: 109-113.
- Kwapuliński J., Cyganek M., Mirosławski J., Czomperlik B., Szywała A.: Skutki zjawiska wtórnego pylenia lasu zanieczyszczonego toksycznymi metalami. *Sylwan*, 1992; 6.
- Kwapuliński J., Mirosławski J., Cyganek M.: Ocena toksyczności zjawiska wtórnego pylenia w sąsiedztwie ulicy; *Ochrona Powietrza*, 1991; 1: 6-9.
- Mirosławski J., Kwapuliński J., Paukszto A., Rochel R., Boroń M., Drabek O.: Speciation of metals in street dust; *Pol J Environ Stud*, 2006; 15(2a): 426-430.
- Nowak B., Kwapuliński J.: Występowanie wybranych metali w pyłe zawieszonym wokół Elektrowni „Łagisza”; *Ochrona Powietrza*, 1991; 2: 38-43.
- Mirosławski J., Wiechuła D., Kwapuliński J., Sołtysiak G.: Udział leśnej emisji obszarowej w występowaniu metali w przyziemnej warstwie powietrza; *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2002; 36, 3: 98-102.
- Kwapuliński J., Sołtysiak G.: Ekotoksykologia lasu, jako obszarowego źródła zjawiska wtórnego pylenia na przykładzie lasu w Kochłowicach (woj. Śląskie); *Problemy Ekologii*, 2002; 6(5): 217-221.
- Kwapuliński J., Cyganek M., Mirosławski J., Nalewajek A.: The Estimation of the Level Contamination of the Air Near Forest shore. *Expertentagung Waldschanensforschung im östlichen Mitteleurope und Bayern*. 1990: 487-492.
- Kwapuliński J., Cyganek M., Mirosławski J.: Występowanie Pb i Cd we krwi ludzi pracujących w warunkach zjawiska wtórnego pylenia; *Bromat Chem Toksykol*, 1992; 2: 137-142.
- Kwapuliński J., Mirosławski J., Wiechuła D., Kraśnicka A.: Lokalizacja obiektów służby zdrowia w aspekcie toksykologii zjawiska wtórnego pylenia; *Ochrona Powietrza*, 1995; 2: 43-47.

12. Mirosławski J., Kwapuliński J., Brodziak B., Podleska J., Matera L., Wróbel H., Bogunia M.: Specjacja metali ciężkich w pyłach w przyziemnej warstwie powietrza na terenie rekreacyjnym (Gmina Brenna); Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1999; 5: 183-189.
13. Mirosławski J., Rzepka J., Kwapuliński J.: Zjawisko wtórnego pylenia jako zagrożenie cywilizacyjne dzieci i młodzieży (w:) Szymańska A.M., Krzyżak-Szymańska E. (red.): W kierunku bezpiecznego życia dzieci i młodzieży. Materiały z V Konferencji Naukowej, Katowice, 7-8 listopada 2005 r. Górnośląska Wyższa Szkoła Pedagogiczna im. Kardynała Augusta Hłonda, Mysłowice 2007: 160-183.
14. Rzepka J., Nogaj E., Kwapuliński J., Rochel R., Bogunia M.: Zjawisko wtórnej emisji Pb i Cd jako zagrożenia cywilizacyjnego dzieci i młodzieży (w:) Szymańska A.M., Krzyżak-Szymańska E. (red.): W kierunku bezpiecznego życia dzieci i młodzieży. Materiały z V Konferencji Naukowej, Katowice, 7-8 listopada 2005 r. Górnośląska Wyższa Szkoła Pedagogiczna im. Kardynała Augusta Hłonda, Mysłowice 2007; 184-195.
15. Szymczak W., Szeszenia-Dąbrowska N.: Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z zanieczyszczeniem środowiska; Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
16. Barański B., Szymczak W.: Podstawy metody oceny ryzyka zdrowotnego. Wyd. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1995.
17. Wcisło E., Ioven D., Kucharski R., Szczuj J.: Human health risk assessment case study: an abandonem metal smelter site in Poland. *Chemosphere* 2002; 47: 507-515.
18. Inspekcja Ochrony Środowiska: Monitoring tła zanieczyszczenia atmosfery w Polsce dla potrzeb EMEP i GAW/WMO, Raport Syntetyczny 2008, Warszawa 2009.
19. Stewart K.: Surface Contamination (in:) B.R. Fish (ed.) Proc. of a Symp. Health at Gatlinburg, Pergamon Press, Oxford 1967; 63-74.
20. Endler Z., Markiewicz K., Michalczyk J., Zawartość metali ciężkich w liściach, kwiatach i owocach bzu czarnego; *Wiadomości Zielarskie*, 1989; 2, 5-6.
21. Szymczykiewicz K.: Toksykologia pyłów. Instytut Medycyny Pracy w Przemysle Węglowym i Hutniczym, Sosnowiec 1978.
22. Endler Z., Michalczyk J., Markiewicz K.: Wpływ spalin pojazdów samochodowych na kumulację toksycznych metali w liściach i owocach głogu; *Herba Polonica*, 1987, 4, 254.
23. US EPA: Integrated Risk Information System, A-Z list of Substances, <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList> (28.12.2011).
24. Ferreira-Baptista L., De Miquel E.: Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment, *Atmos Environ* 2005; 39: 4501-4512.
25. Trojanowska M., Świetlik R.: Inhalacyjne narażenie środowiskowe mieszkańców miast Polski na metale ciężkie Kadm i nikiel oraz arsen; *Medycyna Środowiskowa*, 2012; 15, 2; 33-40.

Adres do korespondencji:

*Prof. dr hab. Jerzy Kwapuliński
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
41-200 Sosnowiec, ul. Kościelna 13
tel. 32 266 06 40*