

Politechnika Wrocławska  
Wydział Inżynierii Środowiska

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr Agnieszka Trzyna**

Ocena skuteczności zastosowania sieci pajęczych poprzez wykonanie badań porównawczych  
(pyłomierz vs. sieci pajęczce) przy ocenie jakości powietrza wybranego regionu.

Promotorzy:

dr hab. Justyna Rybak, prof. PWr

dr hab. Maciej Górka, prof. UWr

Wrocław 2023

Niniejsza rozprawa doktorska ma charakter interdyscyplinarny i zrealizowana została w ramach dyscyplin: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka oraz Nauki o Ziemi i Środowisku.



## Spis treści

1. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy .....	7
2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).....	7
3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników.....	11
3.1. Tło problemu .....	11
3.2. Cel pracy oraz hipoteza badawcza.....	13
3.3. Metodyka.....	13
3.4. Omówienie zagadnień podnoszonych w publikacjach .....	17
4. Podsumowanie i wnioski.....	150
5. Pozostały dorobek naukowy.....	152
6. Literatura.....	154

## Streszczenie

Zanieczyszczenie powietrza jest jednym z większych problemów, z jakimi obecnie musi mierzyć się ludzkość. Nawet jeśli podejmowane są liczne próby, mające na celu ograniczenie emisji zanieczyszczeń, to wyeliminowanie ich całkowicie jest właściwie niemożliwe. Biorąc pod uwagę powyższy fakt poszukiwanie nowych, tanich i łatwo dostępnych metod monitoringu jakości powietrza stało się niezwykle ważne. Jednakże, zanim nowe metody zostaną wprowadzone do użytku należy się upewnić, że odpowiedź środowiskowa na temat jakości powietrza uzyskiwana z ich pomocą jest wiarygodna. Niniejszy autoreferat składa się z cyklu jednolitych tematycznie publikacji, dotyczących możliwości wykorzystania m.in. sieci pajęczych oraz innych metod przy monitoringu jakości powietrza. Wszystkie badania prowadzone były w latach 2018-2021. Do badań wykorzystano sieci pajaków (głównie z rodziny Agelenidae), pobrane z hodowli laboratoryjnej i następnie transplantowane w terenie oraz uzupełniająco sieci pobrane bezpośrednio w terenie. Jako drugi bioindykator wybrany został gatunek porostu pustułka pęcherzykowata - *Hypogymnia physodes* (L.), który transplantowano ze Stobrowskiego Parku Krajobrazowego. Oprócz wymienionych wcześniej bioindicatorów do przeprowadzanych badań wykorzystany został również specjalistyczny sprzęt używany w metodach aktywnych, tj. pyłomierz DIGITEL DHA 80 oraz pyłomierz z analizatorem metali online - HORIBA PX-375. Głównym celem pracy było zweryfikowanie, czy dane o jakości powietrza otrzymywane z pasywnych badań biomonitoringowych, np. z wykorzystaniem sieci pajęczych, są zbliżone do standardowego monitoringu z wykorzystaniem metod aktywnych. Co więcej, ważne było też bezpośrednie porównanie stężeń metali uzyskanych z analiz sieci pajęczych z tymi, odnotowanymi dla porostów. Ponadto, zbadano możliwości wykorzystania danych o cząstkach zakumulowanych na sieciach pajęczych do oceny ryzyka zdrowotnego. Oprócz krótkookresowych badań biomonitoringowych przeprowadzony został także roczny monitoring zanieczyszczeń powietrza z wykorzystaniem różnorodnych analiz, mający na celu szczegółowe scharakteryzowanie jakości powietrza na obszarze w okolicach huty miedzi Legnica.

Przeprowadzenie wyżej wymienionych badań wykazało, że wybrane metody oceny zanieczyszczenia powietrza (tj. biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych i porostów oraz metoda aktywna) dają zbliżoną do siebie odpowiedź dotyczącą źródeł zanieczyszczeń. Dodatkowo, uzyskano informację, iż akumulacja metali przez sieci pajęczce jest wyższa od akumulacji przez porosty, a co więcej cząsteczki zakumulowane na sieciach pajęczych mogą być z powodzeniem wykorzystywane przy ocenie ryzyka zdrowotnego. Finalnie, można

stwierdzić, iż sieci pajęczne, jako tani i łatwo dostępny bioindykator, mogą zostać uznane za użyteczne narzędzie w biomonitoringu jakości powietrza.

## Summary

Air pollution is one of the biggest issues that humanity is facing today. Even if numerous attempts are made to reduce the emission of pollution, it is practically impossible to eliminate them completely. Considering the above, the search for new, cheap and easily accessible methods of air quality monitoring has become extremely important. However, before new methods come into use, it is important to make sure that the answer they give about air quality is trustworthy. This self-report consists of a series of thematically uniform publications, concerning, among others, the possibility to use spider webs and different methods in the air quality monitoring. The research was conducted in 2018-2021. Spider webs (mainly from the Agelenidae family), collected from laboratory reared spiders and then transplanted in the study area were used for this research, and supplementary webs directly from the field were taken. Lichens – species *Hypogymnia physodes* (L.), which were transplanted from the Stobrawa Landscape Park, were selected as the second bioindicator. In addition to the previously mentioned bioindicators, specialized equipment for active methods was also used for these studies, i.e. the DIGITEL DHA 80 high volume sampler and the HORIBA PX-375 sampler with the online metal analyzer. The main objective of this work was to verify whether information on air quality obtained from passive biomonitoring methods, for example, using spider webs is similar to the response from monitoring using active methods. Moreover, it was also important to directly compare the concentrations of metals received from the analyses of spider webs with those recorded for lichens. An additional part of the work was devoted to examining the possibility of using particles accumulated on the spider webs in the assessment of health risk. Apart from the short-term biomonitoring studies, annual air pollution monitoring was also carried out using various analyses, aimed at detailed characterization of air quality in the area close to the Legnica copper smelter. The research has shown that the chosen methods for air pollution monitoring (i. e. biomonitoring with the use of spider webs and lichens and active method) give similar responses in terms of the sources of air pollution. In addition, it was concluded that the accumulation of metals by spider webs was higher than that by lichens and, what is more, that the particles collected by spider webs can be successfully used for the assessment of health risk. Finally, it can be said that spider webs, as a cheap and easily accessible bioindicator, can be considered a useful tool in air quality biomonitoring.

**1. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy**

- 2016 r., dyplom licencjata: kierunek: geologia, Wydział Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Wrocławski;  
Tytuł pracy: „Litologia i struktura sejsmiczna klina płaszczu nad subdukującą płytą“, promotor: prof. dr hab. Jacek Puziewicz
- 2018 r., dyplom magistra: kierunek: geologia, Wydział Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Wrocławski;  
Tytuł pracy: „Ocena jakości powietrza w Świętokrzyskim Parku Narodowym na podstawie analiz geochemicznych i izotopowych węgla zawartego w pyłach atmosferycznym z wykorzystaniem bioindykatora *Abies alba*”, promotor: dr hab. Maciej Górka, prof. UWr.

**2. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)**

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl publikacji składający się z ośmiu oryginalnych prac o łącznej punktacji MNiSW: 790 pkt. oraz IF: 32,738.

1) *The use of spider webs in the monitoring of air quality - a review.* **Agnieszka Stojanowska**, Farhad Zeynalli, Magdalena Wróbel, Justyna Rybak. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2022, vol. 17, nr 1, s. 1-13.

Udział własny: opracowanie koncepcji artykułu, przegląd literaturowy, udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**IF: 2,992**

**Punktacja MNiSW: 70 pkt.**

2) *The impact of seasonality and meteorological conditions on PM<sub>2.5</sub> carbonaceous fractions coupled with carbon isotope analysis: advantages, weaknesses and interpretation pitfalls.* Maciej Górka, **Agnieszka Trzyna**, Anita Lewandowska, Anetta Drzeniecka-Osiadacz, Beata Miazga, Justyna Rybak, David Widory. *Atmospheric Research*. 2023, vol. 290, art. 106800, s. 1-17.

Udział własny: przegląd literaturowy, sformułowanie problemu badawczego, dostarczenie materiału do badań, opracowanie metodologii, nadzór nad projektem, pozyskanie wsparcia finansowego, udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu

**IF: 5,965**

**Punktacja MNiSW: 100 pkt.**

- 3) *Spider webs and lichens as bioindicators of heavy metals: a comparison study in the vicinity of a copper smelter (Poland).* **Agnieszka Stojanowska**, Justyna Rybak, Marta Bożym, Tomasz Olszowski, Jan Stefan Białowicz. *Sustainability*. 2020, vol. 12, nr 19, art. 8066, s. 1-13.

Udział własny: sformułowanie problemu badawczego, przegląd literaturowy, dostarczenie materiału do badań, opracowanie koncepcji artykułu, wizualizacja danych, nadzór nad projektem, przygotowanie tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**IF: 3,251**

**Punktacja MNiSW: 100 pkt.**

- 4) *Air pollution research based on spider web and parallel continuous particulate monitoring - a comparison study coupled with identification of sources.* **Agnieszka Stojanowska**, Tomasz Mach, Tomasz Olszowski, Jan Stefan Białowicz, Maciej Górka, Justyna Rybak, Małgorzata Rajfur, Paweł Świsłowski. *Minerals*. 2021, vol. 11, nr 8, art. 812, s. 1-20.

Udział własny: sformułowanie problemu badawczego, przegląd literaturowy, dostarczenie materiału do badań, nadzór nad projektem, opracowanie koncepcji artykułu, udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**IF: 2,644**

**Punktacja MNiSW: 100 pkt.**

- 5) *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.* Wojciech Bartz, Maciej Górka, Wojciech Bartz, Justyna Rybak, Radosław Rutkowski, **Agnieszka Stojanowska**. *Chemosphere*. 2021, vol. 278, art. 130454, s. 1-14.



Udział własny: opracowanie koncepcji artykułu, udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu

**IF: 8,943**

**Punktacja MNiSW: 140 pkt.**

- 6) *Health risk assessment in the vicinity of a copper smelter: particulate matter collected on a spider web.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak, Wojciech Bartz, Maciej Górka. *Mineralogia*. 2022, vol. 53, s. 36-50.

Udział własny: sformułowanie problemu badawczego, przegląd literaturowy, opracowanie koncepcji artykułu, przygotowanie tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**Punktacja MNiSW: 70 pkt.**

- 7) *Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych – jakość powietrza i ocena narażenia zdrowotnego.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak. *Zeszyty Naukowe SGSP*. 2022, nr 82, s. 7–19.

Udział własny: sformułowanie problemu badawczego, dostarczenie materiału do badań, przegląd literaturowy, opracowanie koncepcji artykułu, analiza i wizualizacja danych, przygotowanie tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**Punktacja MNiSW: 70 pkt.**

- 8) *Comparison of active and passive methods for atmospheric particulate matter collection: From case study to a useful biomonitoring tool.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak, Maciej Górka, Tomasz Olszowski, Joanna A. Kamińska, Tomasz Węsierski, Małgorzata Majder-Łopatka. *Chemosphere*. vol. 334, art. 139004, s. 1-11.

