



1949

# **Halak nehézfém tartalmának elemzése különböző elemanalitikai módszerek alkalmazásával**

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés

**CZÉDLI HERTA**

Témavezető:

Dr. Nagy Sándor Alex, egyetemi docens

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Doktori Tanács  
Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola  
Debrecen, 2014

*„Ha már kivágtátok az összes fát, ha már kifogtátok az összes halat, ha már megmérgeztétek az összes folyót, rájöttök majd, hogy a pénzeteket, aranyatokat nem ehetitek meg!”*  
(seattle – i indián törzsfőnök)



<http://artkyzs.blogspot.hu/>

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola Hidrobiológia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (Ph.D.) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2014-04-25

.....  
Czédli Herta  
jelölt

Tanúsítom, hogy Czédli Herta doktorjelölt 2004-2007 között a fent megnevezett Doktori Iskola Hidrobiológia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2014-04-25

.....  
Dr. Nagy Sándor Alex  
témavezető

Halak nehézfém tartalmának elemzése különböző  
elemanalitikai módszerek alkalmazásával

Értekezés a doktori (Ph. D.) fokozat megszerzése érdekében,  
Környezettudomány tudományágban

Írta: *Czédli Herta* okleveles biológia-fizika tanár

Készült a Debreceni Egyetem Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola  
*Hidrobiológia* programjának keretében.

Témavezető: *Dr. Nagy Sándor Alex*

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: *Dr. Lóki József* .....

tagok: *Dr. Grigorszky István* .....

*Dr. Borics Gábor* .....

A doktori szigorlat időpontja: 2011. április 19.

Az értekezés bírálói:

*Dr.* .....

*Dr.* .....

*Dr.* .....

A bírálóbizottság:

elnök: *Dr.* .....

*Dr.* .....

tagok: *Dr.* .....

*Dr.* .....

*Dr.* .....

*Dr.* .....

*Dr.* .....

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

# TARTALOMJEGYZÉK

|  |    |
|--|----|
| 1. BEVEZETÉS .....   | 1  |
| 1.1. Témafelvetés .....  | 2  |
| 2. CÉLKITŰZÉSEK.....   | 5  |
| 3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....  | 6  |
| 3.1. Környezetünkben jelenlévő toxikus nehézfémek .....  | 6  |
| 3.2. A nehézfémek fogalma, kémiai tulajdonságaik .....   | 7  |
| 3.3. Nehézfémek részvétele a biogeokémiai körfolyamatokban .....   | 9  |
| 3.4. A nehézfémek környezeti kockázata, élő szervezetre gyakorolt hatásuk,<br>környezettoxikológiai jellemzőik .....                                     | 11 |
| 3.5. A felszíni vízfolyások minőségét befolyásoló szennyező anyagok csoportosítása<br>ökológiai terhelés szerint .....                                   | 17 |
| 3.6. Nehézfémek migrációja a vízi környezetben .....   | 19 |
| 4. ANYAG ÉS MÓDSZER.....   | 21 |
| 4.1. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának elemzése .....   | 21 |
| 4.1.1. Az egyedek gyűjtése .....   | 22 |
| 4.1.2. Minta előkészítés, a biológiai minták feltárása .....   | 23 |
| 4.1.3. A minták nehézfém koncentrációinak meghatározása atomabszorpciós<br>spektrometriával (AAS) .....  | 23 |
| 4.2. Roncsolásmentes ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek alkalmazási<br>lehetőségei nehézfém akkumuláció tanulmányozására biológiai mintákban ..... | 25 |
| 4.2.1. Ionnyaláb analitikai (IBA) módszerek .....  | 26 |
| 4.2.2. Röntgenemissziós analitika (XRF) .....  | 27 |
| 4.3. Rézakkumuláció vizsgálata laboratóriumi kísérletből származó<br>ezüstkárászokban .....  | 28 |

|  |           |
|--|-----------|
| 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....  | 32        |
| <b>5.1. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának vizsgálata AAS módszerrel.....</b>  | <b>32</b> |
| 5.1.1. A nehézfémek (Hg, Pb, Cu, Cd) felhalmozódásában tapasztalt különbségek a vizsgált halfajok esetén .....                   | 34        |
| 5.1.1.1. Balin minták elemzése .....   | 34        |
| 5.1.1.2. Csuka minták elemzése .....   | 38        |
| 5.1.1.3. Csukaivadék minták elemzése .....   | 41        |
| 5.1.1.4. Harcsa minták elemzése .....  | 44        |
| 5.1.1.5. Kűsz minták elemzése .....  | 48        |
| 5.1.1.6. Süllő minták elemzése.....  | 51        |
| 5.1.2. Nehézfém tartalom alakulása kopolytú, máj, izom mintákban .....   | 54        |
| 5.1.3. Nehézfém koncentrációk eltérése a Tisza öt különböző térségéből kifogott egyedek szöveteiben .....                        | 56        |
| 5.1.4. A csuka szerveiben felhalmozott nehézfém koncentrációk változása az egyed korával (adult egyed és ivadék vizsgálata)..... | 80        |
| <b>5.2. Balin halpikkely vizsgálata PIXE módszerrel .....</b>  | <b>82</b> |
| 5.2.1. Belső- és kihozott nyálábos PIXE elrendezéssel végzett mérés eredményei   | 84        |
| 5.2.2. Kalcium és cink eloszlás vizsgálata balin pikkelyben PIXE módszerrel .....  | 87        |
| 5.2.2.1. Kalcium eloszlás balin pikkelyben .....   | 88        |
| 5.2.2.2. Cink eloszlás balin pikkely sugara mentén .....   | 90        |
| 5.2.3. Balin pikkely elemanalitikai vizsgálata .....   | 93        |
| <b>5.3. Réz akkumuláció vizsgálata etetési kísérletből származó ezüstkárászokban PIXE és XRF módszerrel.....</b>                 | <b>99</b> |
| 6. ÖSSZEFOGLALÁS.....  | 107       |
| 7. SUMMARY .....   | 115       |
| 8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....  | 122       |
| 9. FELHASZNÁLT IRODALOM.....   | 123       |
| 10. TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉG JEGYZÉKE.....   | 146       |
| 11. FÜGGELÉK .....   | 149       |

## 1. Bevezetés

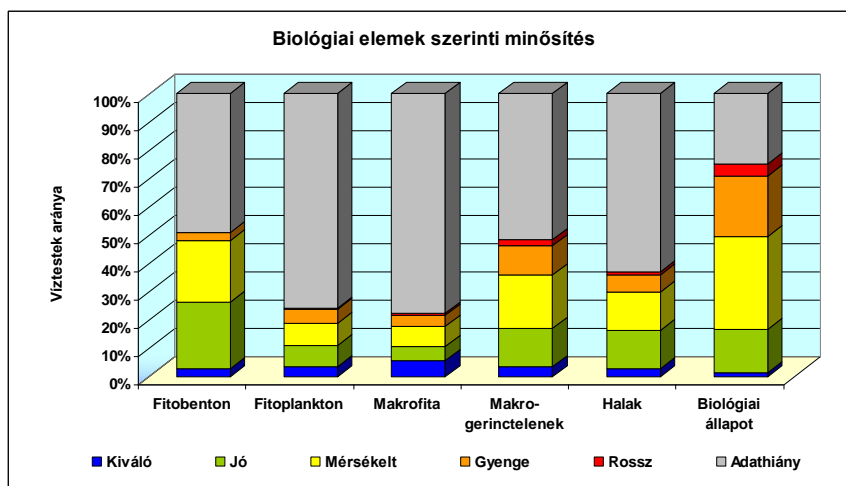
A XXI. században az élhető környezet megóvása, fenntartása, a környezetünkben zajló folyamatok szabályozása a korábban csak lokális vagy regionális szinten megfigyelt környezeti hatások globális szintű megjelenését követően egyre aktuálisabb és sürgetőbb feladatot jelent. Az emberiség növekvő ökonómiai igényeit összhangba kell hozni Földünk ökológiai feltételeivel, a környezet eltartó képességével. A különféle emberi termelő és társadalmi tevékenységek a szennyezések széles skáláján terhelik környezetünket (SZABÓ *et al.* 2008). Különösen az ipari termelés során kerülhet nagy mennyiségű szennyező anyag a környezetbe: kisebb-nagyobb koncentrációban jelentkező folyamatos szennyezésként vagy egy-egy alkalommal előforduló nagy koncentrációjú haváriaként. (SZABÓ *et al.* 2008). Az antropogén hatások, beavatkozások eredményeként kialakult mennyiségi és minőségi problémák egyre gyakrabban éreztetik hatásukat, bizonyos területeken állandósulnak. Az ENSZ Közgyűlése a 2005-2015 közötti időszakot a "Víz az életért" cselekvés nemzetközi évtizedének nyilvánította, ráirányítva a figyelmet a vízminőségből fakadó vízellátási problémák javítására. (JOLÁNKAI *et al.* 2009). A hidroszféra szennyezői között tartjuk számon többek között a biológiailag lebomló szerves anyagokat, a szerves vegyületeket, a vízoldható szerves anyagokat, a szerves vagy szerves szilárd anyagokat, valamint a nem lebontható szennyező anyagokhoz tartozó nehézfémeket. A kémiai környezetterhelés, kiemelten a mikroelemek és toxikus nyomelemek felhalmozódása egészségügyi, biológiai és ökológiai jelentőséggel bír (KÁDÁR 1995, 2001), melyek élőlényekre gyakorolt hatásának leglényegesebb tulajdonsága, hogy az élő szervezetek metabolizmusuk során nem képesek megszabadulni tőlük, ezért az élőlények testében akkumulálódhatnak (FÖRSTNER & PROSI 1979, MAY & MCKINNEY 1981). Tekintettel arra, hogy a nehézfém szennyeződések nem bonthatók le természetes folyamatok révén sem a talajban, sem a vizekben (FÖRSTNER 1993a), a környezetünkben a civilizációs eredetű terhelés

állandó növekedése veszélyezteti az élővilágot (NAGY *et al.* 2000, 2002). A vízfolyásokat érő nehézfém szennyezések következményeinek vizsgálatára és felmérésére az élőlények a legalkalmasabbak, mivel a megfelelően kiválasztott tesztélőlényekben a fémfelhalmozódás kimutathatóan arányosan változik a terhelés mértékével és idejével (NAGY *et al.* 2000, 2002). Az Európai Unió Víz Keretirányelve (WATER FRAMEWORK DIRECTIVE 2000, IJAS 2004) rögzíti, hogy az európai felszíni és felszín alatti vizek ökológiai vízminőségének meghatározása során a vízi élőlények állapotának vizsgálatára kell alapozni a kutatómunkát. A nehézfém szennyeződés kimutatását célzó vizsgálatok során jól használhatók a halfajok, hiszen jól jelzik a vízminőség változását (ARDELEAN 2007), továbbá a nehézfémeket szerveikben felhalmozzák, így azok elemzéséből a nehézfémek szervezetbe való bekerülésének útjára is lehet következtetni (SALÁNKI 1978, FAUSCH *et al.* 1990, LASNE *et al.* 2007).

## 1.1. Témafelvetés

Napjainkban egyre több ökológiai, környezeti probléma megoldásában kapnak szerepet az elemanalitikai módszerek. A biológiai minta típusa, mennyisége, kezelhetősége szerint kell kiválasztani a mérés szempontjából legoptimálisabb kimutathatósági határral rendelkező analitikai módszert. A fölmerülő összetettebb problémák megoldása során elengedhetetlen a vizsgált mintákban jelenlevő fő - és nyomelem komponensek koncentrációinak pontos ismerete. Indokolt tehát olyan nagy érzékenységű elemanalitikai módszerek fejlesztése, amelyek biztosítják a minták elemi összetevőinek gyors, szimultán, széles rendszám tartományban végezhető elemzését. További felmerülő igények a vizsgálatok során: gyors-egyszerű minta előkészítés, hosszirányú/keresztirányú elemkoncentráció meghatározás lehetősége, kis mennyiségű minták vizsgálatának lehetősége, mérések-kiértékelések automatizálhatósága. Témaválasztásom módszerfejlesztő jellegét indokolja, hogy az alap és alkalmazott tudományok összekapcsolása révén, interdiszciplináris kutatások keretében a halakban felhalmozódó

nehézfémek mérése nagyban hozzájárul a vízfolyásokat, víztereket érő szennyeződések következményeinek vizsgálatához, kimutatásához, nyomon követéséhez. A vízminősítés során vizsgált szervezetek (algák, makroszkópikus gerinctelenek, halak) fémekkel szemben tapasztalható érzékenysége, az akkumulációs képességük vizsgálata, a bioindikáció folyamatában betöltött szerepük napjaink aktuális kutatási területeit képezik. A környezetanalitikai vizsgálatok során a víz és üledék vizsgálatok csak a pillanatnyi állapotokról adnak képet. A vizsgált halfajok életkora, továbbá a nehézfémeknek szöveteikben való felhalmozódása lehetővé teszi, hogy addig az elvégzett vizsgálatokkal ne csak egy pillanatnyi állapotról kapjunk képet, hanem következtetni tudjunk a korábbi években lezajlott szennyezésekre, azok fokára is. A VKKI által 2010-ben közreadott tanulmányában bemutatott 1. ábra (VKKI, 2010) jól tükrözi a biológiai elemek szerinti vízminősítés és a víztestek arányának kapcsolatát. A biológiai elemekre kapott osztályba sorolást élőlény együttesenként vizsgálva látható, hogy a halak esetében a hazai víztestek 60%-át tekintve adathiány van. Ez a tény még inkább alátámasztja választott témám korszerűségét, szükségességét.



1. ábra: Biológiai elemek szerinti minősítés (VKKI, 2010)

A PhD dolgozat a különböző elemanalitikai módszerekkel végzett kutatómunkám eredményeit foglalja össze. Céлом az volt, hogy az egyes kémiai elemek minőségi és mennyiségi meghatározására kifejlesztett műszeres analitikai módszerek mellett a roncsolásmentes, multielemes röntgenanalitikai analízis alkalmazhatóságát vizsgáljam vízfolyásokból származó illetve laboratóriumi kísérleti körülmények között tartott halak esetében. A doktori értekezés célja (metodikai jellege) környezeti nehézfém terhelés kimutatására alkalmazható módszerfejlesztés a vizsgálati módszerek (AAS, XRF, PIXE) alkalmazhatóságának, hatékonyságának, teljesítőképességének összehasonlítása, halminták nehézfém tartalmának elemzése szempontjából. A végzett vizsgálatok több tudományterület átfogó, sikeres együttműködésének példái. A vízfolyások, állóvizek élővilágának jó ökológiai állapota megköveteli az élő szervezetekre káros nehézfémek interdiszciplináris vizsgálatát, nyomon követését. Ezen vizsgálatok eredményei a későbbiekben preventív intézkedések alapjai lehetnek. A Tiszát 2000-ben ért nehézfém-szennyezések (GULYÁS 2002, REGÓSNÉ KNOSKA 2001, SOLDÁN *et al.* 2001, FERENC 2006) következményeinek felmérését célzó, a Debreceni Egyetem TTK Hidrobiológiai Tanszékén zajló kutatómunkába 2002-ben kapcsolódtam be. Munkánkat az OTKA T 035061 és M 36421 sz. pályázata támogatta. A kutatómunka során vetődött fel a kérdés, hogy egy adott víztér nehézfém szennyezésének időbeli lefolyása rekonstruálható-e a területen élő halak pikkelyeinek utólagos analízisével. Nevezetesen, hogy a növekvő halpikkelyekbe folyamatosan beépülő nehézfém szennyezők sugár-irányú eloszlásából meghatározható-e a szennyezés időbeli lefolyása. A fenti kérdéskör vizsgálatára egy 2003-ban induló – az ATOMKI Ionnyaláb Analitikai Csoportja és a DE TTK Ökológiai és Hidrobiológiai Tanszéke által közösen elnyert – NKFP program (NKFP-3B/0019/2002) illetve az OTKA T 035061 és M 36421 sz. pályázata teremtett lehetőséget. Munkám során egy többlépcsős kísérletsorozat keretében lehetőségem nyílt laboratóriumi körülmények között az expozíciós idő, valamint a takarmányon át bevitt meghatározott rézmennyiség ismeretében az akkumulálódott rézkoncentráció vizsgálatára.

A doktori értekezésemben a 2004-2012 között elvégzett vizsgálatok eredményeit dolgozom fel és foglalom össze, melyek a toxikus nehézfémek halakban történő akkumulációjának elemzésére irányultak.

## **2. Célkitűzések**

Kutatómunkám során a következő elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos célkitűzéseket fogalmaztam meg a halminták nehézfém-tartalmának elemzése szempontjából:

1. elemezni a nehézfémek felhalmozódásában tapasztalt különbségeket a cianid és nehézfém szennyezést követően gyűjtött tiszai halfajok esetében AAS módszerrel
2. vizsgálni a nehézfém koncentrációk eltérését AAS módszerrel a Tisza öt különböző térségéből kifogott egyedek vonatkozásában
3. meghatározni a csuka szerveiben felhalmozott nehézfém koncentrációk változását AAS módszerrel az egyed korával való összefüggésben (adult egyed és ivadék vizsgálata)
4. értelmezni a balin halpikkelyben ED-XRF és PIXE módszerrel detektálható kalcium és cink eloszlást
5. elvégezni a balin pikkely elemanalitikai vizsgálatát
6. detektálni a rézakkumulációt etetési kísérletből származó ezüstkárászokban ED-XRF és PIXE módszer segítségével

### 3. Irodalmi áttekintés

#### 3.1. Környezetünkben jelenlévő toxikus nehézfémek

A történelem során a technikai fejlődésnek köszönhetően az emberi civilizáció képessé vált a Föld nyersanyag- és energiaforrásainak sokrétű kiaknázására, felhasználására. A kémiai vegyületek ipari szintű előállítása mellett megjelentek a szintetizált természetidegen anyagok is. Természeti környezetünk magán viseli az antropogén tevékenység nyomait: változik a biogeokémiai körforgások sebessége és az elemeloszlások térbeli aránya. A természetes anyagok biokémiai úton lebomlanak, ezzel szemben a természetidegen anyagok feldúsulnak az ökológiai rendszerekben. Az élőlények a biológiailag hozzáférhető elemek bioakkumulációjára képesek, amely következtében az adott elem koncentrációja az élőlényt körülvevő szerves környezetben tapasztalható értékhez képest nagyságrendekkel magasabb értéket mutathat (GOODWIN *et al.* 2003, LABONNE *et al.* 2001, OSMAN *et al.* 2007). A táplálékláncok mentén a bioakkumuláció fokozódása idővel biomagnifikációhoz vezet. A kémiai környezetterhelés miatt megnövekedett mikroelemek és toxikus nehézfém koncentrációk (MACFARLANE & BURCHETT 2000) biológiai, ökológiai, humánegészségügyi jelentősége világszerte egyre inkább növekvő tendenciát mutat. A természetátalakító hatással járó tevékenységek (ipari, mezőgazdasági, bányászati) megváltoztatják a környezet biotikus és abiotikus rendszereinek jellegét, ezzel elindítva a nehézfémek mobilizációját (WILHELM 2009). Igazolható, hogy számos nehézfém biogeokémiai anyagforgalma túlnyomóan antropogén eredetű (PAPP & KÜMMEL 1992). Felvetődik a kérdés, hogy mekkora az ökoszisztémát terhelő anyagok (természetes, mesterséges) esetében az a terhelési szint, melyet túllépve már toxikus hatások figyelhetők meg az élőlények vagy a környezet állapotában. Tekintettel arra, hogy a szennyezőanyag típusa, koncentrációja, expozíciós idő hossza, a bejutás körülményei mind-mind befolyásolják a toxicitás mértékét, az ún. terhelési szintet minden egyes elemre meg kell határozni. A biogeokémiai körforgalom összetettségét

látva, a mikroelemek és a nehézfémek forgalmának megismeréséhez külön és részleteiben szükséges vizsgálni a talaj, a növények, a levegő és a víz ásványi elemeinek változását (KÁDÁR 1991, GUPTA *et al.* 1996, MOLNÁR *et al.* 2012, 2013). A különböző tudományterületeken végzett kutatások igazolták, hogy a potenciálisan toxikus elemek (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Sb, As, Hg, Ag, Ni, Se, Sn) a biogeokémiai körforgalom résztvevőiként környezeti kockázatot képviselhetnek, ugyanis az élő szervezetek számára a nem esszenciális képviselők már kis koncentrációban is mérgezőek (HODGSON *et al.* 1988).

### 3.2. A nehézfémek fogalma, kémiai tulajdonságaik

Az antropogén eredetű, ökoszisztémába kibocsátott, negatív hatást kiváltó anyagokat szennyezőknek nevezzük. A szennyezők között sajátos csoportot képviselnek a nehézfémek. A „nehézfém” elnevezést az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) egyik jelentésében „téves értelmezésnek” nevezi az egymásnak ellentmondó meghatározások, illetve a „koherens tudományos alap” hiánya miatt (KOVÁCS 2005, DUFFUS 2002, SZEGEDI 2011). A nehézfémek fogalmát a sűrűség, rendszám, relatív atomtömeg, kémiai tulajdonság, toxikusság alapján próbálták értelmezni. A szakirodalmakban leggyakrabban a sűrűség, illetve a toxikusság alapján történő értelmezés szerepel (ATKINS & JONES 1999). A sűrűséget figyelembe véve a szakirodalom azokat a fémeket tekinti nehézfémeknek, melyek sűrűsége nagyobb a  $3,5 - 7 \text{ g/cm}^3$  közötti értéknél. A leggyakoribb értelmezés szerint az  $5 \text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűségű fémeket és ötvözeiteket nevezik nehézfémeknek (LÁNG 2002). A határértéknél kisebb sűrűségű fémek a könnyűfémek (BREWER & SCOTT 1983, FLEXNER 1987, MORRIS 1992, SZEGEDI 2011). Napjainkban a „nehézfémek” fogalma összekapcsolódott a toxikus fémek heterogén anyagcsoportjába tartozó elemek gyűjtőnevével, annak ellenére, hogy nem minden kémiai értelemben vett nehézfém toxikus. A leggyakrabban előforduló, és veszélyességük miatt vizsgált toxikus fémek a következők: Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn. (SIMON 1998, BARNA 2008).

Ha a fémeknek az élő szervezetekre gyakorolt hatását vizsgáljuk, belátható, hogy a nehézfém és a toxikus elem fogalma nem egyenértékű - bizonyos esszenciális elemek (pl. Zn, Mn, Cu, Co, Fe) csak adott koncentráció fölött bizonyulnak toxikusak, habár nehézfémként hivatkoznak rájuk (FRIEDLAND 1989, SZEGEDI 2011). Tudományos kutatások igazolják, hogy minden elemre – még a makroelemekre is – igaz, hogy a “túl kevés” és a “túl sok” egyaránt rossz. Az egyes fémek toxicitását, élő rendszerekre való hatását az ionjaik biológiai felvehetősége, komplexképző sajátossága határozza meg (GERGELY 2001, DUFFUS 2002, NIEBOER & RICHARDSON 1980, KOVÁCS 2005).

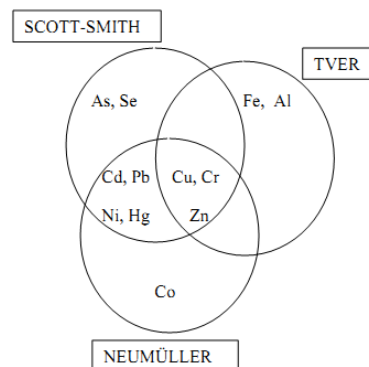
A toxicitási küszöbérték meghatározása nehéz, hiszen függ az élőlény fejlettségi- és egészségügyi állapotától, fajtától, fajtájától, valamint a toxikus elem koncentrációjától, kémiai formájától és más elemek jelenlététől is (GRUIZ & HORVÁTH 1997, BARNA 2008).

Az Európai Bizottság 2000/532/EK határozatában nehézfémként a következő elemeket tünteti fel: antimon, arzén, kadmium, króm (VI), réz, ólom, higany, nikkel, szelén, tellúr, tallium és ón. Hazai szakirodalmi adatok alapján LÁNG (2002) szerint a legfontosabb nehézfémek között tartjuk számon a következőket: kadmium (Cd), ólom (Pb), króm (Cr), réz (Cu), cink (Zn), nikkel (Ni), higany (Hg), kobalt (Co), bizmut (Bi), antimon (Sb), szelén (Se). A szelén (As), és az arzén (As) nem fém, az alumínium (Al) könnyűfém, így nem sorolhatók a nehézfémek közé toxikus hatásuk tekintetében (LÁNG 2002, SZEGEDI 2011).

MACNICOL & BECKETT (1985) alapján a nehézfém toxicitás többféle folyamat eredményeként jöhet létre: a legtöbb fém toxikus mennyiségben enzimgátló tulajdonságú. A Cu és Hg könnyen az enzimek aktív helyeire juthat, majd szerves molekulákkal kelátot képezve átjutnak a sejtmembránokon. Egyes nehézfémek, pl.: Au, Cd, Cu és Fe(II) reakcióba léphetnek a sejtmembránokkal, megváltoztathatják áteresztő képességüket, vagy akár át is szakíthatják azokat. Többnyire a toxikus nehézfémek agresszivebbek, így az esszenciális fémeket kiszorítják a kötésekből. Egyes nehézfémek enzimalkotók, illetve enzimreakciók katalizatoraiként funkcionálnak. Mennyiségük, eloszlásuk normális esetben a szövetekben és a sejtekben állandó. (NYILASI 1980, BARNA

2008). PAIS (1997) alapján, hogy egy adott nehézfém milyen mértékben esszenciális vagy toxikus az ökoszisztéma élőlényekre, nagymértékben függhet többek között oxidációs fokától (pl.: a Cr(III) kimutathatóan esszenciális, míg a Cr(VI) kifejezetten toxikus forma), valamint hogy szerves vagy szervetlen kötési formában van-e jelen. További példaként megemlíthető, hogy a higany metil- vagy etil-kapcsolódásban jelentősen, viszont  $Hg_2Cl_2$  formában kevésbé mérgező (BARNA 2008).

SCOTT & SMITH (1981), TVER (1981) és NEUMÜLLER (1983) tanulmányát összevetve a 2. ábra szemlélteti, hogy az egyes szerzők mely elemeket tekintik nehézfémeknek.



2. ábra: Nehézfémek Scott és Smith, Tver és Neumüller szerint (SCOTT & SMITH 1981, TVER 1981, NEUMÜLLER 1983)

### 3.3. Nehézfémek részvétele a biogeokémiai körfolyamatokban

A földi rendszert nyitott alrendszerek egymásba kapcsolódása alkotja. A globális rendszer egységességét az anyag- és energiacyklusok biztosítják. Mivel vegyületek és elemek földi transzportjáról van szó, amelynek során kémiai vagy fizikokémiai átalakulások játszódnak le, szokták ezeket a ciklusokat geokémiai ciklusoknak is nevezni, az élővilág szerepét hangsúlyozva pedig biogeokémiai ciklusokról beszélünk. Az ember az egyre hatékonyabb termelési és fogyasztási tevékenységei révén módosította a természetes anyag- és energiaáramlásokat pl. szén és ólom geokémiai ciklusa, új anyagciklusok létrehozása (KERÉNYI 2001).

Globális szinten bolygónk szférái összekapcsoltan vesznek részt a biogeokémiai ciklusok működésében. A Földön a természetes elemforgalom behatárolt, amelyhez az élővilág alkalmazkodott az evolúció során. Amíg a természetes eredetű hatások viszonylag lassú változásokat okoznak a bioszférában, addig az antropogén eredetűek gyors és drasztikus hatást fejtenek ki, megváltoztatva ez által a környezeti elemek összetételét, tulajdonságait és funkcióit. Az ipari nyersanyagok gazdaságilag hatékony, emellett ökológiailag kímélő módon való felhasználása érdekében elengedhetetlen az elemek körforgásának pontos megismerése. A biogeokémiai körfolyamatok ismeretét képezi a globális anyagmérleg készítése, a nehézfémek megoszlása és vándorlása az egyes geoszférák között (SZEGEDI 2011). Elkészíthető az anyagmérleg az egyes nehézfémekre, ugyanis ha a Földet, mint ún. reakcióteret tekintjük, tömegük nem változik (LIGETVÁRI 2000, PAPP 2002, 2010, SZEGEDI 2011).

A nehézfémek a litoszféra alkotórészei, természetes úton a kőzetek mállásával jutnak be a biogeokémiai körforgásba. Az antropogén nehézfém források (nyersanyag kitermelés, kohászati és hőtermelő eljárások, gépjárműforgalom, nehézfém tartalmú alapanyagok és vegyszerek használata, bányászat, hulladéklerakás) jelentős mértékben hozzájárulnak a nehézfémek mobilizációjához (HARTINGER 1986, HEINRICH 1995). A nehézfémek megoszlása és vándorlása fizikai és kémiai tulajdonságaiktól (pl. gyakoriság, stabilitás, komplexképző tulajdonság, oldhatóság, kémiai reakciótípusok) függően zajlik a környezeti elemek között (SZEGEDI 2011). Biológiai szempontból a nehézfémek biológiai rendszerekben való feldúsulása kiemelkedő jelentőségű. Az antropogén tevékenységek hatással vannak a körfolyamatokban résztvevő elemek mennyiségére és az itt zajló folyamatokra (LIGETVÁRI 2000, PAPP & KÜMMEL 1992, SZEGEDI 2011).

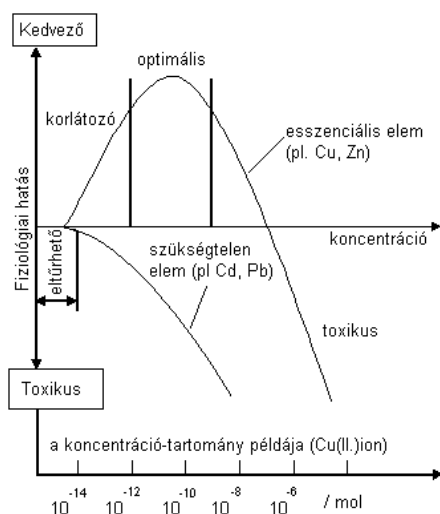
### 3.4. A nehézfémek környezeti kockázata, élő szervezetekre gyakorolt hatásuk, környezettoxikológiai jellemzőik

Egyes prognózisok szerint a nehézfémeket meghatározó „környezeti stressztényezőként” kell kezelni a XXI. században. A nehézfémek és vegyületeik a figyelem középpontjában állnak a környezeti toxikus hatásaik kapcsán (VALKO *et al.* 2005). Mivel biológiai úton nem képesek lebomlani (LÁNG 2002, PAPP & KÜMMEL 1992), a környezeti elemekben a kibocsátás helyétől számítva igen nagy távolságokra tudnak eljutni. A transzmisszió folyamata során vegyületeik toxicitása megváltozik, így bekapcsolódva a biokémiai folyamatokba, mérgező vegyületekké képesek átalakulni. A levegő/talaj/víz/üledék határfelületén felhalmozódhatnak és remobilizációra képesek. Az antropogén tevékenységek előidéznek, illetve gyorsítják a fizikai értelemben vett mobilitás folyamatát. A levegőbe, talajba, felszíni vagy felszín alatti vizekbe való bekerülésük után (a kémiai mobilitás révén könnyen oldatba kerülve válnak veszélyessé) a mikrokörnyezetükben is kimutathatóvá válnak (KRÁLIK 1986, AKSU 2005). A környezetünkben jelenlévő nehézfémek természetes koncentrációja alacsony. Az ökológiai rendszerekre nézve akkor válnak toxikussá, amikor lokális feldúsulás következtében koncentrációjuk megnő (SZEGEDI 2011). A feldúsulás a nagy perzisztenciájukkal magyarázható, azaz, hogy vegyületeik a természeti környezet jól körülhatárolt régiójában hosszú ideig tartózkodnak. A nehézfémek által okozott környezeti kockázatot nem az adott toxikus elem mennyisége jelenti, hanem a remobilizáció folyamata és a felvehetőség. A biológiai hozzáférhetőség következtében (attól hozzáférhető az adott elem, hogy feloldódik) az élő szervezetek képesek akkumulálni a nehézfémeket, így az adott elem koncentrációját nagyságrendekkel megnövelik környezetükhöz képest.

A környezetben különböző fizikai-kémiai formákban vannak jelen a szennyezőanyagok, így hatásuk is eltérő, a hozzáférhetőségtől függően alakul a toxicitás mértéke.

A környezetvédelemben a hozzáférhetőség és a kockázat közötti összefüggés ismerete kitüntetett szerepet kap. A szennyezőanyagok analitikai mérésekkel való meghatározása megadja a mintában lévő mennyiségüket, azonban az élő szervezetek számára hozzáférhető mennyiség ettől eltér. Az ökoszisztémával reakcióba lépő szennyezőanyag mennyisége a környezetben jelenlévő koncentrációnak töredéke, de akár többszöröse is lehet.

A toxikus nyomelemek az enzimek működésében irreverzibilis gátlásokat okozhatnak (PAMUKOGLU & KARGI 2007), képesek áthatolni a biológiai membránokon és akkumulálódnak az élőlények szerveiben (LIVINGSTONE 1993). A tápláléklánc egyes tagjain a bioakkumuláció fokozódása figyelhető meg, ami végül biomagnifikációhoz vezet. A fémeknek és vegyületeiknek a biológiai folyamatokra kifejtett hatása tehát jelentős. WOOD a biológiai hozzáférhetőség és a toxicitás alapján három csoportba sorolja a kémiai elemeket (WOOD 1974): megkülönbözteti az esszenciális elemeket, a biológiailag könnyen hozzáférhető mérgező elemeket és a biológiailag nehezen hozzáférhető mérgező elemeket. Az esszenciális nehézfémek (pl. Cu, Zn, Fe, Co) az optimális dózishatár alatt és fölött is káros hatást fejtenek ki az élő szervezetekre, az optimális dózishatár alatt kialakul a hiánybetegség, de ez nem a fém káros hatása, hanem hiányának következménye. Az ún. esszenciális nehézfémek mivel szükségesek az élő szervezetek számára, túlzott felvételük és hiányuk is problémákat okoz. Ezeknek a komponenseknek, minden egyes funkciójához meghatározott koncentrációtartomány tartozik, amelyben hatásuk optimális. Valamely környezeti kemikália által okozott károsodás annál hátrányosabb, minél szűkebb a fém adott élőlényre vonatkozó „optimális” hatástartománya, és minél erőteljesebb a káros anyag feldúsulása (FÖRSTNER 1993a). Ezáltal a mennyiségi viszonyok értékelése során beszélhetünk hiányról, optimális szintről, tolerálható szintről, és letális koncentrációról (3. ábra).



