

mgr inż. Magdalena Wróbel

Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony
Środowiska, Politechnika Wrocławska
e-mail: magdalena.wrobel@pwr.edu.pl
ORCID: 0000-0003-2992-0954

dr hab. Justyna Rybak

Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony
Środowiska, Politechnika Wrocławska
e-mail: justyna.rybak@pwr.edu.pl
ORCID: 0000-0002-3606-4220

dr hab. Wioletta Rogula-Kozłowska, prof. ucz.

Szkoła Główna Służby Pożarniczej
e-mail: wrogula@sgsp.edu.pl
ORCID: 0000-0002-4339-0657

inż. Filip Dwojak

Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony
Środowiska, Politechnika Wrocławska
e-mail: 242156@student.pwr.edu.pl
ORCID: 0000-0001-8072-0339

OCENA TOKSYCZNOŚCI WYMYWANEGO MIEJSKIEGO PYŁU DROGOWEGO Z WYKORZYSTANIEM TESTU MICROTOX – BADANIE PORÓWNAWCZE DLA DOLNEGO I GÓRNEGO ŚLĄSKA

Abstrakt

W celu przeprowadzenia badań zebrano miejski pył drogowy w siedemnastu punktach badawczych w sezonie wiosennym na terenie Dolnego i Górnego Śląska w Polsce. Są to regiony znane z podwyższonego poziomu zanieczyszczeń. Celem badań było określenie stężeń metali ciężkich w ekstraktach wodnych w obu regionach, co ma bezpośrednie przełożenie na zawartość tych metali w wodach powierzchniowych zasilanych spływami pochodzącymi z deszczu, oraz ocena toksyczności wymywanego pyłu miejskiego w odniesieniu do bakterii *A. fischeri*, co pozwoliło na ocenę wpływu spływów z obszarów miejskich na organizmy żywe. W wyniku badań stwierdzono, że ekstrakty wodne badanych próbek miejskiego pyłu drogowego wykazywały zróżnicowane stężenia metali ciężkich na badanych stanowiskach w obu regionach – na Dolnym i Górnym Śląsku, wskazując na istniejące zanieczyszczenie obu badanych obszarów oraz na ryzyko zanieczyszczenia wód wskutek spływu wód opadowych. Powodem tego zanieczyszczenia jest wzmożony transport miejski, przemysł oraz obecne odpady poprzemysłowe, a także sposób ogrzewania domów (niska emisja pochodząca ze spalania odpadów oraz węgla i drewna). Przeprowadzone badania toksykologiczne w odniesieniu do bakterii *A. fischeri* wskazują jednoznacznie na toksyczność ekstraktu wodnego pyłu miejskiego pobranego ze stanowisk K1 (Bytom), K2, K3 (tereny poprzemysłowe, Piekary Śląskie) na Górnym Śląsku oraz

W1 (Wrocław, ul. Obornicka), W5 (Bielany Wrocławskie) i W6 (Wrocław, Most Grunwaldzki) na Dolnym Śląsku. Punkty K1, K2, K3 odznaczały się także podwyższonymi stężeniami większości badanych metali (Mn, Ni, Zn, As). W przypadku Dolnego Śląska punkty W1, W5 i W6 stężenia te nie były najwyższe w regionie, co sugeruje, że na toksyczność tych próbek mogą wpływać także inne związki obecne w pyłe (np. WWA, dioksyny), których nie identyfikowano w tych badaniach. Jednakże, bazując na badaniach toksyczności oraz oznaczonych stężeniach metali, można jednoznacznie stwierdzić, że oba regiony są zanieczyszczone i istnieje wysokie ryzyko wpływu tych zanieczyszczeń na biocenozę wodną, a pewnie też na cały ekosystem.

Słowa kluczowe: miejski pył drogowy, spływy powierzchniowe, toksyczność, testy toksyczności, Microtox

TOXICITY OF URBAN ROAD DUST RUN-OFF USING THE MICROTOX TEST – A COMPARATIVE STUDY FOR LOWER AND UPPER SILESIA

Abstract

In the presented study, urban road dust was collected at seventeen research points in the spring season in Lower and Upper Silesia in Poland. These regions are known for their elevated levels of pollution. The aim of the study was to determine the concentration of heavy metals in water extracts in both regions, which has a direct impact on the content of these metals in surface waters derived from rainwater runoff, and to assess the toxicity of urban dust on the basis the toxicity test with bacteria *A. fischeri* to allow making an evaluation of the impact of runoff for living organisms. It was found that the water extracts of the tested samples of urban road dust had different concentrations of heavy metals at the studied sites in both regions, in Lower and Upper Silesia, indicating the existing pollution of both areas and the risk of water pollution due to rainwater runoff. The reason of this pollution is increased urban transport, industry and the presence of post-industrial waste and house heating systems (low emissions from burning waste, coal and wood). The toxicological studies on bacteria *A. fischeri* indicate the toxicity of the water extracts of urban dust samples collected from K1 (Bytom), K2, K3 (post-industrial areas, Piekary Śląskie) sites in Upper Silesia and W1 (Wrocław, ul. Obornicka), W5 (Bielany Wrocławskie) and W6 (Wrocław, Most Grunwaldzki) sites in Lower Silesia. Sites K1, K2, K3 were also characterized by increased concentrations of metals (Mn, Ni, Zn, As). In the case of Lower Silesia, sites W1, W5 and W6 were not characterised by the highest concentrations of metals in the region, which suggests that the toxicity of these samples may also be affected by other compounds present in the dust (e.g. PAHs, dioxins) that had not been identified in these studies. However, based on the toxicity studies and the concentrations of metals, both regions are polluted and therefore the high risk of the impact of these pollutants on the aquatic biocenosis and probably on the entire ecosystem does exist.