Udział własny: przegląd literaturowy, sformułowanie problemu badawczego, dostarczenie materiału do badań, opracowanie metodologii, analiza i wizualizacja danych, nadzór nad projektem, opracowanie koncepcji artykułu, udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu i redagowanie finalnej wersji publikacji

**IF: 8,943**

**Punktacja MNiSW: 140 pkt.**

Artykuł	Czynnik wpływu (IF)	Punktacja MNiSW
1	2,92	70
2	5,965	100
3	3,251	100
4	2,644	100
5	8,943	140
6	---	70
7	---	70
8	8,943	140
<b>SUMA</b>	<b>32,738</b>	<b>790</b>

### **3. Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników**

#### **3.1. Tło problemu**

Pomimo ciągłych prac nad poprawą jakości powietrza, problem ten jest wciąż jednym z największych wyzwań środowiskowych w Europie (EEA, 2021). Sprawa jest istotna, ponieważ zanieczyszczenia powietrza mają bezpośredni wpływ na zdrowie ludzi, prowadząc do różnych chorób, m.in. płuc i oskrzeli, a także do zaostrzenia objawów astmy (EEA, 2021). Zgodnie z raportem Europejskiej Agencji Środowiskowej (EEA) pył zawieszony, jako główna substancja zanieczyszczająca powietrze, odpowiada za około 307 000 przedwczesnych zgonów wśród obywateli Unii Europejskiej (EEA, 2022). Na tle krajów europejskich niekorzystnie wyróżnia się Polska, gdzie jakość powietrza jest dość często nieodpowiednia i prowadzi do przekroczenia wyznaczonych norm (EEA, 2020).

Ocena jakości powietrza, która jest pierwszym krokiem w walce o lepszą jakość środowiska, opiera się zazwyczaj o punkty monitoringu w stałej lokalizacji, w których do pomiarów stężeń substancji zanieczyszczających używany jest specjalistyczny sprzęt (tj. pyłomierze i analizatory gazu etc.). Jednakże, biorąc pod uwagę wagę problemu związanego z jakością powietrza w krajach europejskich, zagęszczenie takich stacji monitoringowych w terenie jest obecnie niewystarczające (WHO, 2021). Zwiększenie liczby stacji monitoringowych wiąże się z dużymi kosztami inwestycyjnymi m.in. ze względu na konieczność zakupienia nowego sprzętu czy zatrudnienia większej liczby osób do jego obsługi. Potrzebne są więc proste, szybkie i tanie rozwiązania dostarczające wiarygodnej informacji o stanie powietrza w danej lokalizacji. Co więcej, pojawia się również potrzeba dostępu do narzędzi, które można wykorzystywać w ograniczonych warunkach dostępności infrastruktury (np. elektryczności), m.in. w górach czy na obszarach mocno zalesionych. Dodatkowo, w takich warunkach nie zawsze możliwe jest umieszczenie specjalistycznego sprzętu, który ze względu na swoją wartość ekonomiczną lub konieczność systematycznej obsługi nie może pozostać bez całkowitego nadzoru na dłuższy czas. Oczywiście jest, że metody referencyjne są metodami najbardziej precyzyjnymi, jednakże z uwagi na ich specyfikę, poszukiwanie innych, tańszych rozwiązań do monitorowania jakości powietrza staje się skrajnie istotne.

Rozwiązaniem tego problemu jest biomonitoring, czyli metoda wykorzystania organizmów żywych (lub ich części) w celu uzyskania informacji na temat stanu środowiska (Markert et al., 2003). Wykorzystanie takich materiałów do badań pozwala na zaplanowanie wielu punktów pomiarowych bez użycia dużych nakładów finansowych (Kłos et al., 2018; Markert, 2007). W ocenie jakości powietrza najczęściej wykorzystuje się porosty (Ciężka et al., 2018;

Massimi et al., 2019), mchy (Kosior et al., 2008; Maxhuni et al., 2016), a także igły i liście drzew (Górka et al., 2020; Stojanowska et al., 2021). W ostatnim czasie coraz większą popularność zyskały także sieci pajęczce (Górka et al., 2018; Rybak et al., 2015; van Laaten et al., 2020). Są one dobrym narzędziem środowiskowym ze względu na możliwość akumulowania na swojej powierzchni aerozoli atmosferycznych (Hose et al., 2002; Rachwał et al., 2018; Rybak i Olejniczak, 2014; Xiao-li et al., 2006). Co więcej, sieci pajęczce są materiałem tanim i łatwo dostępnym, co znacząco ułatwia ich stosowanie w monitoringu środowiska.

Pierwsze badania wykorzystujące sieci pajęczce do oceny zanieczyszczeń powietrza opublikowano w 2002 roku (Hose et al., 2002). Sieci użyto jako indykator zanieczyszczenia powietrza przez Pb oraz Zn w Jaskiniach Jenolan w Australii. W pracy wykazano, że jaskinie Jenolan charakteryzowały się podwyższonym stężeniem Pb i Zn w porównaniu do dwóch innych jaskiń, stanowiących miejsca referencyjne. Zidentyfikowane zanieczyszczenia zostały powiązane z emisją pochodzącą z transportu, a sieci pajęczce po raz pierwszy uznano za użyteczne w ocenie pochodzenia zanieczyszczeń.

Kolejno temat kontynuowano w Chinach, gdzie sieci pajęczce zostały ponownie wykorzystane jako indykator zanieczyszczeń powiązanych z ruchem drogowym (Xiao-li et al., 2006). Zauważono istotne różnice w zawartości pierwiastków potencjalnie toksycznych akumulowanych na sieciach zebranych z obszarów zanieczyszczonych, w porównaniu do tych z miejsc referencyjnych, a zróżnicowanie to powiązano z odległością od dróg. Po przetestowaniu sieci pajęczych w monitoringu, Xiao-li wraz z zespołem celnie zauważyli konieczność sprawdzenia powiązań pomiędzy zanieczyszczeniami obserwowanymi w środowisku, a tymi oznaczonymi na sieciach pajęczych.

Dalsze lata przyniosły znaczny rozwój tematyki biomonitoringu z wykorzystaniem sieci pajęczych do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, z czego sporą część tych badań przeprowadzono w Polsce (e.g. Ayedun et al., 2013; Rybak, 2015; Rybak et al., 2019b, 2012; Yalwa and Kabo, 2015). Powyższe prace udowodniły, że materiał ten może być użyteczny przy ocenie zanieczyszczenia powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (Rutkowski et al., 2019; Rybak i Olejniczak, 2014; Rybak, 2014; Rybak et al., 2019) i pierwiastkami potencjalnie toksycznymi (Hose et al., 2002; Rybak et al., 2015; Rybak, 2015; Xiao-li et al., 2006), a także przy ocenie właściwości genotoksycznych i mutagennych pyłu zakumulowanego na sieciach pajęczych (Rutkowski et al., 2018; Rutkowski et al., 2019). Jednakże porównanie otrzymanych wyników z monitoringu pasywnego z wynikami z aktywnego monitoringu powietrza w celu

zweryfikowania, czy informacja uzyskana z analizy sieci jest zgodna z faktycznym ilościowym i jakościowym zanieczyszczeniem powietrza, nie zostało jeszcze dokładnie rozpoznane. W momencie rozpoczynania prac badawczych nad tą dysertacją, sieci pajęczce nie były też nigdy wcześniej porównywane z innymi bioindykatorami.

### **3.2. Cel pracy oraz hipoteza badawcza**

**Głównym celem** pracy była ocena skuteczności zastosowania sieci pajęczych w monitoringu powietrza. Cel ten zrealizowano poprzez wykonanie analizy porównawczej dwóch metod wykorzystywanych do oceny jakości powietrza. Analiza porównawcza dotyczyła zestawienia metody aktywnej (konwencjonalnej, powszechnie stosowanej) wykorzystującej pyłomierz i referencyjną metodę grawimetryczną z metodą pasywną, tj. z sieciami pajęczymi. Celem pobocznym pracy było porównanie dwóch narzędzi wykorzystywanych w biomonitoringu: powszechnie stosowanych porostów (w oparciu o gatunek pustułki pęcherzykowej) oraz stosunkowo nowego bioindykatora, tj. sieci pajęczych. Dodatkowym, ale również bardzo istotnym, celem pracy był rozwój metody wykorzystywania sieci pajęczcej jako narzędzia biomonitoringowego, a także analiza zanieczyszczeń pyłowych i ocena ryzyka zdrowotnego wśród mieszkańców na badanym obszarze.

**Hipoteza badawcza** zakłada, że wyniki otrzymane z badań wykorzystujących rekomendowaną metodę grawimetryczną z proponowaną nowatorską metodą biomonitoringu za pomocą sieci pajęczych są zgodne i dają tę samą odpowiedź co do źródła zanieczyszczeń, choć niekoniecznie muszą być to takie same wyniki w charakterze ilościowym.

### **3.3. Metodyka**

Badania nad wskazaną tematyką przeprowadzono w latach 2018-2021. Obszar badań stanowiły głównie tereny związane z działalnością przemysłową hut miedzi (Legnica, Głogów), a dodatkowo część z badań prowadzono na obszarze miejskim (Wrocław) oraz wiejskim (Kotórz Mały k/Opola).

Na potrzeby badań biomonitoringowych wybrane zostały pająki z rodziny lejkwcowatych (Agelenidae). Zazwyczaj występują one wśród gęstej roślinności, w dziuplach oraz szczelinach drzew. Swoje sieci łowne budują tuż przy powierzchni ziemi lub w niskich trawach. Gatunki synantropijne pojawiają się z kolei w piwnicach, łazienkach, na strychach i w kątach mieszkań. Osobniki z rodziny Agelenidae nie są agresywne, a ich jad nie stanowi zagrożenia dla człowieka (Jäger i Żabka, 2008). Nić przędna, którą produkują, jest wynikiem

zakrzepnięcia wydzielin białkowej kądziółków przednich. Mechanizm zamiany ciekłej wydzielin, rozpuszczalnej w wodzie w litą jedwabną nić nie jest do końca dobrze poznany. Wiadomo jednak, że cząsteczki łańcucha polipeptydowego przechodzą zmianę orientacji z rozpuszczalnej  $\alpha$ -konfiguracji w nierozpuszczalną konfigurację  $\beta$ . Nić pajęcza jest więc włóknem białkowym, składającym się z nieuporządkowanych łańcuchów aminokwasów (konfiguracja  $\alpha$ ) i uporządkowanych pofałdowanych płacht, tworzących kryształy białek (konfiguracja  $\beta$ ). Uporządkowane płachty nadają sieci pajęczej wytrzymałość, natomiast luźne łańcuchy aminokwasów sprawiają, że jest ona elastyczna (Vollrath, 1992).

Rodzina Agelenidae składa się z 94 rodzajów, wśród których wyróżnia się 1380 gatunków, a ich występowanie ma zasięg globalny (World Spider Catalog, 2023), dzięki czemu ich sieci są łatwo dostępne. Kolejną zaletą pajaków z tej rodziny jest to, że budują gęstą, nieregularną sieć w postaci płachty o pokaźnych rozmiarach (Roberts, 1993), a co najważniejsze nie zjadają zbudowanej wcześniej sieci. Ostania z wymienionych cech umożliwia dokładne określenie czasu ekspozycji sieci na zanieczyszczenia, co nie jest możliwe w przypadku pajaków np. z rodziny Araneidae, które mają zwyczaj zjadania swoich starych, zniszczonych sieci. Dodatkowo, fakt, że wybrane pająki nie mają nawyku zjadania wyprodukowanej pajęczyny sprawia, że możliwa jest ich hodowla laboratoryjna, dzięki której otrzymuje się czystą, niezanieczyszczoną pyłami atmosferycznymi sieć (Górka et al., 2018) z możliwością transplantowania jej na wybranym obszarze badań.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano sieci pajęcze uzyskane głównie z laboratoryjnej hodowli pajaków. Agelenidae hodowane były pojedynczo w specjalnych szklanych terrariach. Dno pojemników wypełnione było ziemią kokosową, zwilżaną systematycznie, by zapewnić odpowiednią wilgotność. Przez cały okres prowadzenia badań pojemniki z pajakami znajdowały się w temperaturze pokojowej (D:25°C, N:15°C). Pająki karmiono muszkami owocówkami pozbawionymi skrzydeł (*Drosophila hydei*) oraz larwami mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*). Czyste sieci (sieci zerowe) pozyskiwane były regularne, a częstotliwość ich zbierania uzależniona była od produktywności pajaków. Wyprodukowaną przez pająki sieć rozciągano na powierzchnię szalki Petriego i szczelnie zamkniętą przechowywano, aż do momentu wykorzystania. W dniu rozpoczęcia eksperymentu szalki Petriego z sieciami rozmieszczano w terenie w wybranych punktach badawczych, przytwierdzając szalkę do sztywnej powierzchni za pomocą kleju. Uzupełniająco użyte zostały sieci pobrane *in situ*. Znalezione sieci były niszczone na początku trwania eksperymentu, a czas ekspozycji rozpoczynał się w momencie odbudowania sieci przez pająka. Po ekspozycji sieci oczyszczano manualnie pęsetą z większych

fragmentów zanieczyszczeń, np. liści, niewielkich owadów, a następnie szczelnie zamknięte transportowano w szalkach Petriego do laboratorium.

