

mgr Agnieszka Trzyna

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska
e-mail: agnieszka.trzyna@pwr.edu.pl
ORCID: 0000-0001-5647-8140

dr hab. Justyna Rybak, prof. uczelni

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

BIOMONITORING Z WYKORZYSTANIEM SIECI PAJĘCZYCH – JAKOŚĆ POWIETRZA I OCENA NARAŻENIA ZDROWOTNEGO

Abstrakt

Biomonitoring jakości powietrza z wykorzystaniem sieci pajęczych przeprowadzono we Wrocławiu w 2020 r. Po określonym czasie ekspozycji sieci przeanalizowano pod kątem zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych (Fe, Pb, Zn). Zważając na fakt, że otrzymane wartości były wyższe niż wartości w poprzednich latach, wykonano dodatkowo ocenę narażenia zdrowotnego, wynikającego z obecności pierwiastków potencjalnie toksycznych w powietrzu. W przypadku Fe oraz Pb całościowy wskaźnik zagrożenia był wysoki, wskazując na możliwe zagrożenie zdrowotne związane z narażeniem na te pierwiastki, natomiast wyniki dla Zn nie wskazały na istnienie takiego zagrożenia. Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych udowodnił, że materiał ten może być z powodzeniem wykorzystywany przy oszacowaniu jakości powietrza, a analiza obecnych na sieciach pierwiastków pomaga przy ocenie zagrożenia zdrowotnego.

Słowa kluczowe: biomonitoring, jakość powietrza, sieci pajęczce, narażenie zdrowotne, Agelenidae

BIOMONITORING USING SPIDER WEBS - AIR QUALITY AND HEALTH EXPOSURE ASSESSMENT

Abstract

Air quality biomonitoring was conducted with the use of spider webs in Wrocław in 2020. After the specified exposure time, the webs were analyzed in order to determine the content of potentially toxic elements (Fe, Pb, Zn). Due to the fact that the obtained concentrations were higher than values recorded in previous years, an additional assessment of health hazard, resulting from the presence of potentially toxic elements in the air, was performed. In the case of Fe and Pb, the overall hazard index was found to be high, indicating the possible existence of a health hazard associated with exposure to these elements, while the results for Zn did not point to such a hazard.

Biomonitoring with the use of spider webs has proven that this material can be successfully used in air quality assessment, and the analysis of the elements collected on the webs can help in assessing health hazard.

Keywords: biomonitoring, air quality, spider web, health hazard, Agelenidae

1. Wstęp

Zanieczyszczenia powietrza stanowią obecnie bardzo poważny problem dla ludzkości [1]. Problem ten dotyczy wielu miejsc na świecie, również Europy, gdzie mimo ciągłych starań jakość powietrza wciąż pozostawia wiele do życzenia [1]. Komisja Europejska podaje, że zanieczyszczenia powietrza, zaraz po zmianach klimatycznych, są dla Europejczyków jednym z największych zagrożeń środowiskowych, prowadzących do różnorodnych chorób, szczególnie chorób układu oddechowego [2]. Co więcej, zanieczyszczenia powietrza zewnętrznego (głównie drobny pył zawieszony $PM_{2,5}$) uznane zostały przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem za główny czynnik prowadzący do powstawania komórek rakowych, a ostatecznie śmierci [3]. Dlatego też tak ważne jest prowadzenie badań dotyczących oceny jakości powietrza. Standardowy monitoring powietrza, mimo że dostarcza bardzo precyzyjnych wyników, może być w niektórych przypadkach niedostępny ze względu na koszty czy konieczność posiadania wykwalifikowanych pracowników, zdolnych do obsługi profesjonalnego sprzętu. To wszystko powoduje ciągłe poszukiwanie tanich, łatwo dostępnych narzędzi, które z powodzeniem mogłyby dostarczyć informacji na temat aktualnych zanieczyszczeń powietrza. Bardzo popularnym narzędziem jest biomonitoring, który polega na wykorzystaniu organizmów żywych lub ich produktów do oceny stanu środowiska [4]. W badaniach dotyczących powietrza najczęściej wykorzystywanymi organizmami są mchy i porosty [5–7], a także liście i igły drzew [8–10]. W ostatnich czasach naukowcy testują również sieci pajęczce, które, będąc pasywnym próbnikiem odpowiedzialnym za kumulację zanieczyszczeń, również mogą dostarczyć wielu cennych informacji na temat jakości powietrza [11–14]. W badaniach biomonitoringowych z wykorzystaniem sieci pajęczych najczęściej analizuje się pierwiastki potencjalnie toksyczne [12, 15], nieco rzadziej pojawiają się badania nad wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) [16, 17]. Dodatkowo, dwukrotnie analizowano sieci pajęczce pod kątem podatności magnetycznej, a wyniki potwierdziły ich użyteczność w monitoringu magnetycznym [18, 19]. To wszystko wskazuje, że sieć pajęczca ma potencjał jako dobry bioindykator. Co więcej, materiał ten jest tani, łatwo dostępny, a proces poboru próbek nie generuje dodatkowych odpadów. Atutem jest też możliwość założenia laboratoryjnej hodowli pająków, która dostarcza czystych sieci pajęczych z możliwością transplantowania ich na obszar badań [20]. Spośród wielu różnych rodzin pająków najprzydatniejsze okazują się