Keywords: urban road dust, runoff, toxicity, toxicity tests, Microtox

Wprowadzenie

Emisje z pojazdów są jednym z głównych antropogenicznych źródeł substancji toksycznych. Pojazdy mogą generować wiele różnych zanieczyszczeń, takich jak produkty uboczne spalania paliwa, metale śladowe, olej i smar oraz dodatki do paliw [1]. Metale ciężkie i inne związki toksyczne są częścią miejskiego pyłu drogowego, który powstaje w wyniku osadzania się i ścierania powierzchni dro-

gi i opon. Dlatego pył drogowy może silnie zanieczyścić powietrze, glebę i wodę wyższymi stężeniami metali w pobliżu dużych skupisk populacji i może powodować niekorzystne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego [2]. Pył drogowy składa się z cząstek stałych, które są materiałem nieorganicznym i organicznym i mogą różnić się składem chemicznym pod względem wielkości ziaren, rodzaju powierzchni, takich jak piasek, muł i glina, które wpływają na adsorpcję i wiązanie wielu metali i organicznych substancji chemicznych [3]. Te substancje toksyczne przedostają się do zbiorników wodnych podczas opadów i zwykle gromadzą się w osadach, które mogą być rezerwuarem zanieczyszczeń [4]. Badano wpływ toksyczności osadów na organizmy wodne, w szczególności organizmy denne [5–7], ale toksyczność pyłów, a w szczególności wymywanie pyłów do fazy wodnej, była rzadko badana [2, 8, 9] $n = 10$ – tego typu badanie przeprowadzono w Polsce tylko raz [10]. Niestety badania z wykorzystaniem biotestów oscylują wokół badania bezpośredniej toksyczności pyłu (faza stała), a nie na toksyczności wymytych pyłów drogowych do fazy wodnej, a tym samym rzadko bada się ich wpływ na całą biocenozę wodną. Co więcej, większość badaczy skupiła się na badaniach rozpuszczalnego ekstraktu organicznego, który może zawyżać biodostępność związków organicznych i wykluczać związki nieorganiczne jako substancje toksyczne [9]. Frakcja pyłu z drogi jest uważana za główne źródło substancji toksycznych w wodzie [9]. Testowanie toksyczności jest niezbędnym narzędziem do oceny wpływu i losu substancji toksycznych w ekosystemie wodnym i jest powszechnie stosowane na całym świecie. Jak wiadomo, bakterie odgrywają kluczową rolę w tym ekosystemie i z tych właśnie powodów do wykorzystania w badaniach zaplanowano użycie dobrze znanego systemu Microtox, bazującego na upośledzeniu luminescencji bakterii *Aliivibrio fischeri* w zetknięciu się z substancją toksyczną [11].

Podsumowując, celem badań jest ocena toksyczności wymywanego pyłu miejskiego w odniesieniu do bakterii *A. fischeri*, aby ocenić wpływ spływów z obszarów miejskich na organizmy żywe. Zaplanowano badania porównawcze w dwóch znanych z wysokiego zanieczyszczenia regionach Polski w tym samym okresie na stanowiskach różniących się intensywnością ruchu samochodowego. Regiony te niewątpliwie różnią się rodzajem emisji cząstek stałych, które określane są przez spalanie paliw kopalnych. Na Górnym Śląsku dominują paliwa stałe oraz biomasa, natomiast na Dolnym Śląsku dominują paliwa płynne. Dodatkowo badane obszary różnią się częstotliwością odkurzania ulic. Pozwoliło to na wyłonienie miejsc, które są szczególnie narażone na tego typu zanieczyszczenia i które mogą najbardziej wpływać na jakość pobliskich wód, a tym samym na biocenozę wodną. Jak wiadomo, nie zawsze jest tak, że w miejscu, gdzie jest najintensywniejszy ruch uliczny, jest także najwyższe stężenie pyłów drogowych. Na obecność pyłów ma wpływ nie tylko kierunek wiatru, ale także ukształtowanie terenu, np. obecność tak zwanych kanionów ulicznych, a także częstość sprzątania ulic oraz warunki atmosferyczne, a szczególnie deszcze.

Materiały

Badania przeprowadzono na Dolnym i Górnym Śląsku, próbki zebrano zarówno w centrach dwóch dużych miast tych regionów, w Katowicach i we Wrocławiu, jak i na ich obrzeżach i w mniejszych aglomeracjach położonych blisko tych dwóch miast. Stanowiska, na których pobrano pyły drogowe, różniły się przede wszystkim intensywnością ruchu samochodowego, jak i rodzajem zabudowy (szczegółowy opis stanowisk znajduje się poniżej). Próbki zbierane były na przełomie kwietnia i maja w 2018 r. przy użyciu przenośnego odkurzacza wyposażonego we wstępnie zważony pojemnik filtracyjny. Następnie pyły przesortowano przy użyciu sita o średnicy 63 μm w celu usunięcia większych zanieczyszczeń. Do testu Microtox wykorzystano ekstrakty wodne z pyłów i aby je otrzymać, wysuszone pyły zmieszano z wodą w stosunku 1:2, a następnie odwirowano według procedury podanej przez Watanabe i innych [9, 12]. Ostatnim etapem przygotowania ekstraktów było wytrząsanie prób przez 12 h.