3. ábra: Esszenciális és nem esszenciális elemek dózishatás-görbéje:  $\text{Cu}^{2+}$  algákra gyakorolt kölcsönhatásával szemléltetve a koncentráció-tartományt (FÖRSTNER 1993a).

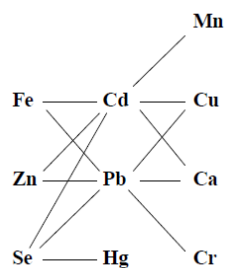
A dózis és a toxicitás közötti összefüggést jól reprezentálja, hogy túlzott felvétel esetén még az esszenciális nehézfémek is károsak vagy mérgezővé válnak az élőlények számára. Ugyanakkor, nagyon kis mennyiségben, a közismerten toxikus fémek (Pb, Cd, Hg) sem gátolják a növények fejlődését, vagy az emberi szervezetben sem okoznak kimutatható károsodást (FÖRSTNER 1993b, BARNA 2008). A toxikus szennyezők közvetve vagy közvetlenül veszélyeztetik az ökoszisztémát. A toxikus fémek és félfémek valamint vegyületeik (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sn, Pb, Zn) az ércbányászat, kohászat, fémfeldolgozó ipar tevékenysége, valamint a közlekedés révén terhelik a környezetet (ZÁKÁNYI 2010). Förstner 1993-ban megjelent munkájában a kémiai elemek csoportosítását az 1. táblázatban összefoglalt módon adja meg:

1. táblázat: A kémiai elemek csoportosítása oldhatóságuk, valamint a környezetben való gyakoriságuk és mérgező voltuk alapján (FÖRSTNER 1993a)

| Nem kritikus  | Mérgező, de nehezen oldható, vagy ritka               | Nagyon mérgező és viszonylag könnyen rendelkezésre áll                         |
|---|---|--|
| Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, L, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si | Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba | Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Cr, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi, Pt |

Förstner szerint (1. táblázat) a platina és a titán a nagyon mérgező és viszonylag könnyen rendelkezésre álló kémiai elemek közé tartozik. Napjainkban a különféle implantátumok biokompatibilis anyagokból készülnek, mint például az előzőekben említett platina és titán, melyek széleskörű orvostechikai felhasználása (fogászat, csontsebészet) igazolja, hogy ezek „nagyon mérgező” kategóriába sorolása nem helytálló. Az implantátum tervezésekor, anyagának kiválasztásakor ugyanis fő szempont, hogy ne okozzon toxikus hatásokat (sejtelhalást), és a szervezetre veszélyes anyagok kioldódása ne történjen meg. Az autókatalizátorok többek között a platina (Pt) tulajdonságait hasznosítják (a katalizátoros autók megjelenése óta a környezet platina terhelése kb. ötszörösére nőtt). FÖRSTNER szerint a Cu a nagyon mérgező és viszonylag könnyen rendelkezésre álló csoportba tartozik (1.táblázat), FARSANG viszont növények és állatok számára esszenciális illetve toxikus (túlzott mennyiségben) elemként említi meg.

Az élő rendszerekben a fémek biológiai hasznosulását befolyásolják a különböző elemek közötti szinergista és antagonisták kölcsönhatások. (PAPP 2008). Élettani szempontból antagonizmus figyelhető meg a legtöbb létfontosságú mikroelem (Zn, Cu, Mn stb.), valamint a toxikus nehézfémek (Cd, Pb, Hg) között (4. ábra): a felsorolt elemek enzimek kötőhelyeire kölcsönösen be tudnak épülni, így a kötés erősségétől függően a másik elem "nem jut szóhoz". Az ilyen fémek toxikus hatása elsősorban az enzimek SH-csoportjaival kialakított stabilabb kötés létrejöttével magyarázható. (LABÁDI 2005).



4. ábra: Mérgező elemek és létfontosságú elemek kölcsönhatása (LABÁDI 2005)

Az értekezésben vizsgált toxikus nehézfémek növények és állatok esetében játszott szerepét a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat: Egyes elemek áttekintése potenciális toxicitás, ill. élettani hasznosságuk alapján a növényi és állati táplálásban (Alkalmazott rövidítések: E<sub>n</sub> = növények számára esszenciális, E<sub>á</sub> = állatok számára esszenciális, T<sub>n</sub> = növények számára toxikus, T<sub>á</sub> = állatok számára toxikus) (FARSANG 2011, ADRIANO 1986)

|    | E <sub>N</sub> | E <sub>Á</sub> | T <sub>N</sub> | T <sub>Á</sub> |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Al |                |                | *              |                |
| Cd |                |                | *              | *              |
| Co |                | *              |                |                |
| Cu | *              | *              | *              | *              |
| Fe | *              | *              |                |                |
| Mn | *              | *              | *              |                |
| Ni |                | *              | *              |                |
| Pb |                |                | *              | *              |
| Zn | *              | *              | *              |                |
| Hg |                |                |                | *              |

Az esszenciális fémekkel kapcsolatban fontos megjegyezni: mindegyikre igaz, hogy túlzott mennyiségben toxikussá válnak. A tiszai halminták vizsgálata során a Cu és Zn mint szükséges, illetve a Cd, Hg, Pb, mint potenciális toxikus elemek analízisére került sor. A további vizsgálatok során valamennyi detektálható elem jelenlétét figyelembe vettük. A réz esszenciális elem, a környezetben nagyobb koncentrációban fordul elő, káros hatása magas értékeknél figyelhető meg. Fontos alkotója a metalloenzimeknek (pl. citokró-m-oxidáz, aminosav-oxidázok, aszkorbinsav-oxidáz, polifenol-oxidáz, tiroxidáz stb.), ezek hatócsoportja, fémkomponense, redox folyamatokban elektron-akceptorként játszik szerepet (MILINKI & MURÁNYI 2001). A májszövet lizoszómáiban képes raktározódni. A takarmányban lévő kalcium többlet mérsékli, a kén pedig jelentősen rontja felszívódását. A rézfelvétel szorosan összefügg a vasforgalommal, valamint befolyásolja a kadmium felvételt is (szinergista hatás). A szervezet réz tartalma átlagosan kb. 0,5 mg/kg. A réz (II) ionok fertőtlenítő, gombaölő hatása közismert (ADRIANO 1986, SEPRŐS 2002, SZABÓ *et al.* 1987). A vízben oldódó réz sók adsztrिंगens hatásúak, a

fehérjéket denaturálják. Nagyobb mennyiségben valamennyi réz só mérgező (STRAUB 1967). A *cink* esszenciális nehézfém, az élő szervezetek számára minimális mennyiségben szükséges. Két határértéket említünk a cinkkel kapcsolatban. A minimumfaktorra vonatkozó érték ahhoz szükséges, hogy a vízben jelenlévő mikroszervezetek életképesek legyenek, összetételükben pedig megfeleljenek azon egyensúlyi követelményeknek, amelyeket az adott víztér minőségével szemben támasztunk. A másik határérték pedig a cinkre, mint toxikus nehézfémre vonatkozik. Ezen érték fölött káros az alacsonyabb rendű élővilágra, megbontja a víztér egyensúlyi állapotát (FEKETE *et al.* 1991). Oldható sói a fehérjéket denaturálják. A kadmium és a higany képes helyettesíteni cinktartalmú fém-enzimekben. Az *ólom* a felszíni vizekben oldott formában többnyire nagyon kis mennyiségben található meg. Mivel a legnagyobb sűrűségű lebegő részecskékben fordul elő, frakcionált ülepedés során a fenéküledékbe kerülnek, így onnan a legnehezebben keverednek fel. Toxikus hatása szintén denaturáló tulajdonságával magyarázható (FEKETE *et al.* 1991). A *kadmium* az alacsonyabb rendű vízi élővilágra toxikus hatást gyakorol, blokkolja a magnézium, a cink és a kalcium ionok felvételét és transzportját (KÁDÁR 1995), illetve mindazon biokémiai folyamatokat, melyekben az említett ionok aktívan részt vesznek. Az élő szervezetek kadmium anyagcseréje szorosan kapcsolódik a réz és a cink anyagcseréjéhez, de a kalcium gátolja felvételét. Fehérjéhez kötődve a májban nagy mennyiségben akumulálódni képes. A máj egy részét az epén keresztül kiválasztja, de a fő transzport a vesén át történik. Édesvízi halaknál is általában a vese tartalmazza a legnagyobb mennyiségben (BENOIT *et al.* 1976, MILINKI & MURÁNYI 2001), majd a máj és a kopoltyú következik. Tengeri halaknál a májat tekintik (OLAFSON & THOMPSON 1974) a kadmium-tárolás fő helyének. A *higany* a felszíni vizekbe rendkívül toxikus szerves higanyvegyületek formájában kerül. A szerves kötésben lévő higany felszívódása nagyobb mértékű a szerves higanyvegyületekénél. A felületi adszorpciót követően jutnak be a higanyvegyületek a vízi szervezetek sejtjeibe. A vízi élet (alacsonyabb rendű szervezetek) számára egyértelműen toxikus koncentráció 0,2 µg/l

(LITHERÁTHY 1982). Az egyes szervek higanytartalma nem túlságosan tér el egymástól, de a fajspecifikus különbségek igen nagyok lehetnek, leginkább a májban, illetve az izomban raktározódhat (RIVERS *et al.* 1972). FERGUSON (1991) rámutatott arra, hogy az akut toxikusság mellett kiemelten fontos a környezetszennyező toxikus anyagoknak a természetes lebontással szembeni ellenállóképessége, úgynevezett perzisztenciája is. Minél perzisztensebb egy vegyület, annál nagyobb a veszélye annak, hogy felhalmozódik a környezetben és bekerül az élő szervezetekbe. Különösen igaz ez a nehézfémekre, mint ásványi szennyeződésekre, amelyek egyáltalán nem degradálódnak. Az élőlények sem kémiai, sem biológiai úton nem képesek a nehézfémeket semlegesíteni, elbontani és csak kiválasztással, kiürüléssel távozhatnak a szervezetükből (BARNA 2008).

### 3.5. A felszíni vízfolyások minőségét befolyásoló szennyező anyagok csoportosítása ökológiai terhelés szerint

A vízminőség definíciójának alakulását vizsgálva látható, hogy az elmúlt évtizedek során folyamatos változáson ment keresztül. Felföldy szerint „a vízminőség a víz tulajdonságainak összessége” (FELFÖLDY 1974). Külföldi szakirodalmakban több szerző a vízminőség változásának okaira keresi a választ, a biológiai rendszerek sérülékenységét, továbbá a biológiai monitorozás fontosságát hangsúlyozva (CHAPMAN 1996, CANTER 1996, MORRIS & THERIVEL 2001, JEFFRIES & MILLS 1997, SZABÓ 2008). Dévai és munkatársai a vízminőséget, mint egy attribútum térben vektoriálisan jellemezhető állapotot írják le (DÉVAI *et al.* 1992a). A vizek fiziko-kémiai változói a vízminőséget jelentő ún. tulajdonság-komplexumok meghatározó részét képezik (SZABÓ, 2008). A vízminősítés fizikai, kémiai, biológiai változók alapján történik. A vízminősítés célja tehát a vizsgált víztér állapotának leírása, jellemzése. Az 1970-es évek eleje óta szerepel a szakirodalmakban a biológiai vízminőség (HYNES 1971, FELFÖLDY 1974, 1980, 1981, 1987). Dévai és munkatársai szerint (DÉVAI *et al.* 1992b): „biológiai vízminőségen azt az

állapotot javasoljuk érteni, amelyet az élőlények térbeli, időbeli és mennyiségi reprezentáltsága tükröz”. Az Európai Unió tagállamainak kutatói az 1990-es évek közepétől javaslatokat (SCHNEIDERS *et al.* 1996) fogalmaztak meg az ökológiai vízminőség és a felszíni vizek ökológiai állapotának tekintetében (SZABÓ 2008). A 2000-ben kiadott Vízkeret Irányelvben biológiai, kémiai, morfológiai és hidrológiai szempontok figyelembe vételével definiálják a felszíni vizek ökológiai állapotát (EISELE *et al.* 2003, IRVINE 2004, SZABÓ 2008). A Vízkeret Irányelv célja elsődlegesen az, hogy 2015-ig a természetes víztereknél biztosítani lehessen a „jó ökológiai és kémiai állapotot”, az erősen módosított és mesterséges vízterek esetében pedig a „jó ökológiai és kémiai potenciált” az egységes előírások (CHAVE 2001, SZABÓ 2008) révén. A környezetminőségi határértékekre vonatkozólag Heininger és munkatársai fogalmaztak meg javaslatokat (HEININGER *et al.* 2005). Az ökológiai állapot és potenciál meghatározásához szükséges módszerekre vonatkozólag Skoulidikidis és Eisele munkájában találunk utalásokat (SKOULIKIDIS *et al.* 2002, EISELE *et al.* 2003). A felszíni víztestek ökológiai állapotának meghatározásához fiziko-kémiai paraméterek, hidrológiai és morfológiai elemek, valamint biológiai élőlénycsoportok (fitobentosz, fitoplankton, vízi makrofitonok, vízi makroszkópikus gerinctelenek és halak) vizsgálata szükséges (SZABÓ, 2008). Kémiai értelemben a természetes vizek nem vegytiszták, oldott gázokat, sókat, szerves anyagokat, lebegő anyagokat tartalmaznak. Az oldott formában jelenlévő kationok és anionok a természetes vízminőség kialakulásában nagy szerepet játszanak. Az édesvizekben oldott ionok minősége és mennyisége változó képet mutat, hatással van rá a közettípus, a mállás, a vegetáció, és nem utolsósorban az emberi tevékenység is (PATAKI *et al.* 2013). A felszíni vizek minősége az előfordulási környezet, a mezőgazdasági-ipari tevékenység, a területre jellemző szennyvízelvezetés, tisztítás, továbbá a víz oxigén tartalmának, öntisztuló képességének függvénye. A víz azon alkotóelemei, amelyek természetes körülmények között megtalálhatók többek között a következő elemek, illetve vegyületeik: H, Na, Fe, Cl, O, K, Mg, Br, C, Ca, P, N, Mg, S, F, Si. Az antropogén hatására bejutó anyagok a víz minőségét és

felhasználhatóságát kedvezőtlenül befolyásolják. A szennyezők eredetük, terheltségük, hatásuk tekintetében igen eltérőek. Megkülönböztetjük a könnyen lebontható, a nehezen lebontható és a nem lebontható anyagokat. A *könnyen lebontható* anyagok közé azon szerves vegyületek (pl. növényi tápanyagok, mezőgazdasági anyagok, fekália stb.) sorolhatók, melyeket a mikroorganizmusok életfolyamataik során lebontanak, hasznosítva a közben felszabaduló energiát. A természetes öntisztulás révén ezen anyagok koncentrációja a megfelelő feltételek mellett csökkenhet. A *nehezen lebontható* anyagok csoportjába azok a szerves vegyületek tartoznak, amelyeket a mikroorganizmusok csak hosszú idő alatt tudnak lebontani. Ezek a nagy felezési idővel rendelkező vegyületek (peszticidek, PCB, gyomirtók, szénhidrogének stb.) főként ipari, mezőgazdasági eredetűek. A *nem lebontható* szennyező anyagok közé tartoznak a nehézfémek, radioaktív anyagok stb. A nehézfémek és vegyületeik (Fe, Pb, Zn, Cr, Cd, U, Hg, As, Cu, Mn) organizmusok által nem lebonthatók. Néhány nehézfém (Fe, Cu, Mn, Zn) kis koncentrációban szükséges az anyagcseréhez, nagyobb koncentrációban viszont már toxikussá válik (MACFARLANE & BURCHETT 2000). A vízben nagyobb koncentrációban jelenlévő nehézfémeket a vízi szervezetek felveszik, akkumulálják. A fémek sajátos tulajdonsága, hogy adott formájukban csak meghatározott ideig maradnak, de bármikor átalakulhatnak, így megjelenhetnek az ökológiai rendszerekben a legkárosabb fémformák. Az élő szervezetekre kifejtett egészségkárosodás megnyilvánulhat akut (egyszeri nagyobb dózis szervezetbe jutása) illetve krónikus (ismételt, hosszú időn át tartó kis koncentrációjú fémfelvétel, akkumuláció) fémmérgezés formájában (FÖRSTNER 1993b, BARNA 2008).

### 3.6. Nehézfémek migrációja a vízi környezetben

A nehézfémek vándorlása kémiai átalakulások folyamataként jön létre. A feldúsulás során kicsapódás, adszorpció, kiülepedés, lerakódás figyelhető meg. A nehézfémek felszabadulása pedig oldódás, deszorpció, komplexképződés révén megy végbe. Különböző környezetkémiai paraméterek szabályozzák az előzőekben felsorolt folyamatok sebességét,

mértékét, amely végső soron befolyásolja a migráció irányát, természetét. A legfontosabb befolyásoló paraméterek: pH-érték, redox-potenciál, nehézfém-koncentráció, nehézfém-fajták összetétele és megoszlása, a komplex-képzők és más ionok koncentrációja (BECKER 1992). A körforgásban résztvevő nehézfémek mennyiségére ható tényezőket a 3. táblázat foglalja össze:

3. táblázat: A körforgásban résztvevő nehézfémek mennyiségét befolyásoló tényezők (GUTEKUNST 1989)

| KÖRFORGÁSBAN RÉSZTVEVŐ NEHÉZFÉMEK MENNYISÉGE   |  |
|--|--|
| NÖVELI   | CSÖKKENTI  |
| atmoszférából érkező szilárd vagy oldott nehézfém szennyezés                         | kiülepedés   |
| a hozzáfolyások és bevezetések nehézfém tartalma                                     | elpárolgás, gázképződés  |
| a lerakódott üledékből felszabaduló nehézfémek (deszorpció, kioldódás, felkavarodás) | helyileg képződő biomasszában koncentrálódó nehézfém mennyiség |

A komplexképzés folyamata kiemelt szerepet játszik a kialakuló fém-migrációban. A létrejövő ún. kelát-komplexek révén valósul meg az organizmusok által a fémek felvétele majd beépülése a biomasszába, amely következtében a vízi szervezetekben mérhető fémkoncentráció százszor, ezerszer magasabb lehet, mint eredetileg a vízben (VARGA 2000). TORRES *et al.* (2008) tanulmányukban leírják, hogy a nehézfém dúsulás mértéke eltérő lehet az ökoszisztéma különböző szegmensei között lévő kapcsolatok szerint. ARAIN *et al.* (2008) szoros korrelációt mutattak ki az üledék (As, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb tartalom) és a halhús toxikus elem tartalma között. BOSECKER szerint az üledékben a nehézfémek jelentős hányada nem toxikus, inaktív szulfid formájában rakódik le (BOSECKER 1997). Az üledékből a megkötődött szennyező anyagok mobilizálódása és a táplálékláncba való bekerülése a bentikus gerinctelen fauna révén megy végbe (ANKLEY *et al.* 1993). A reszuszpenzió valamint a bioturbáció folyamata jelentős szereppel bír a nehézfémek adott víztestbe való visszakerülésében.

Tekintettel arra, hogy a fizikai és kémiai mérések a hosszú távú ökotoxikológiai hatások tekintetében nem nyújtanak elegendő információt

(SALÁNKI *et al.* 1994), a biológiai vízminősítést szükséges előtérbe helyezni. A biológiai monitorozással számos szerző foglalkozik a vizek toxikus szennyezettségének vizsgálatát illetően (HELLAWELL 1978, CAIRNS 1982, ABO-RADY 1980, WACHS 1982,1983, 1985, GAÁL *et al.* 1985, YEVTUSENKO *et al.* 1990, PUJIN *et al.* 1990, GOLDSMITH 1991, NAGEL & LOSKILL 1991, BRYAN *et al.* 1985, BALDWIN & KRÁMER 1994). Ez a módszer képet ad a hosszabb távú vízminőségről, mindemellett integrált módon közvetíti a vízi szervezeteket érő szennyező anyagok hatásait. Kizárólag biológiai módszerek segítségével lehet jelezni és értelmezni a nehezen vagy egyáltalán nem detektálható hatásokat (SALÁNKI & OERTEL 1998).

## **4. Anyag és módszer**

### **4.1. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának elemzése**

A Tiszán 2000-ben levonuló nehézfém szennyezés (MICHNEA & GHERHES 2001, IMRE & ERDELICS 2002, KRAFT *et al.* 2006) után számos felmérés indult (CSÉPES *et al.* 2001, ZSUGA 2001, TESZÁRNÉ *et al.* 2002) és egyértelművé vált, hogy a szennyezés következményeinek felmérése a cianid-mérgezés hatásainak (SÁLYI *et al.* 2000) elemzésétől eltérően más stratégiát igényel. Nagy és mtsai rámutattak arra (NAGY *et al.* 2002), hogy a nehézfémek vízfolyásokból történő meghatározása mindig csak a pillanatnyi állapotot tükrözi, hiszen mind az elsodródás, mind a kiülepedés esélye igen nagy. Az egyes vízfolyások üledékéből történő nehézfém-meghatározások eredményeit fenntartásokkal kell kezelni, hiszen a vízfolyások üledéke a jelentősebb áradások során mindig ártrendeződik, illetve fontos szempont, hogy a mért eredményeket az adott vízfolyás mekkora szakaszára vonatkoztathatjuk. Tekintettel arra, hogy a metabolizmus során a nehézfémek nem ürülnek ki az élőlények szervezetéből, a vízfolyásokat ért nehézfém-szennyezések

következményeinek felmérésére a vízi szervezetek, a halak jól használhatóak (NAGY *et al.* 2000).

A nehézfém-szennyezéseket követően, a Tisza öt különböző térségéből (Tisza-Szamos, Tisza-Bodrog, Tisza-tó, Tiszaug, Tisza-Maros) kifogott halegyedek szöveteinek elemzését végeztem el. 122 szövetszövetminta (kopolya, máj, izom) feldolgozására került sor, melyekben mértük a Cu, Zn, Cd, Pb és Hg mennyiségét. A feldolgozásra került egyedek kiválasztásánál lényeges szempont volt a reprezentatív mintaszám. Minden térségben vizsgáltuk az összes előkerült ragadozófajt, illetve a ragadozók mellett – az eltérő táplálkozású fajokat is. A ragadozók közül a balint (*Aspius aspius L.*), egyéb fajok közül a kűsz (*Alburnus alburnus L.*) került kifogásra minden térségben, így ezek szöveteit minden esetben elemeztem (NAGY *et al.* 2000). A kutatást az OTKA T 035061 és M 36421 sz. pályázata támogatta.

#### *4.1.1. Az egyedek gyűjtése*

A mintavételek 2000. szeptember 20 – 30. között történtek a Tisza hosszszelvény vizsgálat keretén belül (NAGY *et al.* 2001). A halászati eszközök jelentős szelektivitása miatt többféle módszer került alkalmazásra, figyelembe véve az adott vízterület hidrológiai, halászatbiológiai jellemzőit (NAGY *et al.* 2003).

*Felső-Tisza – Szamos térsége (2000.09.20):* Szamos folyó, a torkolattól felfelé 2 km hosszban, Tisza folyó, a Szamos torkolatától felfelé 2 km hosszban, Tisza és a Szamos összefolyása után 1 km hosszban

*Bodrog-Tisza térsége (2000.09.23.):* Bodrog folyó, a torkolattól felfelé 3 km hosszban, Tisza folyó, a Bodrog betorkollás fölött 2 km hosszban

*Tisza-tó térsége (2000.09.26.):* A Tisza folyó Tisza-tavi szakasza, Tisza-tó apotai térsége, Tisza-tó tározótér, Kisköre alvíz

*Nagyrév – Tiszaug térsége (2000.09.28.):* Nagyrév, Tiszaug

*Szeged térsége (2000.09.30.):* Szegedi Tisza a Maros torok felett 1 km hosszban, Maros folyó 3 km hosszban a torktól felfelé

#### *4.1.2. Minta előkészítés, a biológiai minták feltárása*

A gyűjtött fajok meghatározását követően (VUTSKITS 1918, VÁSÁRHELYI 1961, PINTÉR 1989, GYÖRE 1995, HARKA 1997) került sor a szövetminták gyűjtésére (kopoltyú, máj, izom mintavétel történt). A minták preparálása a mintavételek helyszínén került elvégzésre. A feldolgozásig a mintákat lezárt hőálló műanyag edényben, fagyasztva tároltuk. A fagyasztva szárítást (liofilizálás) a minták ledarálása és homogenizálása követte. A minták előkészítésénél alkalmazott szabvány az MSZ ISO 1442:2000 (hal) volt. A minták roncsolását és a fémanalíziseket a Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Rt. Laboratóriumában végeztem. A nehézfém tartalom meghatározásához az előzetesen preparált halminták megfelelő mennyiségét (2,000 -3,000 g nedves anyag) mikrohullámú (PEEK-edényes) feltáró, roncsoló edénybe mértük, majd 3 ml desztillált vizet és 2 ml nagy tisztaságú, tömény salétromsavat (Merck, Suprapure) adtunk hozzá. A feltárást hőmérsékletprogram alapján végeztük (General Guidelines for Microwave Sample Preparation, 1994.) a minta tökéletes feloldódásáig. Ezután a mérőműszer (Perkin-Elmer 5000 atomabszorpciós spektrofotométer) lineáris mérési tartományának megfelelően -Analytical methods etc. 1976 - hígított mintából történt a nehézfémek meghatározása.

#### *4.1.3. A minták nehézfém koncentrációjának meghatározása atomabszorpciós spektrometriával (AAS)*

Az elemanalitika egyik legelterjedtebb műszeres analitikai módszereként tartjuk számon az atomabszorpciós spektrometriát (AAS), amely vezető helyet foglal el napjaink tudományos életében az elemanalízis területén. Tekintettel a módszer közismertségére, biológiai – ökológiai kutatásokban való széleskörű alkalmazására, dolgozatomban a mérés elve illetve a módszertani vonatkozások nem kerülnek bemutatásra.

A kadmiumot és az ólmot elektrotermikus, a rezet és cinket lángatomizációs technikával levegő/acetilén lángban a primer rezonancia vonalon mértük az alábbi körülmények mellett:

|         |          |                                |
|---------|----------|--------------------------------|
| Kadmium | 228,8 nm | 0,7 nm spektrális sávszélesség |
| Ólom    | 283,3 nm | 0,7 nm spektrális sávszélesség |
| Réz     | 324,8 nm | 0,2 nm spektrális sávszélesség |
| Zn      | 213,9 nm | 0,2 nm spektrális sávszélesség |

A higany mennyiségének meghatározásakor úgynevezett hideggőz technikát alkalmazva, MHS-20 higany/hidrid rendszert használtunk, a redukálószer ón (II)-klorid savas oldata volt. A mérés az alábbi körülmények mellett történt:

|        |          |                                |
|--------|----------|--------------------------------|
| Higany | 253,6 nm | 0,7 nm spektrális sávszélesség |
|--------|----------|--------------------------------|

Az atomabszorpciós méréseknél minden esetben külső standardot alkalmaztunk, általában három ponton végeztük a kalibrálást. A minták feltárásával egyidejűleg meghatároztuk a szárazanyag-tartalmat is: 2,000-3,000 g élőlénymintát előzőleg kiszárított bepárlótálba mértük, szárítószekrényben 105,0 °C-on súlyállandóságig szárítottuk, exikkátorba téve szobahőmérsékletre hagytuk lehűlni, majd a szárazanyagot visszamértük. Az egyes minták esetében kapott eredményeinket nedves súlyra, vagyis teljes tömegre számoltuk át, így a nehézfém-tartalmat mg/kg /teljes testtömegre vonatkoztatva állapítottuk meg.

A felhalmozódott nehézfém mennyiséget **balin** (*Aspius aspius L.*), **csuka** (*Esox lucius L.*), **harcsa** (*Silurus glanis L.*), **küsz** (*Alburnus alburnus L.*), **süllő** (*Sander lucioperca L.*) izomszövetében, kopoltyújában és májában határoztuk meg. A szövetekben a higany, ólom, réz, cink, kadmium mennyiségének meghatározása történt.

A fémtartalom vizsgálatokat a Hajdú-Bihari Önkormányzatok laboratóriumában végezték 2002-ben.

A Laboratórium a Nemzeti Akkreditáló Testület által, az MSZ EN ISO/IEC 17025:2001. sz. szabvány szerint akkreditált vizsgáló laboratórium (NAT-1-1325/2001). A méréseket akkreditált szabványos módszerekkel végezték (4. táblázat).

4. táblázat: AAS mérés szabványok, alkalmazott technikák, alsó méréshatárok

|         | Szabvány                       | AAS technika    | Alsó méréshatár<br>(vakoldat<br>koncentrációja+10xstandard<br>deviáció)<br>µg/l |
|---------|--------------------------------|-----------------|---|
| kadmium | MSZ 1484-3: 1998               | elektrotermikus | 1   |
| ólom    | MSZ 448-9: 1980, 2.<br>fejezet | elektrotermikus | 2   |
| réz     | MSZ 1484-3: 1998               | láng            | 3   |
| cink    | MSZ 1484-3: 1998               | láng            | 7   |
| higany  | MSZ EN 1483:1998               | hideggőz        | 0,5   |

A kalibráció a szabványokban meghatározott módon külső standard alkalmazásával, hiteles standard oldatokkal történt a lineáris méréstartományban (korrelációs koefficiens > 0,97).

A mérések százalékos szórása (RSD%) <10.

#### 4.2. Roncsolásmentes ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek alkalmazási lehetőségei nehézfém akkumuláció tanulmányozására biológiai mintákban

A MTA Atommagkutató Intézetében több mint három évtizedes múltra tekint vissza az a kutatási irányvonal, amely az ionnyaláb-analitikai és a roncsolásmentes röntgenanalitikai módszerek alkalmazási lehetőségeit indította el interdiszciplináris területeken (KÖLTŐ & KIS-VARGA 1981, BORBÉLY-KISS *et al.* 1994, BIRÓ *et al.* 2000, UZONYI *et al.* 2000, UZONYI 2007, KERTÉSZ *et al.* 2005, CSEDREKI 2011). A módszerek összehasonlító elemzését a 5. táblázat foglalja össze. A detektálási küszöbértékek a minta összetételétől, valamint a kísérleti feltételektől (gerjesztési, detektálási viszonyok) függenek (UZONYI 2007). A feltüntetett adatok olyan tipikus értékeknek tekinthetők, amelyek a közölt, komplementer analitikai módszerek valamelyikével, pásztázó nukleáris mikroszondában is elérhetők (ELEKES *et al.* 1999, 2002, SZÍKI *et al.* 2002, 2004, UZONYI *et al.* 2001).

5. táblázat: Ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek legfontosabb jellemzői (UZONYI 2007)

|   | IBA technikák   | XRF  |
|---|---|--|
| Detektálható elemek                           | PIXE, RBS: B-U<br>NRA/PIGE/DIGE: Li-S   | Na-U   |
| Detektálási küszöbértékek <sup>+</sup> [µg/g] | B: <5;<br>Li-Al: ~100<br>Si-Ca: ~100-30<br>Sc-tól : ~30-1<br>REE: ~10-100   | Na-Ca: ~100-30<br>Sc-tól : ~30-1<br>REE: ~10-100 |
| Érzékenység a rendszám szerint                | PIXE: csökken<br>RBS: növekszik<br>PIGE nem egyenletesen csökken (Li, F, Na nagy)<br>DIGE nem egyenletesen csökken (C, N, O nagy)<br>NRA: nem egyenletesen csökken (B nagy) | növekszik  |
| Információs mélység energia szerint           | 1-40 µm   | 1 µm -5 mm                                       |
| Mélyégi feloldás                              | RBS, PIGE: 10-50 nm   | —  |
| Laterális feloldás                            | <2 x 2 µm <sup>2</sup>  | Ø 1-6 mm   |
| Kvantitatív analízis                          | PIXE: standard nélkül<br>PIGE/DIGE/NRA: standardok<br>RBS: standard nélkül  | standardok                                       |
| Analitikai pontosság                          | 3-10 (nyomelemek: 20) rel. %  |  |
| Tipikus mérési idő                            | 300 s (főalkotók)- 3600 s (nyomelemek)  |  |

#### 4.2.1. Ionnyaláb-analitikai (Ion Beam Analysis: IBA) módszerek

A legelterjedtebben alkalmazott ionnyaláb-analitikai technikák közé tartozik: a proton-indukált röntgenemissziós analízis (Proton Induced X-ray Emission: *PIXE*), a Rutherford-féle visszaszórás analízis (Rutherford Backscattering Spectrometry: *RBS*), a töltött részecskék (proton/deuteron) által indukált gamma-emissziós analízis (Proton/Deuteron Induced Gamma-ray Emission: *PIGE/DIGE*) valamint a részecskék detektálásán alapuló magreakció analitikai módszer (Nuclear Reaction Analysis: *NRA*) (UZONYI 2007). Az ionsugaras vizsgálati módszerek esetében magfizikai gyorsítóberendezéssel előállított, néhány millió elektronvolt (MeV) energiájú ionnyalábbal történik a minta besugárzása. A minta körül elhelyezett detektorokkal valósul meg a mintából származó optikai-, röntgen-, gammasugárzás, valamint a visszaszórt primer vagy a gerjesztés hatására emittált részecskék észlelése. Az energia-diszperzív röntgenspektroszkópia ugrásszerű fejlődése az 1960-as években a lítium-

driftelt szilícium detektor, a Si (Li) megjelenésének volt köszönhető (BORBÉLY-KISS 1997). Jelenleg a legelterjedtebb félvezető (szilícium /Si/, germánium /Ge/) alapanyagú detektorokat alkalmazzák, melyek a beérkező sugárzás vagy részecske energiájával arányos nagyságú elektromos impulzust (töltést/feszültséget) szolgáltatnak a kimenetüknél. Sokcsatornás amplitúdó analizátorba vezetve az impulzust, állítható elő a detektált mennyiség energia szerinti eloszlásfüggvénye (spektruma). A minta összetételére a spektrum elemzésével következtetünk (UZONYI 2007, FÜGGELÉK 5).