Jako drugi bioindykator wykorzystane zostały porosty - gatunek pustułka pęcherzykowata (*Hypogymnia physodes* (L.)). Metoda bioindykacji, w której jako organizmy bio wskaźnikowe wykorzystuje się porosty (*Lichenes*) to lichenoidykcja. Metoda ta uznawana jest za jedną z najczulszych wśród metod bioindykacyjnych, pozwalającą badać zanieczyszczenia środowiska przede wszystkim dwutlenkiem siarki, a także tlenkami azotu, metalami czy radioaktywnymi izotopami. Procesy fizjologiczne porostów zależne są od wody atmosferycznej, przez co podstawowym warunkiem ich prawidłowego wzrostu jest jakość i stopień zanieczyszczenia tej wody. Możliwość wykorzystywania wody zawartej w powietrzu pozwoliła porostom uniezależnić się od podłoża i opanować różnorodne siedliska. Ze względu na taką fizjologię porosty wykazały reakcję na zwiększające się zanieczyszczenia atmosfery, m.in. tlenkami siarki, azotu oraz związkami ołowiu (Bystrek, 1997; Matwiejuk, 2014). Porosty charakteryzuje duża odporność na brak wody, na skrajnie niekorzystne temperatury czy krótki okres wegetacyjny, a jednocześnie cechuje je wyjątkowa wrażliwość na zanieczyszczenia atmosfery. Zwiększona czułość porostów związana jest z ich budową. Brak tkanki okrywającej oraz prowadzenie wymiany gazowej całą powierzchnią plechy, pozwala porostom na szybką absorpcję zanieczyszczeń gazowych, pyłowych oraz tych wnoszonych w formie jonowej z opadem. Co więcej, glony budujące porost mają niską tolerancję na zanieczyszczenia, która wynika z podatności chlorofilu na dezaktywację i braku tkanki okrywającej. Kolejnym czynnikiem wpływającym na zwiększoną wrażliwość porostów w porównaniu do innych roślin jest bezpośrednie pobieranie wody z opadów lub pary wodnej, bez uprzedniej filtracji tej wody przez glebę (tak jak w przypadku roślin). Równie duże znaczenie ma tu fakt, że zawartość chlorofilu w plechach porostów jest mniejsza niż u roślin, co po rozkładzie go przez toksyny daje efekt większego uszkodzenia plechy (Fałtynowicz, 1995; Matwiejuk, 2014). Powyższe czynniki wpływają na to, że porosty są chętnie wykorzystywane w bioindykacji, a analiza zarówno mikro- jak i makroelementów, skumulowanych w plechach porostów, pozwala wyznaczyć strefy zanieczyszczenia środowiska oraz wskazać potencjalne źródła zanieczyszczeń (Matwiejuk, 2014).

Na potrzeby niniejszej pracy badawczej porosty do transplantacji (o minimalnej początkowej zawartości metali) zebrane zostały w Stobrowskim Parku Krajobrazowym. Na jeden pakiet porostowy użyto około 5 gałązek z porostami, które związane razem sterylną żyłką. Tak przygotowane pakiety rozmieszczano w wybranych lokalizacjach na okres ekspozycji

wynoszący ok. 2-3 miesiące. Pakiety porostowe zawieszane były na gałęziach drzew, na wysokości około 1,5 m, w lokalizacjach zgodnych z lokalizacją punktów pomiarowych z sieciami pajęczymi. Po zdefiniowanej ekspozycji w terenie pakiety porostowe były zbierane i szczelnie zamykane w torbach papierowych na czas ich transportu do laboratorium.

Oprócz wyżej wymienionych bioindykatorów do przeprowadzonych badań wykorzystany został również pyłomierz DIGITEL DHA 80 oraz analizator HORIBA PX-375. DHA 80 to wysokoobjętościowy pobornik pyłu zawieszonego firmy DIGITEL, służący do poboru  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  oraz  $PM_1$ , czyli frakcji pyłu zawieszonego o średnicach mniejszych niż 10  $\mu m$ , 2,5  $\mu m$  oraz 1  $\mu m$  odpowiednio. Urządzenie DIGITEL DHA 80 otrzymało certyfikat potwierdzający zgodność z normą PN-EN12341, dotyczącą wyznaczania stężeń masowych pyłu zawieszonego ( $PM_{10}$  lub  $PM_{2,5}$ ) w powietrzu atmosferycznym poprzez pobieranie pyłu na filtry oraz określanie ich masy za pomocą wagi. Ważną zaletą jest to, że oprócz uzyskania informacji o stężeniu pyłu, umożliwia ono również fizyczny pobór próbek pyłu zawieszonego, który można następnie poddać analizom chemicznym. Do analiz z wykorzystaniem pyłomierza użyto filtrów kwarcowych QMA o średnicy 150 mm firmy Whatman.

Drugim z wykorzystywanych w badaniach urządzeń był analizator pyłu HORIBA PX-375. Pozwala on na automatyczny ciągły pomiar stężenia cząstek stałych za pomocą rozproszenia promieniowania beta oraz jednoczesny pomiar stężenia wybranych metali w pyłe przy pomocy analizy rentgenowskiej (XRF). Pomiary wykonuje się bezpośrednio w terenie, a wyniki dotyczące stężenia masowego pyłu zawieszonego (PM; z ang. particulate matter) oraz stężenia konkretnych pierwiastków w PM podawane są na bieżąco. Pozwala to na bardzo szybką identyfikację źródeł zanieczyszczenia powietrza.

Pomimo niezaprzeczalnych zalet specjalistycznego sprzętu opisanego powyżej, istnieje potrzeba używania tanich, łatwo dostępnych narzędzi, dzięki którym możliwe będzie analizowanie jakości powietrza w większej liczbie punktów pomiarowych, a koszt przeprowadzenia takiego badania będzie stosunkowo niski. Stąd też w tej dysertacji postanowiono skupić się na ocenie przydatności wykorzystania bioindykatorów do szacowania jakości powietrza. Jednakże, żeby informacja otrzymana z analizy danych zebranych z zastosowaniem bioindykatorów była wiarygodna konieczne było ich przetestowanie i sprawdzenie, czy informacja, jaką dostarczają jest zgodna z automatycznymi metodami referencyjnymi.



### 3.4. Omówienie zagadnień podnoszonych w publikacjach

#### Artykuł 1

#### Praca przeglądowa podsumowująca dotychczasowy stan wiedzy na temat wykorzystania sieci pajęczych w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza

*The use of spider webs in the monitoring of air quality - a review.* Agnieszka Stojanowska, Farhad Zeynalli, Magdalena Wróbel, Justyna Rybak. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2022, vol. 17, nr 1, s. 1-13.

Praca ta jest podsumowaniem stanu wiedzy na temat wykorzystania sieci pajęczych w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza. W niniejszym artykule przedstawione zostały trzy typowe procedury, stosowane podczas korzystania z tego nowego narzędzia, tj. transplantacja sieci pajęczej pozyskanej z laboratoryjnej hodowli pajaków, pobór próbek *in situ* (ze znanym czasem ekspozycji na zanieczyszczenia) oraz pobór próbek *in situ* bez znanego czasu ekspozycji. Wśród nich, najlepsza okazuje się być pierwsza metoda, która zapewnia: (i) transplantowanie niezanieczyszczonej sieci pajęczej na dowolne stanowisko badawcze; (ii) odpowiednią ilość materiału do badań oraz (iii) ułatwia określanie czasu ekspozycji na zanieczyszczenia. Duża część tej pracy poświęcona została opisowi gatunków pajaków, wykorzystywanych w tego typu eksperymentach. Jest to o tyle ważne, że różne gatunki pajaków budują różne typy sieci pajęczych, co z kolei może sprzyjać lub utrudniać akumulację stałych cząstek zanieczyszczeń powietrza. Jako najlepsze uznaje się pająki z rodziny Agelenidae, które nie mają nawyku zjadania swoich sieci, dzięki czemu pobór próbek w terenie, jak i hodowla laboratoryjna pajaków, w celu pozyskania czystej sieci są możliwe. Specyficzne ułożenie nitek sieci sprzyja akumulacji na nich zanieczyszczeń atmosferycznych. Co więcej, ich konstrukcje mogą osiągać pokaźne rozmiary, co z kolei ułatwia zebranie odpowiedniej ilości materiału do dalszych analiz chemicznych. W pracy omówiony został także optymalny czas ekspozycji próbek na zanieczyszczenia, który zazwyczaj wynosi około 60 dni, ale jak pokazują analizowane prace jest on zależny od rodzaju i miejsca przeprowadzanego eksperymentu. Przeglądowa praca zawiera również rozdział dotyczący oceny metod analitycznych wykorzystywanych do badania cząstek pyłowych zakumulowanych na sieciach pajęczych. Wyróżnia się metody prowadzące do ilościowej oraz jakościowej oceny zanieczyszczeń, a wybór odpowiedniej metody zależy od celu i zakresu przeprowadzanych badań. W pracy podkreślony zostaje niski koszt badań przeprowadzanych

z wykorzystaniem sieci pajęczych, który jest dużo bardziej atrakcyjny ekonomicznie niż w przypadku standardowo stosowanych metod monitoringowych.

W końcowej części artykułu przedstawione zostało porównanie biomonitoringu z wykorzystaniem sieci pajęczych z innymi powszechnie wykorzystywanymi bioindykatorami. Udowodniono, że to nowe narzędzie biomonitoringowe może zostać uznane za dużo bardziej przydatne. Jest to związane m.in. z nieograniczoną sezonowo możliwością pozyskiwania sieci do badań, czy możliwością prowadzenia eksperymentów również w środowiskach bardzo zanieczyszczonych.

Artykuł, oprócz podsumowania obecnych badań, wskazuje również braki w aktualnym stanie wiedzy oraz przewiduje możliwe ścieżki rozwoju metody i perspektywy na kolejne eksperymenty. Mocno podkreślono fakt, że aby móc w pełni korzystać z metody sieci pajęczych w biomonitoringu powietrza należałoby sprawdzić, czy wyniki z pajęczyn mają związek z wynikami uzyskanymi dzięki prowadzeniu standardowego monitoringu jakości powietrza na danym obszarze.