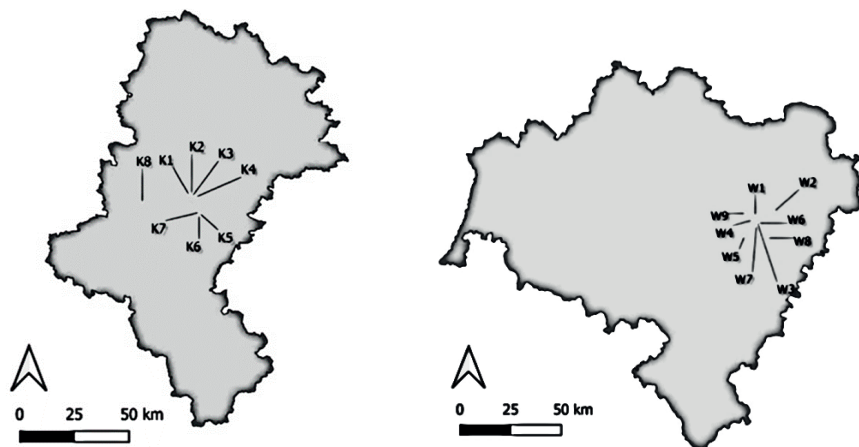
Opis stanowisk badawczych:

1. **Bytom (K1)** – 50°20'31.4"N 18°56'51.4"E – punkt zlokalizowany jest poza miastem, gdzie dominuje niska zabudowa oraz ogrzewanie indywidualne. Punkt mieści się przy drodze krajowej nr 94 (intensywność ruchu samochodowego kształtuje się na poziomie 660 pojazdów na godzinę).
2. **Piekary Śląskie I (K2)** – 50°20'44.4"N 18°58'02.5"E – punkt zlokalizowany jest ok 1,5 km od starego miasta, gdzie dominuje niska zabudowa z ogrzewaniem indywidualnym. Punkt znajduje się na terenach przemysłowych z opuszczonymi obiektami, w pobliżu drogi krajowej nr 94 (intensywność ruchu samochodowego: 520 pojazdów na godzinę).
3. **Piekary Śląskie II (K3)** – 50°20'17.3"N 18°58'28.6"E – punkt zlokalizowany w dzielnicy Brzeziny Śląskie z dominacją niskiej zabudowy wielorodzinnej z ogrzewaniem indywidualnym, przy drodze krajowej nr 94 (intensywność ruchu samochodowego: 570 pojazdów na godzinę).
4. **Siemianowice Śląskie (K4)** – 50°19'55.2"N 18°59'51.5"E – punkt zlokalizowany poza centrum miasta (intensywność ruchu samochodowego: 360 pojazdów na godzinę). Dominuje niska zabudowa wielorodzinna z ogrzewaniem centralnym i indywidualnym.
5. **Katowice, ul. Mickiewicza (K5)** – 50°15'42.4"N 19°01'20.7"E – punkt zlokalizowany jest w centrum miasta, w sąsiedztwie zwartej zabudowy wielorodzinnej z ogrzewaniem miejskim. Teren położony przy drodze krajowej nr 79 (intensywność ruchu samochodowego: 1050 pojazdów na godzinę).
6. **Katowice, ul. Kopernika (K6)** – 50°15'17.9"N 19°00'49.3"E – osiedle w sąsiedztwie centrum miasta (ok. 600 m), zwarta zabudowa wielorodzinna z ogrzewaniem miejskim; punkt znajduje się przy drodze krajowej nr 86 (intensywność ruchu samochodowego: 1750 pojazdów na godzinę).

7. **Katowice Dąb (K7)** – 50°16'02.4"N 19°00'34.6"E – skrzyżowanie drogi krajowej nr 79 i dużej ulicy miejskiej (intensywność ruchu samochodowego: 2700 pojazdów na godzinę), w okolicy jednego z największych osiedli mieszkaniowych w Katowicach z ogrzewaniem miejskim.
8. **Katowice, al. Roździeńskiego (K8)** – 50°15'49.1"N 19°01'35.4"E – jedna z głównych dróg w Katowicach i Górnośląsko-Zagłębiowskiej Metropolii (intensywność ruchu samochodowego: 4600 pojazdów na godzinę).
9. **Wrocław, ul. Obornicka (W1)** – 51°08'44.9"N 17°01'20.7"E – punkt zlokalizowany na obrzeżach miasta, gdzie dominuje zwarta zabudowa mieszkalna z ogrzewaniem miejskim. W okolicy znajduje się trasa wylotowa z miasta w kierunku Poznania (intensywność ruchu samochodowego: 300 pojazdów na godzinę).
10. **Mirków (W2)** – 51°09'56.2"N 17°09'37.1"E – punkt oddalony od miasta Wrocław ok. 12 km, przy drodze krajowej nr 98 (intensywność ruchu samochodowego: 100 pojazdów na godzinę). Dominuje niska zabudowa jednorodzinna z ogrzewaniem indywidualnym. W odległości około 4 km od punktu znajduje się kompleks Las Zakrzowski.
11. **Wrocław, ul. Oławska (W3)** – 51°06'28.1"N 17°02'24.9"E – punkt zlokalizowany w centrum miasta (intensywność ruchu samochodowego: 400 pojazdów na godzinę). Dominuje zwarta zabudowa mieszkaniowa z ogrzewaniem miejskim.
12. **Wrocław, ul. Legnicka (W4)** – 51°07'14.4"N 16°59'41.6"E – punkt zlokalizowany w zachodniej części miasta Wrocławia, gdzie dominuje zabudowa z ogrzewaniem miejskim i gdzie znajduje się jedno z największych centrów handlowych w mieście „Magnolia” (intensywność ruchu samochodowego: 800 pojazdów na godzinę).
13. **Bielany Wrocławskie (W5)** – 51°02'55.5"N 16°57'01.6"E – punkt zlokalizowany na południowy wschód od Wrocławia. Jest to obszar, gdzie znajduje się wiele fabryk i liczne centra handlowe. Położony jest ok. 5 km od centrum miasta, brak zwartej zabudowy mieszkaniowej, gdzie dominuje ogrzewanie indywidualne (intensywność ruchu samochodowego: 500 pojazdów na godzinę).
14. **Wrocław, Most Grunwaldzki (W6)** – 51°06'33.9"N 17°03'07.6"E – punkt zlokalizowany w centrum miasta przy dużym skrzyżowaniu (intensywność ruchu samochodowego: 800 pojazdów na godzinę), zwarta zabudowa mieszkaniowa z ogrzewaniem miejskim. W pobliżu znajduje się jedna z największych uczelni – Politechnika Wrocławska oraz duże centrum handlowe.
15. **Wrocław, ul. Gliniana (W7)** – 51°05'39.6"N 17°01'57.1"E – punkt zlokalizowany na południu miasta przy drodze krajowej 98 (intensywność ruchu samochodowego: 300 pojazdów na godzinę). Dominuje zwarta