#### 4.2.2. *Röntgenemissziós analitika (X-ray Fluorescence Analysis: XRF)*

A röntgenfluoreszcencia (X-ray fluorescence = XRF) a karakterisztikus röntgensugárzás energiájának és intenzitásának mérésén alapuló, roncsolásmentes, kvalitatív és kvantitatív elemanalitikai módszer (MC RAE *et al.* 2009). A röntgenfluoreszcencia (vagy röntgenemissziós) analízis (REA) során a röntgensugárzást tehát a vizsgált minta elemösszetételének meghatározására használjuk fel.

Napjainkban azok közé a legérzékenyebb mérés technikák közé sorolható, melyekkel a biológiai mintákban vizsgált nyomelem koncentrációk illetve eloszlások vizsgálata 1 mikrométernél kisebb felbontással valósítható meg. A mintában lévő atomok gerjesztése röntgensugárzással történik, majd a mintából kilépő karakterisztikus röntgensugárzást (keletkezése a PIXE módszernél ismertetésre került) detektáljuk.

A röntgenfluoreszcencia analízissel szilárd és folyékony minták vizsgálhatók. A fizikai minta előkészítés során be kell tartani néhány alapvető követelményt a mérés eredményessége szempontjából:

- az adott minta legyen jellemző a vizsgálandó anyagra
- a minta homogén legyen (ha a vizsgálandó anyag szemcsemérete nem elég kicsi/nem elég homogén, őrölni szükséges, amit a kapott por homogenizálása követ)
- ne tartalmazzon kis részecskéket

- a minta felülete kellően sima legyen, hogy ezáltal ki tudjuk küszöbölni a felületi hatások mért intenzitásra való hatását

Ahhoz, hogy a legmegfelelőbb mintakészítési módszert ki tudjuk választani, ismernünk kell a rendelkezésre álló mintatömeget, a meghatározandó elemeket, a kívánt detektálási határt, a mérés idejét és a szükséges pontosságot (Uzonyi 2007, Függelék 5).

#### 4.3. Rézakkumuláció vizsgálata laboratóriumi kísérletből származó ezüstkárászokban

A réz esszenciális elem az élő szervezetek számára beleértve a halakat is (OGINO & YANG 1980, SATOH *et al.* 1983), ugyanakkor az akkumuláció révén igen potens toxikus elem (HARRIS 1991, WATANABE *et al.* 1997, PENA *et al.* 1999). A nyomelem felvétel legmagasabb a táplálékon keresztül (SÁNDOR 2000), amit a szervezet jól kontrollál nagyobb koncentrációban jelenlévő nehézfémek esetén is (HOLLIS 1997). A nehézfémfelvételt befolyásolja, hogy az adott egyed mely fajhoz tartozik, illetve a táplálkozási habitus is. Tekintettel arra, hogy a vízi környezet minőségével szoros összefüggést mutat az esszenciális nyomelemek (Cu, Zn, Mn, Fe, stb.) felhalmozódása illetve hiánya, került megtervezésre és kivitelezésre a rézakkumuláció vizsgálata laboratóriumi kísérletsorozat keretében.

A halak a vízi táplálékláncokban a legmagasabb trofikus szinten foglalnak helyet. Magas biokoncentrációs faktoruk miatt, hosszú időn át képesek az életterüket érő hatások nyomait megőrizni. (MEILI 1991). A szennyeződés a halak szervezetében csak akkor mutatható ki, ha az végighaladva a tápláléklánc egyed elemein eléri a trofikus szintjüket. A halak szerveiben mért fémkoncentrációk értéke a felvételi, a tárolási és a leadási folyamatok, továbbá az elemek felezési idejének integrációjából adódik (MATSUI 1991). A vizsgálatok során a halak méretét, korától sem lehet figyelmen kívül hagyni (PHILLIPS 1980, BEUMER & BACHER 1982). A szakirodalomban nagyon kevés takarmányon át felvett rézmergezéssel

kapcsolatos kísérletet lehet találni a meleg- és hidegvízi halfajok esetén, kevés viszonyítási alap áll rendelkezésre, így az ismeretek igen szűkösek a mérgezés követő gyógyulásokról is (SHAW & HANDY 2005). NEMCSÓK *et al.* (1986) a halak nehézfém terhelését vizsgálva megállapították, a réz jól akkumulálódik a halak különböző szerveiben és ott felhalmozódva szövetkárosodást okozhat. Több fokozatban károsít: beépül a vázizomba, majd mobilizálódik és máj, kopolytú, vese, agy sorrendben fejti ki toxikus hatását. V.-BALOGH & SALÁNKI (1986) dévérkeszegben vizsgálták a nehézfém koncentrációk változását. Megállapították, hogy a vese alkalmas alacsonyabb szintű fémszennyezések észlelésére. Kadmium, higany, ólom, valamint két létfontosságú elem a réz és cink koncentrációk alakulását vizsgálta (FARKAS *et al.* 1999) balatoni halfajok (dévérkeszeg, fogassüllő, angolna) esetében máj, izom és kopolytú mintákban. Kimutatták, hogy a máj fém-tároló szerepe minden halfajnál a kadmium és réz, angolnában ezen elemek mellett az ólom akkumulációban érvényesül legjobban. ALI *et al.* (2003) eltérő szubletális réz koncentrációk hatását vizsgálták nílusi tilápia esetében. Vízben oldott és takarmányba kevert módon vizsgálta BIELMYER *et al.* (2006) a réz hatását. Megállapították, hogy amíg a vízben oldott réz szintjének emelése nem idézett elő kimutatható szöveti rézfelhalmozódást, a takarmányba kevert nehézfém szignifikáns változásokat okozott a májban és a bélben. SHAW & HANDY (2005), WU *et al.* (2005), MORKORE & AUSTREG (2004) közleményeiben találunk táplálékkal felvett réz akkumulációra irányuló vizsgálatokat a táp típusával, szteroid hormonok alkalmazásával összefüggésben.

Együttműködés keretében, a Kaposvári Egyetem Állattudományi Karának Hallaboratóriumában egy többlépcsős méréssorozat keretében zajlott a kísérlet 2006. 01.30.-2006. 02.27 között. Arra kerestük a választ, hogy a halakban ismert expozíciós idő, és takarmányon át bevitt meghatározott rézmennyiség esetén hogyan változik az akkumulálódott rézkoncentráció. A mérések elvégzése az MTA Atommagkutató Intézetében történt.

A kísérleti alanyként választott faj az ezüstkárász (*Carassius gibelio* B.) volt, amelynek egyedei a Dinnyési Szaporító és Ivadéknevelő Tógazdaságból kerültek beszerzésre. Tekintettel arra, hogy ez a halfaj tipikusan tág tolerancia-intervallummal rendelkezik (LUTZ & NILSON 1994), a kísérlet tervezésekor feltételezhető volt, hogy a nehézfém-terhelést is jobban fogja tolerálni. A kísérlet során ez igazolódott, egyetlen egyed sem pusztult el.

Az alkalmazott pisztrángtáp (ALLER SAFIR) energiatartalma 17,3 ME MJ/kg (4145 kcal/kg), összetétele a szárazanyagban belül: Nyersfehérje-tartalom: 45%, Nyerszsír-tartalom: 20%, Szénhidrát-tartalom: 16%, Hamu-tartalom: 8%, Cellulóz-tartalom: 2%, Foszfor-tartalom: 1%.

A réz bevitele  $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  formájában történt a tápba, 1 kg táp 500 mg rezet (500 ppm Cu) tartalmazott. A táp átlagos szentömege 0,03 g volt. A kristályos rézszulfátot porceláncsészében való szétzúrást követően vízben feloldva szívattuk fel a táppal, majd 35°C-on tömegállandóságig szárítószekrényben szárítottuk. A kísérlet során 16 akváriumban helyeztük el a halakat, mindegyikbe egyet. A kísérleti ciklusok során rögzített testtömeg, testhossz, takarmányfogyasztás, rézfogyasztás értékeket a 6. táblázat mutatja be. A halak etetése naponta egyszer történt, majd az etetést követően 1 óra elteltével, amikor az egyedek már nem táplálkoztak, a maradék táp eltávolításra került az aljzatról, hogy a kioldódás ne befolyásolja mérési eredményeket. A víz folyamatosan frissítve volt, a szervezetbe nem volt ideje bejutni a tápanyagból esetlegesen kioldódott réznek.

A kísérlet 28 napig tartott úgy, hogy hetente négy egyedem emeltünk ki a kísérletből (étkezés végéhez képest ugyanabban az időpontban, a bélcsatornában lévő réz minden egyedben jelen volt, a tendencia görbe így nem tolódott el). A kiemelt egyedeket túlaltatást követően a minta előkészítésig fagyasztószekrényben tároltuk (CZÉDLI *et al.* 2008, 2012).

5. táblázat: Kísérleti állomány: tömeg, hossz, tömeggyarapodás, takarmányfogyasztás és rézfogyasztás (CZÉDLI *et al.* 2012)

| akváriumszám | kísérleti napok száma | kezdő tömeg (g) | kezdő hossz (mm) | záró tömeg (g) | záró hossz (mm) | tömeggyarapodás (g) | napi tömeggyarapodás (g/nap) | takarmányfogyasztás (g) | Cu fogyasztás (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|---------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1.           | 21                    | 31,51           | 104              | 36,65          | 109             | 5,14                | 0,245                        | 11,08                   | 5,54               |
| 2.           | 21                    | 31,13           | 97               | 32,73          | 101             | 1,6                 | 0,076                        | 11,29                   | 5,625              |
| 3.           | 28                    | 24,34           | 92               | 29,4           | 98              | 5,06                | 0,181                        | 14,1                    | 7,05               |
| 4.           | 7                     | 24,24           | 95               | 25,92          | 99              | 1,68                | 0,24                         | 3,7                     | 1,85               |
| 5.           | 14                    | 20,25           | 92               | 24,03          | 92              | 3,78                | 0,27                         | 7,05                    | 3,525              |
| 6.           | 28                    | 21,66           | 93               | 28,3           | 95              | 6,64                | 0,237                        | 11,72                   | 5,86               |
| 7.           | 28                    | 19,23           | 88               | 24,62          | 92              | 5,39                | 0,193                        | 15,53                   | 7,765              |
| 8.           | 7                     | 30,99           | 100              | 32,39          | 104             | 1,4                 | 0,2                          | 4,36                    | 2,18               |
| 9.           | 14                    | 19,8            | 86               | 21,13          | 88              | 1,33                | 0,095                        | 5,43                    | 2,715              |
| 10.          | 21                    | 24,18           | 94               | 27,83          | 98              | 3,65                | 0,174                        | 8,91                    | 4,455              |
| 11.          | 7                     | 25,31           | 91               | 22,32          | 93              | -2,99               | -0,427                       | 2,73                    | 1,365              |
| 12.          | 21                    | 16,56           | 82               | 17,16          | 85              | 0,6                 | 0,029                        | 5,69                    | 2,845              |
| 13.          | 7                     | 20,21           | 88               | 21,71          | 90              | 1,5                 | 0,214                        | 3,52                    | 1,76               |
| 14.          | 14                    | 22,85           | 90               | 25,36          | 92              | 2,51                | 0,179                        | 6,78                    | 3,39               |
| 15.          | 28                    | 31,61           | 103              | 34,97          | 105             | 3,36                | 0,12                         | 9,06                    | 4,53               |
| 16.          | 14                    | 27,59           | 96               | 30,5           | 102             | 2,91                | 0,208                        | 6,68                    | 3,34               |

A liofilizálás után a minták őrlése nagyteljesítményű darálóval történt, a porítást dörzsmozsárban végeztem el. Tekintettel a kísérletben felhasznált halak kis méretére, a máj, kopolyú és izom minták preparálására nem került sor, az egyedek porított mintáinak homogenizálása történt. A PIXE (VIS 2001) és XRF (INJUK & GRIEKEN 2001) módszerrel történt vizsgálatokhoz haltablettákat készítettünk (kötőanyagot/adalékanyagot nem használtunk) az MTA Atommagkutató Intézetében. A tablettakészítés során a minta összehpréseléséhez 50 kp/cm<sup>2</sup> nyomást alkalmaztunk. A présedényt minden tablettakészítése után etilalkohollal tisztítottuk meg a szennyezések elkerülése végett, továbbá az egyes elkészült tablettákat a mérésig alufóliába csomagolva, szeparáltan tároltuk.

## 5. Eredmények és értékelésük

### 5.1. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának vizsgálata AAS módszerrel

A halak a különböző kémiai elemeket szöveteikben eltérő mértékben képesek felhalmozni. Az akkumuláció legfőbb helye a máj, a kopolyú, a vese és a gonádok (KAPLAN *et al.* 1995, HERMESZ *et al.* 2001, LANGE *et al.* 2002). A különböző szervekben akkumulálódott fémek sorrendje a következőképpen határozható meg ADHIKARI *et al.* (2009) közleménye szerint: máj> vese> kopolyú> bőr> izom.

Az akkumuláció szervezetükben végbemehet aktív felvétellel és különböző passzív folyamatok révén (pl. diffúzióval). A bioakkumuláció folyamatának vizsgálatával képet kaphatunk a táplálékhálózaton keresztül történő felhalmozódásokról, továbbá az ún. rejtett expozíciókról is. Az egyes halfajok esetében megállapítható, hogy az adott táplálkozási szinten elfoglalt helyüktől függően az Pb, Zn, Cr akkumuláció a következőképpen alakul: mindenevők> fitoplanktonfogyasztók> zooplanktonfogyasztók > ragadozók > növényevők (BALASUBRAMANIAN *et al.* 1995).

A nehézfém szennyezés levonulása után 8 hónapos expozíciós idő figyelembevételével történt mintavételezés után célt volt a nehézfém expozíciót túlélt egyedekben akkumulálódott nehézfém (Hg, Pb, Cu, Zn, Cd) koncentráció térbeli eloszlásának vizsgálata, a vizsgálat halfajok esetén tapasztalható koncentráció különbségek, továbbá az egyes szakaszokon mért koncentrációk összehasonlító adatsorának felvétele a hossz-szelvény mentén. A halak szerveiben (izom, máj, kopolyú) mért nehézfém koncentrációk elemzését követően kerül ismertetésre a Tisza öt különböző térségéből kifogott halegyedek szöveteiben tapasztalt nehézfém koncentrációk összehasonlítása (FÜGGELÉK 1,2,3), az eltérő táplálkozású halfajok mintáiban tapasztalt értékek összevetése, illetve a csukák és csukaivadékok szerveiben felhalmozódott nehézfém koncentrációk változásának alakulása az egyed korával összefüggésben. A vizsgálatok célja elsődlegesen a Tisza nehézfém terhelésének vizsgálata

volt a halak szerveiben felhalmozott nehézfémek szintje alapján. A 2000-ben a Szamost és a Tiszát ért szennyezőanyag hullámok levonulása után a halállományokban mért nehézfém koncentrációk értékelése a hatályos 17/1999. (VI.16.) EüM. rendeletben megszabott értékek alapján történt (7. táblázat), (NAGY *et al.* 2002, FÜGGELÉK 4).

6. táblázat: Kivonat az állati eredetű hús és húskészítmények fogyaszthatósági határát nehézfémek vonatkozásában megszabó 17/1999. (VI.16.) EüM rendeletből

| Termék neve                  | Határérték (mg/kg teljes testtömegben) |     |     |     |           |
|------------------------------|--|-----|-----|-----|-----------|
|                              | Cu                                     | Zn  | Pb  | Hg  | Cd        |
| Máj, vese és egyéb belsőség  | 60                                     | 100 | 0,5 | 0,1 | 0,5 – 2,0 |
| Ragadozó halak               | -                                      | -   | 0,5 | 0,3 | 0,1       |
| Egyéb hal és halkészítmények | -                                      | -   | 0,5 | 1,0 | 0,1       |

Tekintettel arra, hogy a 17/1999. (VI.16.) EüM. rendelet réz és cink vonatkozásában máj/vese/és egyéb belsőség esetében határoz meg határértéket (ragadozó halakra, egyéb hal és halkészítményekre nem), WACHS 1989-ben publikált „Ökológiailag megengedett nehézfém-koncentrációk a vízi környezetben” c. tanulmányában közreadott Cu és Zn határérték koncentrációkat is figyelembe vettem az értékelésnél (WACHS 1989). A 17/1999. (VI.16.) rendeletben a halak esetében a réz és a cink vonatkozásában nem találunk határértékeket, ezért az egyes halak réz és cink tartalmának értékeit az egyéb állati belsőségek, valamint a májra és vesére alkalmazott határértékével érdemes egybevetni (NAGY *et al.* 2002). A táblázatból egyértelműen kitűnik, hogy a rendelet által érintett nem esszenciális nehézfémek közül a kadmium tekinthető a legveszélyesebbnek.

### **5.1.1. A nehézfémek (Hg, Pb, Cu, Cd) felhalmozódásában tapasztalt különbségek a vizsgált halfajok esetén**

Az eredmények összevetését, a leszűrhető tendenciákat a Függelék 2. (tiszai halfajok nehézfémtartalmának vizsgálata – összesített eredmények) alapján mutatom be.

#### **5.1.1.1. Balin minták elemzése**

A balin mintákban mért nehézfém értékek széles tartományban mozognak. Lárvakorban kerekeshérgemet, planktonokat fogyasztanak, a néhány hónapos ivadék alkalmoszerűen már ragadozással is megpróbálkozik. A felnőtt példányok ragadozó életmódot folytatnak, táplálékukat pontyfélék (kűsz, garda, keszegek), vízre hulló rovarok, békák képezik (PINTÉR 2002). A vízi táplálékláncban másodlagos fogyasztóként vagy csúcsragadozóként vesz részt. A májban és izomban megfigyelhető akkumuláció táplálékkal, a kopolyúban detektálható nehézfémek légzés során kerültek kapcsolatba az egyedekkel.

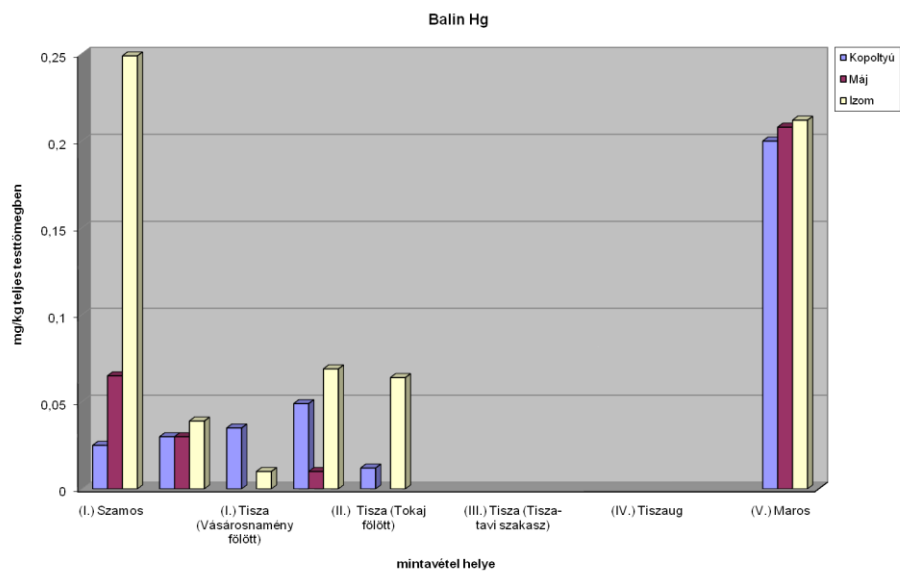
Az eredmények alapján megállapítható (5. ábra), hogy a *higany* esetében a legmagasabb értékeket a Szamos torkolat előtti (izom, 0.249 mg/kg), illetve a Maros (izom 0.212 mg/kg) mintavételi helyről származó mintákban mértük, melyek egyértelműen jelzik a higany táplálékkal történt felvételét. Ezen értékek sem a 17/1999. (VI. 16.) EüM rendeletben, sem az EU 1881/2006/EK rendeletében higanyra meghatározott határértéket nem lépték túl. A Szamos és a Marosból fogott egyedek izomszövetében közel azonos mennyiségben van jelen higany. A Szamosban az izomban volt mérhető a legmagasabb érték, a Maroson viszont mindhárom szövet közel azonos mértékben tartalmaz higanyt.

Az *ólom* esetében a mért értékek a Szamos, Bodrog és a Tisza Tokaj fölötti szakaszán határértéken belül mozogtak, a Marosból kifogott egyed májában haladta meg a határértéket az Pb koncentráció: 1,127 mg/kg értéket mértünk, amely a magyar szabványban meghatározott határérték 225 %-a. A Szamostól a Maros felé haladva a kopolyú minták Pb tartalma emelkedő tendenciát mutat, a Maroson 7,4-szeres koncentrációt

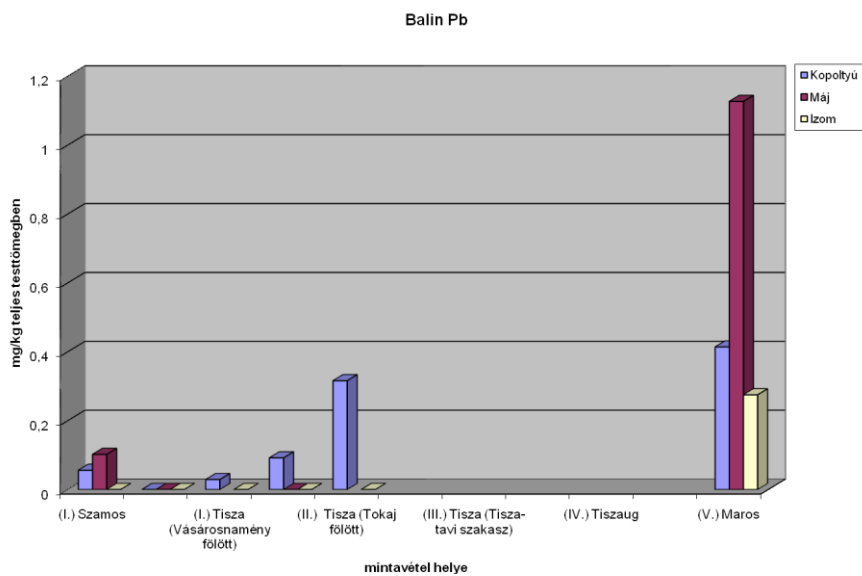
mértünk a Szamoson fogott egyedhez képest, mely érték a Maros Pb terhelésének következményeként értelmezhető. A májminták tekintetében 11-szeres koncentráció eltérést tapasztaltunk.

A réz vonatkozásában minden esetben a májban halmozódott fel a legtöbb mennyiség. Az eredmények alapján megállapítható, hogy mennyisége minden térségben jelentősen alatta volt az egyéb állati belsőségek számára meghatározott értéknek. A Szamosból származó májminta 11,86 mg/kg, a Marosból származó pedig 19,98 mg/kg rézkoncentrációt tartalmazott. A magas réztartalommal jellemezhető Szamosból illetve Marosból származó minták krónikus nehézfém expozíciónak kitett területekről kerültek begyűjtésre. Ha a Felső-Tiszán (10,4 mg/kg) illetve a Bodrogon (9,55 mg/kg) gyűjtött mintát összevetjük a Marosból (19,98 mg/kg) származó májmintával, lineárisan emelkedő tendencia figyelhető meg az alvízi szakasz felé haladva. Az izomszövetekben mért koncentrációk tekintetében csökkenő tendencia rajzolódik ki a Tiszán az alvízi szakasz felé haladva. A Szamoson és a Maroson fogott egyedek esetében a magas koncentráció az adott vízfolyások terheltségére utal. A tiszai mintákban tapasztalható koncentráció csökkenésében a hígulás döntő szerepet játszott (NAGY *et al.* 2002).

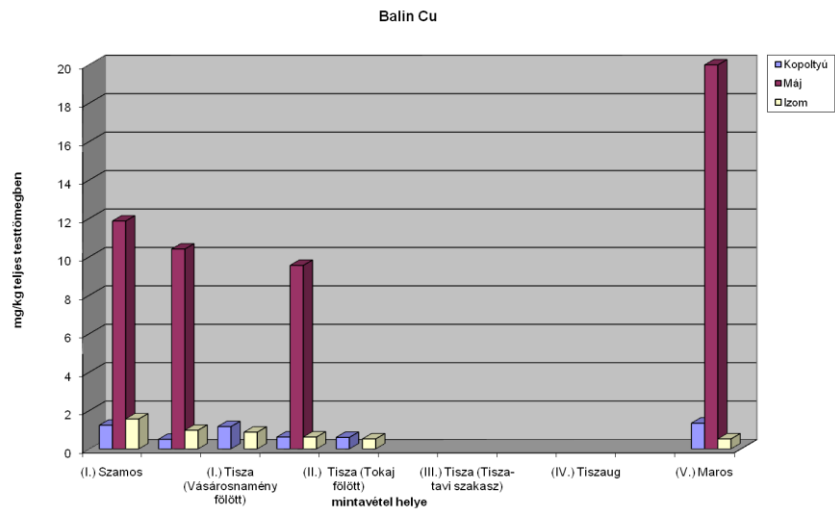
Kadmiumot kopoltyú és májminták vizsgálata során tudtunk több egyed esetében kimutatni. A Szamos és Maros vízfolyásokból származó májminták kadmium koncentrációja túllépte a magyar rendelet szerint vett határértéket (0,1 mg/kg). A májminták Cd tartalmát vizsgálva megállapítható, hogy a Szamos-Bodrog viszonylatában csökkenő tendencia figyelhető meg. A Maroson fogott egyed mája 4,3-szeres Cd koncentrációt tartalmazott a Bodrogon fogott egyedéhez képest (NAGY *et al.* 2002).



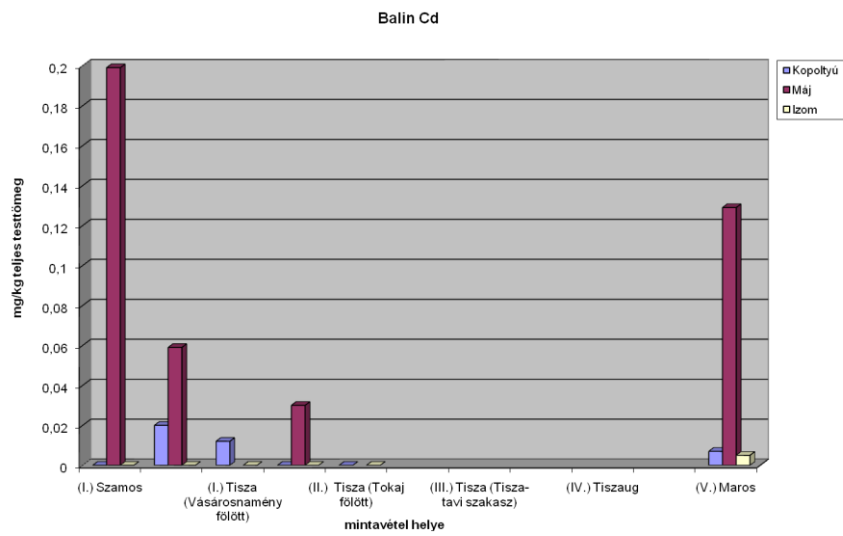
5/ a ábra: Balin minták Hg koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



5/ b ábra: Balin minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



5/ c ábra: Balin minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



5/ d ábra: Balin minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

### 5.1.1.2. Csuka minták elemzése

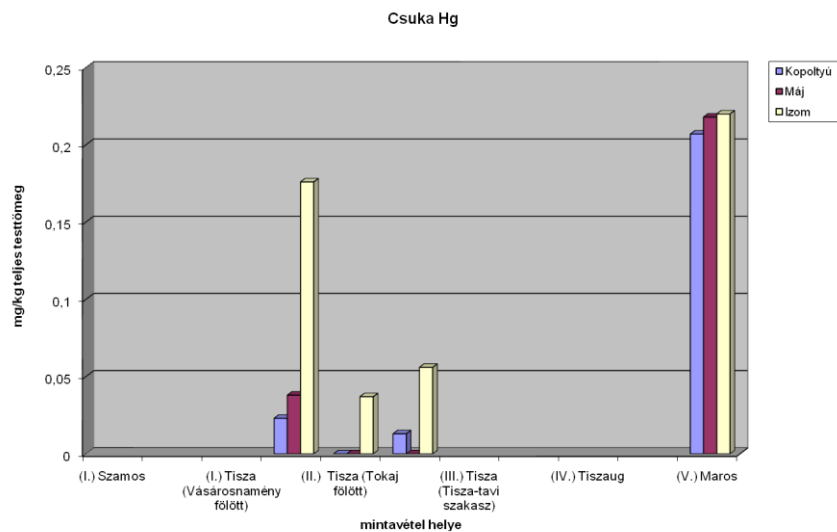
A kifejlett csuka minden olyan halfajt elfogyaszt, amelyhez hozzájut. Növekedésükkel párhuzamosan a mind nagyobb termetű prédát részesítik előnyben. A halakon kívül apró, vízbe esett emlősöket, apró vízimadarakat, és békákat is elfogyaszt. Egyike vizeink legjobb növekedési eréllyel rendelkező halfajainak, amely optimális körülmények között rendkívül gyorsan gyarapítja testnagyságát. Hazánkban ez idáig egyedül a Tisza tiszafüredi szakaszán vizsgálták a csuka növekedését (PINTÉR 2002, HARKA 1981).

A csukák izomszövetének *higany* koncentrációja a Bodrog torkolat előtti (0,176 mg/kg) illetve a Marosból fogott (0,22 mg/kg) mintákban volt magasabb. A Tisza-tó tározóterében ez az érték 0,056 mg/kg volt. A Bodrog torkolat előtt vett mintában 4,7-szeres értéket mértük a Tokaj fölötti mintavételi helyről származó mintához képest. A Tisza-tó tározótérről származó mintában emelkedett koncentráció mérhető. A határértéket egyik esetben sem haladták meg a mért értékek. Az eredmények alapján látható, hogy a Marosból fogott egyedek izomszövetében a higany koncentráció a Tisza-tavi egyedekben mért koncentráció négyszerese. A magas érték a Maroson érkező kommunális és ipari terheléseknek tulajdonítható.

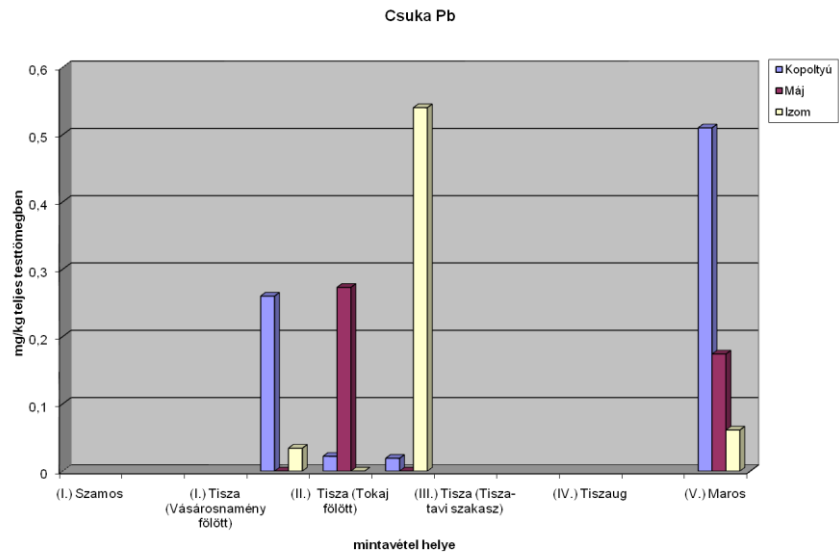
A mintákban mért *ólom* koncentráció tekintetében megállapítható, hogy a középszakaszon, a Tisza-tó tározóterében volt tapasztalható markánsan elkülönülő, az izomszövetben határértéket meghaladó érték (0,54 mg/kg). A tározó térről fogott minta Pb koncentrációja 15,88-szorosa volt a Bodrogból származó mintáénak. Májmintákban a Tisza Tokaj fölötti szakaszán és a Maroson mértünk magasabb értékeket. A kopoltyú mintákat vizsgálva megállapítható, hogy a Bodrogból származó minta Pb koncentrációja 13,68-szorosa volt a Tisza-tavi szakasról származó mintáénak, ami a hígulással magyarázható. A Marosból fogott egyed kopoltyújában viszont kiemelkedően magas ólom koncentrációt mértünk (közel 27-szerese a Tisza-tavi minta koncentrációjának), ami a Maroson érkező ólomterheléssel hozható összefüggésbe.

A májmintákban mért réz koncentrációja lineárisan csökkenő tendenciát mutatott az alvízi szakasz felé haladva. A Bodrog torkolat előtt fogott mintákban 21,52 mg/kg, a Tisza-tó tározótérben 15,27 mg/kg, a Marosból gyűjtött egyed májában 10,18 mg/kg réz koncentráció adódott. Határérték túllépést nem tapasztaltunk.

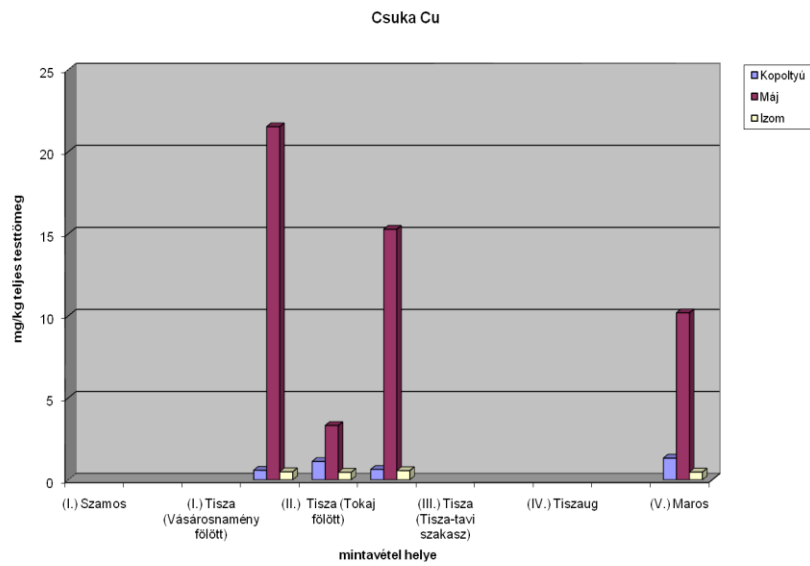
A kadmium tekintetében megállapítható, hogy mind a Tisza-tó tározótérben (izom 0,2 mg/kg), mind pedig a Marosból fogott (máj 0,364 mg/kg) egyedek esetében a mért koncentráció érték meghaladta a hatóságilag előírt határértéket. A magyar szabvány alapján a Tisza-tavi egyed izomszövetének kadmium koncentrációja a határérték kétszerese, a Marosból származó egyed májában pedig a határérték 3,64-szerese volt mérhető (6. ábra, NAGY *et al.* 2002).