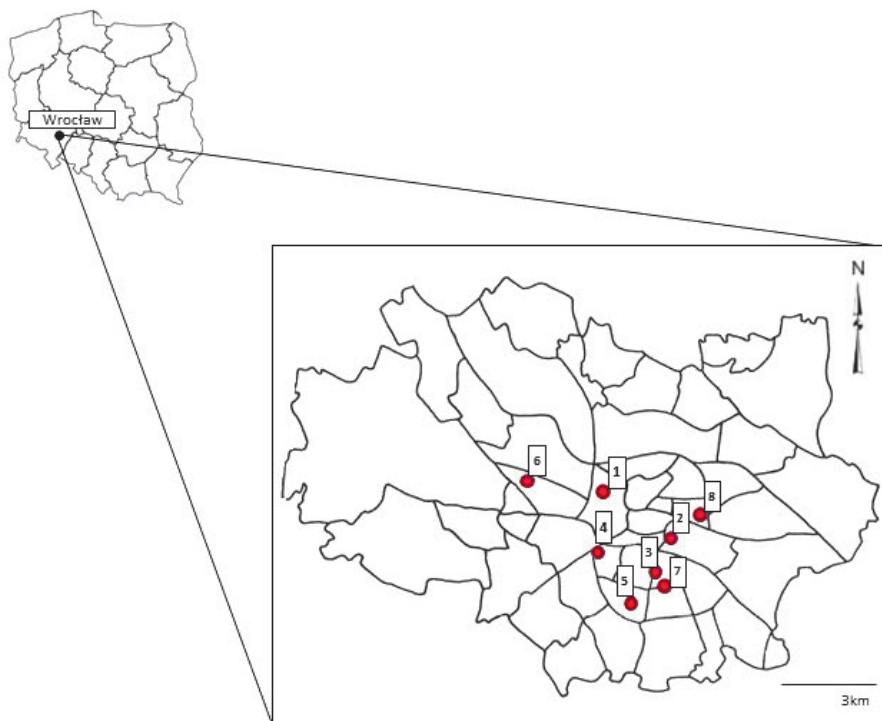
pająki z rodziny Agelenidae, których sieci są duże, gęste, zbudowane z nieregularnie ułożonych grubych nici, dzięki czemu kumulacja cząstek zanieczyszczeń na ich powierzchni jest możliwa. Co więcej, pająki z tej rodziny występują powszechnie i budują swoje sieci w miejscach umożliwiających im łatwe pobranie, co stanowi przewagę nad podobnymi w budowie sieciami innych pająków [21]. Dodatkowo, metoda transplantacji takich sieci pozwala na dokładne określenie czasu ekspozycji, co w przypadku poboru próbek *in situ* jest dużo trudniejsze lub niemożliwe.

Celem artykułu jest pokazanie użyteczności transplantowanych sieci pajęczych przy jakościowej ocenie stanu powietrza. By spełnić to zadanie, przeanalizowano zawartość wybranych pierwiastków potencjalnie toksycznych, skumulowanych na sieciach pajęczych, a także oceniono narażenie zdrowotne, jakie może występować przy ekspozycji na te pierwiastki w celu oszacowania wpływu tych zanieczyszczeń na zdrowie człowieka. Hipoteza badawcza zakłada, że sieci pajęcze mogą być użytecznym bioindykatorem, pozwalającym również na dostarczenie cennych informacji na temat wpływu cząstek zanieczyszczeń na zdrowie człowieka.

2. Obszar badań

Badania przeprowadzone zostały we Wrocławiu w województwie dolnośląskim. Wrocław jest dużym miastem o zaludnieniu ponad 600 000 mieszkańców. Zgodnie z raportami przedstawianymi przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) pył zawieszony (PM_{10}) w latach 2016–2020 w całej strefie dolnośląskiej przekraczał zarówno dopuszczalny poziom średnioroczny, jak i 24-godzinny. W przypadku $PM_{2,5}$ wyniki plasowały się w okolicy górnego progu [22]. Raport ten wskazuje więc na poważny problem dotyczący jakości powietrza, z jakim mierzy się ten rejon. W samym mieście nie ma żadnego przemysłu ciężkiego, a za większość zanieczyszczeń odpowiada natężony ruch drogowy, miejska elektrociepłownia oraz niska emisja w sezonie grzewczym [23]. Oprócz emisji lokalnej znaczący wpływ ma także napływ zanieczyszczeń z pozostałych obszarów Polski oraz Europy [24]. W przypadku emisji pyłów PM_{10} oraz $PM_{2,5}$ w województwie dolnośląskim największy udział ma sektor komunalno-bytowy, sięgając odpowiednio 69% i 86%. Pozostały wkład mają: transport drogowy, głównie związany ze ścieraniem się opon i nawierzchni dróg oraz unoszeniem zanieczyszczeń z powierzchni dróg, emisja punktowa oraz hałdy i okoliczne wyrobiska kopalni odkrywkowych.