*Wniosek: Sieci pajęcze mają potencjał jako bioindykator przy ocenie jakości powietrza, jednak istnieją luki w wiedzy, stąd potrzeba prac, które by te niejasności wyjaśniły.*





























## Artykuł 2

### Innowacyjna praca wykorzystująca wiele niezależnych analiz w celu jak najdokładniejszego określenia jakości powietrza

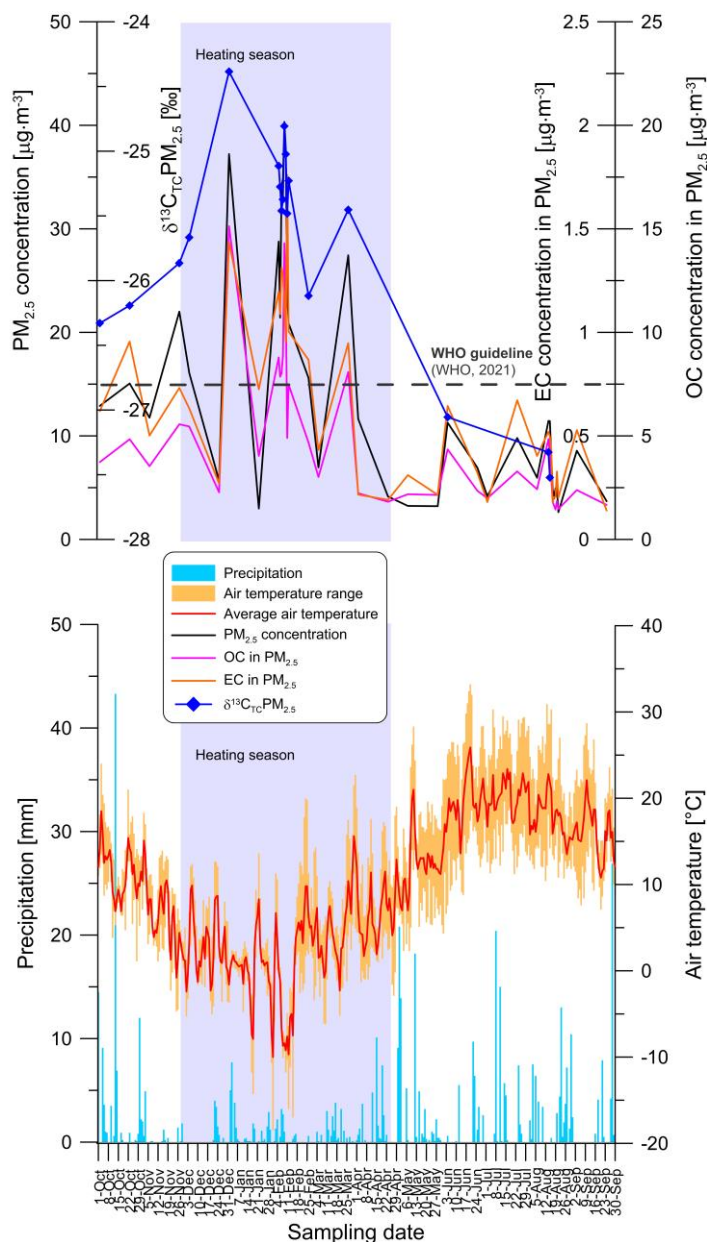
*The impact of seasonality and meteorological conditions on PM<sub>2.5</sub> carbonaceous fractions coupled with carbon isotope analysis: advantages, weaknesses and interpretation pitfalls.* Maciej Górka, **Agnieszka Trzyna**, Anita Lewandowska, Anetta Drzeniecka-Osiadacz, Beata Miazga, Justyna Rybak, David Widory. *Atmospheric Research*. 2023, vol. 290, art. 106800, s. 1-17.

Głównym zadaniem wyżej wspomnianej pracy było przeprowadzenie złożonej analizy jakości powietrza w celu jak najlepszego scharakteryzowania źródeł pochodzenia cząstek węglonośnych w PM<sub>x</sub>. Badania obejmowały analizę frakcji PM<sub>2.5</sub>, która pobrana została za pomocą pyłomierza (z głowicą PM<sub>2.5</sub>) w okolicy huty miedzi w Legnicy w terminie od października 2020 do września 2021. Standardowo, w pierwszej kolejności w próbkach przeanalizowana została frakcja węglowa i relacje jej wzajemnych składników. Jednak samo zestawienie analizy składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ), zawartego w pyle, ze stężeniami frakcji węglowych (TC/OC/EC) może być czasami niewystarczające i prowadzić do mylnych wniosków. Stąd dołączenie dodatkowych analiz i wyników, takich jak: dane meteorologiczne, widma otrzymane za pomocą spektrometru furierowskiego w podczerwieni (FTIR), czy wyznaczenie pierwotnego węgla organicznego (OC<sub>prim</sub>) oraz wtórnego węgla organicznego (OC<sub>sec</sub>) w ogólnym OC, może być bardzo pomocne i odpowiedzieć na niejasności interpretacyjne. Stężenia PM<sub>2.5</sub>, a także TC, OC oraz EC charakteryzowały się sezonową zmiennością z wyższymi wartościami otrzymanymi dla zimy (Rysunek 1), na co główny wpływ ma wzmożona niska emisja zanieczyszczeń oraz specyficzne niesprzyjające warunki meteorologiczne powodujące kumulację zanieczyszczeń atmosferycznych. Podobne obserwacje, wskazujące na sezonowość, zaobserwowano przy analizie składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ) w pyle. Zestawienie tych wniosków z widmami z analizy FTIR pozwoliło na wyciągnięcie wniosku, iż głównym źródłem zanieczyszczeń w okresie zimowym było niekompletne spalanie paliw kopalnych (w tym węgla kamiennego), natomiast latem dominowały cząsteczki biogeniczne oraz transport drogowy. Interesującym faktem jest wykazanie, iż stosunek OC/EC często stosowany jako dyskredytujący dane źródła zanieczyszczeń, może prowadzić do błędnych wniosków na temat sezonowości, jeżeli nie zostanie przetestowana jego statystyczna sezonowa zmienność. Finalnie, niniejsza praca



dowodzi, iż tylko zastosowanie wielorakich analiz geochemicznych i ich wspólna interpretacja pozwoli na ominięcie potencjalnych błędów wnioskowania opartych na pojedynczym wskaźniku/interpretacji.

*Wniosek: Złożona analiza zanieczyszczeń powietrza daje pewność, że wyciągnięte wnioski są poprawne. Badania potwierdziły sezonową zmienność zanieczyszczeń powietrza i wskazały, że zimą sytuacja warunkowana jest przez niską emisję oraz specyficzne warunki meteorologiczne, a latem przez cząsteczki biogeniczne oraz transport drogowy.*



**Rysunek 1** Roczne zmiany czasowe parametrów geochemicznych ( $PM_{2.5}$ , TC, OC, EC i  $\delta^{13}C_{TC}$ ) i meteorologicznych (min/max/średnia temperatura i opady) w okresie od 01.10.2020 do 30.09.2021 (Górka et al., 2023).







































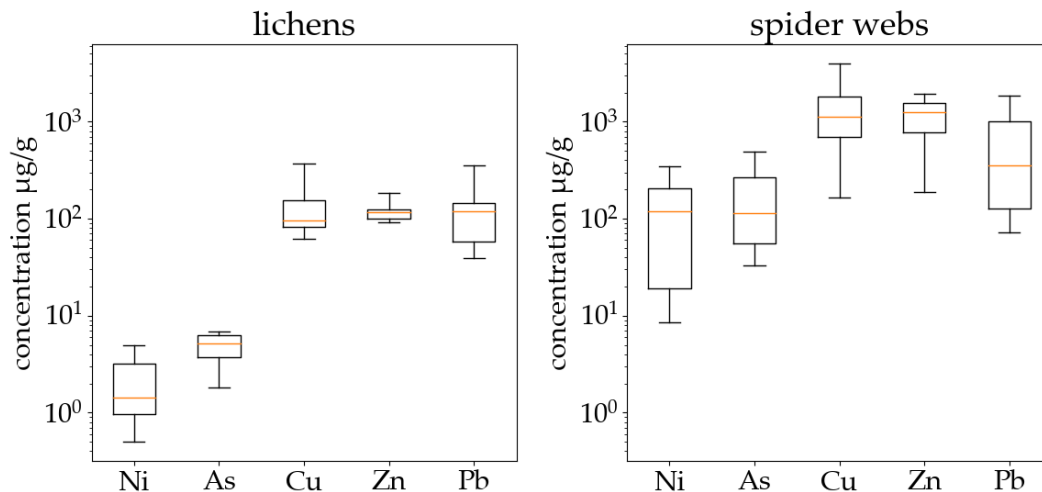
### Artykuł 3

#### **Porównanie kumulacji pierwiastków potencjalnie toksycznych przez sieci pajęczę oraz porosty**

*Spider webs and lichens as bioindicators of heavy metals: a comparison study in the vicinity of a copper smelter (Poland).* **Agnieszka Stojanowska**, Justyna Rybak, Marta Bożym, Tomasz Olszowski, Jan Stefan Bihłowicz. *Sustainability*. 2020, vol. 12, nr 19, art. 8066, s. 1-13.

Celem poniższej pracy było ilościowe porównanie zanieczyszczeń akumulowanych przez dwa różne bioindykatory: sieci pajęczę i porosty. Badania te motywował fakt, że pomimo coraz częstszego wykorzystywania sieci pajęczęcych w biomonitoringu powietrza, taki eksperyment nie został nigdy wcześniej przeprowadzony. Biorąc pod uwagę powszechność wykorzystywania porostów w badaniach dotyczących jakości powietrza bioindykator ten został uznany jako najbardziej odpowiedni do wykonania pierwszej analizy porównawczej w stosunku do rzadziej używanych sieci pajęczęcych.

Eksperyment przeprowadzono na terenie miasta Legnicy, gdzie wybrano dziesięć stanowisk badawczych położonych w niedalekiej odległości od huty miedzi Legnica. W badaniu wykorzystano transplantowane czyste sieci pajęczę pajaków z rodziny Agelenidae oraz transplantowane porosty - *Hypogymnia physodes* (L.), czyli pustułkę pęcherzykową. Po dwumiesięcznym czasie ekspozycji w bioindykatorach oznaczono następujące pierwiastki potencjalnie toksyczne: Cu, Zn, Ni, Pb oraz As. Wyniki wykazały, że pomimo identycznego czasu ekspozycji, sieci pajęczęce zakumulowały znacznie większe ilości wybranych pierwiastków niż porosty, niekiedy nawet więcej o rząd wielkości (Rysunek 2), a różnice te były statystycznie istotne.



Rysunek 2 Stężenia pierwiastków w plechach porostów i na sieciach pajęczych (µg/g; Stojanowska et al. 2020).

Otrzymane wyniki są niezwykle ciekawe, ale i zastanawiające, dlaczego sieci pajęczce mają tak dużą przewagę w ilości akumulowanych zanieczyszczeń. Jednym z wytłumaczeń tej sytuacji może być fakt, że porosty posiadają punkt wysycenia, w którym dalsze akumulowanie pierwiastków jest niemożliwe, natomiast w przypadku sieci pajęczych taka sytuacja nie jest znana. Co więcej, sieci pajęczce, w przeciwieństwie do porostów, nie wykazują wrażliwości na zanieczyszczenia, stąd nie posiadają żadnych ograniczeń w stosowaniu nawet na silnie zanieczyszczonych obszarach. Powyższe rozważanie prowadzić może do wniosku, że sieci pajęczce są bardziej efektywnym bioindykatorem niż powszechnie stosowane porosty.

Pomimo wyżej wspomnianych różnic w bezpośrednim porównaniu ilości akumulowanych zanieczyszczeń, szereg stężeń pierwiastków uporządkowanych malejąco był właściwie taki sam, co daje zgodną informację co do głównego źródła zanieczyszczeń na badanym obszarze. Oba bioindykatory wskazały na znaczącą rolę huty miedzi w zanieczyszczeniu powietrza w Legnicy, a dodatkowo do tej sytuacji mogła przyczyniać się obecność ruchliwych dróg w okolicy. Co więcej, obliczenie współczynnika zanieczyszczenia (CF, z, ang. contamination factor) pozwoliło na wyciągnięcie wniosków, że zanieczyszczenie Ni oraz Zn na tym terenie może zostać uznane za niewielkie, natomiast w przypadku Cu oraz Pb sytuacja jest dużo poważniejsza, gdyż współczynnik CF wskazał odpowiednio na silne oraz ekstremalnie silne zanieczyszczenie. Wyniki te potwierdziły więc przypuszczenia co do głównych źródeł zanieczyszczeń na tym obszarze.