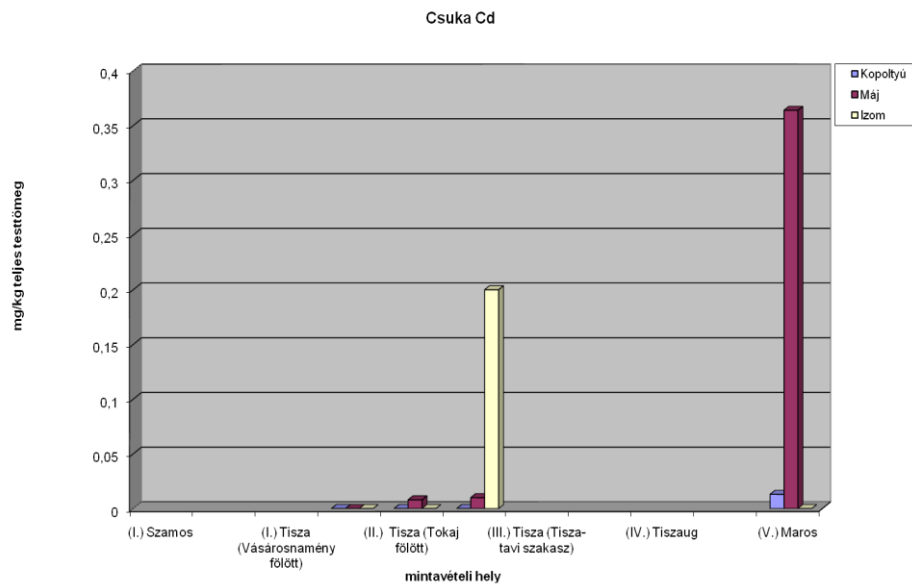
6/ a ábra: Csuka minták Hg koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



6/ b ábra: Csuka minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



6/ c ábra: Csuka minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



6/ d ábra: Csuka minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

### 5.1.1.3. Csukaivadék minták elemzése

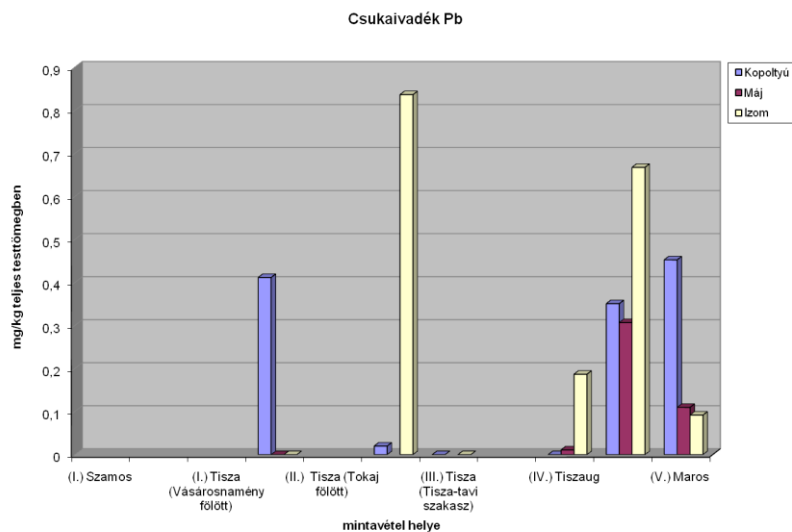
A csukaivadékok táplálékát kezdetben kerekeshéjúak és nagyobb planktonszervezetek képezik, majd a 20 mm-es ivadékok már ragadozó életmódra térnek át (PINTÉR 2002) és az első életévükben halakat, rovarlárvákat, rákokat (HANCZ 1998), csigákat fogyasztanak. Az Ócsai égerlápon végeztek vizsgálatokat ezzel kapcsolatban (GUTI, ANDRIKOVICS ÉS BÍRÓ 1991, PINTÉR 2002). A kannibalizmus is igen erőteljes lehet esetükben: búvóhelyek hiánya, hőmérséklet, állománysűrűség, rendelkezésre álló táplálékmenyiség függvényében (DIANA 1996, SKOV 2004).

Az ivadékokból származó minták (7. ábra) *higany* tartalma a kimutathatósági határérték alatt volt.

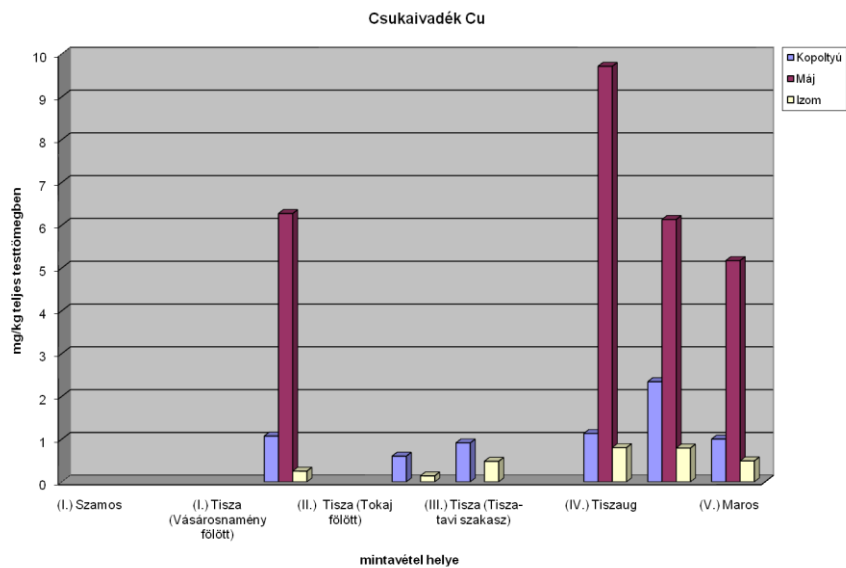
Az *ólom* esetében hat mintavételi helyről származó csukaivadék minta elemzésére került sor. Az eredményeket értékelve látható, hogy a legmagasabb ólom koncentráció értékek a Tisza-tó tározóterében (izom 0,837 mg/kg) illetve a Tisza szegedi, Maros torkolat előtti szakaszán (izom 0,668 mg/kg) adódtak. Mindkét érték meghaladta a magyar szabványban ólomra meghatározott 0,5 mg/kg értéket.

A *réz* koncentrációkat figyelembe véve megállapítható, hogy a csukaivadékok esetében a vártnak megfelelően kisebb rézkoncentráció értékek adódtak az előzőekben ismertetett adult egyedek mintáihoz képest. A legmagasabb értékeket a Bodrog torkolat előtt (máj 6,27 mg/kg) illetve Tiszaugnál (máj 9,71 mg/kg) mértük.

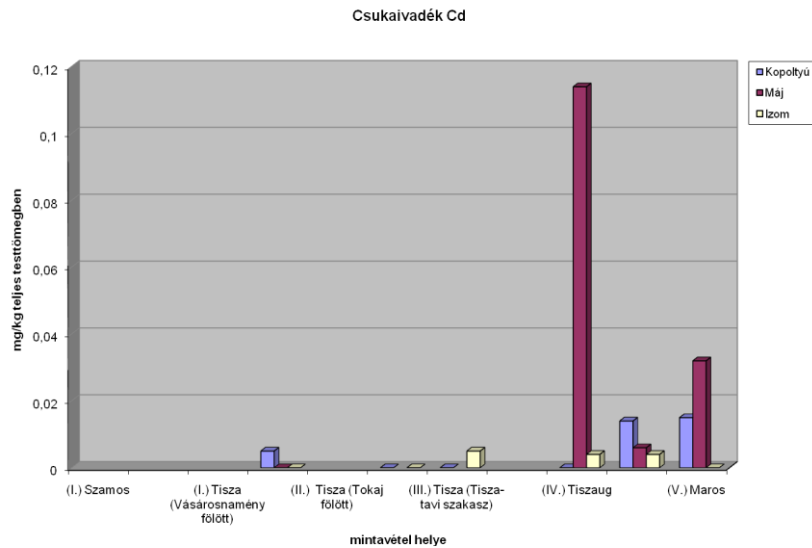
A csukaivadékok *kadmium* koncentrációja egyedül a Tiszaugnál gyűjtött mintákban (máj 0,114 mg/kg) haladta meg a magyar szabványban megállapított határértéket (NAGY *et al.* 2002).



7/a ábra: Csukaivadék minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



7/ b ábra: Csukaivadék minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



7/ c ábra: Csukaivadék minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

#### 5.1.1.4. Harcsa minták elemzése

A harcsaivadékok sokáig folytatnak plankton és bentoszevő táplálkozást, majd táplálékát ágascsápú rákok, kandicsfélék, árvaszúnyoglárva képezik. A növedékek és felnött harcsák minden számukra hozzáférhető állati táplálékot élöt és dögot egyaránt elfogyasztanak. A fő táplálékot a halak képezik, de apró kérészlárvaikat, vízimadarakat és vízbe esett emlösöket is fogyasztanak (PINTÉR 2002, HANCZ 2007). Oxigénigénye alacsony, a vizek szennyezödését is viszonylag jól türi (PINTÉR 2002). Az intenzív táplálkozás, a táplálék változatos összetétele az elfogyasztott táplálék jó hasznosulását teszi lehetővé. Egyike a legjobb növededési erélyt mutató halainknak, amelyik még idösebb korban is képes jelentös gyarapodásra (PINTÉR 2002).

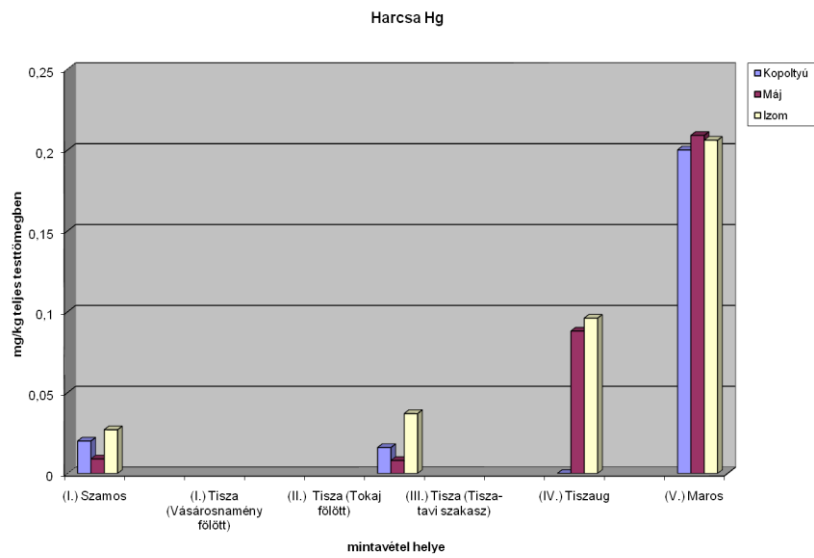
A Tisza hossz-szelvénye mentén fogott harcsák (8. ábra) izomszövetének *higany*mintázata két jól elkülönülő csoportra osztható. Alacsony higanytartalommal jellemezhetőek a Szamosból (0,027 mg/kg) és a Tisza-tó tározóteréből (0,037 mg/kg) származó minták. Tiszaugtól az alvízi szakasz felé haladva a koncentráció növededése figyelhető meg. A tiszauagi minták higanykoncentrációja (0,096 mg/kg) a Szamosból származó mintákhoz képest 3,55-szörös, a Tisza-tavi tározóteréből származókhöz viszonyítva pedig 2,59-szeres értéket mutat. A Maros torkolatnál fogott harcsa izomszövetében 0,206 mg/kg koncentrációt mértünk, ami az előzőekben ismertett adatokhoz képest 5-7-szeres érték. A folyás irányában növedkő tendencia figyelhető meg. A magyar szabványban meghatározott határértéket viszont egyik minta Hg tartalma sem lépte túl.

Az *ólom* koncentráció esetében az izomminták eredményeit figyelembe véve megállapítható, hogy a tiszauagi minta Pb koncentrációja volt a legmagasabb (0,254 mg/kg). Az Alsó-Tisza szakaszon ennél kisebb, kb. harmadára csökkent ólomtartalom figyelhető meg az izommintákban. A májmintákban meghatározott ólom koncentráció közel azonos értékeket mutatott: Tiszaug- 0,231 mg/kg, Maros torkolat- 0,27 mg/kg.

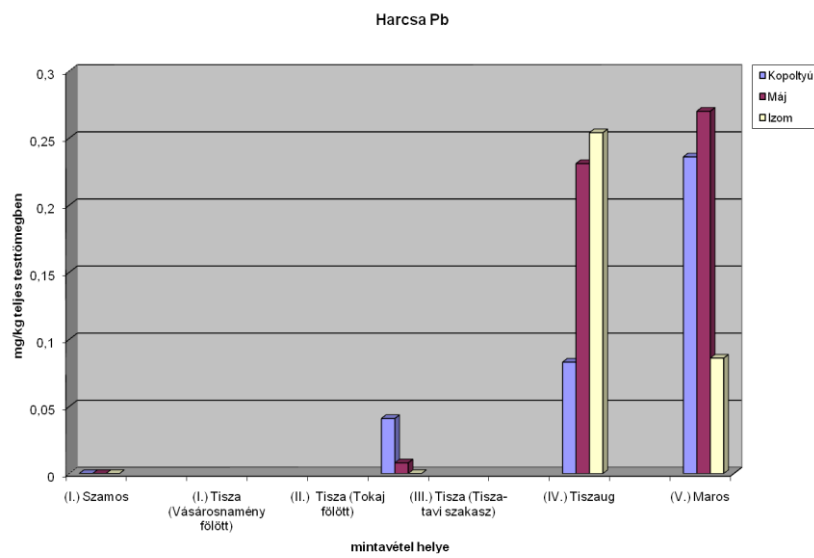
A kopolyú mintákban mért koncentráció értékek tekintetében elmondható, hogy a Tisza-tó tározótértől (0,041 mg/kg) Tiszaugon át (0,083 mg/kg) a Maros torkolat felé haladva (0,236 mg/kg) egyértelműen látszik a lineáris növekedés. A Marosban minden szervben emelkedett az ólom mennyisége a más térségben fogott egyedekhez képest. A higanyhoz hasonlóan az ólom esetében is elmondható, hogy a folyás irányában növekvő tendenciát mutat. Az értékek azonban minden esetben határértéken belül mozogtak.

A réztartalom meghatározása kopolyú és májmintákból történt. A réz szinte mindenhol azonos mértékben dúsult a kopolyúban és a májban, de igen alacsony szinten. A legmagasabb értékek a Szamosból (kopolyú 3,07 mg/kg) illetve a Marosból (máj 3,79 mg/kg) fogott egyedekben adódtak. A Tisza-tó tározótérben a koncentráció értéke 2,06 mg/kg és 2,54 mg/kg volt, Tiszaug térségében tovább csökkent 1,77 mg/kg és 1,65 mg/kg értékeket mértünk. A réz esetében tehát látható, hogy Tiszaugtól a felvízi illetve az alvízi szakasz felé haladva emelkedő tendencia mutatkozik.

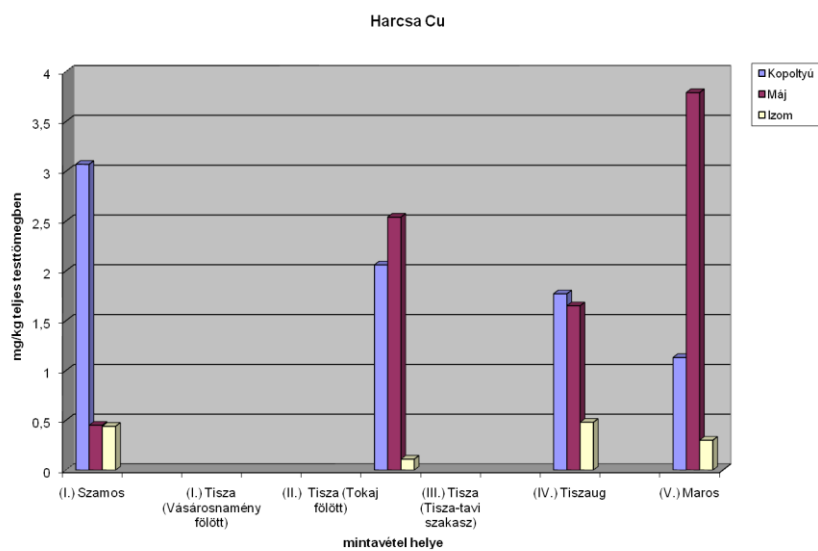
A harcásák *kadmium* tartalmát hasonlóan a rézhez kopolyú és májmintákból határoztuk meg. A határértéknél jelentősen magasabb koncentrációt a Szamosból (máj 0,212 mg/kg) és a Marosból (máj 0,403 mg/kg) származó egyedek májmintáiban mértünk, melyekben a maximálisan megengedett fémtartalom kétszeres illetve négyszeres értékét kaptuk eredményül (NAGY *et al.* 2002).



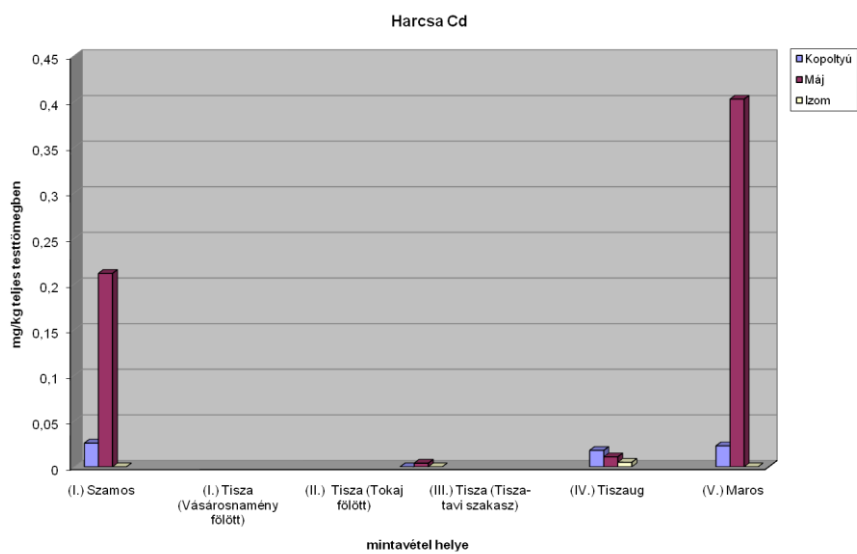
8/a ábra: Harcsa minták Hg koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



8/b ábra: Harcsa minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



8/ c ábra: Harcsa minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



8/ d ábra: Harcsa minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

#### 5.1.1.5. Kűsz minták elemzése

A kűsz ivadékok táplálékát zooplankton és lebegő algák képezik. A nagyobb példányok rovarlárvákat és vízbe hulló rovarokat is fogyasztanak. A kifejlett idősebb kűsök mindenevők, plankton, kövekre tapadt algabevonatot, továbbá halivadékokat is fogyasztanak, elsősorban fajtársaikat. Fontos szerepet játszanak ragadozóhalaink táplálékában, legfontosabb táplálékbázisát képezik a fogassüllőnek, és a balinnak (PINTÉR 2002).

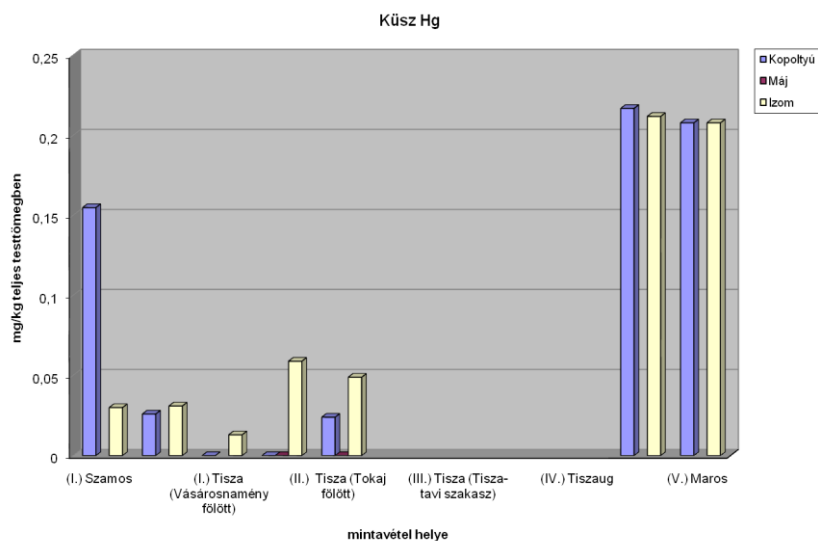
A *higany* koncentráció értékeket kopoltyú és izomszövet mintákból határoztuk meg. A kopoltyú minták tekintetében a legmagasabb értéket a szegedi Maros torkolat előtti mintavételi helyről származó mintában mértük (0,217 mg/kg). Az izomszövet esetében is a legmagasabb Hg koncentrációjú minta a Maros torkolat előtti mintavételi helyről származott (0,212 mg/kg) amely a Bodrog torkolat előtti mintavételi helyről származó egyedben mért érték (0,059 mg/kg) 3,6-szorosa. A határértéket a mért koncentrációk egyik esetben sem lépték túl.

Az *ólom* esetében a kopoltyú mintákban mért koncentráció értékek alapján elmondható, hogy a Felső-Tiszától haladva Szeged felé csökken az Pb koncentráció. A szennyezőanyagok koncentrációjának csökkenését a levonuló nehézfém-szennyezés során a kiülepedés is növelte. Az ólom ülepedett ki a legnagyobb mértékben a nagy fajsúlya miatt. Ez magyarázatot ad a légzés során bekerült kopoltyúkban akkumulálódott Pb koncentrációk alakulására. A Felső-Tiszán a Szamos előtt vett mintában viszonylag alacsony (kopoltyú 0,111 mg/kg) értéket kaptunk, a Tisza Tokaj fölötti szakaszán (kopoltyú 1,036 mg/kg) viszont kiugróan magas értéket tapasztaltunk. A Marosból származó mintában szintén alacsonyabb érték adódott (kopoltyú 0,306 mg/kg).

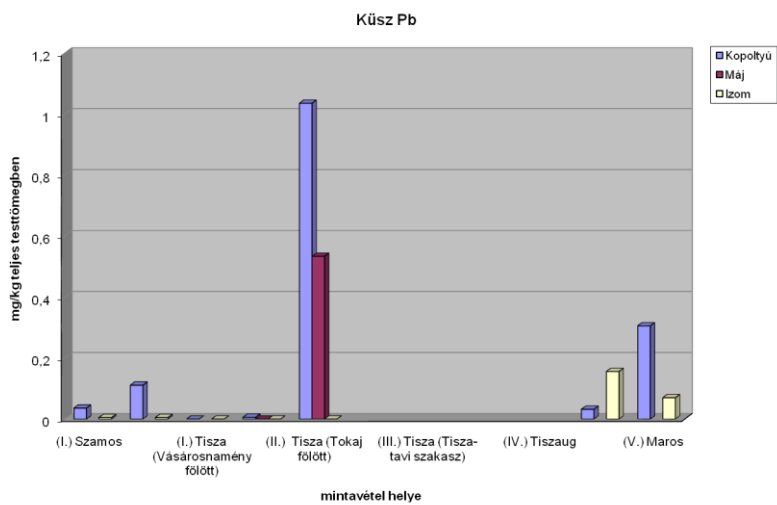
A *réz*koncentráció értékeket elemezve megállapítható, hogy a legmagasabb értékek a Bodrog torkolat előtti (5,77 mg/kg) és a Tokaj fölötti (3,41 mg/kg) mintavételi helyről származó májmintákban jelentkeztek.

A szegedi Maros torkolatnál vett kopoltyúmintában a koncentráció értéke csökkent (2,65 mg/kg) a Tisza Vásárosnamény fölötti szakaszáról származó mintában mért értékhez (kopoltyú 3,34 mg/kg) képest.

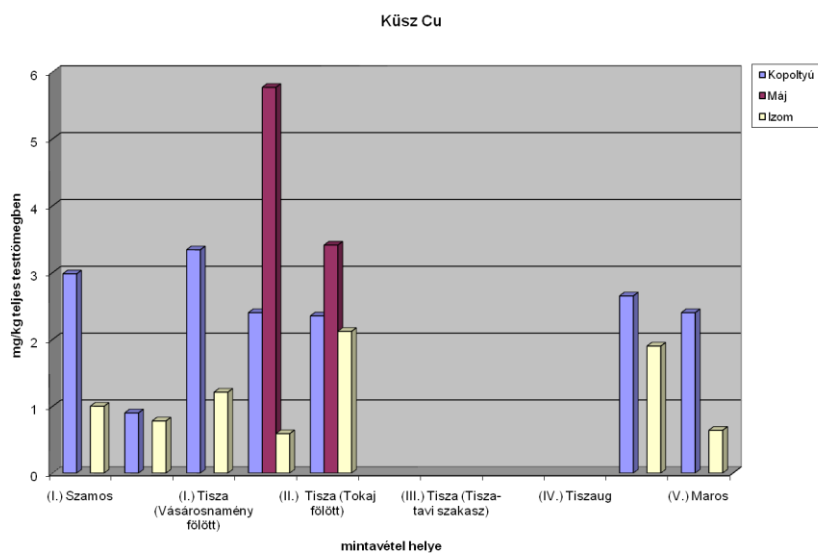
A *kadmium* értékek meghatározása céljából kopoltyú, izomszövet és májminták elemzésére került sor. A Bodrog torkolat előtt vett kopoltyúmintában 0,006 mg/kg érték adódott, amely a Szamoson vett mintában mért érték fele (NAGY *et al.* 2002). A kopoltyú minták tekintetében látható, hogy a Maroson vett minta Cd tartalma (0,252 mg/kg) 21-szerese a Szamoson vett mintáénak (0,012 mg/kg), amely értelemszerűen meghaladja a rendeletben megadott határértéket. Ezen adatok egyértelműen a Maros Cd terheltségére mutatnak rá (9. ábra).



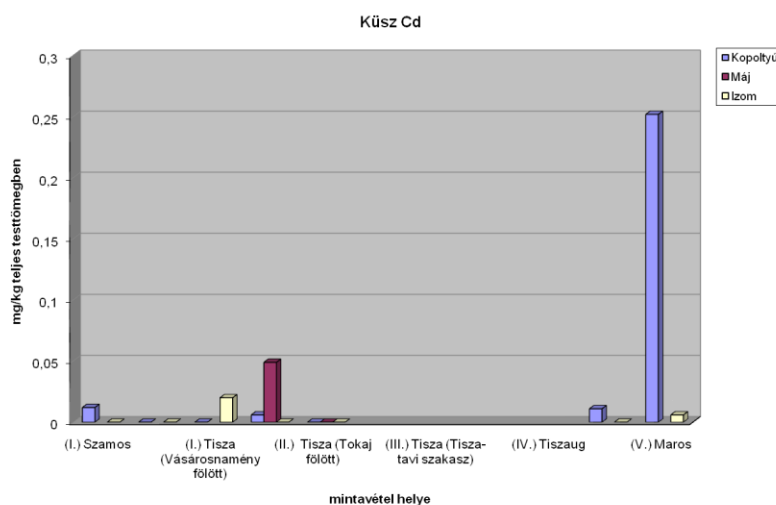
9/a ábra: Küsz minták Hg koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



9/ b ábra: Kűsz minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



9/ c ábra: Kűsz minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



9/ d ábra: Küsz minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

#### 5.1.1.6. Süllő minták elemzése

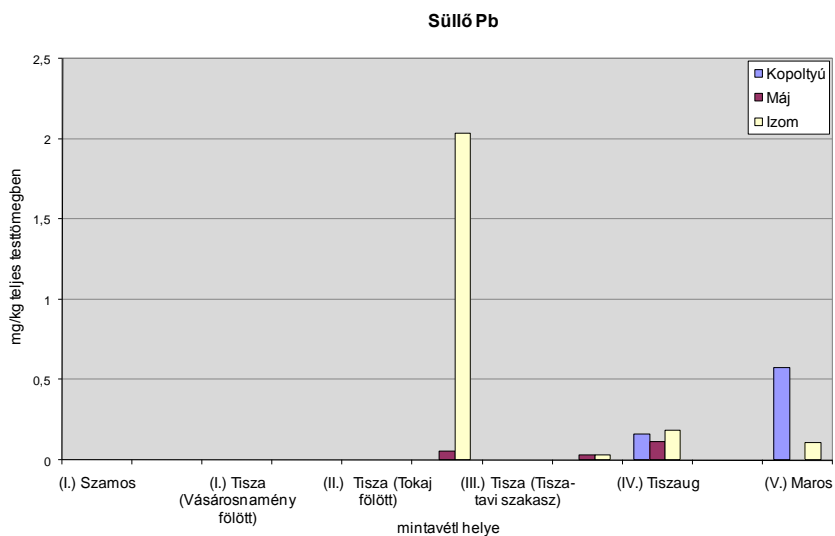
A süllő lárvái planktonikus szervezetekkel táplálkoznak kezdetben, fokozatosan térnek át a kandicsrákokra, ágascsapú rákokra és az árvaszúnyoglárvákra. Felnőtt korában ragadozó életmódot folytat, táplálékát a kis testmagasságú halfajok alkotják, azokat megfelelő hatékonysággal transzformálja különlegesen jó minőségű halhússá (PINTÉR 2002).

A gyűjtött minták *higany* tartalma a kimutathatósági határérték alatt volt. A folyó mentén az alsóbb szakaszok felé haladva bizonyos dúsulás megfigyelhető.

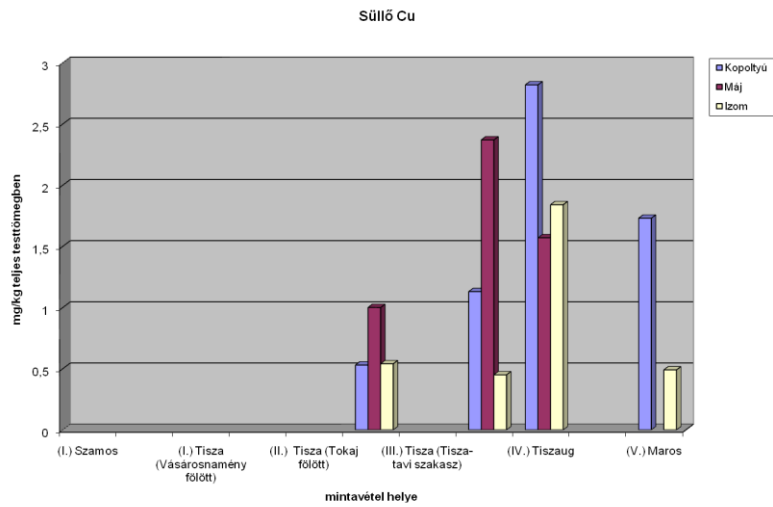
Az *ólom* esetében a Tisza-tó tározóterén, Tiszaugnál és a Maroson történt mintavétel. A süllő izomszövetében mért Pb koncentráció értéke 2,003 mg/kg volt, amely a maximálisan megengedett határérték négyszerese. A Tiszaugnál illetve a Maroson történt minták elemzése során kapott eredmények azt mutatják, hogy amíg a középszakaszon megemelkedett koncentráció figyelhető meg, addig az Alsó-Tisza szakasz felé haladva lényegesen kisebb ólomtartalom jellemző.

A réz koncentrációk meghatározása máj, kopolyú és izomszövet mintákból történt. A Tisza-tó tározóterében (1 mg/kg) mért értékhez képest a Kiskörei duzzasztó alatt ennek kétszeresét kaptuk (2,37 mg/kg). A legmagasabb Cu koncentráció értéket a Tiszaugnál fogott egyed kopolyújában mértük (2,82 mg/kg). Ezzel szemben ugyanezen egyed izomszövetében ez az érték lényegesen kisebb (1,84 mg/kg) volt. A nehézfém felhalmozódás aktív felvétellel illetve passzív folyamatok révén (diffúzió) történő megvalósulása itt jól érzékelhető.

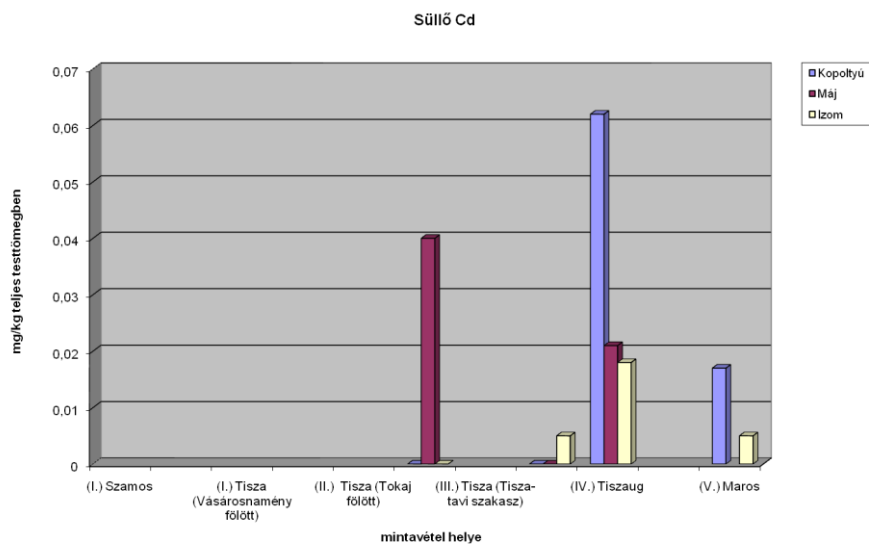
A süllők *kadmium* koncentrációja minden egyes mintavételi helyről származó mintában határérték alatt volt. A Tiszaugnál fogott egyed izomszövetében a koncentráció értéke csupán 0,018 mg/kg volt. Az eredménynek tükrében jól látható, hogy a Tisza-tó tározótól a Tisza alsó szakasza felé haladva csökken a minták kadmium tartalma (10. ábra, NAGY *et al.* 2002).