zabudowa mieszkaniowa z ogrzewaniem miejskim, w pobliżu największe w mieście centrum sportowo-rekreacyjne Aqua Park (ok. 500 m od punktu).

16. **Radwanice (W8)** – $51^{\circ}02'46.5''\text{N } 17^{\circ}07'09.5''\text{E}$ – punkt zlokalizowany na południowy wschód od Wrocławia, w odległości ok. 2,5 km od wschodniej obwodnicy Wrocławia (intensywność ruchu samochodowego: 200 pojazdów na godzinę). Dominuje niska zabudowa jednorodzinna z ogrzewaniem indywidualnym.
17. **Maślice (W9)** – $51^{\circ}09'03.1''\text{N } 16^{\circ}57'00.2''\text{E}$ – punkt zlokalizowany na północny zachód od Wrocławia, gdzie dominuje niska zabudowa jednorodzinna z dominacją ogrzewania indywidualnego (intensywność ruchu samochodowego: 250 pojazdów na godzinę). W pobliżu znajdują się także rodzinne ogródki działkowe oraz cmentarz.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru badanych pyłów drogowych

Źródło: opracowanie własne

Metody

1. Analizy chemiczne

Analiza zawartości metali ciężkich w ekstraktach wodnych w pyłach polegała na oznaczeniu zawartości sześciu pierwiastków: Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cr. Pierwszym etapem analizy było rozpylenie badanych ekstraktów wodnych (zmiana stanu z formy ciekłej w formę gazową (aerozol)), co jest pierwszym etapem spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP – MS). Wspo-

mnianą zawartość metali oznaczono przy użyciu aparatury Elan 6100 DRC-e Perkin Elmer. Warunki pracy urządzenia: moc ICP RF: 1125 W; natężenie przepływu gazu w nebulizatorze: 0,78–0,83 l/min; przepływ gazu pomocniczego: 1,15 l/min; przepływ gazu plazmowego: 15 l/min i szybkość przepływu próbki: 1 ml/min. Do określenia całkowitej czystości widmowej metali wykorzystano HCl, HNO₃ i HF (Merck Millipore). Należy dodać, że wraz z roztworami podstawowymi przygotowano półfabrykat. Stężenia metali w próbkach ślepych odjęto od stężeń uzyskanych dla badanych próbek URD. Jako roztwory kalibracyjne zastosowano certyfikowane wielopierwiastkowe standardowe roztwory podstawowe (periody table mix 1 i Transition metal mix 2 (Fluka)). Granice wykrywalności: 0,148 µg/l dla Mn i Zn; 0,016 µg/l dla As; 0,009 µg/l dla Cr; 0,018 µg/l; 0,013 µg/l dla Ni; 0,037 µg/l dla Cu.

2. Test Microtox

Badanie toksyczności ostrej Microtox przeprowadzono przy użyciu analizatora Microtox model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska), który funkcjonuje jako inkubator, a także fotometr. Test został przeprowadzony zgodnie z normą ISO11348-3 i opiera się na hamowaniu bioluminescencji bakterii *A. fischeri*. Spadek bioluminescencji badanych bakterii określono po 5 i 15 minutach w temperaturze 15°C w porównaniu z kontrolą. Zgodnie z procedurą jako kontrolę zastosowano 2% roztwór chlorku sodu (NaCl). Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą z użyciem dziewięciu stężeń ekstraktów wodnych pyłu (100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,125%, 1,56%, 0,78% i 0,39%). Roztwór podstawowy użyty w teście (100%) zawierał 0,5 grama pyłu na mililitr roztworu. Test przeprowadzono zgodnie z 81,9% procedurą testu przesiewowego w systemie Microtox Omni Software. Ekstrakty wodne z pyłu drogowego, w których efekt toksyczny po 5 i 15 minutach był mniejszy niż 20%, uznano za nietoksyczne. Próbki, gdzie efekt toksyczny wynosił od 20 do 50%, uznano za próbki pośrednie, a gdy efekt toksyczny wynosił powyżej 50%, próbki uznano za toksyczne. Wykonano podstawowy test 81,9% dla próbek pośrednich i toksycznych oraz wyznaczono wartości EC₅₀ [5]. Wyniki wyrażono w wartościach EC₅₀ (*effect concentration*). Jest to statystycznie obliczone stężenie, które indukuje w medium środowiskowym określony efekt u 50% organizmów doświadczalnych w określonych warunkach (tutaj działanie hamujące bioluminescencję bakterii). Parametr ten jest używany w przypadku efektów innych niż śmierć organizmów. Wskaźnik oznacza tutaj stężenie procentowe, które powoduje 50% inhibicję bioluminescencji bakterii *A. fischeri* w badanych próbkach. Im wyższa wartość EC₅₀, tym mniejsza jest toksyczność próby.