*Wniosek: Sieci pajęczne akumulują dużo wyższe ilości zanieczyszczeń niż porosty, jednak odpowiedź obu bioindykatorów na temat głównego źródła zanieczyszczeń na badanym obszarze jest zgodna.*































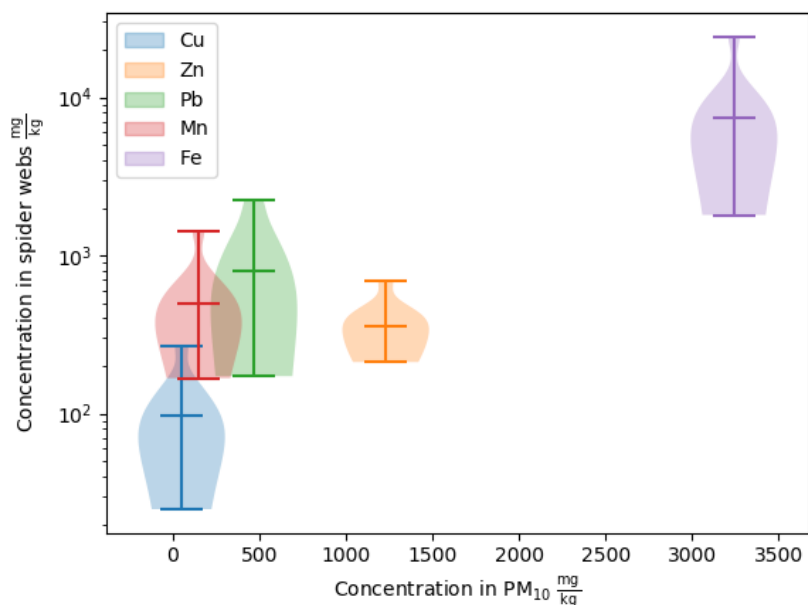
#### Artykuł 4

### Porównanie kumulacji pierwiastków potencjalnie toksycznych przez sieci pajęcze z wynikami z aktywnego monitoringu powietrza (PM<sub>10</sub>)

*Air pollution research based on spider web and parallel continuous particulate monitoring - a comparison study coupled with identification of sources.* **Agnieszka Stojanowska**, Tomasz Mach, Tomasz Olszowski, Jan Stefan Białowicz, Maciej Górka, Justyna Rybak, Małgorzata Rajfur, Paweł Świsłowski. *Minerals*. 2021, vol. 11, nr 8, art. 812, s. 1-20.

W poniższej pracy wykonana została pierwsza próba testowania hipotezy, czy sieci pajęcze mogą dostarczać informację o zanieczyszczeniu powietrza zgodną z faktycznym stężeniem danego zanieczyszczenia, potwierdzonym przez referencyjne metody automatyczne. W tym celu wykorzystane zostały sieci pajęcze pajaków z rodziny Agelenidae oraz analizator Horiba PX-375 służący do ciągłego automatycznego pomiaru stężenia cząstek stałych z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej (XRF), który analizował w czasie rzeczywistym stężenie metali w cząstkach PM<sub>10</sub>. Badania przeprowadzono w miejscowości Kotórz Mały w województwie opolskim. Wykorzystano sieci pajęcze znajdujące się *in situ*, a także sieci pochodzące z hodowli pajaków w laboratorium. Czas ekspozycji bioindykatorów na zanieczyszczenia, jak i czas pracy analizatora automatycznego Horiba, wynosił jeden miesiąc. W próbkach sieci oznaczono: Fe, Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, oraz Ni, a następnie wyniki porównano z wynikami uzyskanymi z analizatora Horiba PX-375. Otrzymane dane pozwoliły stwierdzić, że dla większości oznaczonych pierwiastków, z wyjątkiem Zn, stężenia na sieciach pajęczych były większe niż w przypadku wyników z analizatora Horiba (Rysunek 3). Wynikać to może z faktu, że analizator automatyczny pobierał tylko frakcję PM<sub>10</sub>, stąd większe cząsteczki lub powstałe agregaty nie zostały przez ten sprzęt uwzględnione w końcowym stężeniu pierwiastków. W przypadku biomonitoringu z wykorzystaniem sieci pajęczych większe cząsteczki oraz agregaty nie zostały wykluczone, co spowodowało wzrost ilości zakumulowanych pierwiastków. Kolejnym wytłumaczeniem otrzymanych wyników może być też fakt, że bardzo drobne cząsteczki nie są w stanie zakumulować się na sieciach pajęczych z uwagi na specyficzne ułożenie nitek sieci, uniemożliwiających ich adsorpcję. Mimo zaobserwowanych różnic ilościowych, szereg stężeń pierwiastków, uporządkowanych malejąco, był dość podobny, szczególnie jeśli chodzi o pierwiastek występujący w najwyższych stężeniach (Fe) jak i w najniższych (Cu). Co więcej, wyniki procentowego

udziału wybranych pierwiastków okazały się być bardzo podobne w obu testowanych metodach.



Rysunek 3 Stężenia pierwiastków na sieciach pajęczych w odniesieniu do stężenia mierzonego przez analizator Horiba PX-375 (Stojanowska et al., 2021).

W celu wytypowania źródeł zanieczyszczeń na badanym obszarze wykonano trajektorie wsteczne mas powietrza (model HYSPLIT). Zaobserwowano, że zanieczyszczenia transportowane są głównie z kierunków południowych, południowoschodnich i południowozachodnich, a ich źródło może być powiązane zarówno z polskimi ośrodkami przemysłowymi, zlokalizowanymi w pobliżu Kotorza Małego, jak i zanieczyszczeniami transgranicznymi transportowanymi z dalszych odległości.

Przeprowadzone badania wskazały na użyteczność sieci pajęczych w biomonitoringu powietrza, co już częściowo udowodniono we wcześniejszych pracach. Niniejsza praca podkreśla fakt, że pomimo widocznych różnic w ilości akumulowanych pierwiastków przez te dwa narzędzia (pasywne i aktywne) generalne trendy wynikowe są zbieżne. Biorąc pod uwagę różnice zaobserwowane przy analizie ilościowej zasugerowano, że w kolejnych tego typu badaniach należałoby dokonać porównania z frakcją PM<sub>2,5</sub>, a także pyłem całkowitym (TSP).

*Wniosek: Istnieją różnice w ilościowej akumulacji zanieczyszczeń przez sieci pajęczycze i analizator zbierający frakcję PM<sub>10</sub>, natomiast trendy wynikowe są zbieżne.*















































## Artykuł 5

### Porównanie wyników otrzymanych z analizy cząsteczek zakumulowanych na sieciach pajęczych z wykorzystaniem SEM-EDX z wynikami otrzymanymi z ICP-MS - charakterystyka zanieczyszczeń

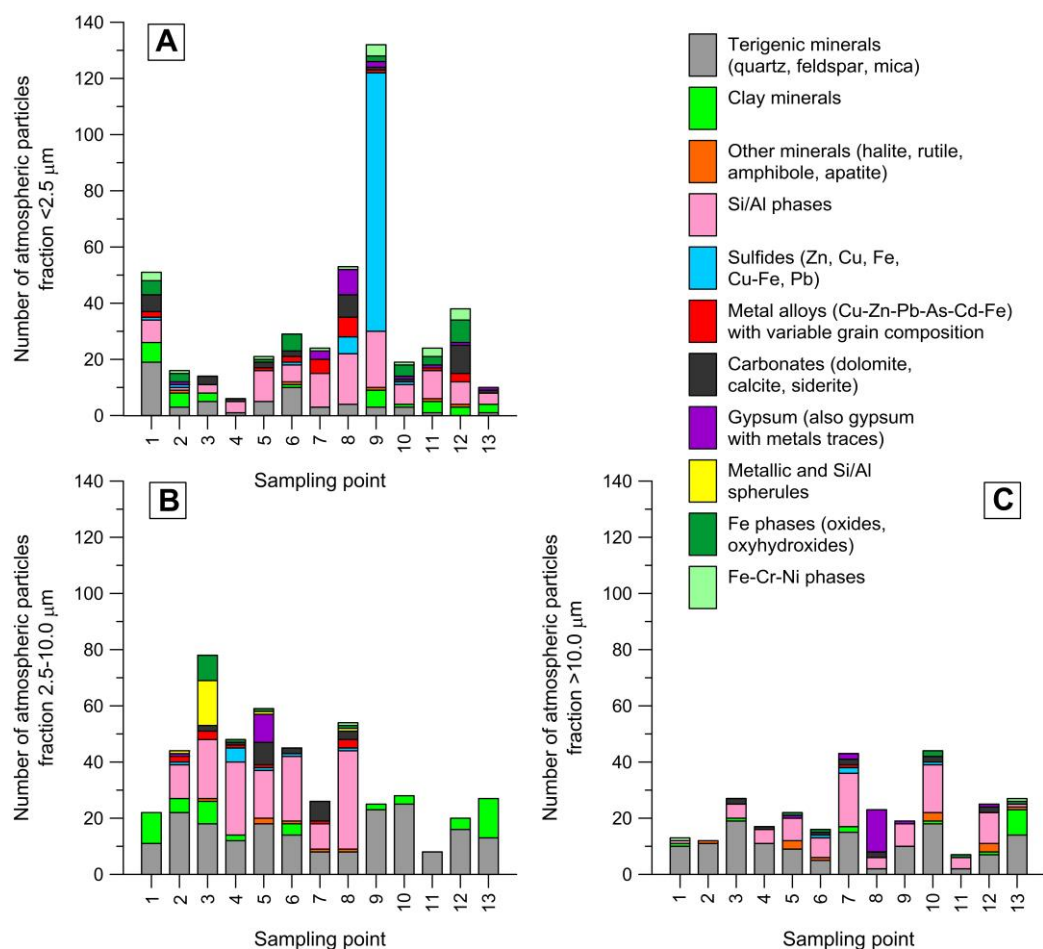
*The assessment of effectiveness of SEM-EDX and ICP-MS methods in the process of determining the mineralogical and geochemical composition of particulate matter deposited on spider webs.* Wojciech Bartz, Maciej Górka, Wojciech Bartz, Justyna Rybak, Radosław Rutkowski, **Agnieszka Stojanowska**. *Chemosphere*. 2021, vol. 278, art. 130454, s. 1-14.