10/ a ábra: Süllő minták Pb koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



10/ b ábra: Süllő minták Cu koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben



10/ c ábra: Süllő minták Cd koncentrációja [mg/kg] teljes testtömegben

### ***5.1.2. Nehézfém tartalom alakulása kopoltyú, máj, izom mintákban***

A hossz-szelvény mentén észlelt és előzőekben bemutatott koncentráció különbségek előrevetítik a biológiai hozzáférhetőség eltéréseit. A vízfolyásokba kerülő szennyező anyagok lehetnek oldott állapotban, illetve a változó folyássebességtől – így munkavégző képességtől – függően eltérő mennyiségben szállított mennyiségű kolloidális frakcióhoz kötöttek (SZABÓ, 2008).

BÍRÓ szerint a különböző halfajok a környezetük változásaira érzékenyséjük és környezeti igényük szerint eltérő válaszokat adnak, így a mérgeanyagokkal szembeni ellenállóképességük tág határok között változik. A halak élettevékenységét manapság alapvetően veszélyeztetik az élővizekbe jutó nagy szervesanyag-tartalmú szennyvizek, nehézfémek és biocid anyagok. A táplálékhálózatokon keresztül vagy közvetlenül a vízből a halak szervezetébe jutó és a különböző szervekben, szövetekben raktározódó mérgeanyagok lebontása enzimikus reakciókon keresztül, főleg a májban zajlik (BÍRÓ, 2011).

A kopoltyú, máj és izomminták fémtartalmának elemzése, összevetése révén képet kaphatunk az egyes szervekben végbemenő akkumuláció mértékéről (Függelék 3). Előfordul, hogy a halnak csak egyes belső szervei tartalmazzák a toxikus elemeket, de van, amikor maga a halhús is. Ez abban az esetben következik be, amikor a máj már nem tudja méregtelenítő feladatát ellátni.

A minták Hg tartalma 0-0,25 mg/kg tartományban mozgott. Az izom és kopoltyú minták esetében a fémtartalom alapján 2-2 jól elkülönülő csoport figyelhető meg. A maximális értékek a Marosból származó csuka, balin, harcsa, kűsz, süllő mintákban adódtak. A májmintákban erőteljes akkumuláció a kiskörei duzzasztó alatti és tiszzaugi, valamint a Marosból származó mintákban figyelhető meg. Az izomminták esetében a Szamosból és a Bodrogból vett mintákban érzékelhető magasabb koncentráció, a Tisza Tokaj fölötti szakaszáról származó mintákban kisebb értékek mutatkoznak, majd Tokaj-Tiszaug között növekvő tendencia látható. A Maros torkolat előtt és a Marosból vett mintákban közel azonos Hg tartalom mutatható ki.

Az Pb tartalom esetében elmondható, hogy amíg a kopoltyú és májmintákban 0,6 mg/kg illetve 0,4 mg/kg alatti értékeket kaptunk, addig az izomminták esetében az Pb tartalom 0-1 mg/kg tartományban mozgott. A Tisza Tokaj fölötti szakaszán vett küsz kopoltyú és máj, a Marosból származó balin máj, valamint a Tisza-tó tározótérről vett süllő izom mintákban tapasztaltunk kiugróan magas értékeket. Az ólom akkumulációja is függ a halak korától, dinamikusabban növekvő egyedek ólomfelvétele intenzívebb tendenciát mutat. Tavasszal a még hiányos elsődleges produkció következtében a halakat nagyobb szabad ólomkoncentráció fenyegeti a vizekben.

A Tisza-tóban az évente újratermelődő növényi tömeg jelentős része a detritusz táplálékláncban hasznosul, míg a bevonat algái és zooszervezetei fontos haltáplálék bázist képeznek. A zooplankton állomány mennyiségi alakulását nagyban befolyásolta az a tény, hogy 2000-ben a tározó korábbi évekre jellemző üzemvitele a cianid szennyezés miatt eltérően alakult, a tározótér már februárban feltöltésre került. Ugyanakkor az időjárási viszonyok is - korai felmelegedés, nagy tiszai vízhozam - merőben más klímatis, ökológiai viszonyokat teremtettek, mint amelyek az előző években voltak. Mindez azt eredményezte, hogy egyes területeken már májusban olyan növényborítottság alakult ki, mint ami csak később, június-júliusban lett volna várható (VÍZMINŐSÉGI TÁJÉKOZTATÓ, 2001). Ezen tényezők elősegítették a toxikus nyomelemek növényekben való akkumulációját, ezáltal a tápláléklánca való bekerülését. A süllő lárvái planktonikus szervezetekkel táplálkoznak eleinte, ezen időszakban képesek felvenni a zooplanktonok révén akkumulált nehézfémeket, majd a felnőtt példányok a táplálék révén képesek szervezetükben egyre több ólmot felhalmozni, ez magyarázhatja a süllő izomszövetében felhalmozódó magas ólom tartalmat.

A Cu akut toxikus hatása a víz oldott réztartalmától függ. Kadmium egyidejű jelenléte esetén a réz a cinkkel együtt erős additív hatást fejt ki. A réz esetében a minták elemzése során a következő megállapítások tehetők: amíg a kopoltyú és izom mintákban a réztartalom a 0-2,5 mg/kg tartományban mozgott, addig a májminták esetében ez a tartomány 0-15 mg/kg között van. 11,545 mg/kg a májminták átlagos réztartalma. A legmagasabb Cu tartalmat a Bodrogból származó csuka májában mértük. A Szamos-Felső Tisza-Bodrog mintavételi helyek vonatkozásában megállapítható, hogy a májminták Cu tartalma emelkedő tendenciát mutat., a Tisza-tó tározótérben is viszonylag emelkedett értéket

kaptunk. Az izom minták Cu tartalma azonban összetettebb képet mutat. Közel azonos koncentráció értékek adódtak a Szamos, Tisza (Tokaj fölött), Tiszaug, Szeged (Maros torkolat előtt) mintavételi helyekről származó mintákban. A mintákban koncentráció csökkenés folyás irányában lefelé haladva a réz esetében nem igazolható. A Marosból származó minták esetében szintén magas réz érték lett volna várható, tekintettel a szennyezettségére, azonban az izommintákban mért koncentráció meglepő módon a Bodrog torkolat előtti illetve a Tisza-tó tározótérről származó mintákéval hasonló. A táplálkozás erősen befolyásolja a réz akkumulációját, amit a ragadozó halak esetében mért értékek igazolnak.

A Cd tekintetében látható, hogy az izommintákban mért átlagos Cd tartalomhoz képest a májminták átlaga ennek négyszerese, a kopoltyúmintákban pedig háromszorosa. A táplálkozás jelentősen befolyásolja a kadmium akkumulációt. A kopoltyúk a vérrel való telítettségük következtében válnak szennyezetté, a kadmium károsítja az ozmoregulációs képességet, ennek következtében az akkumulálódott mennyiség leadása igen lassan megy végbe, ez magyarázatot ad az általunk vizsgált kopoltyúk magas kadmium tartalmára. A határértéket jelentősen meghaladó koncentrációt a Szamosból, a Tisza-tó tározótérről és a Marosból származó egyedek májmintáiban mértünk, melyekben a maximálisan megengedett fémtartalom közel kétszerese illetve négyszerese volt jelen. A Tisza-tó tározóteréből származó csuka izomszövetében lépte túl a kadmium tartalom a határértéket.

A Zn tartalom a kopoltyú mintákban 0-200 mg/kg tartományban van jelen (legmagasabb értékek a Bodrogból származó mintákban), ez egyértelműen a légzés során került kapcsolatba a halakkal. A májminták esetében a markánsan kitűnő értéket szintén a Bodrogból származó mintákban mértük. A Bodrog vízminőségét a határainkon túli felső vízgyűjtőterület (Szlovákia, Ukrajna) állapota, terhelése határozza meg, ez tehető felelőssé a mintákban detektált magas koncentráció értékekért. Amíg a cinkkoncentráció határérték alatt (100 mg/kg) volt az izomszövetekben, addig a kopoltyú és májminták esetében határérték fölötti koncentrációk is adódtak.

### ***5.1.3. Nehézfém koncentrációk eltérése a Tisza öt különböző térségéből kifogott egyedek szöveteiben***

Hazánk alvizi helyzetéből adódóan vizeink minősége nagymértékben függ az országhatáron túli hatásoktól, a hazai kibocsátások csökkentése

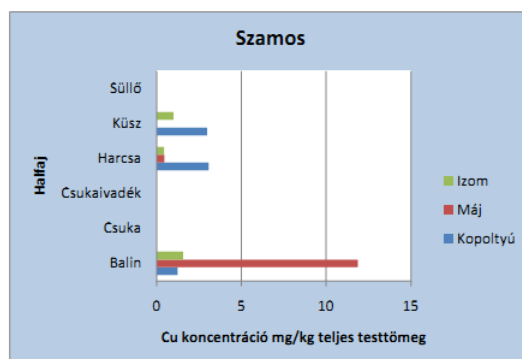
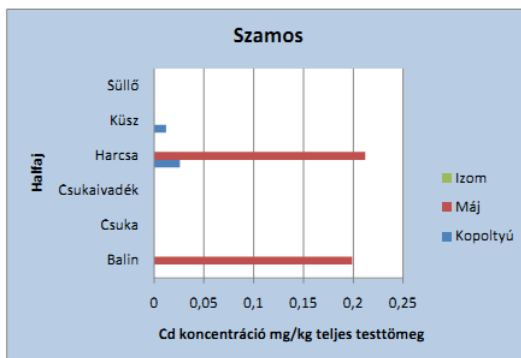
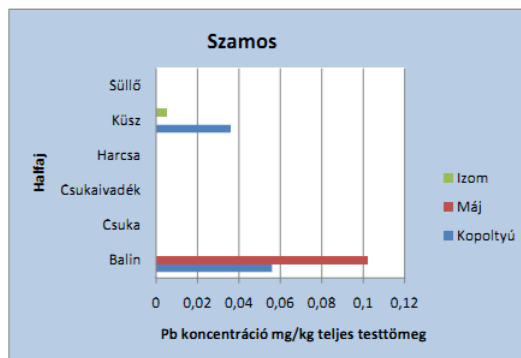
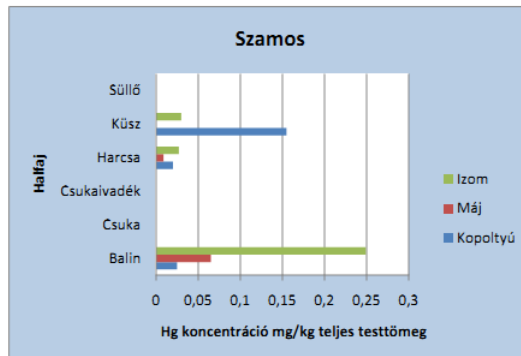
nagy folyóink esetében alig vezet javuláshoz. A hazai vízminőségi problémákat alapvetően az országhatáron túlról belépő víz nehézfém-szennyezettsége jellemzi. A Tisza Tiszabercel feletti szakaszán a vízminőséget alapvetően az Ukrajnából belépő víz nehézfém-szennyezettsége (román eredetű, Borsabányából származó nehézfém) és a visszavisszatérő havária jellegű szennyezés (pl. úszó szemét, nehézfémek) határozza meg. a Szamos, a Kraszna és a Túr vízminőségében ugyancsak meghatározóak a romániai hatások. A Túron a nehézfém, a Krasznán a szerves, a Szamoson pedig majd minden szennyezés jellemző. A Tisza vízminőségének nem jó kémiai besorolása jórészt a romániai, bányászati eredetű kadmium, a fémek tekintetében az ugyaninnen származó cink és réz terhelésnek köszönhető (VGT 2010). A Tisza felső vízgyűjtőjéről érkezett, több hullámban a nehézfém szennyeződés (fő komponensei Pb, Zn, Cu) a Keleti Kárpátok észak- romániai részén található bányavidékekről. Az ólmot, rezet, cinket magával hozó szennyezőhullám 2000. március 11-én érte el hazánkat. A nehézfém terhelés túlnyomó része (több mint 90 %-a) lebegőanyaghoz kötött szennyezőanyag transzportját jelentette. A Tiszán továbbvonnuló szennyező-hullámban a szennyezett lebegőanyag lokális kiülepedése, továbbá a hossz menti diszperzió és a mellékvízfolyások hígító hatása miatt a nehézfém koncentráció maximumok fokozatosan csökkentek. Az ólom-, réz-, cink-koncentrációk a Szamos betorkollásától (Vásárosnaménytól) lefelé seholy sem haladták meg a "jó" vízminőségi osztály határértékeit (LÁSZLÓ, 2000), azonban a különböző ökológiai viszonyokkal (talajtani, hidrológiai, éghajlati) rendelkező tájegységekben a nehézfém-szennyezés törvényszerűségei, tendenciái eltérően mutatkoznak. A fémek esetében leggyakrabban réz és cink határérték túllépés fordul elő. A Tisza vízgyűjtőn markánsan jelentkezik a probléma (VGT 2010).

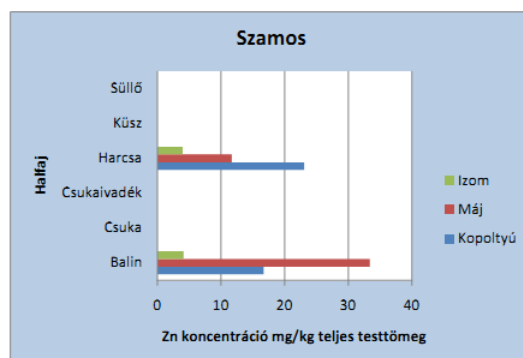
Tekintettel arra, hogy az 5.1.1. és 5.1.2. fejezetben az egyes mintavételi térségekre vonatkozó tendenciák megfogalmazódtak a vizsgált halfajok és azok szerveiben mért értékek kapcsán, ezek ismételt elemzésére nem kerül sor.

### *Szamos*

A Szamost az országhatáron kívülről érkező, nagymértékű ipari és kommunális szennyvízbevezetések terhelik: vízgyűjtő területének 98%-a Románia, 2%-a Magyarország területén helyezkedik el (VÍZGYŰJTŐ GAZDÁLKODÁSI TERV, 2010a).

A Szamoson kűsz, harcsa és balin egyedek kerültek fogásra. A balin izomszövetében a vizsgált elemek közül a Hg esetében mértünk határértéket meghaladó koncentrációt (0,249 mg/kg), a többi elem határérték alatt mozgott, a Cd és Pb koncentráció a kimutathatósági határ alatt volt. A balin májában a Cd (0,199 mg/kg) közelítette meg a határértéket, a többi elem koncentrációja határérték alatt volt. A balin kopoltyújából származó minta esetében megállapítható, hogy a Cd koncentráció a kimutathatósági határ alatt volt, a többi elem koncentrációja határérték alatt mozgott. A harcsa kopoltyú, máj és izom mintákban a vizsgált elemek mindegyikének koncentrációja határérték alatt volt, Pb esetében pedig a kimutathatósági határ alatt. A kűsz kopoltyújában emelkedett Hg és Pb koncentrációt mértünk. A mért Cu és Zn koncentrációk határérték alatt mozgottak. FLEIT (2001) szerint a borsabányai havariát megelőzően érintetlennek tekintett Felső-Tisza szakaszt nagymértékű toxikus nehézfém terhelés érte. A Szamos esetében akut és toxikus hatásokkal egyaránt számolni lehet. Tekintettel arra, hogy a bányazagyok részecskemérete 20-300 µm tartományba esik, így a transzportálódás lehetősége fennállt. A zagyban lévő toxikus nehézfémek ún. biológiai hozzáférhetősége magas, közvetlen felvétel révén a halakba kopoltyún keresztül is bejuthatott. Ez a tény magyarázatot adhat a kűsz és a balin kopoltyújában mért emelkedett Hg és Pb koncentrációra (11. ábra).





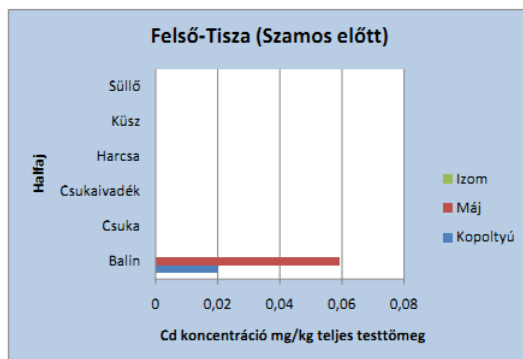
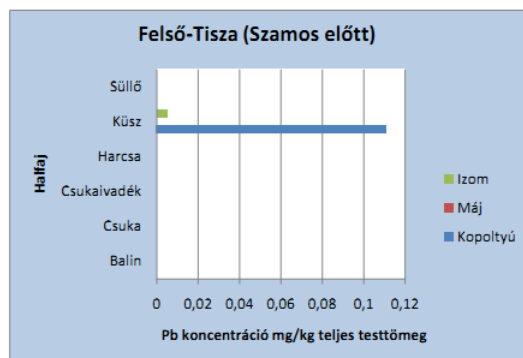
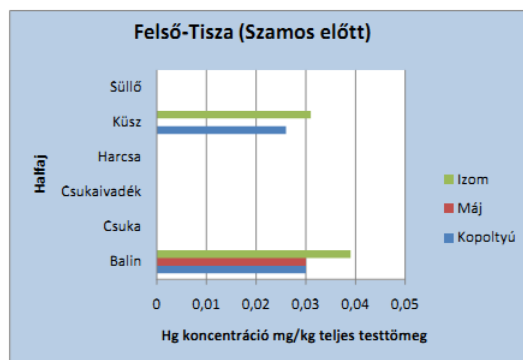
11. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Szamos

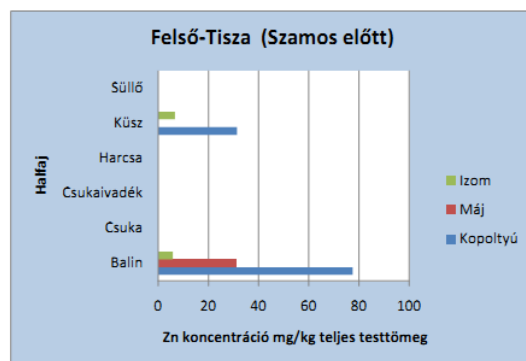
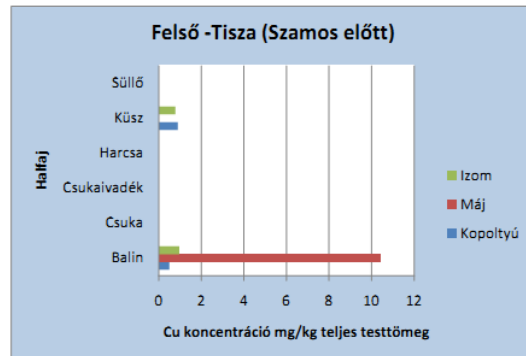
### *Felső-Tisza, Szamos előtt*

A Felső-Tisza vidékén az árvízvédelem érdekében a folyószabályozások idején a vízfolyások vízjárását, lefolyási viszonyait jelentős mértékben megváltoztatták. A kanyarulatokat átvágták, ezzel lerövidítve a medret, így a vízfolyások sebessége növekedett. A Tisza vízjárása állandónak mondható, melyet a folyószabályozások jelentős mértékben befolyásoltak (Vízgyűjtő gazdálkodási terv 2010 b). A Tisza Tiszabecsnél éri el hazánkat, szakaszjellege megváltozik, fokozatosan alsó szakaszjellegűvé válik. A Tisza igen sok lebegtetett hordalékot szállít, vagyis megvan a lehetősége mind az oldott, mind a hordalékhoz kötött szennyező anyagok előfordulásának. A lassan folyó víz kedvez az akkumulációnak, így nem közömbös a hullámtér növényborítottsága, mivel növeli az érdeességet, csökkenti a víz sebességét (SZABÓ, 2008).

A legmagasabb Hg koncentrációt (0,039 mg/kg) a balin izomszövetéből származó mintában mértük, a balin májában és kopoltyújában mért értékekkel közel azonos koncentrációk mutatkoztak a kűsz izomszövetében és kopoltyújában. A kűsz kopoltyújában mértük a legmagasabb Pb koncentrációt (0,11 mg/kg), a többi mintában a koncentráció a kimutathatósági határ alatt volt. A balin májában a Cu koncentráció értéke a Szamoson fogott balin májának rézkoncentrációjával nagyságrendileg megegyezett. A Zn koncentrációk határérték alatt voltak. A Cd koncentrációk a balin máj és kopoltyú

minták kivételével a kimutathatósági határérték alatt mutatkoztak. (12. ábra).

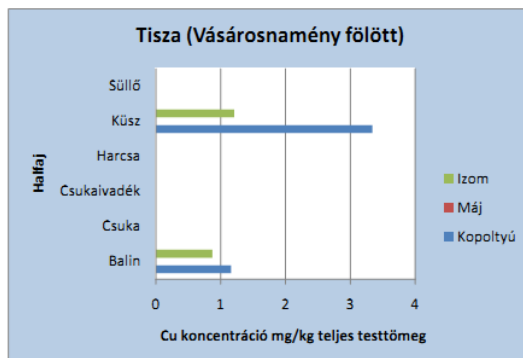
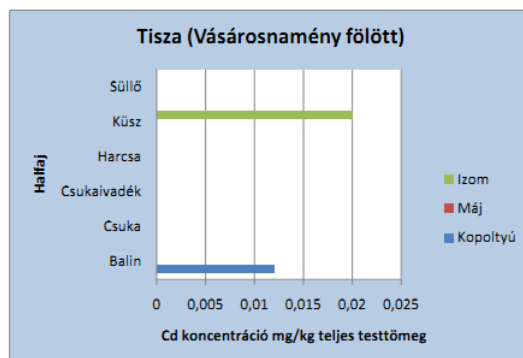
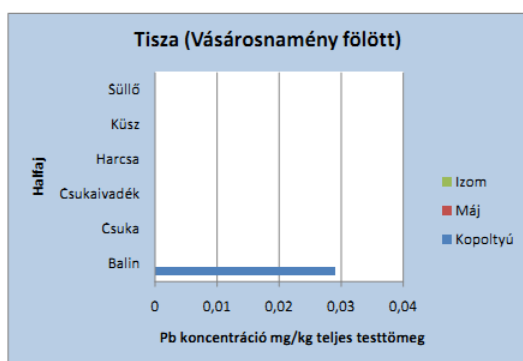
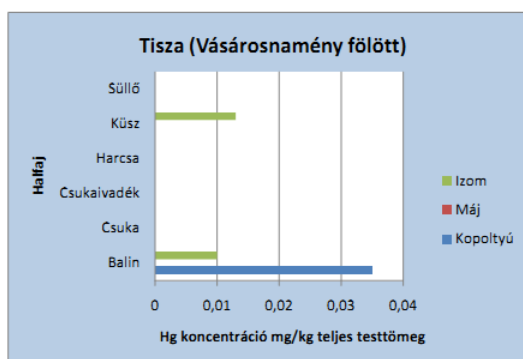


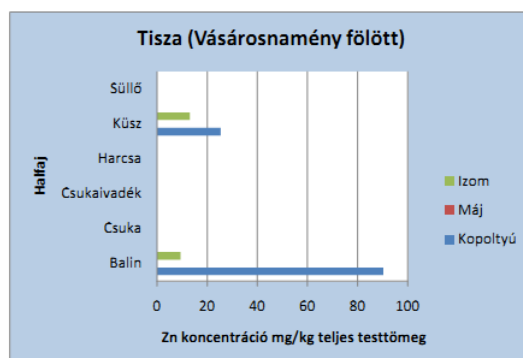


12. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Felső-Tisza (Szamos elött)

### *Tisza (Vásárosnamény fölött)*

A Tisza Vásárosnamény fölötti szakaszán kűsz és balin egyedekből származó minták elemzése alapján megállapítható, hogy a Cd esetében a legmagasabb koncentrációt a kűsz izomszövetében mértük, a balin kopoltyújában mért Zn koncentráció pedig megközelítette a határértéket. A többi mintában a vizsgált nehézfémek koncentrációja a kimutathatósági határérték alatt volt (13. ábra).



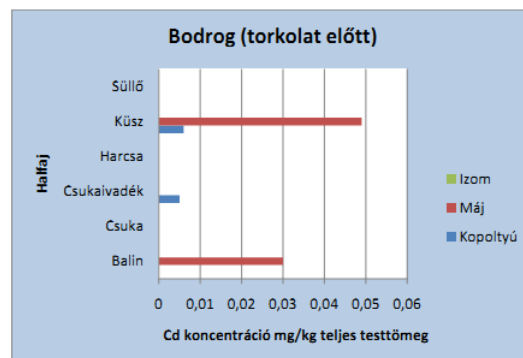
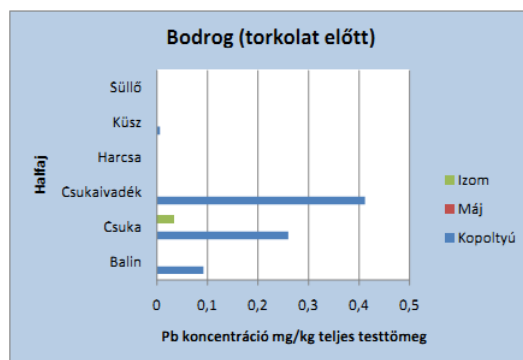
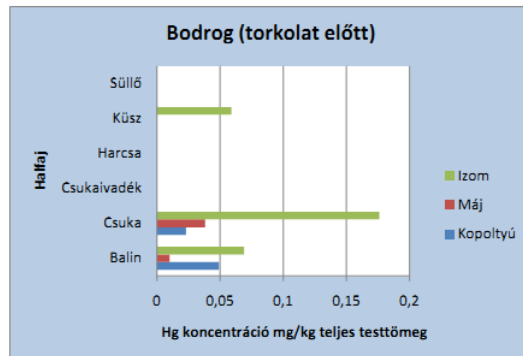


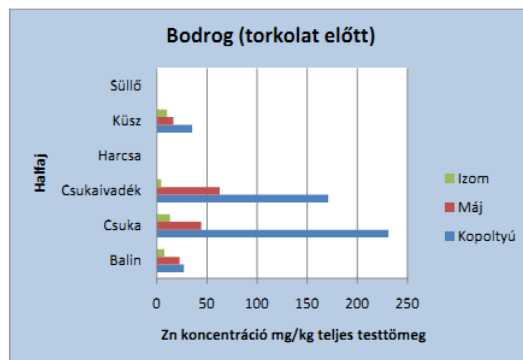
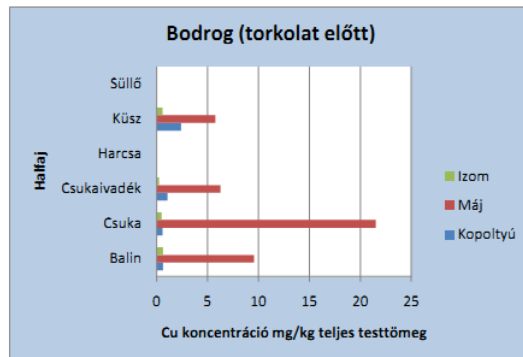
13. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Tisza (Vásárosnamény fölött)

#### *Bodrog (torkolat előtt)*

A Bodrog torkolat előtt a csuka és csukaivadék kopolyújában mért Zn koncentráció (231,1 mg/kg és 171,1 mg/kg) jóval meghaladta a határértéket. A Cu és Pb koncentrációk a csuka és csukaivadék mintákban határérték alatti értéket mutattak. A Cd koncentrációk a csukaivadék kopolyúban mért érték (0,005 mg/kg) kivételével a kimutathatósági határ alatt voltak. A legmagasabb Hg koncentráció (0,176 mg/kg) a csuka izmából származó mintában volt mérhető. A kűsz májában mértük a legmagasabb Cd koncentrációt (~0,049 mg/kg). A balin májában a Cd koncentráció értéke 0,03 mg/kg volt (14. ábra).

A szennyezőhullám levonulása után a Tisza planktonikus élővilágának újránépesülésében, az állományok összetételének alakulásában nagy szerepük volt a szennyezéssel nem érintett mellékfolyóknak, így a Bodrognak is (ZSUGA 2011). A magyarországi területen számottevő szennyezés nem éri a Bodrogot, így vízminőségi állapotát a határon túli terhelések alakítják (ZSUGA, 2011).

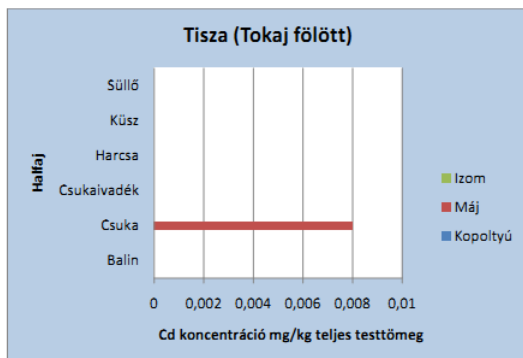
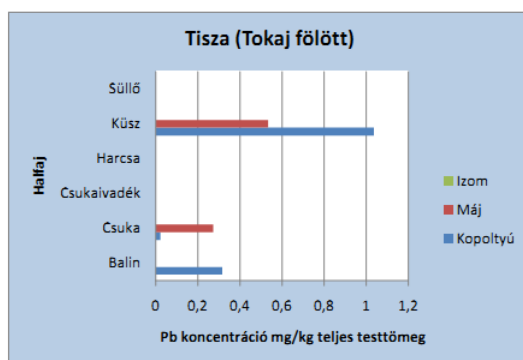
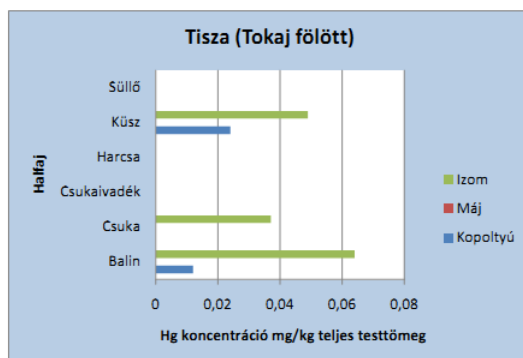


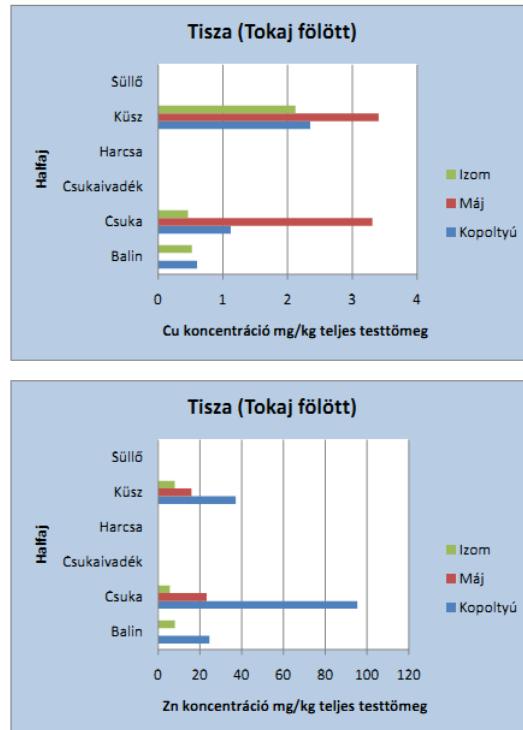


14. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Bodrog (torkolat előtt)

#### Tisza (Tokaj fölött)

A legmagasabb Hg koncentrációt a balin izomban mértük 0,065 mg/kg. A kűsz kopoltyújában mért Pb koncentráció meghaladta az 1 mg/kg értéket. A vizsgált minták közül a csuka májában volt a legmagasabb a Cd koncentráció (0,008 mg/kg), valamint a Cu koncentráció (3,31 mg/kg). A Zn koncentrációkat a kűsz, csuka és balin kopoltyúkból származó mintákban elemezve megállapítható, hogy a legmagasabb érték a csuka kopoltyújában (95,4 mg/kg) volt kimutatható (15. ábra).