Próbki sieci pajęczych umieszczono w ośmiu miejscach we Wrocławiu, jak przedstawiono na mapie (rys. 1). Próbki 3 oraz 5 umieszczone zostały w parkach miejskich (Park Andersa oraz Park Południowy), pozostałe próbki ulokowano w miejscach o dość dużym natężeniu ruchu samochodowego (1 – ul. Legnicka, 2 – ul. Kościuszki, 4 – ul. Krucza, 6 – ul. Metalowców, 7 – ul. Armii Krajowej, 8 – pl. Grunwaldzki).



Rys. 1. Lokalizacja punktów pomiarowych

Źródło: opracowanie własne

2.1. Warunki pogodowe

Rok 2020 zaliczany jest do ekstremalnie ciepłych, biorąc pod uwagę średnią dla całego obszaru Polski. W 2020 r. średnia temperatura w Polsce wynosiła $9,9^{\circ}\text{C}$, czyli była aż o $1,6^{\circ}\text{C}$ wyższa niż w poprzednich latach [25]. Najcieplejszym miesiącem był sierpień, a najzimniejszym grudzień. W styczniu i w lutym zaobserwowano temperatury znacznie wyższe w porównaniu z normą klimatologiczną, odpowiednio o $3,7^{\circ}\text{C}$ i $4,6^{\circ}\text{C}$. Pod względem opadów rok 2020 nie odbiegał od normy, a roczne opady na obszarze Polski wyniosły 104,4% normy wieloletniej (1981–2010) [24].

Wrocław w 2020 r. był najcieplejszym miastem w Polsce ze średnią temperaturą roczną równą $11,1^{\circ}\text{C}$. W nizinnej części województwa dolnośląskiego suma opadów atmosferycznych w 2020 r. wynosiła od 500 mm, podczas gdy w rejonach górskich suma sięgała do 1000 mm. Zarówno luty, jak i czerwiec we Wrocławiu były rekordowe pod względem sumy opadów. W 2020 r. na terenie województwa dolnośląskiego przeważały wiatry zachodnie oraz południowo-zachodnie. Najmniejszy udział miały wiatry z kierunków północno-wschodnich [24].

3. Metodyka

3.1. Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych

Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych przeprowadzono w 2020 r. (01.01–01.03) we Wrocławiu (rys. 1). W pracy wykorzystano sieci pajaków należących do rodziny lejkowcowatych (Agelenidae), tj. *Eratigena atrica* (C.L. KOCH, 1843) oraz *Agelena labyrinthica* (CLERCK, 1757). Pająki te mogą pojawiać się w kątach mieszkań, w piwnicach, a także w niskich zaroślach. Sieci budowane przez lejkowcowate mają kształt płachty utkanej z gęsto położonych grubych nici sieci, wraz z lejkiem, w którym chowa się pająk [26]. Co najważniejsze, pająki z tej rodziny nie zjadają swoich sieci, co umożliwia pozyskiwanie czystej sieci do transplantacji, a także ułatwia pobór reprezentatywnych próbek *in situ*.

W tej pracy próbki sieci pajęczych pobrane zostały z laboratoryjnej hodowli pajaków, co zapewniło czystość sieci przed ekspozycją oraz możliwość dokładnego określenia czasu ekspozycji próbek w terenie. Próbki sieci z laboratorium były poprzednio analizowane pod kątem zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych, a wyniki pokazały, że wartości te były pomijalne. Sieć utkana w terrariach przez lejkowcowate została manualnie rozciągnięta na plastikowych szalkach Petriego, na których następnie przetransportowano ją w teren badań i przytwierdzono do wybranej powierzchni klejem. Szalki umieszczane były na wysokości około 1,5 m i pozostawione na okres dwóch miesięcy na opad zanieczyszczeń (01.01.2020–01.03.2020). Po czasie ekspozycji próbki zostały zebrane z wykorzystaniem szklanej bagietki i przechowywane w sterylnych szklanych fiolkach aż do czasu analizy. Próbki kondycjonowano przez 24 h (temp.: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilg.: $40 \pm 5\%$), po czym zważono je trzykrotnie w warunkach temperaturowych $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i $40 \pm 5\%$ wilgotności powietrza. Do ważenia próbek wykorzystano wagę Radwag AS 60/C/2 (minimalna masa 1 mg, dokładność 0,01 mg, powtarzalność 0,04 mg).

3.2. Analiza pierwiastków na sieciach

Mineralizację próbek oraz analizę mineralizatów przeprowadzono w Instytucie Inżynierii Środowiska i Biotechnologii na Uniwersytecie Opolskim. Próbki mineralizowano, wykorzystując zamknięty system mikrofalowy Speedwave Four firmy BERGHOF, DE. Do mineralizacji użyto mieszaniny $5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ (65% Merck) oraz $3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Proces przeprowadzono dwukrotnie w temperaturze 220°C przez 20 minut, tak by zapewnić całkowitą mineralizację pyłu zgodnie z [27]. Stężenia Pb, Zn oraz Fe określono na sieciach pajęczych, wykorzystując atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (FAAS) typ iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Spektrometr iCE 3500 charakteryzuje się następującymi limitami detekcji: $\text{Pb} = 0,0130 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Zn} = 0,0033 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Fe} = 0,0043 \text{ mg/dm}^3$.