W tej pracy przedstawiono szczegółową analizę pierwiastkową i mineralogiczną cząsteczek zdeponowanych na sieciach pajęczych. Celem pracy, było nie tylko ilościowe i jakościowe scharakteryzowanie zakumulowanych zanieczyszczeń, lecz także porównanie wyników, otrzymanych z dwóch wybranych metod: skaningowej mikroskopii elektronowej z systemem spektrometrii rentgenowskiej (SEM-EDX) oraz spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Próbki sieci pajęczych (pająków z rodziny Agelenidae i Linyphiidae) eksponowane były na zanieczyszczenia powietrza w Głogowie przez okres trzech miesięcy. Dzięki analizom wykonanym z wykorzystaniem SEM uzyskane zostały informacje dotyczące kształtu, formy i wielkości cząsteczek, a także ich potencjalnego pochodzenia. Wykonane analizy składu pierwiastkowego z wykorzystaniem ICP-MS pozwoliły na uzyskanie konkretnej informacji na temat ilości zakumulowanych wybranych pierwiastków (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, As). Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na stwierdzenie, że cząsteczki zakumulowane na sieciach pajęczych w różnych punktach poboru były mocno zróżnicowane pod względem wielkości i chemizmu (Rysunek 4). Grubsze frakcje występowały w mniejszych ilościach i charakteryzowały się mniejszym zróżnicowaniem pod kątem mineralogicznych (głównie cząsteczki naturalne). Dla odmiany, drobniejsze frakcje pojawiały się w większych ilościach i były bardziej zróżnicowane (głównie cząsteczki antropogeniczne). Dodatkowo, analiza statystyczna potwierdziła, że pierwiastki potencjalnie toksyczne skorelowane były silniej z drobniejszą frakcją, niż z frakcją grubszą. Finalnie porównana została częstość występowania konkretnych pierwiastków, zaobserwowanych przy analizie z wykorzystaniem SEM z frekwencją pojawiania się tych pierwiastków przy analizie ICP-MS. Stwierdzono, że wyniki uzyskiwane z obydwu metod mogą być porównywalne. Dodatkowo, dzięki mapom przestrzennego rozmieszczenia cząsteczek

różnych frakcji uwzględniających cząstki antropogeniczne i naturalne, udało się określić realny zasięg danych frakcji zanieczyszczeń.

Reasumując, można stwierdzić, iż sieci pajęczce po raz kolejny dowiodły swojej użyteczności przy ocenie jakości powietrza, a analiza porównawcza dwóch metod analitycznych wskazała, że w niektórych przypadkach wykorzystanie SEM do rozpoznawania zanieczyszczeń może z powodzeniem zastępować wykorzystanie droższej metody ICP-MS.

*Wniosek: Cząsteczki zakumulowane na sieciach pajęczych zdominowane były przez drobniejszą frakcję, a ich charakterystyka mineralogiczna wykazała, że były to głównie cząsteczki pochodzenia antropogenicznego. Wyniki analizy zakumulowanych cząsteczek z wykorzystaniem SEM-EDX i ICP-MS są porównywalne.*



**Rysunek 4** Zróżnicowanie cząstek zakumulowanych przez sieci pajęczce w 2018 r. w okolicach huty miedzi w Głogowie (Bartz et al., 2021).

































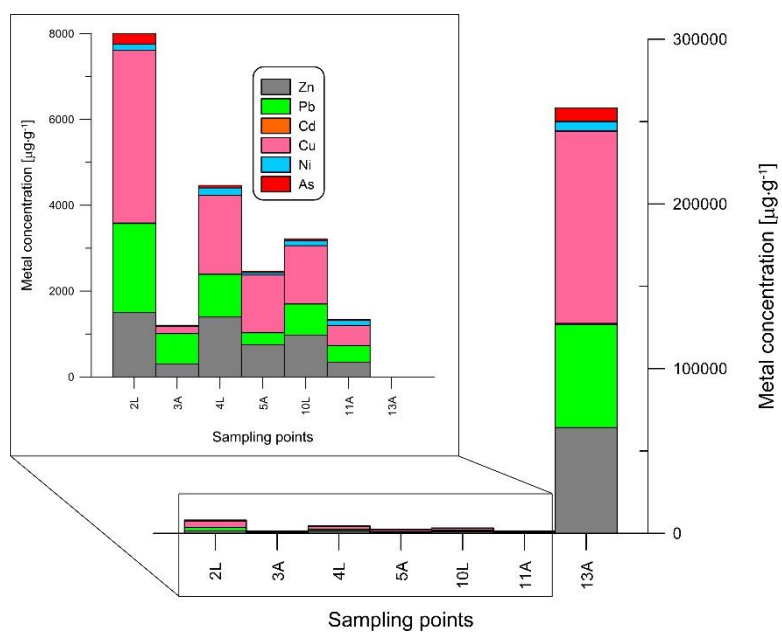
## Artykuł 6

### Ocena ryzyka zdrowotnego w oparciu o pierwiastki potencjalnie toksyczne zakumulowane na sieciach pajęczych połączona z charakterystyką zanieczyszczeń

*Health risk assessment in the vicinity of a copper smelter: particulate matter collected on a spider web.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak, Wojciech Bartz, Maciej Górka. *Mineralogia*. 2022, vol. 53, s. 36-50.

W poniższej pracy sieci pajęczce zostały wykorzystane, jako pasywny pobornik zanieczyszczeń powietrza, w celu oszacowania ryzyka zdrowotnego, na jakie narażeni mogą być mieszkańcy miasta Legnica. Praca miała na celu rozpoznanie problemu, czy sieci pajęczce mogą być wykorzystywane w tego typu badaniach i czy można uzyskać z ich pomocą wiarygodne wyniki. W badaniach wykorzystano metodę transplantowania sieci pajęczych pajaków z rodziny Agelenidae oraz Linyphiidae. Sieci wystawione były na trzymiesięczną ekspozycję w wybranych punktach, po czym zakumulowane cząsteczki zanieczyszczeń powietrza zostały przeanalizowane z wykorzystaniem SEM-EDX oraz ICP-MS. Pierwsza z metod pozwoliła na jakościowe scharakteryzowanie zakumulowanych cząstek (tj. ich składu chemicznego, kształtu oraz wielkości cząstek), podczas gdy druga z metod dostarczyła danych na temat stężeń wybranych pierwiastków występujących w pyłe (As, Cu, Cd, Ni, Pb, oraz Zn; Rysunek 5). Wyniki analiz potwierdziły, że frakcja dużych cząsteczek zdominowana jest głównie przez cząsteczki naturalne, natomiast drobniejsze frakcje charakteryzowały się większym zróżnicowaniem pod kątem mineralogicznym, a ich pochodzenie przypisano źródłom antropogenicznym takim jak działalność huty miedzi oraz transport drogowy. Opierając się o wyniki analiz ilościowych wykonano obliczenia rakotwórczej i nierakotwórczej oceny ryzyka zdrowotnego, uwzględniając trzy drogi narażenia: inhalacyjną, skórą i pokarmową zarówno dla dorosłych, jak i dla dzieci. Ryzyko nierakotwórcze okazało się być wysokie ( $\text{Hazard Index} > 1$ ) zarówno dla dzieci, jak i dla dorosłych (dla analizowanych pierwiastków: Cu, Ni, Pb, Cd). Co więcej, ryzyko rakotwórcze pojawiło się w większości punktów pomiarowych. Przeprowadzone badania udowodniły, że osoby mieszkające na badanym obszarze narażone są na negatywny wpływ zanieczyszczeń powietrza. Dodatkowo, analiza uzyskanych wyników potwierdziła możliwość wykorzystania sieci pajęczych w biomonitoringu powietrza, a także w badaniach szacujących ryzyko zdrowotne.

*Wniosek: Analiza cząsteczek zakumulowanych przez sieci pajęczce pozwala na określenie ryzyka zdrowotnego.*



Rysunek 5 Skład chemiczny cząsteczek zakumulowanych na sieciach pajęczych (Trzyna et al., 2022).



































## Artykuł 7

### **Kontynuacja badań, dotyczących oceny ryzyka zdrowotnego w oparciu o pierwiastki potencjalnie toksyczne zakumulowane na sieciach pajęczych**

*Biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych – jakość powietrza i ocena narażenia zdrowotnego.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak. *Zeszyty Naukowe SGSP*. 2022, nr 82, s. 7–19.

Powyższa praca skupia się na możliwości wykorzystania sieci pajęczych w biomonitoringu powietrza z uwzględnieniem narażenia zdrowotnego, na jakie wystawieni są mieszkańcy Wrocławia. Po dwumiesięcznym czasie ekspozycji sieci pajęczych na zanieczyszczenia na obszarze miejskim przeanalizowano w nich zawartość wybranych pierwiastków (Fe, Pb, Zn), a na podstawie otrzymanych wyników obliczono narażenie zdrowotne, jakie może pojawić się poprzez ekspozycję na te pierwiastki. Obliczenia te wykonano zgodnie z modelem przedstawionym przez US EPA (US EPA, 2009) i uwzględniono trzy drogi narażenia: inhalacyjną, skórą i pokarmową zarówno dla dorosłych, jak i dla dzieci. Analiza ilościowa wskazała na stosunkowo wysokie zawartości analizowanych pierwiastków (szczególnie w przypadku Fe oraz Pb) w porównaniu do lat poprzednich. To z kolei przełożyło się na wysokie wartości wskaźników zagrożenia (HI), które wskazały, że narażenie na odnotowane stężenia może zwiększać ryzyko rozwinięcia się nienowotworowych skutków zdrowotnych wśród lokalnej ludności. Największe narażenie zaobserwowano w punktach, położonych w niedalekiej odległości od bardzo ruchliwych ulic.

Sieci pajęczce uznane zostały za niezwykle skuteczne narzędzie, które nie tylko dostarcza informacji na temat zakumulowanych pierwiastków, ale może także służyć pomocą przy ocenie narażenia zdrowotnego.

*Wniosek: Analiza cząsteczek zakumulowanych przez sieci pajęczce pozwala na określenie ryzyka zdrowotnego.*



























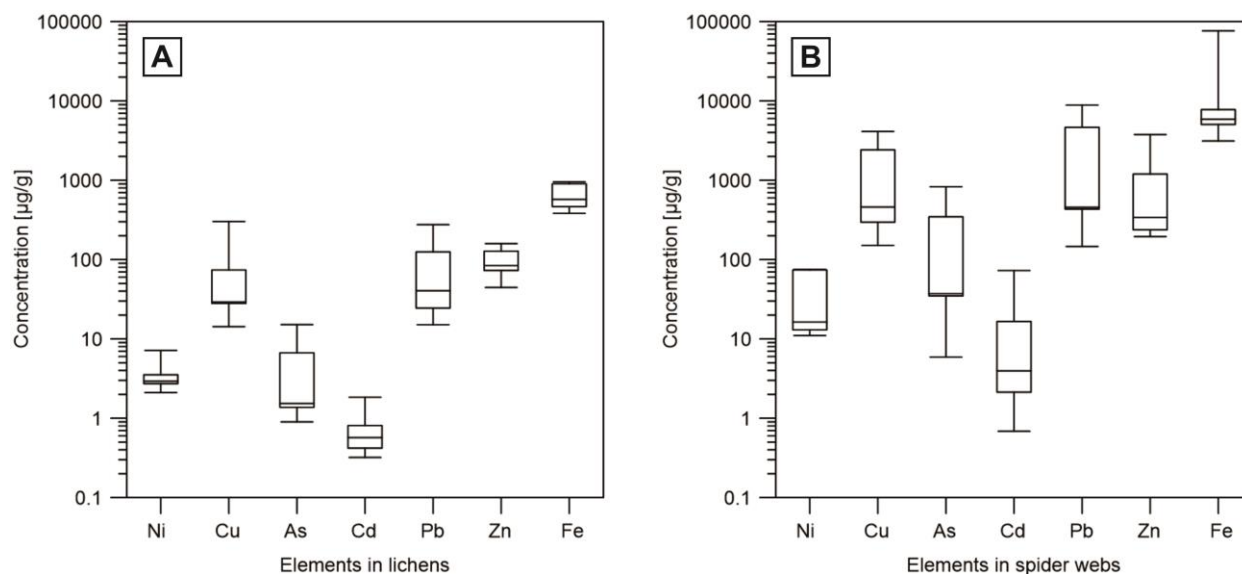


## Artykuł 8

### Porównanie kumulacji pierwiastków potencjalnie toksycznych przez sieci pajęczcze z wynikami z aktywnego monitoringu powietrza (PM<sub>2,5</sub>)

*Comparison of active and passive methods for atmospheric particulate matter collection: From case study to a useful biomonitoring tool.* **Agnieszka Trzyna**, Justyna Rybak, Maciej Górka, Tomasz Olszowski, Joanna A. Kamińska, Tomasz Węsierski, Małgorzata Majder-Łopatka. *Chemosphere*. vol. 334, art. 139004, s. 1-11.