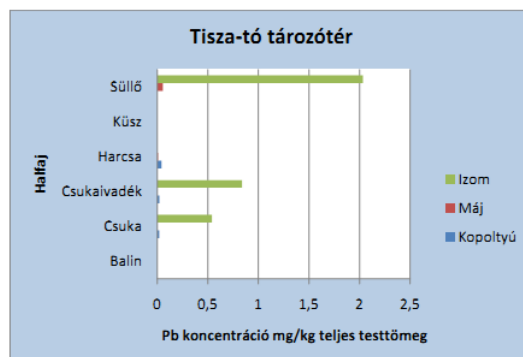
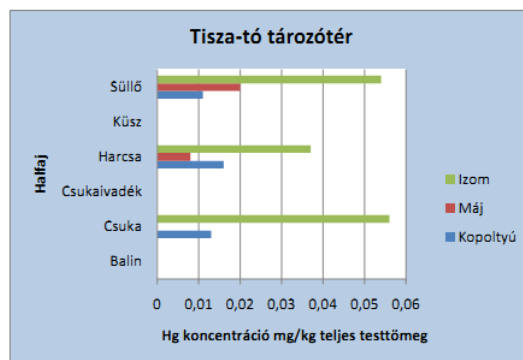


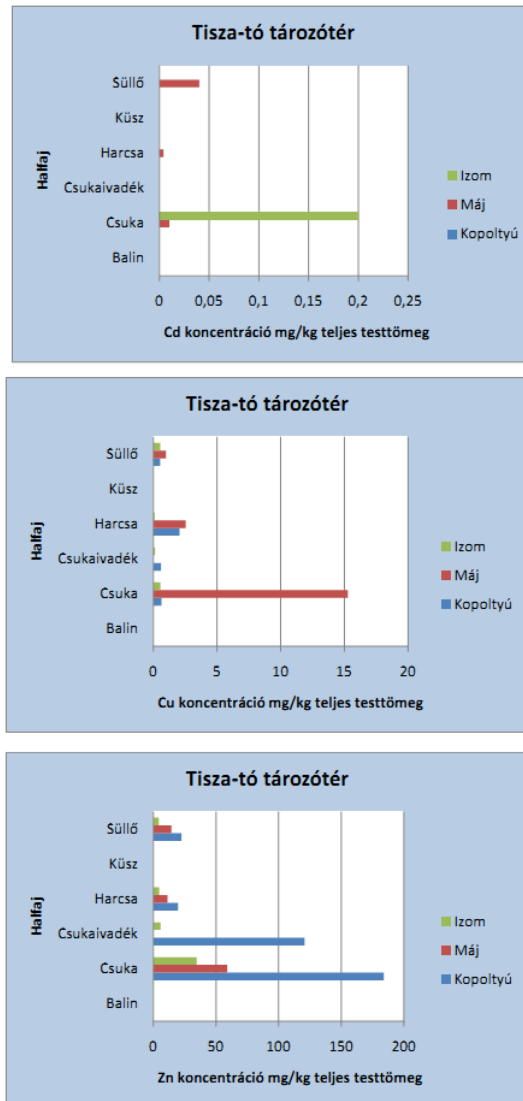
15. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Tisza (Tokaj fölött)

### Tisza-tó tározótér

A kifogott csuka, csukaivadék, süllő és harcsa minták analitikai vizsgálata alapján megállapítható, hogy a csuka kopoltyújában (184 mg/kg) illetve a csukaivadék kopoltyújában (120,7 mg/kg) mértük a legmagasabb Zn koncentrációt. A csuka májában a Cu koncentráció 15,27 mg/kg volt, amely a határérték alatt van. A mintákban mért Cd és Hg koncentrációk nem haladták meg a határértéket. Az Pb esetében látható, hogy az izomszövetben mért értékek a csuka (0,54 mg/kg), a süllő (2,033 mg/kg), és a csukaivadék (0,837 mg/kg) esetében is meghaladták a határértéket (16. ábra). A Kiskörei- víztározó (Tisza-tó) tározó tere a szennyezés megérkezése előtt feltöltésre került, ezáltal a szennyezett vizet a főmederben lehetett tartani. A Tisza-tó élővilágában csak kisebb mértékű károsodás következett be (LUCAS 2001). Dévai és munkatársai (2007) eredményei is azt bizonyítják, hogy az Eger-patak által szállított

nehézfémek döntő része már a Tisza-tóban kiülepedik, s nem jut el a Tiszáig, így a Tisza medrében mért nehézfémzennyezések döntő részét külföldi eredetűnek kell tekintenünk (NAGY 2007). A február közepén bekövetkezett árhullám hatására a Kiskörei tározó felvíz-alvíz szintje kiegyenlítődött, és így a tó vizét már nem lehetett megóvni a szennyezett víz behatolásától. Feltehetően lebegő-anyaggal együtt jelentős mennyiségű nehézfém is került a tározó üledékébe (VÍZMINŐSÉGI TÁJÉKOZTATÓ, 2000).



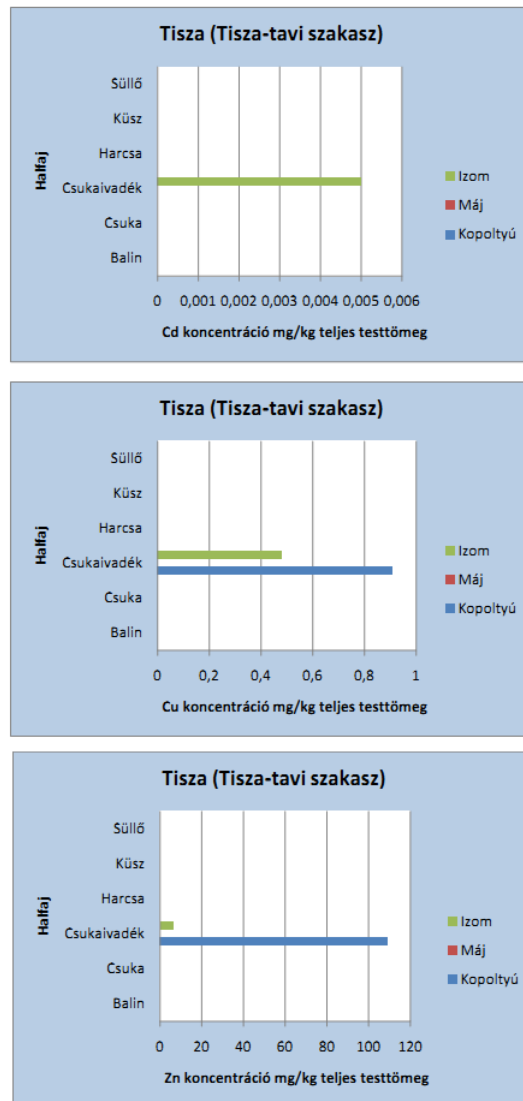


16. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Tisza-tó tározótér

*Tisza (Tisza-tavi szakasz)*

A csukaivadék mintákban mért koncentrációkat elemezve látható, hogy a kopoltyúban lévő Zn koncentráció (109,2 mg/kg) kiugróan magas érték. A Cu koncentráció a kopoltyúban 0,91 mg/kg, az izomban ennek

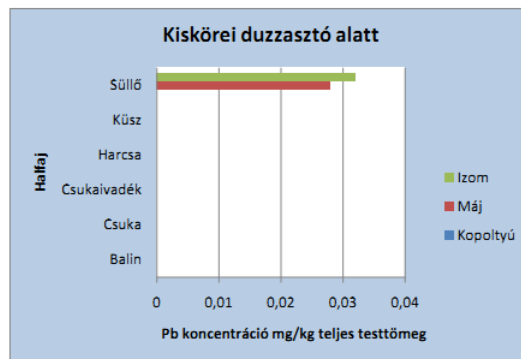
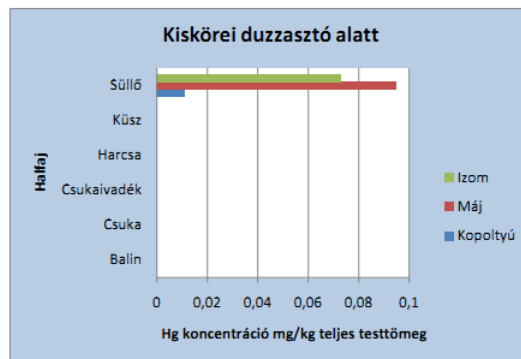
kb. fele 0,48 mg/kg volt. A Cd koncentráció a kopoltyúban a kimutathatósági határérték alatt volt, az izomban 0,005 mg/kg adódott. Pb, Hg koncentrációk a mintákban szintén a kimutathatósági határérték alatt voltak (17. ábra).

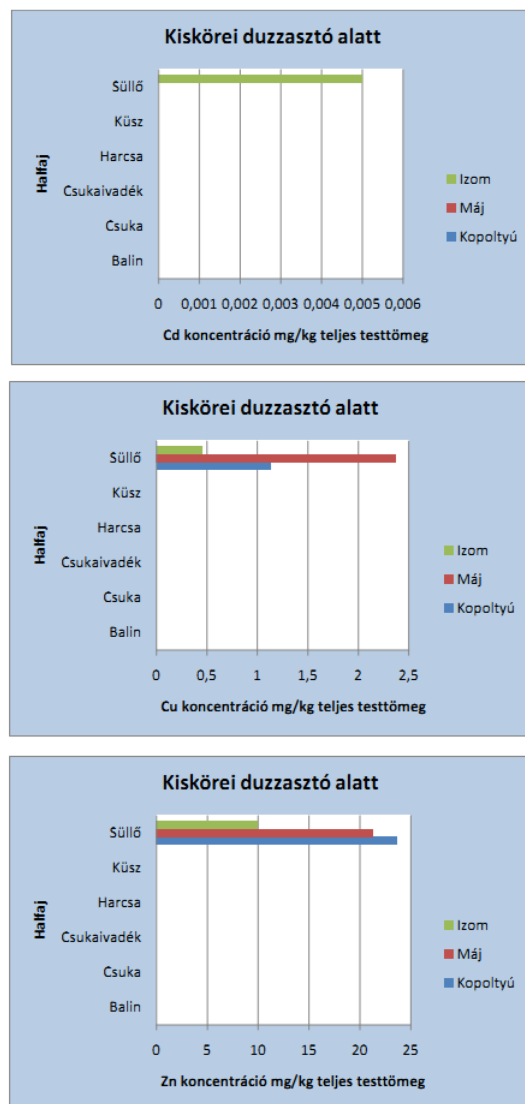


17. ábra: Mintavételi térség szerinti értékelés – Tisza (Tisza-tavi szakasz)

### *Kiskörei duzzasztó alatt*

A süllő minták eredményei alapján megállapítható, hogy a vizsgált elemek koncentrációi a határérték alatt vannak. A süllő kopoltyújában a Cd és Pb, a süllő májában a Cd koncentrációja a kimutathatósági határ alatt volt. A süllő ivadék mintákban mért eredményeket összehasonlítva a felnőtt egyed mintáiban mért koncentrációkkal látható, hogy a Zn, Cu, Hg esetében nincs számottevő különbség. A Cd értékek a kimutathatósági határérték alatt voltak. A süllő ivadék kopoltyújában az Pb tartalom 0,885 mg/kg volt, szemben a májban (0,090 mg/kg) és az izomban (0,015 mg/kg) mért értékekkel (18. ábra).



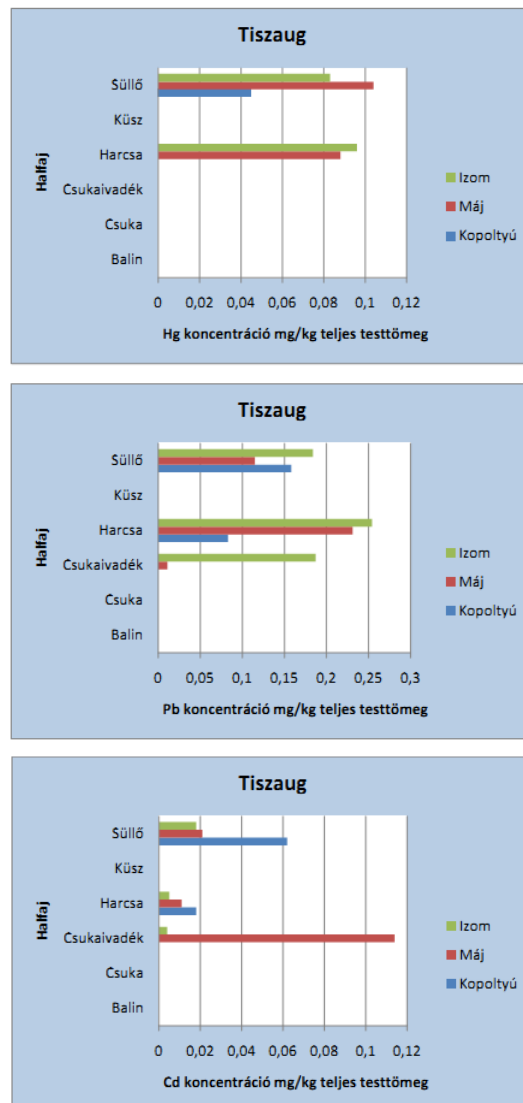


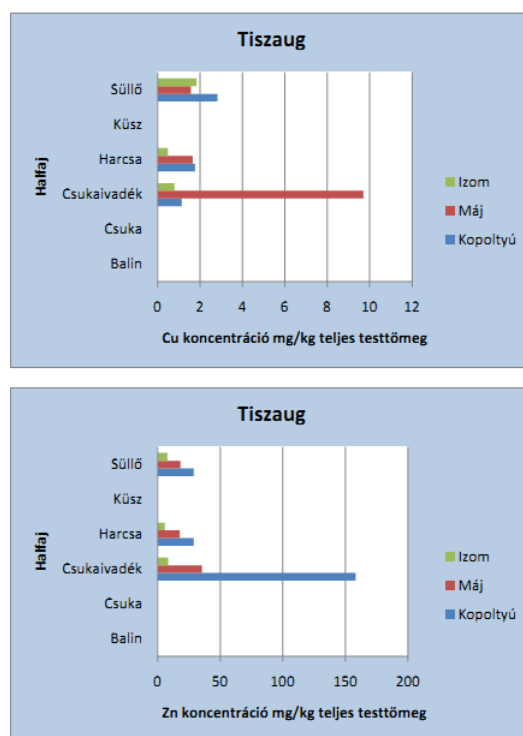
18. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Kiskörei duzzasztó alatt

### Tiszaug

A mintavételi helyen süllő, harcsa, csukaivadék szövetminták elemzésére került sor. A csukaivadék kopoltyújában mért Zn koncentráció (158,2 mg/kg) illetve a májban mért Hg koncentráció (0,148 mg/kg) haladta meg a határértéket. A süllő májában mért Hg koncentráció (0,104 mg/kg) szintén határértéken felüli eredményt mutatott. Az Pb

koncentrációk határérték alatt mozogtak, a Cd esetében határérték fölötti koncentrációt a csukaivadék májában mértünk, a Cu koncentrációk határérték alatt voltak (19. ábra).

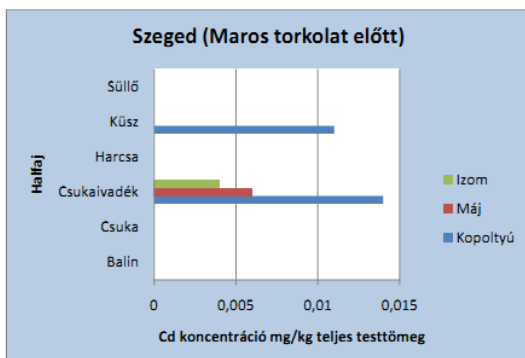
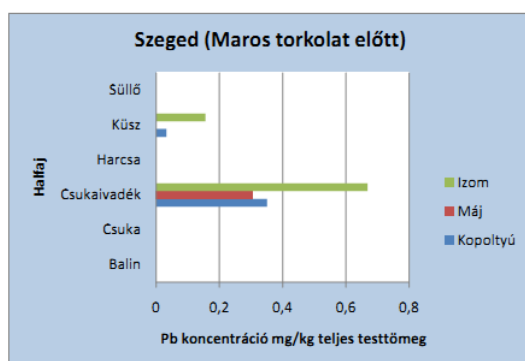
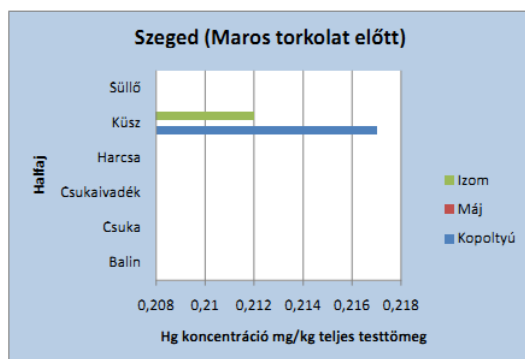


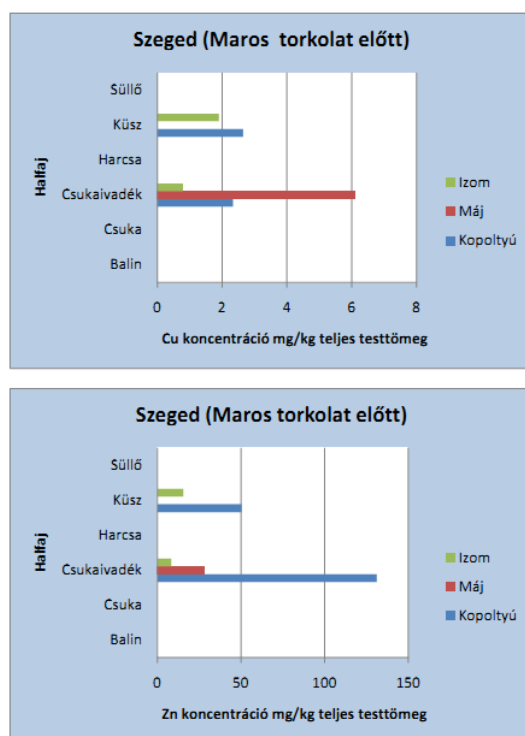


19. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Tiszaug

### *Szeged (Maros torkolat előtt)*

Csukaivadék és kűsz minták esetében kaptunk összevethető eredményt. A csukaivadék esetében megállapítható, hogy a kopoltyúban mért 131,2 mg/kg Zn koncentráció meghaladta a határértéket, továbbá az izomban mért Pb (0,668 mg/kg) és Hg (0,210 mg/kg) koncentráció is határértéknél nagyobb mennyiséget képviselt (20. ábra). A Cu és Cd koncentráció határérték alatt volt a mintákban. A kűsz izomszövetében 0,212 mg/kg, kopoltyújában pedig 0,217 mg/kg Hg koncentrációt mértünk, melyek meghaladták a határértéket. A további vizsgált elemek tekintetében látható, hogy a mért koncentrációk határérték alatt vagy a kimutathatósági határ alatt maradtak.





20. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Szeged (Maros torkolat előtt)

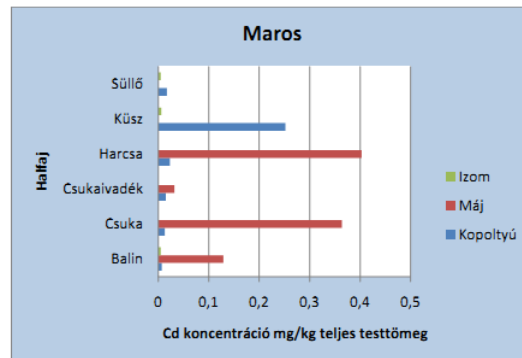
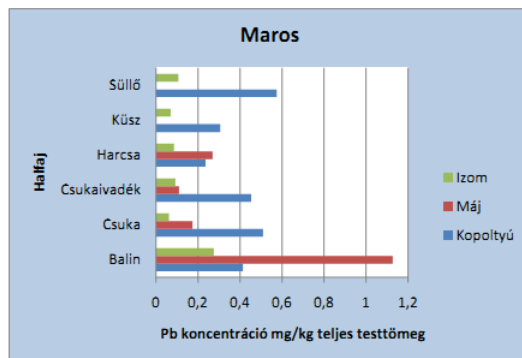
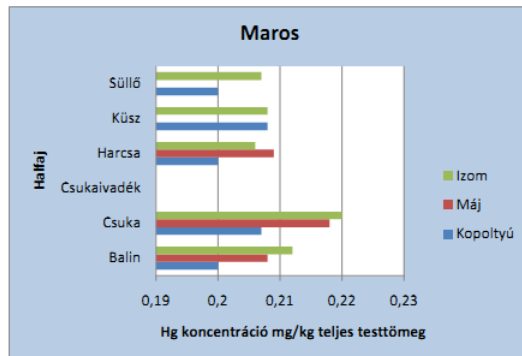
### Maros

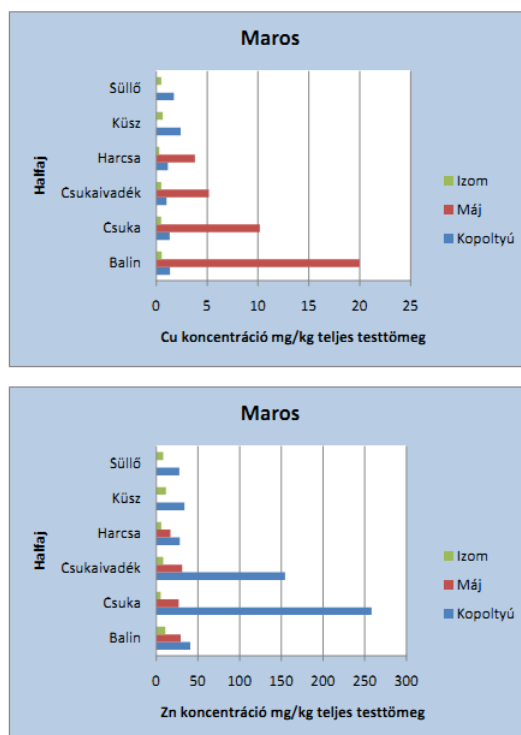
A Maros, a Tisza legnagyobb mellékfolyója a Kárpát-medence negyedik legfontosabb vízfolyása. Az Erdélyi-medencéből érkező folyó magyarországi szakasza 51,2 km hosszú, teljes hossza 725 km. A folyó hosszának jelentős része potenciális szennyezésnek kitett területen található. A kis esés és a vízgyűjtő méret következményeként a vízfolyás hordalékszállítása csekély, finom szemű hordalékszállítás jellemző. Az intenzív gazdálkodás miatt a diffúz tápanyagterhelés jelentős. A vizsgált fajok nehézfém forgalmát összevetve jól látható, hogy a nehézfémekkel leginkább terhelt térség a Maros a Tiszába való betorkollás előtt. A Maros torkolat erősen módosított víztestnek tekinthető (határvíz, vízkészlet). Az erősen módosított kategóriába sorolt víztestek természetes eredetűek, azonban hidrológiájuk és morfológiájuk emberi beavatkozások,

létesítmények hatására jelenleg jelentősen eltérnek saját természetes állapotuktól. A Maros vízjárása hatással van a Tisza vízjárására, a természetes duzzasztó hatás mindkét vízfolyást jellemzi. Az ökológiai besorolása mindkét erősen módosítottnak minősített víztestének mérsékelt, míg kémiaiilag a Maros kelet víztest nem jó állapotú. Az ökológiai problémát a fitoplankton állapota, a kémiaiit a réz terhelés okozza (VGT 2010).

A Marosból süllő, kűsz, harcsa, csukaivadék, csuka, balin egyedek kerültek kifogásra. A balin esetében a kopoltyúban mért Hg (0,2 mg/kg), a májban lévő Pb (1,127 mg/kg) és Hg (0,208 mg/kg) valamint az izomban talált Hg (0,212 mg/kg) koncentráció lépte túl a határértéket. A harcsából származó mintákban a Zn, Cu, Cd, Pb koncentrációk határérték alatt mozogtak, egyedül a Hg lépte túl a határértéket ~ 0,2 mg/kg körüli koncentrációkat mértük a kopoltyúban, májban és izomban. A csuka kopoltyújában mértünk kiugróan magas Zn koncentrációt (258,1 mg/kg). A kopoltyú Pb (0,510 mg/kg) és Hg (0,207 mg/kg) koncentrációja meghaladta a határértéket. A máj és izom minta Hg koncentrációja (~0,22 mg/kg) a határérték kétszerese volt. A Cu és Cd koncentrációk határérték alatt maradtak. A csukaivadék kopoltyújában a Zn koncentráció szintén figyelemre méltó, 154,1 mg/kg érték. Az Pb és Hg koncentrációja a csukaivadék mintákban közel megegyezett az adult egyedben mért értékekkel. A májban és izomban szintén a határérték kétszeresét mértük Hg esetében. A süllő mintákban a Zn, Cu, Cd koncentráció határérték alatt mozgott, a kopoltyúban mértünk magasabb 0,575 mg/kg Pb koncentrációt, illetve a Hg koncentráció lépte túl a kopoltyúban (0,2 mg/kg) és az izomban (0,207 mg/kg) a határértéket. A kűszmintákban vizsgált elemek adatsorát áttekintve megállapítható, hogy egyedül a Hg esetében mértünk (0,208 mg/kg) határértéket meghaladó koncentrációt az izomban (21. ábra).

Az eredményeket látva megállapítható, hogy a vizsgált nehézfémek alapján a Maros volt a legszennyezettebb, pedig a 2000. évi szennyezés ezt a folyószakaszt nem érintette. Az Erdély területén zajló aktív ipari tevékenység hatására a Marosban élő halakban detektálható bioakkumulációt későbbi vizsgálatok is igazolták (KOVÁCS & KISS 2010).





21. ábra: Mintavételi térségek szerinti értékelés – Maros

#### 5.1.4. A csuka szerveiben felhalmozott nehézfém koncentrációk változása az egyed korával (adult egyed és ivadék vizsgálata)

A csukák izomszövetének *higany* koncentrációja a Bodrog torkolat előtti (0,176 mg/kg) illetve a Marosból fogott (0,22 mg/kg) mintákban volt magasabb. A Tisza-tó tározóterében ez az érték 0,056 mg/kg volt. A határértéket egyik esetben sem haladták meg a mért értékek. Az eredmények alapján látható, hogy a Marosból fogott egyedek izomszövetében a higany koncentráció a Tisza-tavi egyedekben mért koncentráció négyszerese. A magas érték a Maroson érkező kommunális és ipari terheléseknek tulajdonítható.

A mintákban mért *ólom* koncentráció tekintetében megállapítható, hogy a középszakaszon, a Tisza-tó tározótérben volt tapasztalható az izomszövetben határértéket meghaladó érték (0,54 mg/kg).

A májmintákban mért *réz* koncentrációja lineárisan csökkenő tendenciát mutatott az alvízi szakasz felé haladva. A Bodrog torkolat előtt fogott mintákban 21,52 mg/kg, a Tisza-tó tározótérben 15,27 mg/kg, a Marosból gyűjtött egyed májában 10,18 mg/kg réz koncentráció adódott.

A *kadmium* tekintetében megállapítható, hogy mind a Tisza-tó tározóterében (0,2 mg/kg), mind pedig a Marosból fogott (0,364 mg/kg) egyedek esetében a mért koncentráció érték meghaladta a hatóságilag előírt határértéket. A magyar szabvány alapján a Tisza-tavi egyed izomszövetének kadmium koncentrációja a határérték kétszerese, a Marosból származó egyed májában pedig a határérték 3,64-szerese volt mérhető.

Az ivadékokból származó minták *higany* tartalma a kimutathatósági határérték alatt volt. Az *ólom* esetében hat mintavételi helyről származó csukaivadék minta elemzésére került sor. Az eredményeket értékelve látható, hogy a legmagasabb ólom koncentráció értékek a Tisza-tó tározóterében (0,837 mg/kg) illetve a Tisza szegedi, Maros torkolat előtti szakaszán (0,668 mg/kg) adódtak. Mindkét érték meghaladta a magyar szabványban ólomra meghatározott 0,5 mg/kg értéket (7. táblázat). A *réz* koncentrációkat figyelembe véve megállapítható, hogy a csukaivadékok esetében a vártnak megfelelően kisebb rézkoncentráció értékek adódtak az előzőekben ismertetett adult egyedek mintáihoz képest. A legmagasabb értékeket a Bodrog torkolat előtt (6,27 mg/kg) illetve Tiszaugnál (9,71 mg/kg) mértük. A csukaivadékok *kadmium* koncentrációja egyedül a Tiszaugnál gyűjtött mintákban (0,114 mg/kg) haladta meg a magyar szabványban megállapított határértéket. FLEIT (2001) vizsgálta a Tisza teljes hazai szakaszán a csukák (*Esox lucius* L.) nehézfém-tartalmát. Vizsgálatai alapján megállapította, hogy a hatályos 17/1999. VI. 16. EüM rendeletben foglalt határértékeket nem haladták meg a mintákban mért koncentrációk. A kadmium, réz és ólom felhalmozódása a Felső-Tisza irányába haladva növekvő tendenciát mutatott.

8. táblázat: Maximális mért koncentrációk a csuka adult és ivadék egyedeiben

| CSUKA                           |      |       |       | CSUKAIVADÉK                     |       |      |       |
|---------------------------------|------|-------|-------|---------------------------------|-------|------|-------|
| Maximális koncentráció<br>mg/kg |      |       |       | Maximális koncentráció<br>mg/kg |       |      |       |
| Hg                              | Pb   | Cu    | Cd    | Hg                              | Pb    | Cu   | Cd    |
| 0,22                            | 0,54 | 21,52 | 0,364 | -                               | 0,837 | 9,71 | 0,114 |

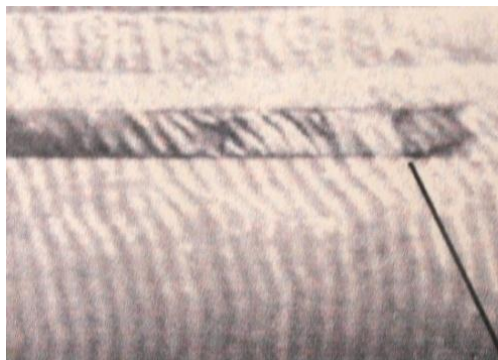
A 8. táblázat az általam mért maximális koncentrációkat mutatja be a csuka adult és ivadék egyedekben. Philips igazolta, hogy a fiatal egyedek szervezetében az intenzív táplálkozás miatt nagyobb mennyiségben kerülnek nehézfémek, továbbá a felvételt és az eliminációt nem képesek szabályozni (PHILIPS 1969), így halak szervezetében felhalmozott antropogén eredetű anyagok szintje függ az egyedek méretétől és korától (PHILIPS 1980, BEUMER & BACHER 1982). Ezt az összefüggést a vizsgált 4 elem közül az Pb esetében tudtuk igazolni.

A növekedés ütemét és a halhús minőségi jellemzőit a halak fejlődése, a különböző környezeti változások, a táplálékellátás határozza meg (BUSS 1961, HARKA 1981, SÁNDOR, 2000). Életkortól függően a fémmegkötés eltérő a halak esetében.

## 5.2. Balin pikkely vizsgálata PIXE módszerrel

A 2000-ben lezajlott tiszai szennyezés-hullám levonulása után elindult a kárfelmérés. Ekkor vetődött fel a kérdés, hogy egy adott víztér nehézfém szennyezésének időbeli lefolyása rekonstruálható-e a területen élő halak pikkelyeinek utólagos analízisével. Nevezetesen, hogy a növekvő halpikkelyekbe folyamatosan beépülő nehézfém szennyezők sugár-irányú eloszlásából meghatározható-e a szennyezés időbeli lefolyása. A fenti kérdéskör vizsgálatára végül egy 2003-ban induló – az ATOMKI Ionnyaláb Analitikai Csoportja és a DE TTK Ökológiai és Hidrobiológiai Tanszéke által közösen elnyert – NKFP program (NKFP-3B/ 0019/2002) teremtett lehetőséget. A vizsgálatokhoz az ATOMKI-ban évek óta rutinszerűen alkalmazott  $\mu$ -PIXE (Particle Induced X-ray Emission, magyarul részecske indukált röntgen-emisszió) módszert alkalmaztuk, amely kiválóan alkalmas a pikkelysugar irányú

elemeloszlások (pl.: réz, ólom, higany) felvételére. A korai tanulmányok szerzőit még az motiválta a halpikkelyek tanulmányozásakor, hogy eredményeik a fajok rendszerezése során felhasználhatóak lesznek (GOODRICH 1907, VAN OOSTEN 1957). A valódi csontoshalak vékony, hajlékony, átlátszó elasmoid pikkelyekkel (22. ábra) rendelkeznek. A pikkelyek felépítésében 60 %-ban szerves, 40 %-ban pedig szervetlen anyagok vesznek részt. Külső csontos rétegét a pikkelytasak szkleroblaszt sejtjei által leadott kalcium-, magnézium-karbonátok, -foszfátok és –fluoridok alkotják. A felszínen hyalodentin rakódik le. A csontréteg alatt a kollagén rostokban, ichthyolepidinben gazdag zóna található. A pikkelyek a szélükön, továbbá a felső és alsó felületen egyaránt növekednek, ahol a periodikusan tömörülő csontképző sejtek csontszerű anyagot termelnek, amely kalcifikálódik. A ráakódó újabb rétegek, növekedési gyűrűk (scleritek) formájában látszódnak. Az évszakosan eltérő növekedési ütem miatt a téli időszakban sűrűbben álló scleritek évgyűrűt (annulus) alkotnak (HORVÁTH 2000).



22. ábra: A vizsgált balin (*Aspius aspius L.*) halpikkely képe

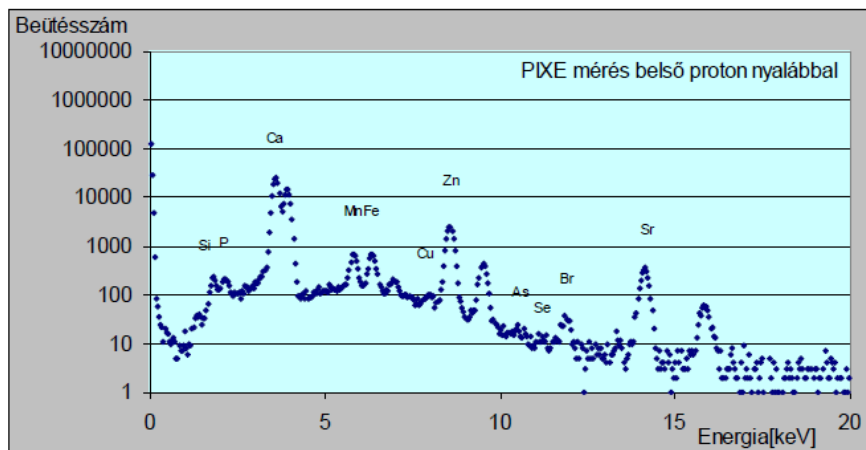
A pikkely vizsgálata képet ad a hal egész élettörténetéről. A növekedési gyűrűk vastagsága jelzi a táplálkozási viszonyokat vagy a kedvezőtlen egészségi állapotot. Az évgyűrűk alapján megbecsülhető a hal életkora, (WATERNAN 1970, FAGADE 1973) a növekedés gyorsasága. Fontos megjegyezni, hogy a normál évgyűrűk mellett ún. ál-évgyűrűk is képződhetnek pl. iváskor, sérüléskor, betegség következtében abbamaradt

növekedés miatt (HORVÁTH 2000). A pikkely sugár-irányú eloszlások felvétele – egy-egy nagyobb halpikkely esetében – rendkívül időigényes (16-20 órát is igénybe vehet), így nagyszámú pikkely esetében gyakorlatilag kivitelezhetetlen. Következésképpen valamilyen gyors, és egyben költségkímélő analitikai módszerrel előszelekciós méréseket kell végezni, amellyel meghatározzuk az egyes pikkelyek teljes szennyezőelem-tartalmát. Ezt követően már kiválaszthatjuk azokat a pikkelyeket, amelyekben a legmagasabb a kérdéses elem koncentrációja, és a további, részletes  $\mu$ -PIXE vizsgálatokat csak ezeken végezzük el. Az előszelekciós mérésekhez a röntgen-fluoreszcenciás analízis (XRF), valamint a kihozott és belső makro-nyalábos PIXE módszerek (FÜGGELÉK 5) tűntek ígéretesnek. Abból a célból, hogy eldöntsük, hogy a három módszer közül melyik a legalkalmasabb a feladatra, ugyanazon pikkelyen mindegyikkel méréseket végeztünk. Ezután meghatároztuk az egyes elemekre az egyes módszerekkel elérhető minimális kimutathatósági határokat (MDL). Egy adott elem esetében előszelekcióra nyilvánvalóan azt a módszert kell alkalmazni, amellyel a legalacsonyabb kimutathatósági határ érhető el. A meghatározott minimális detektálási határok alapján már levonható a következtetés, hogy melyik elem esetében melyik módszert célszerű előszelekciós mérésekhez alkalmazni.