3.3. Narażenie zdrowotne

Narażenie zdrowotne, wynikające z obecności pierwiastków potencjalnie toksycznych (Fe, Zn, Pb) w powietrzu, zostało policzone zgodnie z modelem przedstawionym przez US EPA [28]. W celu oszacowania potencjalnego narażenia zarówno dla dorosłych, jak i dla dzieci, wzięto pod uwagę trzy różne możliwe drogi penetracji dla powyższych pierwiastków: droga doustna, wziewna i skórna. Wykorzystując wzory przedstawione poniżej, obliczono ilość potencjalnie szkodliwej substancji, na jaką narażony byłby człowiek w ciągu jednego dnia w przeliczeniu na 1 kg masy ciała [29].

$$ADD_{ing} = C \times \frac{IngR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$ADD_{inh} = C \times \frac{InhR \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \times 10^6$$

$$ADD_{derm} = C \times \frac{SL \times SA \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

gdzie:

- C (ang. *concentration of contaminant in medium*) – średnie stężenie pierwiastka potencjalnie toksycznego [mg/kg];
 IngR (ang. *ingestion rate*) – wartość dziennego przypadkowego spożycia pyłu [mg/d];
 InhR (ang. *inhalation rate*) – wielkość dobowej wentylacji płuc [m³/d];
 EF (ang. *exposure frequency*) – częstotliwość narażenia [dni/rok];
 ED (ang. *exposure duration*) – okres życia narażonego dziecka/dorosłego [rok];
 BW (ang. *body weight*) – średnia masa ciała [kg];
 AT (ang. *averaging time*) – uśredniony czas narażenia [dni];
 PEF (ang. *particle emission factor*) – współczynnik emisji cząstek [m³/kg];
 SL – współczynnik przylegania cząstek pyłu do skóry [mg/cm² x d];
 SA – powierzchnia skóry w kontakcie z pyłem [cm²];
 ABS – współczynnik wchłaniania dermalnego.

Ocenę ryzyka zdrowotnego policzono na podstawie oszacowania wartości HQ (ang. *hazard quotient*), czyli ilorazu zagrożenia, zgodnie ze wzorem poniżej:

$$HQ = \frac{ADD}{Rfd}$$

gdzie:

- HQ – iloraz zagrożenia;
 HQ < 1 – brak lub niewielkie ryzyko wystąpienia negatywnych efektów w populacji narażonej,

- HQ ≥ 1 – ryzyko wystąpienia negatywnych efektów zdrowotnych w populacji narażonej jest prawdopodobne;
- ADD (ang. *Potential Average Daily Dose*) – potencjalna średnia dzienna dawka [ng/kg/dzień];
- RfD – dawka referencyjna, przyjęta na poziomie: RfD_{ing} = 7000 ng/kg/d, RfD_{inh} = 8000 ng/kg/d, RfD_{derm} = 7000 ng/kg/d dla Fe, RfD_{ing} = 3500 ng/kg/d, RfD_{inh} = 3520 ng/kg/d, RfD_{derm} = 525 ng/kg/d dla Pb oraz RfD_{ing} = 300 000 ng/kg/d, RfD_{inh} = 300 000 ng/kg/d, RfD_{derm} = 60 000 ng/kg/d dla Zn.

Końcowo obliczono wskaźnik zagrożenia HI (ang. *hazard index*), który jest sumą wpływu analizowanej substancji we wszystkich drogach narażenia.

4. Wyniki

4.1. Zawartość pierwiastków

Monitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych pokazał, że zawartość wybranych pierwiastków na sieciach jest zróżnicowana. Największe stężenia odnotowano dla Fe (średnia: 11932 \pm 1679 mg/kg), którego zawartość wahała się od 9779 mg/kg do 14716 mg/kg, kolejno Pb w zakresie od 946 mg/kg do 8731 mg/kg (średnia: 2935 \pm 2563 mg/kg), a na końcu Zn z minimum w 994 mg/kg, a maksimum 2443 mg/kg (średnia: 1368 \pm 482 mg/kg).

4.2. Narażenie zdrowotne

Narażenie zdrowotne zależne jest od konkretnej dawki, jaka potencjalnie mogła zostać przyjęta przez osobę dorosłą lub dziecko. Aby oszacować narażenie zdrowotne, obliczono więc w pierwszej kolejności potencjalne średnie dzienne dawki (ADD) dla trzech różnych dróg narażenia: doustną (ADD_{ing}), inhalacyjną (ADD_{inh}), dermalną (ADD_{derm}) (tab. 1). Wyniki pokazały zróżnicowanie dawek w zależności od wieku narażonej osoby (dzieci/dorośli) oraz metalu, na który mogli zostać narażeni. W obydwu grupach największe ilości pierwiastków potencjalnie toksycznych mogą być przyswajane drogą doustną, następnie dermalną, a najmniejsze ilości drogą inhalacyjną (tab. 1).