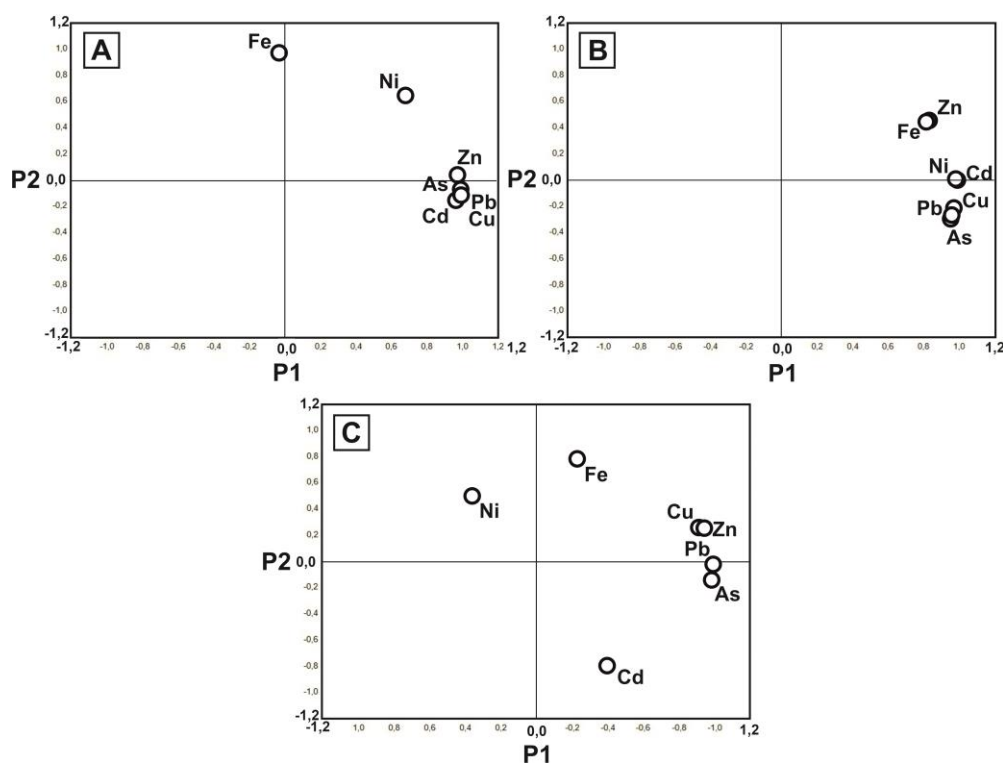
Niniejsza praca porównawcza dotyczy zestawienia zanieczyszczeń zakumulowanych na sieciach pajęczych pająków z rodziny Agelenidae z wynikami z monitoringu aktywnego z wykorzystaniem pyłomierza. Dodatkowo część pracy dotyczy także ilościowego porównania akumulacji zanieczyszczeń metalonośnych na sieciach pajęczych z akumulacją przez porosty. Badania przeprowadzone zostały na obszarze miasta Legnica (w okolicy huty miedzi Legnica i skrzyżowania dróg A4/S3), gdzie wyznaczono osiem punktów pomiarowych dla sieci pajęczych oraz porostów i jeden punkt pomiarowy, w którym umieszczony został pyłomierz. We wszystkich pobranych próbkach oznaczono następujące pierwiastki: Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, As, Fe. Bezpośrednie porównanie stężeń tych pierwiastków odnotowanych na sieciach pajęczych oraz w porostach potwierdziło wyniki z poprzednich badań, ukazując, że stężenia te są statystycznie różne. Co więcej, kolejny raz zaobserwowano, że sieci pajęczcze akumulują dużo wyższe stężenia w porównaniu do porostów (Rysunek 6).



Rysunek 6 Stężenia wybranych pierwiastków w: A. porostach, B. sieciach pajęczych (Trzyna et al., 2023).



Porównanie akumulacji na sieciach pajęczych z wynikami z pyłomierza dokonane zostało na innej zasadzie. Jak się okazuje, bezpośrednie porównanie tych dwóch narzędzi jest trudne, stąd w pracy porównawczej skupiono się na porównaniu źródeł pochodzenia cząstek, a nie wartościach liczbowych. Za pomocą analizy głównych składowych (PCA) sprawdzono, czy można zaobserwować jakiegokolwiek podobieństwa między wynikami uzyskanymi z zastosowania sieci pajęczych, pyłomierza oraz porostów. Stwierdzono, iż pomimo różnych mechanizmów akumulacji, narzędzia te pozwalają uzyskać bardzo zbliżone wyniki co do głównych źródeł zanieczyszczeń (Rysunek 7). Stąd, jako jedno z głównych źródeł na badanym obszarze wskazano hutę miedzi i/lub zanieczyszczenia transportowe, co zostało również potwierdzone poprzez przeanalizowanie trajektorii wstecznych (HYSPLIT model) oraz zależności pomiędzy zakumulowanymi pierwiastkami.



Rysunek 7 Wyniki analizy PCA dla A. sieci pajęczych, B. porostów i C. monitoringu z wykorzystaniem pyłomierza (Trzyna et al., 2023).

Sieci pajęczce zostały więc ponownie uznane za użyteczne narzędzie biomonitoringowe, które może być wykorzystywane przy ocenie jakości powietrza, szczególnie w badaniach wstępnych, mających na celu wskazanie najbardziej zanieczyszczonych obszarów, tak by później móc przeprowadzić tam bardziej szczegółowy i precyzyjny monitoring.

*Wniosek: Analiza ilościowa potwierdza, że akumulacja cząsteczek na sieciach pajęczych jest różna od akumulacji przez porosty. Jednakże oba bioindykatory oraz pyłomierz pokazują zgodne wyniki co do źródeł zanieczyszczeń.*

























#### 4. Podsumowanie i wnioski

Prowadzone badania udowodniły, że sieci pajęczce mogą dostarczać cennych informacji na temat jakościowego zróżnicowania atmosferycznych cząstek zakumulowanych na ich powierzchni oraz wskazywać, które pierwiastki są deponowane na badanym obszarze.

- 1) W oparciu o wykonany przegląd literaturowy stwierdzono, że sieci pajęczce mają ogromny potencjał (artykuł 1), jako narzędzie wykorzystywane w biomonitoringu, jednocześnie wskazując na istnienie pewnych luk w aktualnej bazie wiedzy, co stało się początkiem do rozpoczęcia prowadzenia badań w tym temacie.
- 2) Aby dokładnie rozpoznać źródła zanieczyszczeń na badanym obszarze przeprowadzona została złożona analiza jakości powietrza, która wskazała na sezonową zmienność zanieczyszczeń atmosferycznych. W okresie zimowym zaobserwowano znaczny wpływ niekompletnego spalania paliw kopalnych, natomiast latem, dominujący był wpływ cząsteczek biogenicznych oraz transportu drogowego (artykuł 2).
- 3) W celu sprawdzenia, czy sieci pajęczce mogą być równie użyteczne, tak jak i inne powszechnie znane i wykorzystywane bioindykatory, przeprowadzona została analiza porównawcza metod. Prace nad tematem badawczym dostarczyły informacji, że w porównaniu do porostów sieci pajęczce kumulują dużo większe ilości pierwiastków potencjalnie toksycznych (artykuł 3 i 8).
- 4) Ilościowe porównanie akumulacji pierwiastków na sieciach pajęczych (bioindykator pasywny) z akumulacją pierwiastków na filtrach przez analizator automatyczny (pyłomierz) dla tego samego okresu czasu wykazało rozbieżności w uzyskanych wynikach (artykuł 4). Sieci pajęczce akumulują większe ilości cząsteczek zanieczyszczeń, co powiązane zostało z selektywnym pobieraniem frakcji przez pyłomierz (głowica  $PM_{10}$ ), który wyklucza pobór agregatów i cząstek większych niż  $PM_{10}$ .
- 5) Jakościowa charakterystyka cząsteczek zanieczyszczeń powietrza, przeprowadzona z wykorzystaniem SEM-EDX, udowodniła iż grubsze frakcje zlokalizowane są na sieciach w stosunkowo niewielkiej ilości i są one raczej mało zróżnicowane pod kątem faz mineralogicznych, a przeważającą część stanowią wśród nich cząsteczki pochodzenia naturalnego. Drobniejsza frakcja wykazała większe zróżnicowanie mineralogiczne (dominowały cząstki antropogeniczne) i występowała zdecydowanie

liczniej (artykuł 5 i 6). Analiza porównawcza wyników obu metod tj. SEM-EDX i ICP-MS dostarczyła satysfakcjonujących wyników pod względem środowiskowym.

- 6) Dane ilościowe, określające zawartość pierwiastków zakumulowanych na sieciach pajęczych, mogą z powodzeniem posłużyć do obliczenia narażenia zdrowotnego (artykuł 6 i 7), a dzięki temu możliwe jest oszacowanie realnego wpływu zanieczyszczeń powietrza na zdrowie człowieka na danym obszarze.
- 7) Wartościowe okazało się porównanie źródeł pochodzenia cząstek, które wskazało na zgodność odpowiedzi dla trzech analizowanych metod: biomonitoring z wykorzystaniem sieci pajęczych i porostów oraz metoda aktywna (artykuł 8).

Podsumowując przedstawione wnioski z wymienionych prac (artykuły 1-8), sieci pajęcze mogą z powodzeniem wspomagać proces określania pochodzenia cząstek zanieczyszczeń powietrza, a na podstawie ilościowej zawartości wybranych pierwiastków w pyłe zakumulowanym na sieciach możliwe jest także oszacowanie ryzyka zdrowotnego. Niezwykle ważny jest też fakt, że informacja na temat źródeł pochodzenia aerozoli atmosferycznych, uzyskana poprzez analizy sieci pajęczych, jest zgodna z informacją otrzymaną z metody referencyjnej. Wykorzystanie tak taniego i łatwo dostępnego bioindykatora może znacznie zminimalizować koszt przeprowadzanych badań monitoringowych, prowadząc do łatwego zwiększenia ilości punktów pomiarowych. Pomimo tego, że sieci pajęcze na chwilę obecną nie zastąpią metod aktywnych (pyłomierze, analizatory etc.), to mogą być one bardzo dobrym narzędziem do przeprowadzania wstępnych badań oraz uzupełniania stosowanych obecnie metod referencyjnych. W celu uzyskania szczegółowych informacji o jakości powietrza na badanym obszarze zaleca się jednak stosowanie wielu różnych metod/analiz jakości powietrza, które minimalizują ryzyko wyciągnięcia błędnych wniosków.