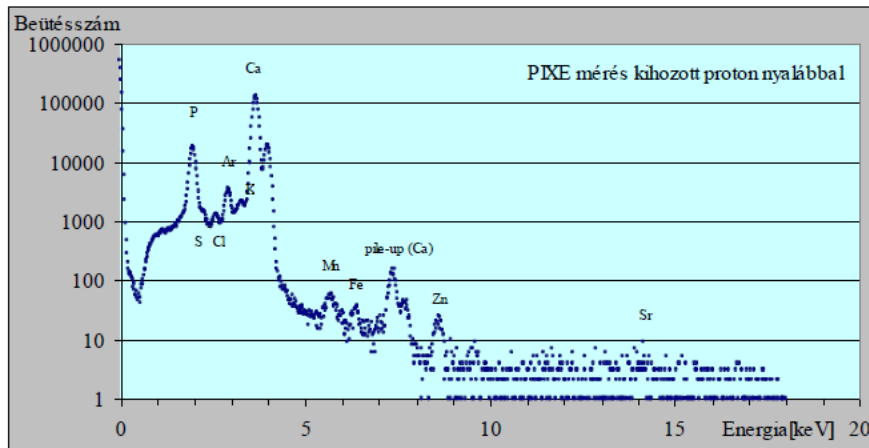
#### *5.2.1. Belső -, és kihozott nyalábos PIXE elrendezéssel végzett mérés eredményei*

Belső és külső nyalábos méréseket egyaránt végeztünk. A külső nyalábos vizsgálatoknál kiszámítottuk, hogy a 8  $\mu$ m vastag Kapton fóliában, amit kihozó ablakként használtunk 146,6 keV, míg a 2 cm levegőben 321 keV energiát veszített a nyaláb. Így végül, mivel a protonenergiát a gyorsítóval 2,5 MeV-es értékre állítottuk be, a mintánk felületére 2 MeV energiájú protonok érkeztek. Ez az energiaérték megfelel a PIXE méréseknél szokásosan használt energiaértéknek. A belsőnyalábos PIXE mérésnél a mérési idő 5407 s, a begyűjtött össztöltés pedig 3900 nC volt. A kihozott nyalábos méréseknél a mérési idő 4570 s volt, a begyűjtött össztöltést nem tudtuk mérni. A 23. ábra egy balin

pikkely belső nyalábos, a 24. ábra pedig ugyanazon pikkely külső nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektrumát mutatja. A röntgensugarakat mindkét esetben Canberra típusú Si (Li) detektorral detektáltuk. A PIXE analízisekhez az ATOMKI-ben kifejlesztett a PIXYKLM (SZABÓ 1999) programcsomagot használtuk.



23. ábra: A pikkely belső nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektruma (CZÉDLI *et al.* 2011)



24. ábra: A pikkely kihozott nyalábos PIXE elrendezéssel felvett spektruma (CZÉDLI *et al.* 2011)

A fenti spektrumokon jól látható, hogy a kihozott nyalábos elrendezés esetében a könnyű elemekhez (P, Ca) tartozó röntgensúcsok jobban, míg a nehezebb elemekhez tartozó röntgensúcsok (Zn, As, Se, Br, Sr) kevésbé intenzívek, mint a belső nyalábos elrendezésnél. A belsőnyalábos PIXE elrendezés esetében a Si (Li) detektor előtt egy  $0,0093 \text{ g/cm}^2$  vastagságú Al abszorbens fóliát alkalmaztunk, amely drasztikusan csökkenti a könnyűelemekhez tartozó röntgenvonalak intenzitását. Ennek egy számunkra kedvező következménye, hogy például a Ca-hoz tartozó csúcs intenzitásának drasztikus csökkenésével együtt a csúcshoz tartozó pile-up csúcs is lecsökken, így az "alatta" elhelyezkedő Cu csúcs láthatóvá válik. A külső nyalábos elrendezésnél a Cu csúcs a pile-up miatt nem látható. A nehezebb elemekhez tartozó röntgenvonalak gyenge intenzitása a külső nyalábos elrendezés esetén a vastag levegő abszorbens jelenlétével magyarázható. Sajnálatos módon az esetleges fémszennyezőkhöz tartozó röntgensúcsok éppen ez okból kifolyólag a külső nyalábos elrendezésnél csak nagyon kis intenzitással vannak jelen. A kihozott nyalábos méréseknél a spektrumban jól látható az Ar csúcs, amely annak a következménye, hogy a nyaláb gerjeszti a levegőben lévő Ar atomokat (a levegő 1%-a Ar). A nitrogén és az oxigén vonalait nem látjuk, mert ezekhez az elemekhez tartozó kis energiás karakterisztikus röntgensugarak elnyelődnek a detektor ablakában. Megállapítható, hogy a külső nyalábos elrendezés előszelekciós mérésekre való alkalmazása a fent említett okok miatt nem túl szerencsés. Méréseim fő célja az volt, hogy egy adott halpikkelymintára vonatkozólag analitikai módszereket hasonlítsak össze „teljesítőkéességük” alapján. Ennek érdekében röntgenanalitikai módszerek és ezeken belül mérési elrendezések összehasonlítása történt. Röntgenfluoreszcenciás analízissel, mintegy „szelekciós vizsgálatként”  $^{241}\text{Am}$  60 keV-es vonalával, majd pedig szekunder targetes elrendezésben vizsgáltam a pikkelyben felhalmozódott fémtartalmat. Ezt követően PIXE módszerrel kihozott nyalábbal, illetve belső nyalábbal végeztem el a nehézfémek detektálását. Mivel bizonyos fémeket nem tudtunk kimutatni a belsőnyalábos PIXE módszerrel, és ez volt az egyetlen módszer, ahol mennyiségi analízist tudtunk készíteni, így nem a detektálási határokat, hanem csak a vele arányos  $3 \cdot \sqrt{N_B} / N_P$

mennyiséget használtuk az összehasonlításhoz, ahol  $N_B$  a csúcs alatti háttér terület,  $N_P$  pedig a tiszta csúcsterület. Mn, Fe, és Zn elemek esetében a legalacsonyabb detektálási határokat a *belsőnyalábos PIXE elrendezéssel* értük el, a nagyobb rendszámú elemeket, ilyenek az Sn, Ba és az Pb, viszont csak *röntgenfluoreszcenciás* analízissel tudtunk kimutatni. A REA módszerrel kapott extrém magas ólomtartalomra az ad magyarázatot, hogy a 60 keV-es gammasugárzás gerjesztette az ólom mintatartót, így ez ólom háttérrel adott a spektrumba. Ennek kiküszöbölése további fejlesztéseket igényel. REA esetén a  $Z < 30$  elemek kimutathatósági határai csökkenthetők, ha a méréseket vákuumtérben végezzük el. A mérések alapján elmondható, hogy  $Z < 31$  elemek esetén a belső nyalábos PIXE módszer (KERTÉSZ *et al.* 2005) használata célszerű, míg a  $Z > 31$  elemek esetén a röntgenfluoreszcenciás analízis egy hatékony előszelektációs eljárás. A kihozott nyalábos elrendezés esetében a könnyű elemekhez (P, Ca) tartozó röntgensúcsok jobban, míg a nehezebb elemekhez tartozó röntgensúcsok (Zn, As, Se, Br, Sr) kevésbé intenzívek (CZÉDLI *et al.* 2011, 2014b).

### 5.2.2. Kalcium és cink eloszlás vizsgálata balin pikkelyben PIXE módszerrel

A kémiai elemek csoportosítása során figyelembe vesszük, hogy azok az élő szervezetekben milyen mennyiségben vannak jelen (makro és mikroelemek), továbbá hogy az élő szervezetek számára létfontosságúak vagy élettani hatásuk esetleg kedvezőtlen. A *makroelemek* előfordulása az élőlényekben nagyobb, mint 0.1 %, s együttesen azok kb. 99 %-át teszik ki. A makroelemek közé tartoznak: hidrogén, szén, nitrogén, oxigén, nátrium, kálium, kalcium, magnézium, kén, foszfor, klór. A *mikroelemeket* létfontosságú, részlegesen létfontosságú, ill. élettani hatással nem rendelkező vagy kevésbé ismert élettani hatású elemekre oszthatjuk. Az általánosan létfontosságú elemek megléte a szervezetben a növények, állatok és az ember esetében is nélkülözhetetlen. Hiányukban az élő szervezet nem tudja az alapvető életfolyamatait ellátni, más

elemmel nem helyettesíthetők. A részlegesen létfontosságú elemek csak egyes élőlények esetében mutatják az előzőekben ismertetett tulajdonságokat. Ezek az elemek: arzén, cink, jód, króm, vas, mangán, nikkel, réz, szilícium, bór, fluor, kobalt, lítium, molibdén, ón, szelén, vanádium. A halpikkely PIXE módszerrel történő vizsgálata során egy makroelem (kalcium) és egy mikroelem (cink) felületi eloszlásának meghatározása volt a cél. Egy adott mérés során a pikkely  $1 \text{ mm}^2$ -es felületét  $2 \mu\text{m}$  átmérőjű,  $2 \text{ MeV}$  energiájú proton nyalábbal pásztáztuk 1-1,5 óra időtartamon át. A begyűjtött össztöltés átlagosan  $0,4 \mu\text{C}$  volt. Két mérés között minden esetben  $1 \text{ mm}$ -rel elmozdítottuk a mintát, így végül a minta felületének  $1 \text{ mm}$  széles  $n \text{ mm}$  hosszúságú részét vizsgáltunk, ahol  $n$  a mérések számát jelöli.

#### *5.2.2.1. Kalcium eloszlás balin pikkelyben*

A halak kültakarója hasonlóan a magasabb rendű gerincesekéhez, hám- és irharétegre különíthető el. A hámsejtek között mirigysejtek találhatók, váladékuk a nyálka, amely védi a hal bőrét és sikamlóssá teszi.

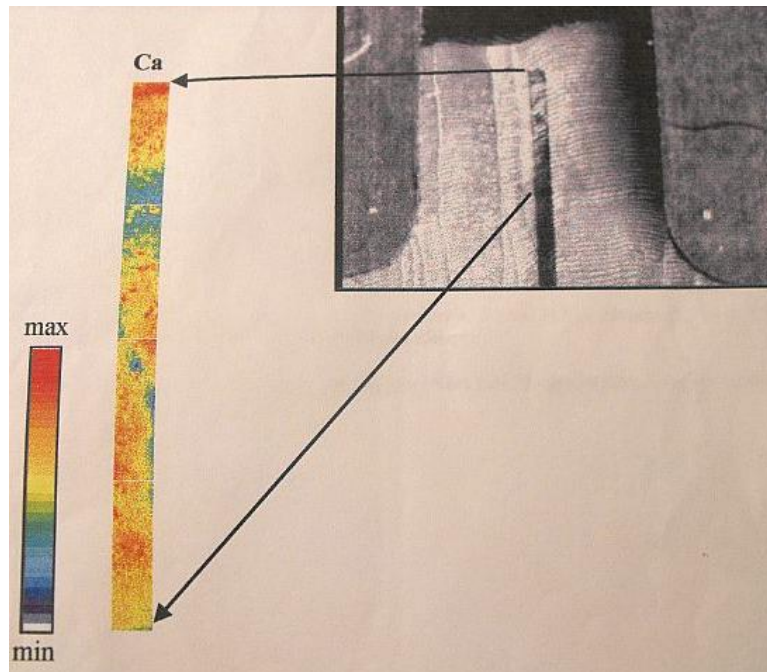
A pikkelyek az irhából erednek, mintegy külső védőrendszert alkotnak, amely sajátos elhelyezkedésükkel van kapcsolatban: tetőcserépszerűen borulnak egymásra. A pikkelyezettség tekintetében a halfajok nagyon különbözőek, megemlíthetjük például a jól fejlett pikkelyekkel borított keszegféléket, vagy a teljesen pikkelytelen harcsát (HORVÁTH 2000).

A pikkely külső csontos rétegén végeztünk méréseket, amelyet a pikkelytasak szkleroblaszt sejtjei által leadott kalcium-, magnézium-karbonátok, -foszfátok és -fluoridok alkotnak. Feltételezhető volt ez alapján, hogy a külső csontos rétegben jelentős mennyiségű kalcium detektálható. A kalciumionok az élő szervezetekben az izmok működtetésében vesznek részt, másrészt igen fontos szerepük van a szilárd váz kialakításában, továbbá számos enzimreakcióban. Erősen kötődnek egyes fehérjékhez, ezért – ha a koncentrációjuk dinamikusan szabályozható - szerkezeti változások elindításában is szerepet kapnak. A pikkelymintát az oldalvonalnál vettük, szennyeződésmentes körülmények

papír között, elkülönítve tároltuk, hogy ne töredezzon össze. A méréshez nem volt szükség különösebb minta előkészítésre, így a minta közvetlenül, előkészítés nélkül mérhető volt.

Az Atommagkutató Intézetben lévő ionnyaláb analitikai laboratóriumban üzemelő Oxford Microbeams típusú pásztázó nukleáris mikroszonda berendezés lehetőséget biztosít az Ionnyaláb-analitikai (Ion Beam Analysis: IBA) módszerek alkalmazására  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  laterális felbontó képességgel és elemtérkép készítési lehetőséggel (RAJTA *et al.* 1996). Az ún. két röntgendetektoros PIXE mérési elrendezésünkkel a periódusos rendszer elemei a szén-urán rendszám tartományban nagy érzékenységgel vizsgálhatók (UZONYI *et al.* 2001).

A 25. ábrán jól látható a kalcium eloszlásának alakulása. A szinkód adott pontban a kalcium atommagokról érkező részecskék beütésszámával arányos. Érzékelhető, hogy a kalciumeloszlás nem egyenletes a pikkelyben. Az elemtérképeket vizsgálva a következőket tudjuk megállapítani: Ca esetében volt megfelelő statisztika, a nyomelemeknek nem elég jó a statisztikája egy reprezentatív elemtérképhez ezért a fő összetevők közül kiválasztottuk a Ca-t és arra adunk meg egy eloszlást. Abban az esetben, ha az elemtérkép nem elég reprezentatív és szeretnénk jó statisztikájú sugárirányú eloszlásokat felvenni, az elemtérképek 1 sorában lévő beütésszámok összegezésével tudjuk javítani a statisztikát.



25. ábra: Ca eloszlás balin pikkelyben

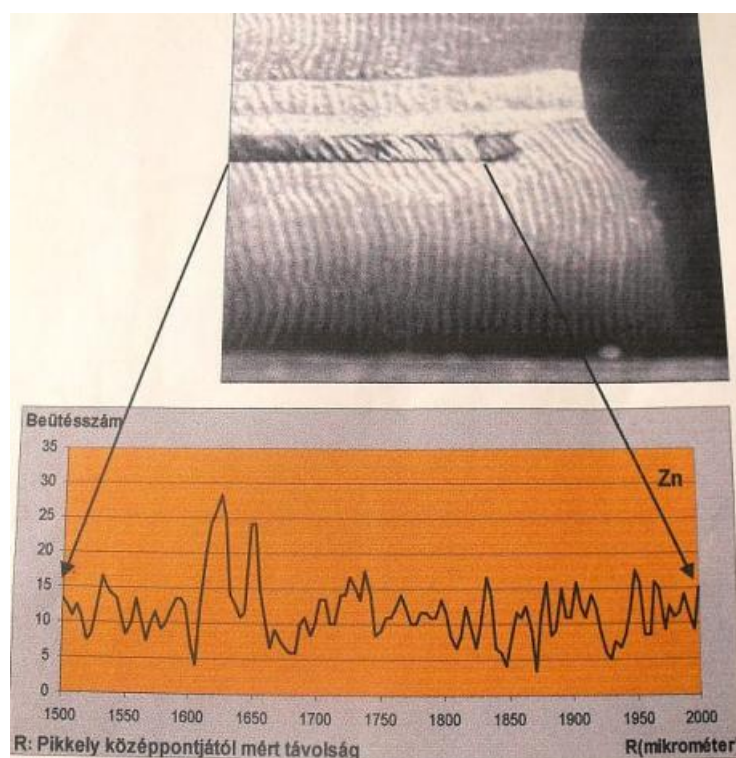
Az elemterképet, ha összevetjük a színskálával, akkor látható, hogy a kalcium koncentráció magas, bizonyos helyeken igen magas, viszont vannak olyan területek is, ahol koncentráció lecsökken, sőt igen alacsony koncentrációjú területek is megfigyelhetők a pikkelyen. Az eltérő kalcium koncentrációk kialakulását az magyarázhatja, a pikkely növekedése során, a periodikusan tömörülő csontképző sejtek által termelt csontszerű anyag kalcifikálódik. A hal életeciklusa során bizonyos periódusokban intenzívebb növekedés, kalcium felhalmozódás észlelhető, más időszakban pedig, a pikkely növekedése lelassul, kevesebb mennyiségű csontszerű anyagot termelnek a csontképző sejtek, a kalcifikálódás mértéke is kisebb ekkor.

#### 5.2.2.2. Cink eloszlás balin pikkely sugara mentén

A cink a természetben a 14. leggyakoribb mikroelem, koncentrációja a földkéregben: 75 mg/kg. A tengervízben már kisebb koncentrációban

található: 0.1 µg/l. Az állatok számára a cink esszenciális, 300-nál is több cink-tartalmú enzimet ismerünk. Szerepe van a biomembránok szerkezetének kialakulásában, a glükóz- és a lipid-anyagcserében. A cink toxikus hatása elsősorban a rézzel való szinergista hatásával hozható kapcsolatba. Toxicitását a víz kémiai jellemzői befolyásolják, főleg a vízben növekvő kalcium koncentráció redukálja azt. Már a 20. század elején ismertté vált, hogy a cink a kopolyú fokozott nyálkatermelését váltja ki, ami fulladást idéz elő. Legintenzívebben a bőrben és a csontokban halmozódik.

A tisztai nehézfém szennyezés során jelentős mértékű cinkszennyezés érkezett. A környezetvédelmi káresemények következményeinek értékelése során értékelni kell a vízgyűjtőre érkezett és kisebb mértékben ma is érkező szerves mikroszennyezők ökológiai hatásait is. Az AAS mérések során a máj, izom, kopolyú minták cink koncentrációjának (mg/kg) meghatározása történt teljes testtömegre vonatkoztatva. Ezek az eredmények a kifogott egyed vizsgálatra kerülő szöveteiben lévő koncentrációkat tükrözték, viszont az adatok nem utaltak a hal „élettörténetére”. Abban az esetben, ha az akkumulálódott elemek időbeli alakulását is követni szeretnénk, az AAS módszer már nem kielégítő a vizsgálatok során. PIXE módszerrel a pikkely középpontjától mért távolság (µm) függvényében mértük a beütésszámot. Minél magasabb volt a Zn koncentráció az adott mérési pontban, annál nagyobb beütésszámot tapasztaltunk.



26. ábra: Balin pikkely- cink eloszlás

A 26. ábra mutatja be a beütésszámok alakulását a pikkely középpontjától mért távolság függvényében. A halpikkely esetében megállapítható, hogy a Zn akumuláció nem egyenletes a mintában. A pikkely középpontjától mért 1500-2000  $\mu\text{m}$  tartományban az átlag beütésszám 5-15 között van. Érdeemes kiemelni az 1600-1650  $\mu\text{m}$  tartományt, ahol a beütésszám eléri a 25-30-at, tehát látható, hogy 1625  $\mu\text{m}$  távolságban a beütésszám az 1600  $\mu\text{m}$ -nél mért érték kb. ötszöröse. Abban az esetben, ha a pikkely alapján meghatározzuk a vizsgálni kívánt hal életkorát, illetve ha ismerjük adott halfaj esetén a pikkelynövekedés intenzitását (éves növekedés), ezeket az értékeket összevetve a PIXE mérés során kapott beütésszámokkal, meg tudjuk mondani, hogy a detektált fémterhelés időben mikor érte az adott egyedet. Ez a módszer segítséget tud nyújtani az állapot és a változások monitorozása során a kisebb mértékben érkező szervesetlen mikroszennyezők időbeli kimutatásához is.

### 5.2.3. Balin pikkely elemanalitikai vizsgálata

A pikkely átfogó elemanalitikai vizsgálata során Ca, P, K, S, Mn, V, Se, Sr, Br, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb, Ti elemek eloszlását vizsgáltam a pikkely középpontjától sugár irányban fokozatosan a pikkely széle felé haladva, 2000-3000  $\mu\text{m}$  távolságig (27. ábra). Technikai okok miatt sugárirányú eloszlást 10 mm-es hosszúságban még nem tudtunk produkálni, ezért a közölt eredmények 1 mm hosszúságú szakaszra vonatkozó sugárirányú eloszlásokként értendők.

A vizsgált elemek között makro- és mikroelemeket, átmeneti fémeket, nehézfémeket egyaránt találunk. A pikkely külső csontos rétegén történt a mérés. Az egyes elemek eloszlását tanulmányozva a következő megállapítások tehetők:

A vizsgált elemek közül legnagyobb koncentrációban Ca, Sr, Zn, Fe volt jelen a mintában. Tekintettel arra, hogy hidrobiológiai kutatások során halmintákban akkumulálódott mikroszennyezők, nehézfémek vizsgálatára alkalmazható módszerfejlesztés volt a cél, a mért távolságon belül kiválasztottam a 2450-2630  $\mu\text{m}$  intervallumot, amelyben a Ti, Cu, Zn, Fe, Pb elemek eloszlását külön megvizsgáltam és ábrázoltam. (28. ábra)

Amíg a Ca, P, K esetében az eloszlás nem mutat jelentős ingadozást, addig a Mn, S esetében már nagyobb mértékű eltérések mutatkoznak. A Se, Sr, Br eloszlása csökken a pikkely széle felé haladva.

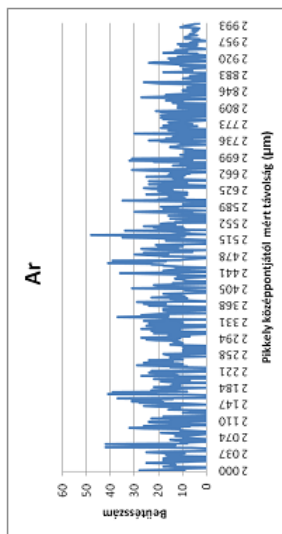
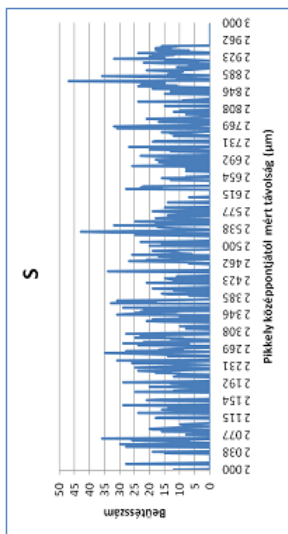
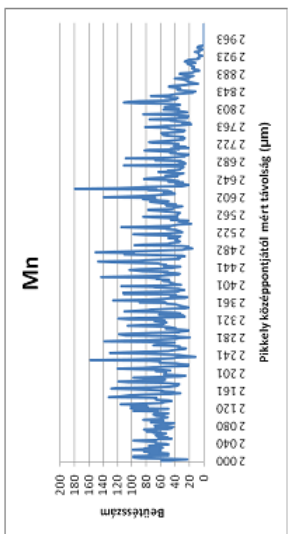
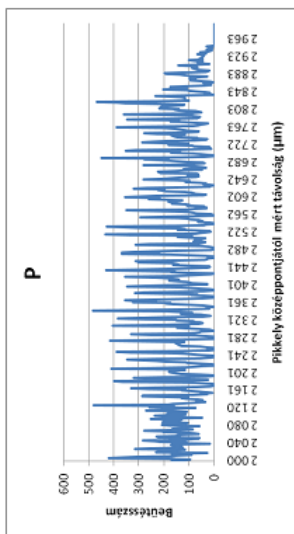
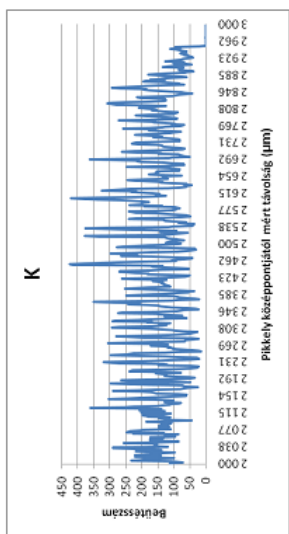
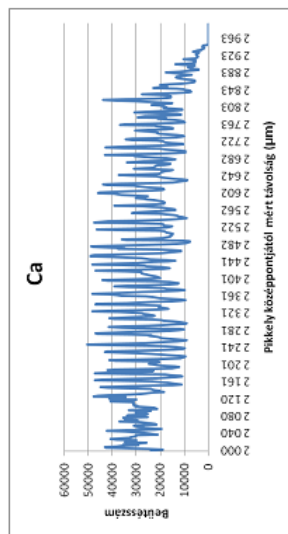
A Ti, Cu, Zn, Fe, Pb eloszlását vizsgálva megállapítható, hogy jól elkülönülő csúcsok figyelhetők meg, ahol a beütésszám értéke jelentősen eltér a többitől.

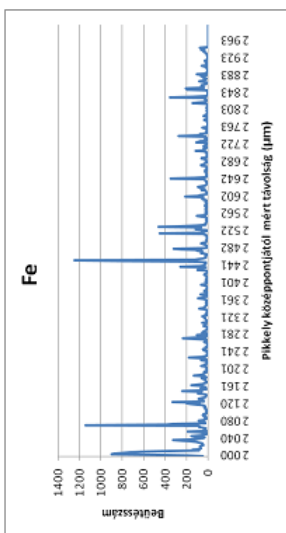
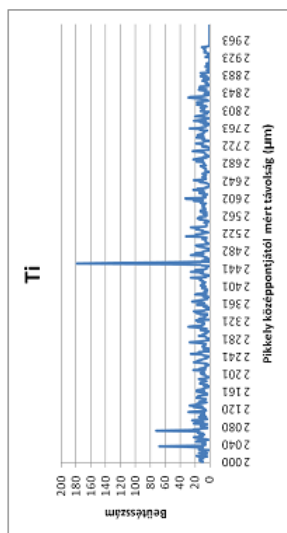
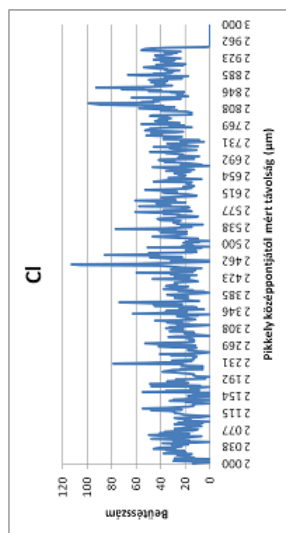
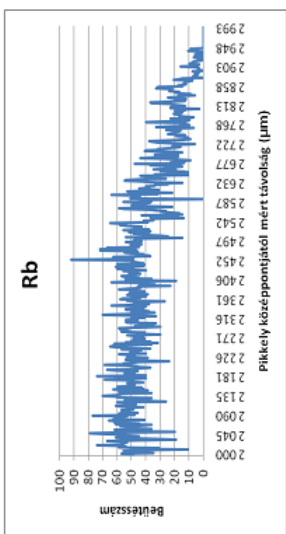
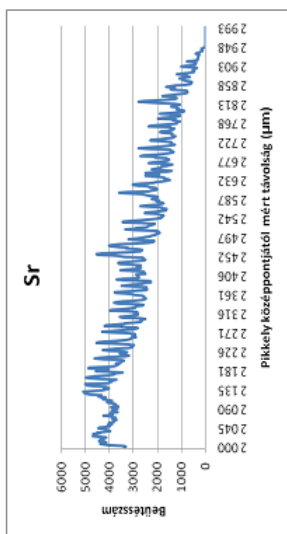
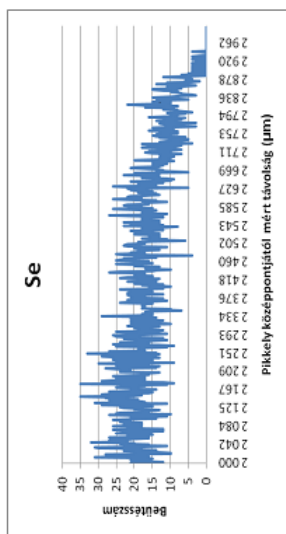
A távolság függvényében ábrázolt röntgenfoton-beütésszámok folytonosan változóan adódnak mangán, nikkel, szelén, bróm és stroncium esetében (a minta jellegéből adódó periodicitáson felül). A titán, vanádium, vas, réz, cink és ólom esetében lokális akkumulációk figyelhetők meg a vonal mentén felvett eloszlásgörbéken.

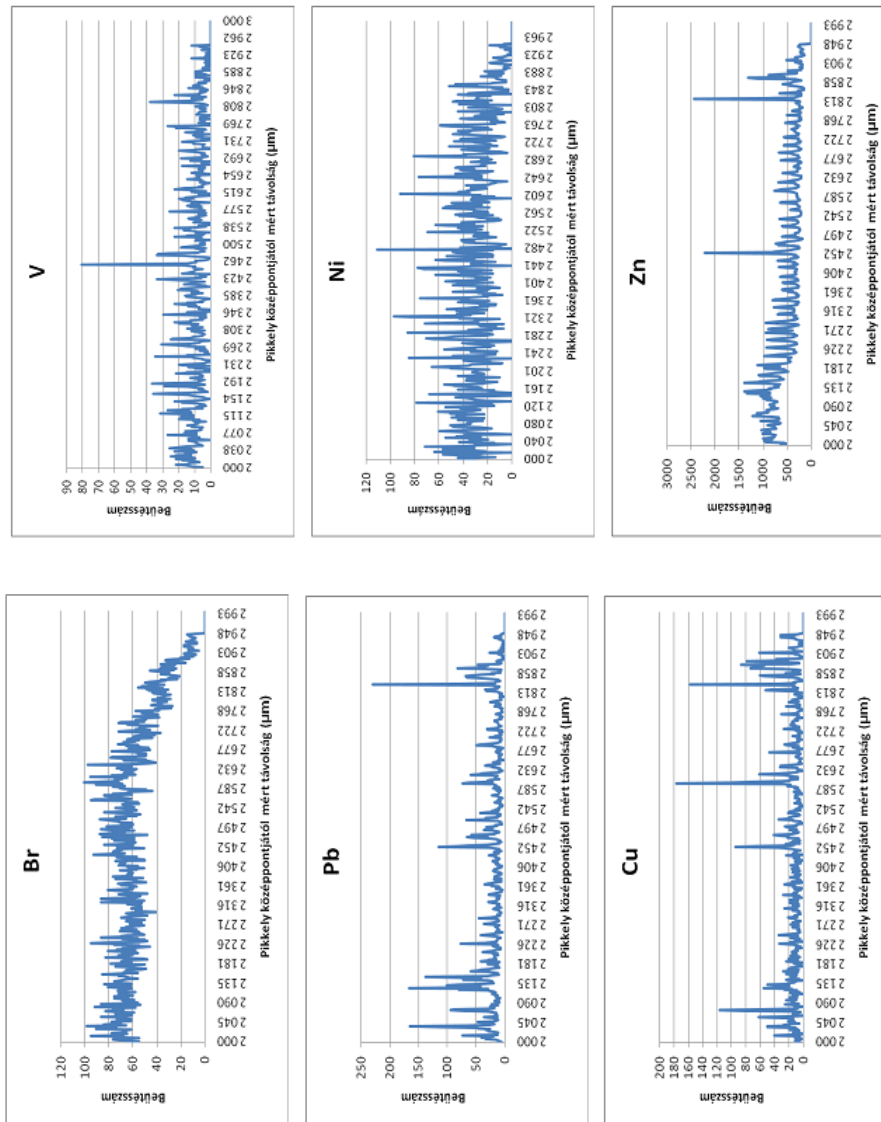
A vizsgált mikroszennyezők pikkelyben való feldúsulása külső környezeti hatásra mehetett végbe. A környezeti monitoring vizsgálatok eszköztárszerei közül a biológiai módszercsoport adja az élőlények

reakcióira épülve a legmegbízhatóbb képet a környezeti veszélyekről. A Tisza hossz-szelvény vizsgálata során gyűjtött egyedből származó pikkely elemzése során betekintést nyertünk a hal „élettörténetébe”. A tiszai cianid- és nehézfém szennyezést túlélte, a szennyezés levonulása után került kiemelésre. A pikkely vizsgálat igazolta, hogy a havaria szennyezést megelőzően is érte az egyedet nehézfém terhelés, továbbá az eredményekből látható, hogy ezek a szennyezők együttesen is kimutathatók a mintában adott mérési pontokban.

Méréseink igazolják, hogy egy-egy élőhelyen lévő halfauna pikkelymintái alapján nemcsak az élőhelyet ért nehézfém-szennyezettség mértékére lehet következtetni, hanem az eleműsülések előfordulását a pikkelyek évgűrűihez kötve, következtetni lehet a nehézfém-szennyezések történetiségére is (NAGY *et al.* 2002).