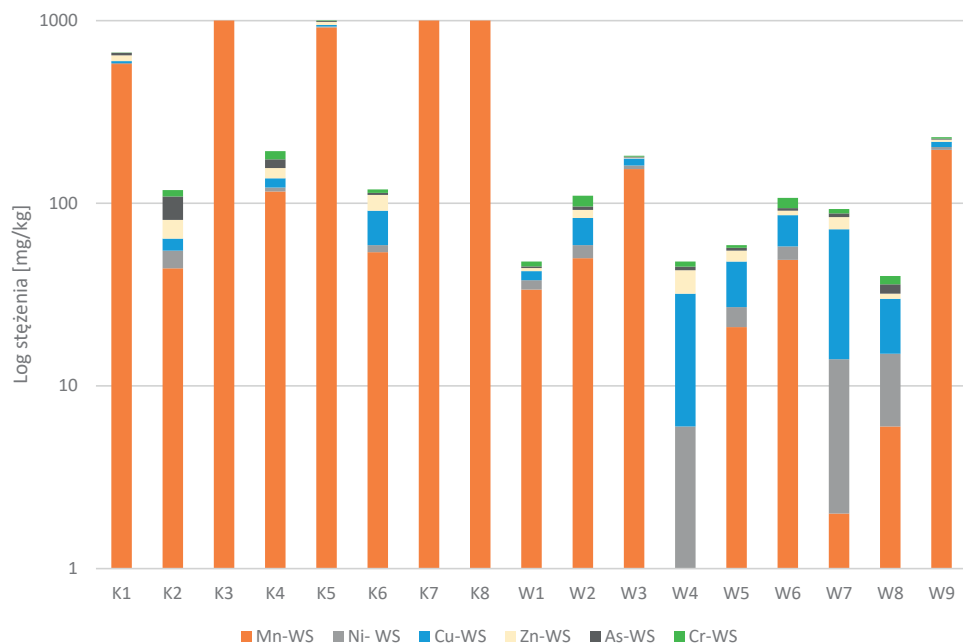
Wyniki i dyskusja

1. Analizy chemiczne

Oznaczono stężenia metali w pyłe drogowym rozpuszczalne w wodzie (w ekstraktach wodnych). Wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 2). Wskazują one, że stężenia metali w ekstraktach wodnych zebranych w pyłach drogowych na Górnym Śląsku są zdecydowanie wyższe od stężeń metali zebranych na Dolnym Śląsku. Maksymalne stężenie metali w ekstraktach wodnych na terenie Górnego Śląska wynosiło 2540 mg/kg dla Mn (punkt K2, Piekary Śląskie I), natomiast maksymalne stężenie metali w ekstraktach wodnych pyłów zebranych na Dolnym Śląsku wynosi 196 mg/kg dla Mn (punkt W9, Maślice). Mangan jest pierwiastkiem wszechobecnym w środowisku i jest niezbędny do życia organizmów i stąd takie jego wysokie stężenie. Jest wykorzystywany w metalurgii do wytwarzania stopów metali żelaznych i nieżelaznych. Ten pierwiastek zwiększa wytrzymałość i polepsza właściwości stali, dlatego jest powszechnie używany w wielu gałęziach przemysłu, m.in. jako dodatek do farb i lakierów, sztucznych nawozów mineralnych, leków, paszy dla zwierząt, środków farmaceutycznych, barwników, katalizatorów itp. Jest stosowany także jako substancja przeciwstukowa w paliwach silnikowych [13]. W punkcie K2 na Górnym Śląsku, gdzie odnotowano najwyższe stężenie manganu, może mieć ono związek zarówno z poprzemysłowym charakterem tego punktu, jak i bliskością drogi krajowej. Cynk jest pierwiastkiem, którego najwyższe stężenie odnotowano w punkcie K8 (aleja Roździeńskiego; 68 mg/kg), ale w innych punktach na terenie Górnego Śląska zawartość tego pierwiastka w ekstraktach wodnych była nawet kilkukrotnie wyższa (od 47 do 17 mg/kg, wyjątek stanowił jedynie punkt K7 z wynikiem 2 mg/kg) niż w punktach na terenie Dolnego Śląska (od 1,7 do 12 mg/kg). Przyczyną obecności cynku w środowisku jest spalanie węgla i ropy naftowej oraz jej produktów, a także zanieczyszczenie ściekami komunalnymi. Dodatkowo preparaty ochrony roślin i nawozy fosforowe mogą być źródłem cynku [14]. Cynk znany jest też z tego, że z powodu łatwej rozpuszczalności może łatwo przemieszczać się ze zwałowisk odpadów górniczych i przemysłowych do wód gruntowych. Najwyższe stężenie miedzi odnotowano z kolei na terenie Dolnego Śląska w punkcie W7 (ul. Gliniana; 58 mg/kg), w innych punktach zawartość miedzi wynosiła od 14 do 28 mg/kg, wyjątek stanowił punkt W1 z wynikiem 4,6 mg/kg. Na Górnym Śląsku zawartość miedzi w ekstraktach wodnych wynosiła od 2 do 32 mg/kg, ale ogólnie była niższa w większości punktów w porównaniu z Dolnym Śląskiem. Pierwiastek ten naturalnie występuje w postaci rud oraz w formie czystej jako minerał. Jest to pierwiastek niezbędny do funkcjonowania człowieka, ale jego nadmiar jest szkodliwy. Bierze udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych jako składnik koenzymu, reguluje między innymi metabolizm