Biorąc pod uwagę referencyjne dawki dla analizowanych metali, obliczono wskaźnik zagrożenia (HI) (tab. 2). W przypadku cynku, zarówno dla dorosłych, jak i dla dzieci, HQ nie przekraczał wartości 1, a więc nie ma podstaw do stwierdzenia, że istnieje ryzyko wystąpienia negatywnych efektów zdrowotnych w populacji narażonej. Jak się okazuje, Pb może stanowić zagrożenie dla dzieci w momencie przypadkowego

Tab. 1. Wyliczone potencjalne średnie dzienne dawki (ADD, zakresy: minimum-maksimum) dla różnych dróg przyswajania (ng/kg/d)

		Pb	Zn	Fe
Dorośli	ADD _{ing}	$1,3 \times 10^3 - 1,2 \times 10^4$	$1,4 \times 10^3 - 3,4 \times 10^3$	$1,4 \times 10^4 - 2,1 \times 10^4$
	ADD _{inh}	$9,6 \times 10^{-2} - 8,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1} - 2,5 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^0 - 1,5 \times 10^0$
	ADD _{derm}	$2,7 \times 10^1 - 2,5 \times 10^2$	$2,8 \times 10^1 - 6,9 \times 10^1$	$2,8 \times 10^2 - 4,1 \times 10^2$
Dzieci	ADD _{ing}	$3,1 \times 10^3 - 2,9 \times 10^4$	$3,3 \times 10^3 - 8,0 \times 10^3$	$3,2 \times 10^4 - 4,8 \times 10^4$
	ADD _{inh}	$1,7 \times 10^{-1} - 1,6 \times 10^0$	$1,8 \times 10^{-1} - 4,4 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^0 - 2,6 \times 10^0$
	ADD _{derm}	$1,7 \times 10^1 - 1,6 \times 10^2$	$1,8 \times 10^1 - 4,5 \times 10^1$	$1,8 \times 10^2 - 2,7 \times 10^2$

Źródło: opracowanie własne

Tab. 2. Wyliczone średnie wartości ilorazu zagrożenia (HQ, zakresy: minimum-maksimum) oraz wskaźnika zagrożenia (HI, zakresy: minimum-maksimum) dla różnych dróg przyswajania

		Pb	Zn	Fe
Dorośli	HQ _{ing}	$4,0 \times 10^{-1} - 3,5 \times 10^0$	$3,0 \times 10^{-6} - 1,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^0 - 3,0 \times 10^0$
	HQ _{inh}	$2,7 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-10} - 1,0 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-4}$
	HQ _{derm}	$1,0 \times 10^{-1} - 5,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-7} - 1,4 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-2} - 5,9 \times 10^{-2}$
	HI	$4,0 \times 10^{-1} - 4,0 \times 10^0$	$3,3 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^0 - 3,0 \times 10^0$
Dzieci	HQ _{ing}	$9,0 \times 10^{-1} - 8,2 \times 10^0$	$7,1 \times 10^{-6} - 3,3 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^0 - 6,9 \times 10^0$
	HQ _{inh}	$4,8 \times 10^{-5} - 4,5 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-7} - 1,5 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-4} - 3,3 \times 10^{-4}$
	HQ _{derm}	$3,3 \times 10^{-2} - 3,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4} - 7,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-2} - 3,9 \times 10^{-2}$
	HI	$9,0 \times 10^{-1} - 8,5 \times 10^0$	$3,2 \times 10^{-4} - 7,6 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^0 - 7,0 \times 10^0$

Źródło: opracowanie własne

spożycia (HQ_{ing} > 1 we wszystkich punktach oprócz nr 4), a także dla dorosłych, co pokazują wyniki HQ_{ing} z punktów 3, 7 i 8. Ostatni z badanych pierwiastków (Fe), podobnie do Pb, wskazuje na możliwe zagrożenie w przypadku doustnego spożycia pyłu (HQ_{ing} > 1 we wszystkich lokalizacjach dla obydwu rozważanych grup).

5. Dyskusja

Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych nie pierwszy raz udowadnia, że jest metodą użyteczną i pozwala szacunkowo określić jakość powietrza na badanym obszarze. Analiza pierwiastków potencjalnie toksycznych pokazała, że zawar-