## 5. Pozostały dorobek naukowy

- 1) *Ocena jakości wody (gmina Złoty Stok, Dolny Śląsk) zanieczyszczonej arsenem w oparciu o makrozoobentos*. Magda Szmigielska, Magdalena Wróbel, **Agnieszka Stojanowska**, Justyna Rybak. *Inżynieria Ekologiczna*. 2018, vol. 19, nr 4, s. 58-63.  
**Punktacja MNiSW: 9**
- 2) *Analysis of the vegetation in the terrain of closed industrial waste dump in Siechnice (Lower Silesia)*. Łukasz Winkler, **Agnieszka Stojanowska**, Justyna Rybak. *Journal of Ecological Engineering*. 2019, vol. 20, nr 5, s. 242-248.  
**Punktacja MNiSW: 70**
- 3) *The impact of chemical contaminants on biocenosis (ecotoxicological studies)*. Magdalena Wróbel, **Agnieszka Stojanowska**, Martyna Nosarzewska, Radosław Rutkowski, Justyna Rybak. *EDP Sciences*. 2019, art. 00088, s. 1-7. (E3S Web of Conferences, ISSN 22671242; vol. 100).  
**Punktacja MNiSW: 15**
- 4) *Assessment of the "Olawa" smelter (Olawa, Southwest Poland) on the environment with ecotoxicological tests*. Klaudia Radlińska, Magdalena Wróbel, **Agnieszka Stojanowska**, Justyna Rybak. *Journal of Ecological Engineering*. 2020, vol. 21, nr 3, s. 186-161.  
**Punktacja MNiSW: 70**
- 5) *Environmental health hazards of the demolition of the 'Siechnice' smelter slag heap*. Paulina Łukasik, Magdalena Wróbel, **Agnieszka Stojanowska**, Farhad Zeynalli, Justyna Rybak. *Ecological Engineering & Environmental Technology*. 2021, vol. 22, nr 4, s. 74-85.  
**Punktacja MNiSW: 20**
- 6) *Can Abies alba needles be used as bio-passive samplers to assess air quality?* **Agnieszka Stojanowska**, Maciej Górka, Anita Urszula Lewandowska, Kinga Wiśniewska, Magdalena Modelska, David Widory. *Aerosol and Air Quality Research*. 2021, vol. 21, nr 11, art. 210097, s. 1-23.  
**IF: 4.530**  
**Punktacja MNiSW: 100 pkt**
- 7) *The comprehensive health risk assessment of Polish smelters with ecotoxicological studies*. Magdalena Wróbel, **Agnieszka Trzyna**, Farhad Zeynalli, Justyna Rybak. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022, vol. 19, nr 19, art. 12634, s. 1-16.  
**IF: 4.614**  
**Punktacja MNiSW: 140 pkt**
- 8) *The multi-isotope biogeochemistry (S, C, N and Pb) of Hypogymnia physodes lichens: air quality approach in the Świętokrzyski National Park, Poland*. Monika Ciężka, Maciej Górka, **Agnieszka Trzyna**, Magdalena Modelska, Anna Łubek, David Widory. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 2022, vol. 58, nr 4-6, s. 340-362.  
**IF: 1.667**



**Punktacja MNiSW: 40 pkt**

- 9) *Biodegradability and bioremediation of polystyrene-based pollutants*. Justyna Rybak, Agnieszka Stojanowska, Farhad Zeynalli. W: *Biodegradability of conventional plastics: opportunities, challenges, and misconceptions* / eds. Anjana Sarkar, Bhasha Sharma, Shashank Shekhar. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, cop. 2023. s. 179-200.

**Punktacja MNiSW: 20 pkt**

## 6. Literatura

- Ayedun, H., Adewole, A., Osinfade, B. G., Ogunlusi, R. O., Umar, B. F., Rabi, S. A. (2013). The use of spider webs for environmental determination of suspended trace metals in industrial and residential areas. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 1 (4), 22-26. <https://doi.org/10.52293/WES.1.4.2226>
- Bartz, W., Górka, M., Rybak, J., Rutkowski, R., Stojanowska, A. (2021). 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*, 278, 130454. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130454>
- Bystrek, J. (1997). *Podstawy lichenologii*. Lublin: UMCS.
- Cieźka, M. M., Górka, M., Modelska, M., Tyszka, R., Samecka-Cymerman, A., Lewińska, A., Łubek, A., Widory, D. (2018). 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*, 25 (4), 25348–25362. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2586-x>
- EEA. (2020). Air quality in Europe - 2020 report. In EEA Report.
- EEA. (2021). Air quality in Europe 2021.
- EEA. (2022). Air pollution: how it affects our health.
- Fałtynowicz, W. (1995). Wykorzystanie porostów do oceny zanieczyszczenia powietrza. Zasady, metody, klucze do oznaczania wybranych gatunków. Krosno: Centrum Edukacji Ekologicznej Wsi.
- Górka, M., Trzyna, A., Lewandowska, A., Drzeniecka-Osiadacz, A., Miazga, B., Rybak, J., Widory, D. (2023). The impact of seasonality and meteorological conditions on PM<sub>2.5</sub> carbonaceous fractions coupled with carbon isotope analysis: Advantages, weaknesses and interpretation pitfalls. *Atmospheric Research*, 290, 106800. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2023.106800>
- Górka, M., Bartz, W., Rybak, J. (2018). The mineralogical interpretation of particulate matter deposited on Agelenidae and Pholcidae spider webs in the city of Wrocław (SW Poland): A preliminary case study. *Journal of Aerosol Science*, 123, 63-75. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.06.008>
- Górka, M., Bartz, W., Skuridina, A., & Potysz, A. (2020). Populus nigra Italica Leaves as a Valuable Tool for Mineralogical and Geochemical Interpretation of Inorganic Atmospheric Aerosols' Genesis. *Atmosphere*, 11 (10), 1126. <https://doi.org/10.3390/atmos11101126>
- Hose, G. C., James, J. M., Gray, M. R. (2002). Spider webs as environmental indicators. *Environmental Pollution*, 120 (3), 725-733. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00171-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00171-9)

Jäger, P., Żabka, M. (2008). Europejski pająk roku 2008. European Society of Arachnology (online: <https://www.european-arachnology.org/esa/?p=1970>, accessed 10 May 2023)

Kłos, A., Ziembik, Z., Rajfur, M., Dołhańczuk-Śródka, A., Bochenek, Z., Bjerke, J. W., Tømmervik, H., Zagajewski, B., Ziółkowski, D., Jerz, D., Zielińska, M., Krems, P., Godyń, P., Marciniak, M., Świsłowski, P. (2018). Using moss and lichens in biomonitoring of heavy-metal contamination of forest areas in southern and north-eastern Poland. *Science of the Total Environment*, 627, 438–449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.211>

Kosior, G., Samecka-Cymerman, A., Chmielewski, A., Wierzchnicki, R., Derda, M., Kempers, A. J. (2008). 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*, 42 (6), 1310-1318. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.086>

Markert, B. (2007). Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2177-82. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2007.09.015>

Markert, B., Breure, A., Zechmeister, H. G. (2003). Bioindicators and Biomonitoring: Principles, Concepts and Applications. *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*, 6, 15–25.

Massimi, L., Conti, M. E., Mele, G., Ristorini, M., Astolfi, M. L., Canepari, S. (2019). Lichen transplants as indicators of atmospheric element concentrations: a high spatial resolution comparison with PM<sub>10</sub> samples in a polluted area (Central Italy). *Ecological Indicators*, 101, 759-769. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.12.051>

Matwiejuk, A. (2014). Monitoring środowiska z wykorzystaniem porostów. *Ekonomia i Środowisko*, 2 (49), 271–287.

Maxhuni, A., Lazo, P., Kane, S., Qarri, F., Marku, E., Harmens, H. (2016). First survey of atmospheric heavy metal deposition in Kosovo using moss biomonitoring. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 744–755. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5257-1>

Roberts, M. J. (1993). *The spiders of Great Britain and Ireland. Part 1 - text*. Harley Books, Colchester.

Rutkowski, R., Jadczyk, P., Rybak, J. (2018). Preliminary Microplate Ames MPFTM test use in assessment of mutagenic properties of spider webs. *E3S Web of Conferences*, 44, 1-8. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184400153>

Rutkowski, R., Rybak, J., Rogula-Kozłowska, W., Belcik, M., Piekarska, K., Jureczko, I. (2019). Mutagenicity of indoor air pollutants adsorbed on spider webs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171, 549–557. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.019>

- Rybak, J., Olejniczak, T. (2014). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the spider webs in the vicinity of road traffic emissions. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (3), 2313-2324. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2092-0>
- Rybak, J., Sówka, I., Zwoździak, A., Fortuna, M., Trzepla-Nabagło, K. (2015). Evaluation of the Usefulness of Spider Webs As An Air Quality Monitoring Tool for Heavy Metals. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 22 (3), 389-400. <https://doi.org/10.1515/eces-2015-0021>
- Rybak, J. (2014). Possible use of spider webs for the indication of organic road pollutants. *Journal of Ecological Engineering*, 15 (3), 39–45. <https://doi.org/10.12911/22998993.1109121>
- Rybak, J. (2015). Accumulation of Major and Trace Elements in Spider Webs. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226 (4), 105. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2369-7>
- Rybak, J., Rogula-Kozłowska, W., Jureczko, I., Rutkowski, R. (2019). Monitoring of indoor polycyclic aromatic hydrocarbons using spider webs. *Chemosphere*, 218, 758-766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.174>
- Rybak, J., Rogula-Kozłowska, W., Loska, K., Widziewicz, K., Rutkowski, R. (2019). The concentration of Cu and Pb in the funnel spider *Eratigena atrica* (C. L. Koch 1843) (Araneae: Agelenidae) and its web. *Chemistry and Ecology*, 35 (2), 1-12. <https://doi.org/10.1080/02757540.2018.1546295>
- Rybak, J., Sówka, I., Zwoździak, A. (2012). Preliminary assessment of use of Spider webs for the indication of air contaminants. *Environment Protection Engineering*, 38 (3), 175-181. <https://doi.org/10.5277/EPE120315>
- Stojanowska, A., Rybak, J., Bożym, M., Olszowski, T., Białowicz, J. S. (2020). Spider webs and lichens as bioindicators of heavy metals: A comparison study in the vicinity of a copper smelter (Poland). *Sustainability (Switzerland)*, 12 (19), 8066. <https://doi.org/10.3390/su12198066>
- Stojanowska, A., Górka, M., Lewandowska, A. U., Wiśniewska, K., Modelska, M., Widory, D. (2021). Can *Abies alba* Needles Be Used as Bio-passive Samplers to Assess Air Quality? *Aerosol and Air Quality Research*, 21(11), 210097. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210097>
- Stojanowska, A., Mach, T., Olszowski, T., Białowicz, J. S., Górka, M., Rybak, J., Rajfur, M., Świsłowski, P. (2021). Air Pollution Research Based on Spider Web and Parallel Continuous Particulate Monitoring—A Comparison Study Coupled with Identification of Sources. *Minerals*, 11(8), 812. <https://doi.org/10.3390/min11080812>
- Trzyna, A., Rybak, J., Bartz, W., Górka, M. (2022). Health risk assessment in the vicinity of a copper smelter: particulate matter collected on a spider web. *Mineralogia*, 53 (1), 36–50. <https://doi.org/10.2478/mipo-2022-0004>

Trzyna, A., Rybak, J., Górka, M., Olszowski, T., Kamińska, J. A., Węsierski, T., Majder-Łopaska, M. (2023). Comparison of active and passive methods for atmospheric particulate matter collection: From case study to a useful biomonitoring tool. *Chemosphere*, 334, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139004>

US EPA. (2009). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment). Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Environmental Protection Agency, 1–68.

van Laaten, N., Merten, D., von Tümpling, W., Schäfer, T., Pirrung, M. (2020). Comparison of Spider Web and Moss Bag Biomonitoring to Detect Sources of Airborne Trace Elements. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231 (10), 512. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04881-8>

Vollrath, F. (1992). Spider Webs and Silks. *Scientific American*, 266 (3), 70–77.

WHO. (2021). Global air quality guidelines: Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva.

World Spider Catalog. (2023). World Spider Catalog. Version 24. Natural History Museum Bern. <https://doi.org/10.24436/2> (online: <http://wsc.nmbe.ch>; accessed 10 May 2023).

Xiao-li, S., Yu, P., Hose, G. C., Jian, C., Feng-Xiang, L. (2006). Spider webs as indicators of heavy metal pollution in air. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76 (2), 271-277. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-0917-y>

Yalwa, I. R., Kabo, K. S. (2015). Spider webs as natural samplers. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10 (22), 10433- 10440.