oraz transport żelaza [14]. W przypadku obu analizowanych regionów wyższa zawartość miedzi może mieć związek z działalnością wydobywczą (huta miedzi w Legnicy na Dolnym Śląsku) i rozprzestrzenianiem zanieczyszczeń z wiatrem. Nikiel występuje powszechnie w środowisku. Źródłem naturalnym są meteoryty, a antropogenicznym emisje przemysłowe, takie jak wytwarzanie stali nierdzewnej czy galwanizacja oraz spalanie paliw płynnych i ścieki komunalne [15]. Najwyższe stężenie niklu odnotowano w punkcie K2 i K7 (11 mg/kg; Piekary Śląskie I i Katowice Dąb) na Górnym Śląsku oraz w punkcie W7 (12 mg/kg; ul. Gliniana) na Dolnym Śląsku. Arsen jest metalem, który w pyłe drogowym może pochodzić ze ścierania klocków hamulcowych bądź innych elementów pojazdu. Ale jego najważniejsza antropogeniczna emisja do powietrza pochodzi z hutnictwa miedzi oraz spalania węgla. Arsen jest składnikiem pyłów i aerozoli emitowanych w tych procesach i najwyższe stężenia tego metalu odnotowano w punktach K2 i K3 (28 mg/kg i 31 mg/kg, obszary poprzemysłowe Piekary Śląskie I i II) na Górnym Śląsku, gdzie ruch samochodowy jest dość duży [16]. Chrom jest pierwiastkiem, który posiada właściwości antykorozyjne i jako stop jest często stosowany w elementach silników i karoserii samochodowej. Ponadto chrom często występuje w środowisku. Występuje na sześciu stopniach utlenienia, naturalne związki mają pierwiastek na III stopniu utlenienia. Z kolei pochodne kwasu chromowego VI są toksyczne i często wykorzystywane w przemyśle [17]. Jego najwyższe stężenie zanotowano w punkcie K7 Katowice Dąb (31 mg/kg) na Górnym Śląsku, jest to skrzyżowanie drogi krajowej nr 79 i dużej ulicy miejskiej, gdzie obserwowano wysoką intensywność ruchu samochodowego (2700 pojazdów na godzinę).

Chociaż bezpośrednie porównanie z danymi literaturowymi jest trudne ze względu na różnice we frakcjach wielkościowych, metodach ekstrakcji itp., podjęto próbę porównania zgrubnego, przedstawiając wyniki z innych badań. W tabeli 1 zestawiono porównanie stężeń badanych metali w pyłe drogowym (ekstrakty wodne) w obu regionach (Górny i Dolny Śląsk) z pyłem drogowym pochodzącym z innych regionów świata (Wielka Brytania, Grecja Węgry, Chiny). Jak wynika z tego porównania, stężenie manganu w pyłe drogowym było najwyższe na Górnym Śląsku, co sugeruje istotny wpływ przemysłu, zarówno aktywnych zakładów, jak i obszarów poprzemysłowych. Jeśli chodzi o pozostałe metale, ich stężenie było niższe na Górnym i Dolnym Śląsku w porównaniu z innymi miastami na świecie. Zawartość niklu była wyższa w Pekinie (Chiny) oraz na Węgrzech, co może być związane z intensywniejszym ruchem samochodowym oraz aktywnością przemysłową. Wyższe stężenie miedzi oraz cynku zostało odnotowane w Edynburgu (Szkocja, Wielka Brytania), co może wiązać się z bardziej rozbudowanym systemem transportowym oraz aktywnością przemysłową. Z kolei najwyższe stężenie arsenu oraz chromu odnotowano w Salonikach w Grecji.



Rys. 2. Stężenia metali w pyłe drogowym z podziałem na rozpuszczalne w wodzie (WS – ang. *water soluble*) oraz mokry pył drogowy (WRD – ang. *wet road dust*) [mg/kg] dla Górnego i Dolnego Śląska

Źródło: opracowanie własne

Tab. 1. Frakcja metali rozpuszczanych w wodzie w pyłe drogowym w Polsce i w wybranych miejscach na świecie (WS – ang. *water soluble*) (%)

Kraj	Miasto	Mn - WS	Ni - WS	Cu - WS	Zn - WS	As - WS	Cr - WS	Źródło
Polska	Górny Śląsk	55	24	15	2	29	14	Opracowanie własne
Polska	Dolny Śląsk	24	13	25	3	78	8	Opracowanie własne
Wielka Brytania	Edynburg	38	10	45	60	63	13	[18]
Grecja	Saloniki	12	15	10	10	90	30	[19]
Chiny	Pekin	30	30	20	40	40	10	[20]
Węgry	Tihany (jezioro Balaton)	5	32	13	12	19	17	[21]