tość metali na sieci jest zróżnicowana. Porównując otrzymane wyniki z wynikami z lat poprzednich, można zaobserwować, że zawartość kumulowanych na sieciach pierwiastków wzrosła. Dla przykładu, w pracy Rybak [15] średnie wartości dla Wrocławia po sześćdziesięciodniowym biomonitoringu wynosiły odpowiednio: Fe = 4116 mg/g, Zn = 1477 mg/g, a Pb = 173 mg/g. Z aktualnych danych wynika, że pomimo jednakowego okresu ekspozycji na zanieczyszczenia, zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych są dużo większe (dla Fe = 11932 ± 1679 mg/g oraz Pb = 2935 ± 2563 mg/g), natomiast wartości Zn są w obu pracach dość podobne (obecnie: Zn = 1368 ± 482 mg/g, Zn = 1477 mg/g dla 2013 roku). Czynnikiem powodujący zróżnicowanie może być związek z miesiącem ekspozycji. W przypadku aktualnych badań ekspozycja na zanieczyszczenia miała miejsce w zimie, natomiast w pracy Rybak [15] ekspozycja była w miesiącu letnim. Zimą zazwyczaj odnotowywane są problemy z jakością powietrza, a zawartość pyłu zawieszonego jest zdecydowanie wyższa niż w sezonie letnim. Największe średnie zawartości odnotowano dla żelaza, którego obecność w pyłe zawieszonym może być powiązana ze spalaniem paliw kopalnych [30], procesami przemysłowymi i metalurgicznymi [31], a także z emisją z transportu (m.in. zużycie opon [32] czy zużycie hamulców [33]). Obecność atmosferycznego Pb, mimo używania benzyny bezołowiowej, wciąż w głównej mierze wiązana jest z emisją z pojazdów wykorzystujących paliwo [34], a odkąd zaczęto używać benzyny bezołowiowej, Zn stał się nowym wskaźnikiem emisji pochodzącej z transportu [35]. Związane jest to w głównej mierze z tym, że Zn obecny jest w paliwie, smarach silnikowych czy w dodatkach przeciwwzrostowych w klockach hamulcowych [36].

Prace przeprowadzone na terenie Polski, dotyczące narażenia zdrowotnego, związanego z obecnością pierwiastków potencjalnie toksycznych w pyłe zawieszonym, wskazują na istniejące zagrożenie [37, 38]. Wyniki otrzymane w tej pracy pokazały, że narażenie zdrowotne, na jakie wystawieni mogą być mieszkańcy Wrocławia, jest w szczególności związane z obecnością Pb oraz Fe w powietrzu. Generalnie obecność Fe w powietrzu ma negatywny wpływ na zdrowie człowieka, co powiązane jest z uszkodzaniem DNA poprzez stres oksydacyjny, wywołany generowaniem wolnych rodników i reaktywnych form tlenu [39]. Z kolei w przypadku Pb nawet narażenie na niską zawartość tego pierwiastka może prowadzić do uszkodzenia systemu nerwowego [40], a także zwiększyć ryzyko dysfunkcji poznawczych [41]. Mając to na uwadze, zawartość pierwiastków potencjalnie toksycznych we Wrocławiu powinna być ciągle monitorowana i podlegać ocenie. Wyniki pokazują, że szczególnie problematyczne może być narażenie na pierwiastki potencjalnie toksyczne drogą doustną, co zostało potwierdzone przez wysoki wskaźnik HQ dla Fe (średnia: HQ = 2,4 dla dorosłych, HQ = 5,6 dla dzieci) oraz nieco niższy, ale wciąż świadczący o ryzyku wskaźnik HQ dla Pb (średnia: HQ = 1,2 dla dorosłych, HQ = 2,8 dla dzieci).

6. Wnioski

Analiza sieci wystawionych na zanieczyszczenia we Wrocławiu pokazała dość wysokie zawartości wybranych pierwiastków (szczególnie Fe oraz Pb), a wyliczenia związane z narażeniem zdrowotnym wskazują, że narażenie na takie stężenia może zwiększać ryzyko wystąpienia negatywnych efektów zdrowotnych w populacji narażonej, zarówno wśród dorosłych, jak i dzieci. Największe narażenie zaobserwowano w punktach 1 oraz 7 zarówno dla dzieci, jak i dla dorosłych. Punkty te były punktami położonymi w niewielkiej odległości od ruchliwych ulic (ul. Legnicka oraz ul. Armii Krajowej), więc z uwagi na wzmożony ruch samochodowy wynik narażenia zdrowotnego nie jest zaskakujący. W zależności od sposobu kontaktu z substancjami potencjalnie szkodliwymi iloraz zagrożenia był zmienny, a uśrednione wartości kształtowały się w następujący sposób: $HQ_{ing} > HQ_{derm} > HQ_{inh}$ dla obu grup wiekowych. Całościowy wskaźnik zagrożenia był wysoki w przypadku Fe oraz Pb, wskazując na możliwe zagrożenie zdrowotne związane z narażeniem na te pierwiastki. Badania udowadniają, że sieci pajęczce, z racji na swoją szeroką dostępność oraz łatwość i niski koszt pozyskania materiału, uznane mogą być za skuteczne narzędzie biomonitoringowe. Wykorzystanie ich przy ocenie jakości powietrza może dostarczyć informacji na temat zarówno ilości zawartych pierwiastków potencjalnie toksycznych, jak i narażenia zdrowotnego.