2. Test Microtox

W celu oceny toksyczności próbek ekstraktu wodnego pyłu drogowego wykonano test Microtox, który opiera się na badaniu bioluminescencji bakterii *A. fischeri*. W pierwszym etapie badania wykonano 81,9% test przesiewowy, który wskazał próbki nietoksyczne, pośrednie i toksyczne (tab. 2). Następnie dla próbek, w których efekt toksyczny (EF) przekraczał 20%, wykonano podstawowy test i oznaczono EC50 po 5 i 15 minutach ekspozycji bakterii na badany ekstrakt wodny (tab. 3). Wyniki tego badania wykazały, że najbardziej toksyczną próbką jest pył zebrany w Katowicach w punkcie K3 Piekary Śląskie II, ponieważ po 5 minutach widoczny jest wysoki efekt toksyczny (62,15%), a EC50 wynosi 46 mg/cm³. Po 15 minutach efekt toksyczny utrzymuje się, a EC50 spada do 24,35 mg/cm³. Podobnie wysoki efekt toksyczny i niskie EC50 zaobserwowano w próbce pobranej na Bielanych Wrocławskich (W5), gdzie EF po 5 minutach wynosił 61,18%, a EC50 wynosiło 18,05 mg/cm³ po 15 minutach narażenia badanych bakterii na pył drogowy. Co istotne, toksyczność odnotowano także w ekstraktach wodnych z pyłów pochodzących z punktów K1 (Bytom) i K2

Tab. 2. Wyniki testu screeningowego, EF – efekt toksyczny w stosunku do *A. fischeri*.
 Boldem zaznaczono próbki toksyczne, na czerwono – najwyższą toksyczność

Miejsce poboru próbki Sampling site	pH	EF 5 min	EF 15 min
K1	7,8	47,32	52,21
K2	6,4	42,29	54,37
K3	6,2	62,15	83,54
K4	7,2	9,3	15,28
K5	6,7	4,52	12,53
K6	6,5	-2,43	-4,21
K7	7,8	1,2	5,39
K8	6,7	11,79	18,92
W1	6,3	42,1	56,22
W2	7,1	11,47	19,11
W3	6,8	7,28	15,64
W4	6	3,45	7,93
W5	6,2	61,18	80,17
W6	6,4	58,43	73,12
W7	7,2	10,93	18,77
W8	7,5	2,45	5,84
W9	6,8	1,18	6,78

Źródło: opracowanie własne

(Piekary Śląskie) na Górnym Śląsku oraz W1 (Wrocław, ul. Obornicka) i W6 (Wrocław, Most Grunwaldzki). Wyniki toksyczności są mniej więcej zgodne z wynikami analiz chemicznych, jako że najwyższy poziom Mn i As odnotowano na stanowisku K3, a stężenie Ni było najwyższe na stanowisku K2. Z kolei poziom Cr był najwyższy na stanowisku W6 na Dolnym Śląsku. Inne stężenia metali były wyższe na innych stanowiskach badawczych, sugerując, że toksyczność w stosunku do bakterii *A. fischeri* nie zawsze była związana z podwyższonymi stężeniami metali i prawdopodobnie inne czynniki, związki obecne w ekstraktach wodnych mogą również mieć wpływ na wywołany efekt toksyczny w odniesieniu do badanych ekstraktów wodnych.

Tab. 3. Wyniki EC50 (mg/cm³) po 5 i 15 min ekspozycji w stosunku do *A. fischeri*

EC50 Miejsce poboru próbki Sampling site	[mg/cm ³]	
	5 min	15 min
K1	175,45	134,7
K2	300,8	190,95
K3	46	24,35
W1	390,75	202,5
W5	47,3	18,05
W6	67,25	26,25

Źródło: opracowanie własne

Wnioski

1. Ekstrakty wodne badanych próbek miejskiego pyłu drogowego wykazywały zróżnicowane stężenia metali ciężkich na badanych stanowiskach w obu regionach na Dolnym i Górnym Śląsku, wskazując na zanieczyszczenie tych obszarów oraz ryzyko zanieczyszczenia wód wskutek spływu wód opadowych wraz z toksycznymi pyłami.
2. Arsen, chrom i nikiel stanowią główny czynnik ryzyka rozwoju nowotworów, w związku z czym odnotowane podwyższone stężenia tych pierwiastków powinny być brane pod uwagę w charakterystyce narażenia zdrowotnego mieszkańców okolicznych terenów (szczególnie jeśli chodzi o zbiorniki wodne) oraz ich negatywnego wpływu na biocenozę wodną. Podwyższone wartości tych pierwiastków stwierdzono w ekstraktach wodnych pyłów pochodzących ze stanowisk K2 i K3 (tereny przemysłowe, Piekary Śląskie) na Górnym Śląsku (najwyższe stężenia arsenu), K2 (tereny przemysłowe, Piekary Śląskie) na Górnym Śląsku oraz W7 (Wrocław, ul. Gliniana, punkt przy drodze krajowej) na Dolnym Śląsku (najwyższe stężenia niku), K4 Siemianowice Ślą-

- skie, K5 Katowice, ul. Mickiewicza na Górnym Śląsku (oba punkty związane z ruchem samochodowym oraz indywidualnym ogrzewaniem) oraz W2 Mirków (punkt związany z ruchem samochodowym oraz indywidualnym ogrzewaniem) na Dolnym Śląsku (najwyższe stężenia chromu).
3. Analizując wyniki stężeń metali w ekstraktach wodnych, można zauważyć, że oba badane regiony mają duży problem z zanieczyszczeniem, co sugeruje, że wpływ transportu miejskiego, przemysłu oraz ogrzewania domów na obie aglomeracje jest znaczący.
 4. Badania toksykologiczne wskazują na toksyczność ekstraktu wodnego pobranego ze stanowisk K1 (Bytom), K2, K3 (tereny poprzemysłowe, Piekary Śląskie) na Górnym Śląsku oraz W1 (Wrocław, ul. Obornicka), W5 (Bielań Wrocławskie) i W6 (Wrocław, Most Grunwaldzki) na Dolnym Śląsku. W przypadku Górnego Śląska punkty K1, K2, K3 (Bytom i tereny poprzemysłowe w Piekarach Śląskich) charakteryzowały się także podwyższonymi stężeniami większości badanych metali (Mn, Ni, Zn, As). Z kolei w przypadku Dolnego Śląska punkty W1, W5 i W6 nie charakteryzowały się aż tak podwyższonymi stężeniami w porównaniu z badanymi innymi punktami z tego regionu (wyjątek stanowi punkt W6, gdzie odnotowano najwyższe stężenie Cr w ekstrakcie wodnym w regionie). Oznacza to, że na toksyczność próbek badanych z wykorzystaniem testu *Microtox* mogą wpływać także inne związki toksyczne, takie jak węglowodory aromatyczne czy dioksyny, których nie badano w ramach tego projektu.
 5. W oparciu o badania toksyczności oraz zidentyfikowane stężenia metali w obu regionach można stwierdzić, że istnieje wysokie ryzyko wpływu związków toksycznych na biocenozę wodną, a nawet na cały ekosystem.

References/Bibliografia

1. Hwang H.-M., Fiala M.J., Park D., Wade T.L., *Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles*, "Int. J. Urban Sci." 2016, DOI: 10.1080/12265934.2016.1193041.
2. Khanal R., Furumai H., Nakajima F., *Characterization of toxicants in urban road dust by Toxicity Identification Evaluation using ostracod *Heterocypris incongruens* direct contact test*, "Sci. Total Environ." 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.090.
3. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., *Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation*, "Eng. Geol." 2001, DOI: 10.1016/S0013-7952(00)00101-0.
4. Oliveira D.D., Souza-Santos L.P., Silva H.K.P., Macedo S.J., *Toxicity of sediments from a mangrove forest patch in an urban area in Pernambuco (Brazil)*, "Ecotoxicol. Environ. Saf." 2014, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.02.004.
5. Jiang X. Dong, Wang G. Zhong, Li S. Jing, He J. feng, *Heavy metal exposure reduces hatching success of *Acartia pacifica* resting eggs in the sediment*, "J. Environ. Sci." 2007, DOI: 10.1016/S1001-0742(07)60122-3.

6. Karlsson J., Sundberg H., Åkerman G., Grunder K., Eklund B., Breitholtz M., *Hazard identification of contaminated sites-ranking potential toxicity of organic sediment extracts in crustacean and fish*, "J. Soils Sediments" 2008, DOI: 10.1007/s11368-008-0015-3.
7. Rinawati, Koike T., Koike H., Kurumisawa R., Ito M., Sakurai S., Togo A., Saha M., Arifin Z., Takada H., *Distribution, source identification, and historical trends of organic micropollutants in coastal sediment in Jakarta Bay, Indonesia*, "J. Hazard. Mater." 2012, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.023.
8. Khanal R., Furumai H., Nakajima F., *Toxicity assessment of size-fractionated urban road dust using ostracod *Heterocypris incongruens* direct contact test*, "J. Hazard. Mater." 2014, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.058.
9. Watanabe H., Nakajima F., Kasuga I., Furumai H., *Toxicity evaluation of road dust in the runoff process using a benthic ostracod *Heterocypris incongruens**, "Sci. Total Environ." 2011, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.03.001.
10. Rogula-Kozłowska W., Rybak J., Wróbel M., Białowicz J.S., Krasuski A., Majder-Łopatką M., *Site environment type – The main factor of urban road dust toxicity?*, "Ecotoxicol. Environ. Saf." 2021, 218, 112290, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112290.
11. Baran A., Tarnawski M., *Phytotoxkit/Phytotestkit and Microtox® as tools for toxicity assessment of sediments*, "Ecotoxicol. Environ. Saf." 2013, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.010.
12. Watanabe H., Nakajima F., Kasuga I., Furumai H., *Application of whole sediment toxicity identification evaluation procedures to road dust using a benthic ostracod *Heterocypris incongruens**, "Ecotoxicol. Environ. Saf." 2013, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.12.003.
13. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, "Inżynieria i Ochr. Środowiska" 2012, 15.
14. Piontek M., Fedyczak Z., Łuszczynska K., Lechów H., *Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów wodnych*, "Inżynieria Środowiska" 2014, 155.
15. Duda-Chodak A., Błaszczuk U., *Wpływ niklu na zdrowie człowieka*, "J. Elem." 2008, 13(4).
16. Łoźna K., Biernat J., *The occurrence of arsenic in the environment and food*, "Rocz. Państwowego Zakładu Hig." 2008, 59(1).
17. Siebielec S., Siebielec G., Smreczak B., *Zanieczyszczenia osadów dennych rzek i zbiorników wodnych*, "Stud. i Rap. IUNG-PIB" 2015, 46(20).
18. Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland I.J., *Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK*, "Atmos. Environ." 2005, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.11.026.
19. Voutsas D., Anthemidis A., Giakissikli G., Mitani K., Besis A., Tsolakidou A., Samara C., *Size distribution of total and water-soluble fractions of particle-bound elements—assessment of possible risks via inhalation*, "Environ. Sci. Pollut. Res." 2015, 22, 13412–13426, DOI: 10.1007/s11356-015-4559-7.
20. Feng X.D., Dang Z., Huang W.L., Yang C., *Chemical speciation of fine particle bound trace metals*, "Int. J. Environ. Sci. Technol." 2009, DOI: 10.1007/BF03326071.
21. Hlavay J., Polyák K., Molnár Á., Mészáros E., *Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching*, "Analyst", 1998.