Bibliografia/References

1. EEA, Air Quality in Europe – 2020 Report, 2020.
2. European Commission, Special Eurobarometer 468: Attitudes of European Citizens towards the Environment, 2017.
3. IARC, Outdoor Air Pollution a Leading Environmental Cause of Cancer Deaths, IARC Press Release, 2013.
4. Markert B., *Definitions and Principles for Bioindication and Biomonitoring of Trace Metals in the Environment*, "Journal of Trace Elements in Medicine and Biology" 2007, 21, p. 77–82, <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2007.09.015>.
5. Ciężka M.M., Górka M., Modelska M., Tyszka R., Samecka-Cymerman A., Lewińska A., Łubek A., Widory D., *The Coupled Study of Metal Concentrations and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Lichens (Hypogymnia Physodes) from the Świętokrzyski National Park – Environmental Implications*, "Environmental Science and Pollution Research" 2018, 25, p. 25348–25362, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2586-x>.
6. Massimi L., Conti M.E., Mele G., Ristorini M., Astolfi M.L., Canepari S., *Lichen Transplants as Indicators of Atmospheric Element Concentrations: A High Spatial Resolution Comparison with PM_{10} Samples in a Polluted Area (Central Italy)*, "Ecological Indicators" 2019, 101, p. 759–769, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.12.051>.
7. Kosior G., Samecka-Cymerman A., Chmielewski A., Wierchnicki R., Derda M., Kempers A.J., *Native and Transplanted Pleurozium Schreberi (Brid.)Mitt. as a Bioindicator of N Deposition in a Heavily Industrialized Area of Upper Silesia (S Poland)*,

- “Atmospheric Environment” 2008, 42, s. 1310–1318, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.086>.
8. Stojanowska A., Górka M., Lewandowska A.U., Wiśniewska K., Modelska M., Wiodory D., *Can Abies Alba Needles Be Used as Bio-Passive Samplers to Assess Air Quality?*, “Aerosol and Air Quality Research” 2021, 21, p. 210097, <https://doi.org/10.4209/aaqr.210097>.
 9. Górka M., Bartz W., Skuridina A., Potysz A., *Populus Nigra Italica Leaves as a Valuable Tool for Mineralogical and Geochemical Interpretation of Inorganic Atmospheric Aerosols’ Genesis*, “Atmosphere” 2020, 11, p. 1126, <https://doi.org/10.3390/atmos11101126>.
 10. Teper E., *Dust-Particle Migration around Flotation Tailings Ponds: Pine Needles as Passive Samplers*, “Environmental Monitoring and Assessment” 2009, 154, p. 383–391, <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0405-4>.
 11. Bartz W., Górka M., Rybak J., Rutkowski R., Stojanowska A., *The Assessment of Effectiveness of SEM- EDX and ICP-MS Methods in the Process of Determining the Mineralogical and Geochemical Composition of Particulate Matter Deposited on Spider Webs*, “Chemosphere” 2021, 278, p. 130454, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130454>.
 12. Stojanowska A., Mach T., Olszowski T., Białowicz J.S., Górka M., Rybak J., Rajfur M., Świsłowski P., *Air Pollution Research Based on Spider Web and Parallel Continuous Particulate Monitoring – A Comparison Study Coupled with Identification of Sources*, “Minerals” 2021, 11, p. 812, <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min11080812>.
 13. Hose G.C., James J.M., Gray M.R., *Spider Webs as Environmental Indicators*, “Environmental Pollution” 2002, 120, p. 725–733, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00171-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00171-9).
 14. van Laaten N., Merten D., von Tümpling W., Schäfer T., Pirrung M., *Comparison of Spider Web and Moss Bag Biomonitoring to Detect Sources of Airborne Trace Elements*, “Water, Air, & Soil Pollution” 2020, 231, p. 512, <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04881-8>.
 15. Rybak J., *Accumulation of Major and Trace Elements in Spider Webs*, “Water, Air, & Soil Pollution” 2015, 226, p. 105, <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2369-7>.
 16. Rybak J., Rogula-Kozłowska W., Jureczko I., Rutkowski R., *Monitoring of Indoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Spider Webs*, “Chemosphere” 2019, 218, p. 758–766, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.174>.
 17. Rybak J., Olejniczak T., *Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on the Spider Webs in the Vicinity of Road Traffic Emissions*, “Environmental Science and Pollution Research” 2014, 21, p. 2313–2324, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2092-0>.
 18. Rutkowski R., Białowicz J.S., Rachwał M., Rogula-Kozłowska W., Rybak J., *Magnetic Susceptibility of Spider Webs and Dust: Preliminary Study in Wrocław, Poland*, “Minerals” 2020, 10, p. 1018.
 19. Rachwał M., Rybak J., Rogula-Kozłowska W., *Magnetic Susceptibility of Spider Webs as a Proxy of Airborne Metal Pollution*, “Environmental Pollution” 2018, 234, p. 543–551, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.088>.
 20. Stojanowska A., Rybak J., Bożym M., Olszowski T., Białowicz J.S., *Spider Webs and Lichens as Bioindicators of Heavy Metals: A Comparison Study in the Vicinity of*

- a Copper Smelter (Poland)*, "Sustainability" 2020, 12, p. 8066, <https://doi.org/10.3390/su12198066>.
21. Stojanowska A., Zeynalli F., Wróbel M., Rybak J., *The Use of Spider Webs in the Monitoring of Air Quality – a Review*, "Integrated Environmental Assessment Management" 2022.
 22. GIOŚ, Pięcioletnia ocena jakości powietrza w strefie dolnośląskiej. Raport wojewódzki za lata 2016–2020, 2021.
 23. Krzeszowiak J., Michalak A., Pawlas K., *Zanieczyszczenie powietrza we Wrocławiu i potencjalne zagrożenie dla zdrowia z tym związane*, „Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine” 2015, 18, s. 66–73.
 24. GIOŚ, Roczna ocena jakości powietrza w województwie dolnośląskim, 2021.
 25. IMGW, Raport z działalności IMGW-PIB w 2020 Roku, 2020.
 26. Foelix R.F., *Biology of Spiders*, Oxford University Press, USA 2011, <https://doi.org/10.1163/187631283X00371>.
 27. Gerboles M., Buzica D., Brown R.J.C., Yardley R.E., Hanus-Illnar A., Salfinger M., Valant B., Adriaenssens E., Claeys N., Roekens E. et al., *Interlaboratory Comparison Exercise for the Determination of As, Cd, Ni and Pb in PM₁₀ in Europe*, "Atmospheric Environment" 2011, 45, p. 3488–3499, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.020>.
 28. US EPA, Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). Off. Superfund Remediat, "Technol. Innov. Environ. Prot. Agency" 2009, 1–68.
 29. USEPA, Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Volume III – Part A: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, Appendix B, 2001.
 30. Linak W.P., Yoo J.I., Wasson S.J., Zhu W., Wendt J.O.L., Huggins F.E., Chen Y., Shah N., Huffman G.P., Ian Gilmour M., *Ultrafine Ash Aerosols from Coal Combustion: Characterization and Health Effects*, "Proceedings of the Combustion Institute" 2007, 31, p. 1929–1937, <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.086>.
 31. Reinard M.S., Adou K., Martini J.M., Johnston M.V., *Source Characterization and Identification by Real-Time Single Particle Mass Spectrometry*, "Atmospheric Environment" 2007, 41, p. 9397–9409, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.001>.
 32. Adachi K., Tainosho Y., *Characterization of Heavy Metal Particles Embedded in Tire Dust*, "Environment International" 2004, 30, p. 1009–1017, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.004>.
 33. Kukutschová J., Moravec P., Tomášek V., Matějka V., Smolík J., Schwarz J., Seidlerová J., Šafářová K., Filip P., *On Airborne Nano/Micro-Sized Wear Particles Released from Low-Metallic Automotive Brakes*, "Environmental Pollution" 2011, 159, p. 998–1006, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.036>.
 34. Jung C.C., Chou C., Huang Y.T., Chang S.Y., Lee C.T., Lin C.Y., Cheung H.C., Kuo W.C., Chang C.W., Chang S.C., *Isotopic Signatures and Source Apportionment of Pb in Ambient PM_{2.5}*, "Scientific Reports" 2022, 12, p. 4343.
 35. Goix S., Resongles E., Point D., Oliva P., Duprey J.L., de la Galvez E., Ugarte L., Huayta C., Prunier J., Zouiten C. et al., *Transplantation of Epiphytic Bioaccumulators (Tillandsia Capillaris) for High Spatial Resolution Biomonitoring of Trace Elements and Point Sources Deconvolution in a Complex Mining/Smelting Urban Context*, "Atmospheric Environment" 2013, 80, p. 330–341, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.011>.

36. Pulles T., Denier van der Gon H., Appelman W., Verheul M., *Emission Factors for Heavy Metals from Diesel and Petrol Used in European Vehicles*, "Atmospheric Environment" 2012, 61, p. 641–651, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.022>.
37. Mainka A., *Children Health Risk Assessment of Metals in Total Suspended Particulate Matter (TSP) and PM₁ in Kindergartens during Winter and Spring Seasons*, "Atmosphere" 2021, 12, p. 1096, <https://doi.org/10.3390/atmos12091096>.
38. Rachwał M., Wawer M., Jabłońska M., Rogula-Kozłowska W., Rogula-Kopiec P., *Geochemical and Mineralogical Characteristics of Airborne Particulate Matter in Relation to Human Health Risk*, "Minerals" 2020, 10, p. 866, <https://doi.org/10.3390/min10100866>.
39. Gurzau E.S., Neagu C., Gurzau A.E., *Essential Metals – Case Study on Iron*, "Ecotoxicology and Environmental Safety" 2003, 56, p. 190–200, [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00062-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00062-9).
40. Mason L.H., Harp J.P., Han D.Y., *Pb Neurotoxicity: Neuropsychological Effects of Lead Toxicity*, "BioMed Research International" 2014, 10, p. 840547, <https://doi.org/10.1155/2014/840547>.
41. Farooqui Z., Bakulski K.M., Power M.C., Weisskopf M.G., Sparrow D., Spiro A., Vokonas P.S., Nie L.H., Hu H., Park S.K., *Associations of Cumulative Pb Exposure and Longitudinal Changes in Mini-Mental Status Exam Scores, Global Cognition and Domains of Cognition: The VA Normative Aging Study*, "Environmental Research" 2017, 152, p. 102–108, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.10.007>.