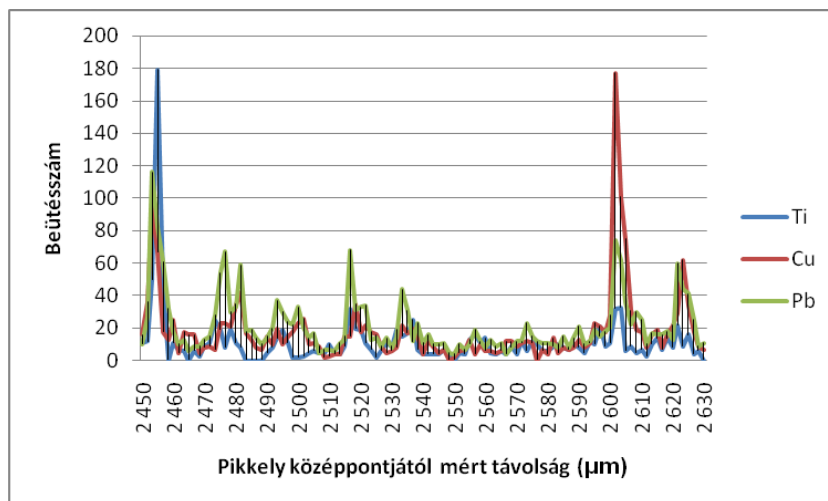
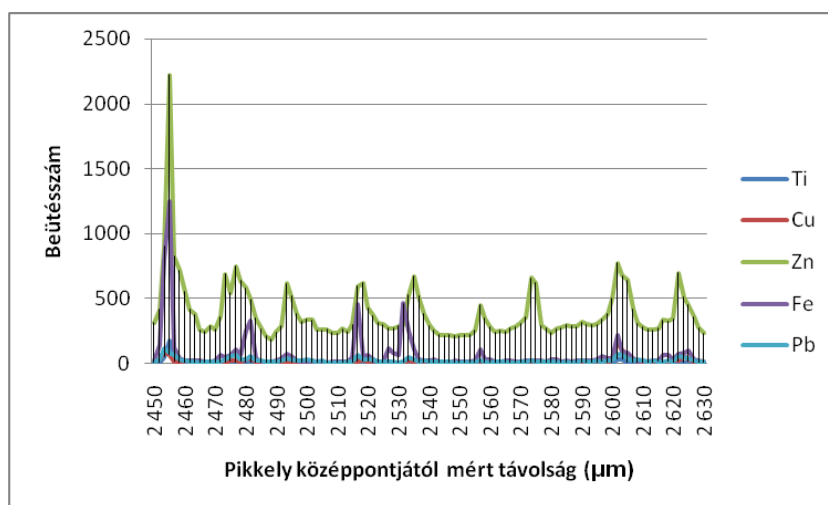




27. ábra: Sugárirányú elemeloszlások a pikkely 1 mm hosszúságú darabján

A 28. ábrán jól látható, hogy a kiemelt elemek esetén a beütésszámokat ábrázolva a pikkely középpontjától mért távolság függvényében a mért koncentrációk összefüggést mutatnak az egyes elemek esetében. Ahol magas Zn koncentráció mérhető, ott a Fe, Pb, Cu,

Ti is nagyobb koncentrációban van jelen. Megállapítható, hogy ezek a csúcserkékek összefüggésbe hozhatók külső mikroszennyező terheléssel. A nehézfém-szennyezés ugyanis ritkán jelent egyetlen elemmel való szennyezettséget, a kémiai elemek csoportjai okozzák a környezeti elemek terhelését.



28. ábra: Ti, Cu, Zn, Fe, Pb eloszlása a halpikkelyben

### **5.3. Réz akkumuláció vizsgálata etetési kísérletből származó ezüstkárászokban PIXE és XRF módszerrel.**

A haltabletták réztartalmát független PIXE (VIS 2001) és ED-XRF (INJUK & GRIEKEN 2001) mérésekkel határoztuk meg. A PIXE méréseket az ATOMKI makro-PIXE mérőberendezésével (KERTÉSZ *et al.* 1999) végeztük 2 MeV protonenergia és 40 nA nyalábáram alkalmazásával. A nyalábátmérő a minta felületén 5 mm volt. A fenti mérőberendezéssel – amelynek kiterjedt alkalmazási körébe a biológiai minták analízise (KERTÉSZ *et al.* 2005) is beletartozik – a magnéziumnál nagyobb rendszámú elemek detektálhatók. Először a tabletták főösszetevő koncentrációit határoztuk meg, majd ezt követően a nyomelem koncentrációkat. Az utóbbi esetben a minta és a röntgendetektor közzé egy 25  $\mu\text{m}$  vastag alumínium fóliát helyeztünk a könnyűelemektől származó röntgensugárzás csökkentésére, míg az előbbiben a fóliát eltávolítottuk. A mérési idő a főösszetevők meghatározása esetén 500 s, míg a nyomelemek meghatározása esetén 1500 s volt.

Az ED-XRF méréseket az ATOMKI által kifejlesztett mérőberendezéssel végeztük. Ez a műszer egy Oxfordi gyártmányú, XTF6000BR típusú, ródiom céltárgyas röntgensóvel gerjeszti a mintát, a kibocsátott sugárzást egy 2 mm vastag alumínium fóliával megsűrve. A röntgensóvet 30 kV feszültségen, 200  $\mu\text{A}$  elektronáram mellett üzemeltettük. A minta besugárzott felületének nagysága közelítőleg 25  $\text{mm}^2$  volt, a mérési idő 6500-11000s között változott. A mintából kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzást légköri nyomáson észleltük, amely a mangánnál nagyobb rendszámú elemek nagy érzékenységgű analízisét tette lehetővé. A spektrumok kiértékelése az AXIL szoftverrel (SÁNDOR *et al.* 2004) történt, „direkt összehasonlító” üzemmódban, a kalibrációhoz IAEA/V10 biológiai sztenderdet alkalmaztunk.

A kísérleti ciklus, akváriumszám, rézfogyasztás, valamint a detektált elemek koncentrációinak ED-XRF illetve PIXE módszerrel mért adatsorát a 9. és 10. táblázat foglalja össze. A kísérleti ciklus során akkumulálódott Cu mennyiség alakulását a 11. táblázatban rögzített értékek mutatják be. A 7. és 8. táblázat értékeit elemezve megállapítható, hogy a Ca (25500-60100 ppm), P (14000-23700 ppm), K (9500-12150 ppm) mint fő elemek vannak jelen nagy mennyiségben a mintákban, a S (6500-8400 ppm), Cl (3100-4600 ppm), Fe (110-850 ppm), Zn (150-260 ppm), Sr (100-380) alacsonyabb koncentrációban mutatható ki.

Detektálni tudtuk igen alacsony koncentrációkban a mintákban jelenlévő V (4-8 ppm), Cr (2-14 ppm), Mn (5-17 ppm), Cu (5-11 ppm) és Br (40-70 ppm) elemeket.

A réztartalom és rézfogyasztás kapcsolatát elemezve látható, hogy a kísérleti ciklus során a halak által elfogyasztott táplálékkal arányosan nőtt a szervezetükben akkumulálódott réz mennyiség, melyet az ED-XRF (FÜGGELÉK 6) és PIXE módszerrel történt mérések egyaránt igazoltak (29. ábra). Tekintettel arra, hogy az etetési kísérlet során a maradék táp minden alkalommal eltávolításra került az akváriumokból az aljzatról, a kioldódás nem befolyásolta a mérési eredményeket.

A kísérlet és a mérés célja a réz-expozíció mértékének kimutatása volt. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az akkumulálódott Cu koncentrációja a halak szervezetében már rövid expozíciós idő (7, 14, 21, 28 nap) alatt is jól kimutatható, mérhető mennyiség (CZÉDLI *et al.* 2008). Kísérletünk igazolta, hogy az alkalmazott feldolgozási és vizsgálati módszerek (PIXE, ED-XRF) alkalmasak a mintákban kis mennyiségben jelenlévő nehézfémek kvalitatív és kvantitatív analízisére.

8. táblázat: Etetési ciklus, réz fogyasztás, elemkoncentrációk (ED-XRF módszer)

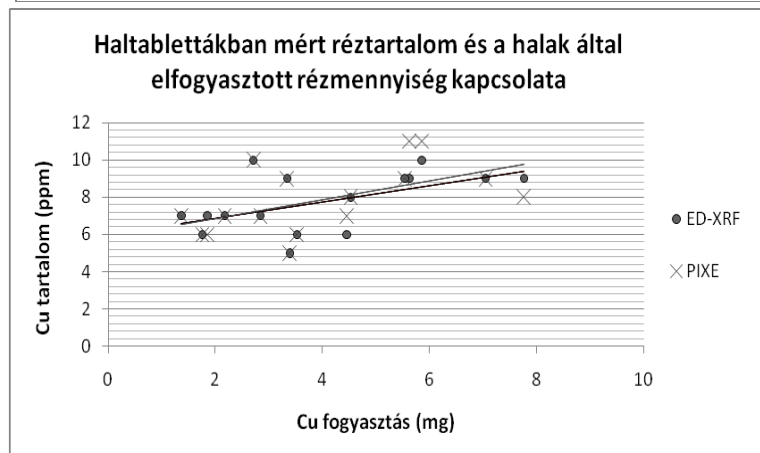
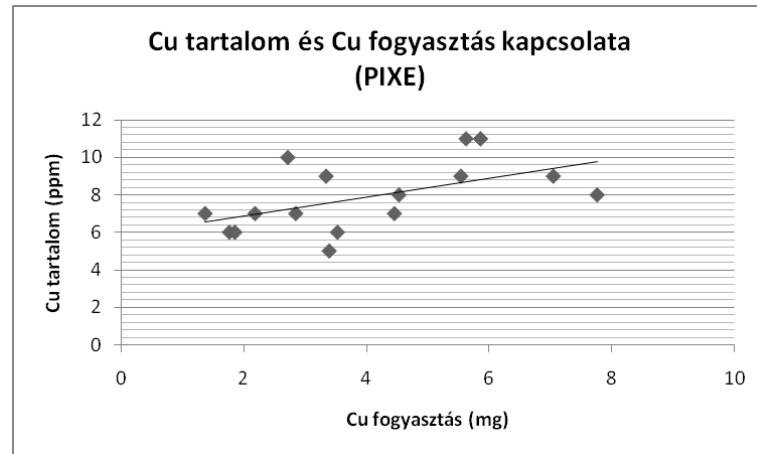
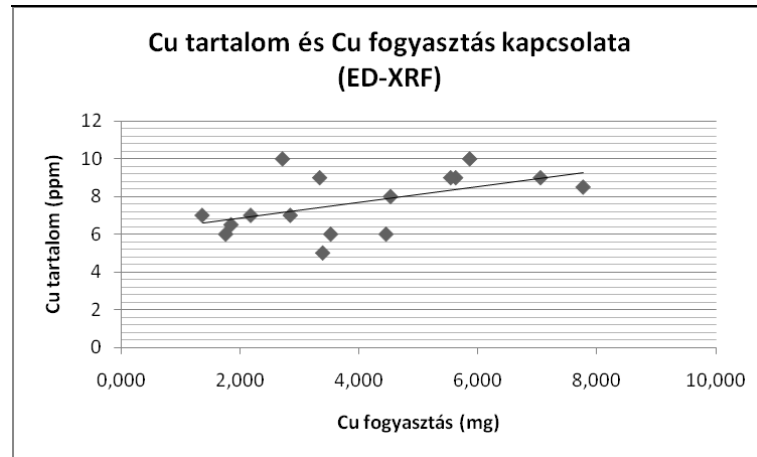
| Etetési ciklus [nap] | Akváriumszám | Cu fogyasztás [mg] | P [ppm] | S [ppm] | Cl [ppm] | K [ppm] | Ca [ppm] | V [ppm] | Cr [ppm] | Mn [ppm] | Fe [ppm] | Cu [ppm] | Zn [ppm] | Br [ppm] | Sr [ppm] |
|----------------------|--------------|--------------------|---------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 7                    | 13           | 1,760              | 16400   | 8200    | 4500     | 11600   | 33450    | 7       | 10       | 11       | 850      | 6        | 220      | 50       | 150      |
| 7                    | 11           | 1,365              | 16750   | 7400    | 4000     | 11400   | 36800    | 6       | 5        | 7        | 150      | 7        | 180      | 50       | 315      |
| 7                    | 8            | 2,180              | 16500   | 8050    | 4150     | 11350   | 34900    | 5       | 5        | 7        | 175      | 7        | 200      | 50       | 255      |
| 7                    | 4            | 1,850              | 15800   | 7300    | 3600     | 10450   | 43350    | 7       | 14       | 9        | 315      | 7        | 205      | 50       | 210      |
| 14                   | 14           | 3,390              | 16800   | 7200    | 3800     | 10600   | 37900    | 6       | 10       | 9        | 110      | 5        | 210      | 50       | 270      |
| 14                   | 9            | 2,715              | 20550   | 7250    | 4050     | 11100   | 49700    | 7       | 10       | 13       | 195      | 10       | 200      | 60       | 210      |
| 14                   | 5            | 3,525              | 18950   | 6500    | 3900     | 10650   | 49400    | 7       | 5        | 14       | 140      | 6        | 150      | 70       | 380      |
| 14                   | 16           | 3,340              | 16500   | 7100    | 4100     | 11500   | 36500    | 6       | 10       | 9        | 130      | 9        | 170      | 60       | 290      |
| 21                   | 12           | 2,845              | 20700   | 8100    | 4600     | 11600   | 48800    | 6       | 5        | 6        | 150      | 7        | 200      | 70       | 190      |
| 21                   | 10           | 4,455              | 16550   | 6850    | 3100     | 9550    | 38350    | 6       | 2        | 14       | 150      | 6        | 225      | 40       | 260      |
| 21                   | 2            | 5,625              | 16000   | 8350    | 4500     | 11600   | 31300    | 6       | 2        | 6        | 125      | 9        | 205      | 60       | 110      |
| 21                   | 1            | 5,540              | 20500   | 7600    | 4500     | 11550   | 49050    | 6       | 5        | 13       | 660      | 9        | 260      | 50       | 360      |
| 28                   | 15           | 4,530              | 14000   | 8100    | 4500     | 12100   | 25500    | 4       | 10       | 7        | 150      | 8        | 180      | 60       | 100      |
| 28                   | 7            | 7,765              | 14250   | 7100    | 4050     | 11100   | 29400    | 5       | 7        | 13       | 160      | 9        | 185      | 50       | 125      |
| 28                   | 6            | 5,860              | 14700   | 7050    | 3750     | 10650   | 33150    | 5       | 8        | 6        | 145      | 10       | 155      | 50       | 130      |
| 28                   | 3            | 7,050              | 14850   | 8300    | 4500     | 12150   | 29050    | 5       | 10       | 5        | 120      | 9        | 220      | 50       | 100      |

9. táblázat: Etetési ciklus, réz fogyasztás, elemkoncentrációk (PIXE módszer)

| Etetési ciklus [nap] | Akváriumszám | Cu fogyasztás [mg] | P [ppm] | S [ppm] | Cl [ppm] | K [ppm] | Ca [ppm] | V [ppm] | Cr [ppm] | Mn [ppm] | Fe [ppm] | Cu [ppm] | Zn [ppm] | Br [ppm] | Sr [ppm] |
|----------------------|--------------|--------------------|---------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 7                    | 13           | 1,760              | 16400   | 8200    | 4500     | 11500   | 32200    | 7       | 10       | 11       | 850      | 6        | 220      | 50       | 150      |
| 7                    | 11           | 1,365              | 18300   | 7700    | 4200     | 11900   | 40200    | 6       | 5        | 7        | 170      | 7        | 170      | 50       | 340      |
| 7                    | 8            | 2,180              | 17200   | 7800    | 4100     | 11300   | 38300    | 6       | 4        | 8        | 170      | 7        | 210      | 50       | 290      |
| 7                    | 4            | 1,850              | 15800   | 7300    | 3600     | 10600   | 36700    | 7       | 13       | 8        | 300      | 6        | 190      | 50       | 170      |
| 14                   | 14           | 3,390              | 16800   | 7200    | 3800     | 10600   | 37900    | 6       | 10       | 9        | 110      | 5        | 210      | 50       | 270      |
| 14                   | 9            | 2,715              | 23700   | 6800    | 3800     | 10500   | 60100    | 8       | 10       | 16       | 210      | 10       | 220      | 60       | 250      |
| 14                   | 5            | 3,525              | 18800   | 6300    | 3700     | 10300   | 49800    | 7       | 5        | 14       | 140      | 6        | 150      | 70       | 380      |
| 14                   | 16           | 3,340              | 16500   | 7100    | 4100     | 11500   | 36500    | 6       | 10       | 9        | 130      | 9        | 170      | 60       | 290      |
| 21                   | 12           | 2,845              | 20700   | 8100    | 4600     | 11600   | 48800    | 6       | 5        | 6        | 150      | 7        | 200      | 70       | 190      |
| 21                   | 10           | 4,455              | 14400   | 6800    | 3200     | 9500    | 33400    | 6       | 2        | 13       | 150      | 7        | 220      | 40       | 240      |
| 21                   | 2            | 5,625              | 17500   | 8400    | 4500     | 11600   | 35500    | 7       | 2        | 6        | 130      | 11       | 210      | 60       | 110      |
| 21                   | 1            | 5,540              | 20600   | 7300    | 4300     | 11200   | 51000    | 6       | 5        | 13       | 660      | 9        | 260      | 50       | 360      |
| 28                   | 15           | 4,530              | 14000   | 8100    | 4500     | 12100   | 25500    | 4       | 10       | 7        | 150      | 8        | 180      | 60       | 100      |
| 28                   | 7            | 7,765              | 16500   | 6800    | 4000     | 11100   | 37200    | 6       | 9        | 17       | 190      | 8        | 210      | 50       | 160      |
| 28                   | 6            | 5,860              | 14700   | 7200    | 3900     | 10900   | 32500    | 5       | 10       | 6        | 150      | 11       | 150      | 50       | 130      |
| 28                   | 3            | 7,050              | 14500   | 8200    | 4500     | 12100   | 27700    | 5       | 10       | 5        | 120      | 9        | 220      | 50       | 100      |

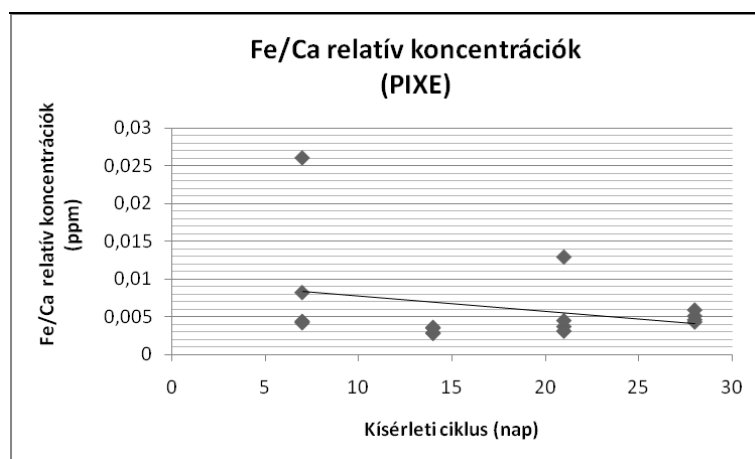
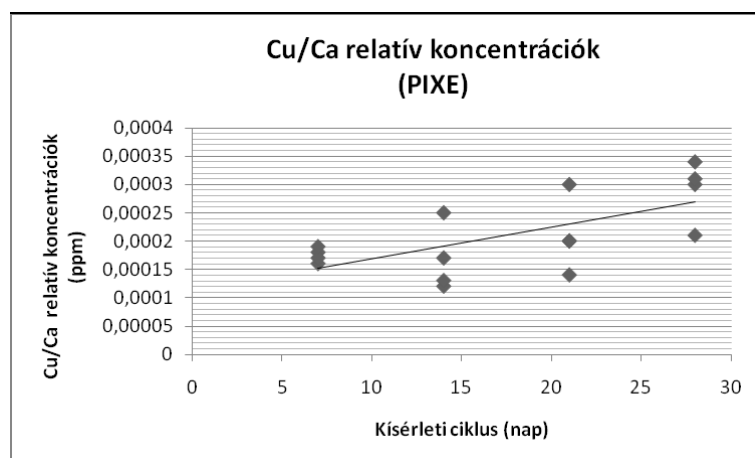
10. táblázat: Akkumulálódott Cu mennyiség alakulása a kísérleti ciklus során

| Etési ciklus<br>[nap] | Akváriumszám | Takarmány fogyasztás<br>[g] | Cu fogyasztás<br>[mg] | Cu [ppm]<br>ED-XRF | Cu [ppm]<br>PIXE |
|-----------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| 7                     | 13           | 3,52                        | 1,760                 | 6                  | 6                |
| 7                     | 11           | 2,73                        | 1,365                 | 7                  | 7                |
| 7                     | 8            | 4,36                        | 2,180                 | 7                  | 7                |
| 7                     | 4            | 3,7                         | 1,850                 | 7                  | 6                |
| 14                    | 14           | 6,78                        | 3,390                 | 5                  | 5                |
| 14                    | 9            | 5,43                        | 2,715                 | 10                 | 10               |
| 14                    | 5            | 7,05                        | 3,525                 | 6                  | 6                |
| 14                    | 16           | 6,68                        | 3,340                 | 9                  | 9                |
| 21                    | 12           | 5,69                        | 2,845                 | 7                  | 7                |
| 21                    | 10           | 8,91                        | 4,455                 | 6                  | 7                |
| 21                    | 2            | 11,29                       | 5,625                 | 9                  | 11               |
| 21                    | 1            | 11,08                       | 5,540                 | 9                  | 9                |
| 28                    | 15           | 9,06                        | 4,530                 | 8                  | 8                |
| 28                    | 7            | 15,53                       | 7,765                 | 9                  | 8                |
| 28                    | 6            | 11,72                       | 5,860                 | 10                 | 11               |
| 28                    | 3            | 14,1                        | 7,050                 | 9                  | 9                |

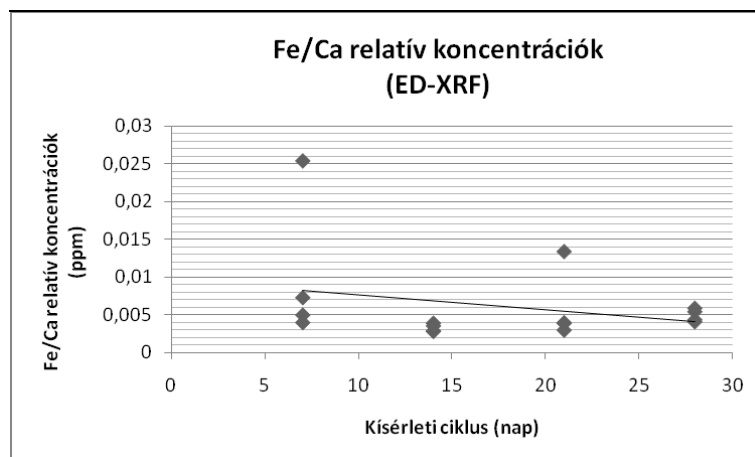
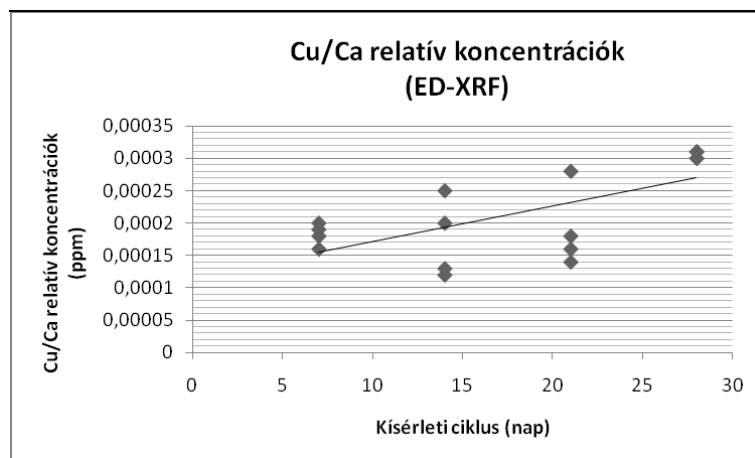


29. ábra: Cu tartalom és Cu fogyasztás kapcsolata (ED-XRF, PIXE)

A halak szilárd vázát a csontvázrendszer alkotja. A csontszövetet sejtes elemek (2%) és mátrixállomány (98%) építi fel. A mátrixállomány összetételét 30-40%-ban szerves alkotórészek (osteomukoid, osteoalbumoid) 60-70%-ban szervetlen alkotórészek ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaPO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ) adják (HORVÁTH 2000). A szervezet legnagyobb kalciumraktárát a csontok képezik. A haltabletták az egyedek porított homogenizált mintáiból készültek, így a kísérleti ciklus adott fázisaiban kiemelt halakból származó minták elemösszetevőinek koncentrációváltozásai viszonyíthatók a kalcium koncentrációhoz. A Cu/Ca illetve Fe/Ca relatív koncentrációk alakulását vizsgáltam meg az etetési kísérlet során PIXE és ED-XRF módszerrel egyaránt. Tang és mtsai halpikkelyek elemanalitikai vizsgálata során határozták meg nyomelemek kalciumra vonatkoztatott relatív koncentrációit (TANG 1997). Halélettani szempontból ismert, hogy a rézfelvétel szorosan összefügg a vasforgalommal. Szakirodalmi vonatkozások igazolják, hogy a hemoglobinképződésben van jelentős szerepe, továbbá enzimrendszerek-redoxfolyamatok résztvevője (LACZAY 1995). A mérések alapján (30, 31. ábra) megállapítható, hogy amíg a Cu/Ca relatív koncentráció növekedése figyelhető a kísérleti ciklus során, addig a Fe/Ca relatív koncentráció esetében csökkenő tendencia mutatkozott. Az eredmények igazolják, hogy a vizsgált elemek (melyek alapvetően a halak fiziológiai állapotát befolyásolják) mintákban mért kalciumra vonatkoztatott relatív koncentrációi jelzik már rövid expozíciós idő alatt is a vízi környezetben bekövetkezett változásokat (CZÉDLI *et al.* 2014a) Igazolható tehát, hogy a halakban lévő nyomelemek koncentrációi függenek a vízi környezet állapotától.



30. ábra: Cu/Ca és Fe/Ca relatív koncentrációk (PIXE)



31. ábra: Cu/Ca és Fe/Ca relatív koncentrációk (ED-XRF)

## 6. Összefoglalás

A kémiai környezetterhelés révén a mikroelemek és toxikus nehézfémek felhalmozódása egészségügyi, biológiai és ökológiai jelentőséggel bír (KÁDÁR 1995, 2001). A nehézfém szennyeződések nem bonthatók le természetes folyamatok révén, a civilizációs eredetű nehézfém terhelés állandó növekedése veszélyezteti az élővilágot (NAGY *et al.* 2000, 2002), a megfelelően kiválasztott testlélényekben a fémfelhalmozódás arányosan változik a terhelés mértékével és idejével (NAGY *et al.* 2000, 2002). A nehézfém szennyeződések kimutatását célzó vizsgálatok során jól használhatók a halfajok, hiszen jelzik a vízminőség változását (ARDELEAN 2007), továbbá a nehézfémeket szerveikben felhalmozzák, így azok elemzéséből a nehézfémek szervezetbe való bekerülésének útjára is lehet következtetni (SALÁNKI 1978, FAUSCH *et al.* 1990, LASNE *et al.* 2007).

Az alap és alkalmazott tudományok összekapcsolásával, összehangolt interdiszciplináris kutatások keretében a halakban felhalmozódó nehézfémek mérése hozzájárul a vízfolyásokat, víztereket érő szennyeződések következményeinek vizsgálatához, nyomon követéséhez. Indokolt tehát az ökológiai kutatások során alkalmazható nagy érzékenységgű elemanalitikai módszerek fejlesztése, melyek révén a biológiai minták elemi összetevőinek szimultán, széles rendszám-tartományban végezhető elemzése megvalósítható.

Munkám során a környezeti nehézfém terhelés kimutatására alkalmazható módszerfejlesztést tűztem ki célul a vizsgálati módszerek (AAS, ED-XRF, PIXE) alkalmazhatóságának, hatékonyságának, teljesítőképességének összehasonlítása, halminták nehézfém-tartalmának elemzése szempontjából.

A Tiszát 2000-ben ért nehézfém-szennyezéseket (GULYÁS 2002, REGŐSNÉ KNOSKA 2001, SOLDÁN *et al.* 2001, FERENC 2006) követően, a Tisza öt különböző térségéből (Tisza-Szamos, Tisza-Bodrog, Tisza-tó, Tiszaug, Tisza-Maros) kifogott egyedek, balin (*Aspius aspius L.*), csuka (*Esox lucius L.*), harcsa (*Silurus glanis L.*), kűsz (*Alburnus alburnus L.*), süllő (*Sander lucioperca L.*) szöveteinek elemzését végeztem el. 122

szövetminta (kopoltyú, máj, izom) feldolgozására került sor, melyekben mértük a Cu, Zn, Cd, Pb és Hg mennyiségét. A gyűjtött fajok meghatározása (VUTSKITS 1918, VÁSÁRHELYI 1961, PINTÉR 1989, GYÖRE 1995, HARKA 1997), illetve a minták preparálása után a fagyasztva szárítást, homogenizálást követően a mintaelőkészítésénél az MSZ ISO 1442:2000 (hal) szabvány szerint jártunk el. A minták roncsolását és a fémanalíziseket a Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Zrt. Laboratóriumában végeztem. A feltárás hőmérsékletprogram alapján történt (General Guidelines for Microwave Sample Preparation, 1994.), majd a mérőműszer (Perkin-Elmer 5000 atomabszorpciós spektrofotométer) lineáris mérési tartományának megfelelően (Analytical methods etc., 1976) hígított mintából történt a nehézfémek meghatározása.

A kutatómunka során vetődött föl a kérdés, hogy egy adott víztér nehézfém szennyezésének időbeli lefolyása rekonstruálható-e a területen élő halak pikkelyeinek utólagos analízisével (a növekvő halpikkelyekbe beépülő nehézfém szennyezők sugár-irányú eloszlásából meghatározható-e a szennyezés időbeli lefolyása). A balin (*Aspius aspius L.*) pikkely vizsgálatokhoz az ATOMKI-ban alkalmazott  $\mu$ -PIXE (Particle Induced X-ray Emission) módszert alkalmaztuk, amely kiválóan alkalmas a pikkelysugár irányú elemeloszlások felvételére. Mivel ezen eloszlások felvétele rendkívül időigényes, előszelektációs méréseket végeztünk röntgen-fluoreszcenciás analízis XRF (X-ray Fluorescence Analysis), valamint kihozott és belső nyalábos PIXE módszerrel. Meghatároztuk az egyes elemekre az alkalmazott módszerekkel elérhető minimális kimutathatósági határokat (MDL), melyek ismeretében le tudtuk vonni a következtetést, hogy melyik elem esetében melyik módszert célszerű előszelektációs mérésekhez alkalmazni. A pikkely elemanalitikai vizsgálata mellett egy makro- és egy mikroelem (kalcium és cink) eloszlás vizsgálatára is sor került PIXE módszerrel. Ezt követően egy többlépcsős kísérlet sorozat keretében laboratóriumi körülmények között ezüstkárászokban akkumulálódott rézkoncentráció vizsgálatát végeztem el PIXE és ED-XRF módszerrel.

Eredményeim értelmezését a célkitűzésekben megadott sorrendben ismertetem:

1/a A cianid és nehézfém szennyezést követően gyűjtött tiszai halfajok nehézfém tartalmának vizsgálata során a nehézfémek felhalmozódásában tapasztalt különbségeket elemezve megállapíthatjuk, hogy az akkumuláció legfőbb helye a máj, a kopolyú, a vese és a gonádok (KAPLAN *et al.* 1995, HERMESZ *et al.* 2001, LANGE *et al.* 2002). Az akkumulálódott fémek sorrendje máj > vese > kopolyú > bőr > izom (ADHIKARI *et al.* 2009). A nehézfém koncentrációk értékelése a hatályos 17/1999. (VI.16.) EüM. rendeletben megszabott értékek alapján történt. A réz és cink értékeket az egyéb állati belsőségek, valamint a májra és vesére alkalmazott határértékekkel vetettük egybe (NAGY *et al.* 2002). A Hg esetében nem volt határérték túllépés. A harcsák izomszövetében Tiszaugtól az alvízi szakasz felé haladva azonban a Hg koncentráció növekedése figyelhető meg. Az Pb koncentráció a balin májában (Maros 1,127 mg/kg), csuka (Tisza-tó tározótér 0,54 mg/kg) és a csukaivadék izomszövetében (Tisza-tó tározóterében 0,837 mg/kg), (Tisza Maros torkolat előtt 0,668 mg/kg) haladta meg a határértéket. A kűsz kopolyú mintákban a Felső-Tiszától Szeged felé haladva csökkent az Pb koncentráció (1,111 mg/kg → 1,036 mg/kg → 0,306 mg/kg). A süllő mintákat a középszakaszon emelkedett koncentráció jellemzi, az Alsó-Tisza szakasz felé haladva kisebb ólomtartalom figyelhető meg. A Cu koncentrációk tekintetében megállapítható, hogy határérték túllépés nem volt érzékelhető, azonban a következő eredmények mutatkoztak: balin májminták esetében emelkedő tendencia figyelhető meg a Felső-Tiszától a Maros felé haladva, addig a csuka májmintákban mért réz koncentrációja lineárisan csökkenő tendenciát mutatott az alvízi szakasz felé haladva (21,52 mg/kg → 15,27 mg/kg → 10,18 mg/kg). A harcsákból származó májminták esetében Tiszaugtól a felvízi illetve az alvízi szakasz felé haladva emelkedő tendencia mutatkozik. A kűsz májmintákban a legmagasabb értékek a Bodrog torkolat előtti (5,77 mg/kg) és a Tokaj fölötti (3,41 mg/kg) mintavételi helynél adódtak. A mért Cd koncentrációk alapján megállapítható, hogy a Tisza-tavi csukák

izomszövetének kadmium koncentrációja a határérték kétszerese, a Marosból származó egyed májában pedig a határérték 3,64-szerese volt. A harcsák esetében a Szamosból (0,212 mg/kg) és a Marosból (0,403 mg/kg) származó egyedek májmintáiban mértük a maximálisan megengedett fémtartalom kétszeres illetve négyszeres értékét. A kűsz kopoltyú minták esetében azt tapasztaltuk, hogy a Maroson vett minta Cd tartalma (0,252 mg/kg) 21-szerese volt a Szamoson vett mintáénak (0,012 mg/kg). A süllő minták esetében a Cd koncentrációk határérték alatt mozogtak.

1/b A nehézfém koncentrációk eltérésének értelmezését a Tisza öt különböző térségéből kifogott halegyedek esetében az egyes mintavételi térségek szerinti értékelések ábrái szemléltetik (14-24. ábra). A halak húsában megengedhető és mért maximális nehézfém koncentráció értékek alakulását a tiszai halmintákban (mg/kg teljes testtömegben) a Függelék 2. ábrája mutatja be. A Szamoson fogott egyedek közül a balin izomszövetében mértünk határértéket meghaladó Hg koncentrációt (0,249 mg/kg), a többi elem koncentrációja a vizsgált mintákban kimutathatósági határ vagy határérték alatt mozgott. A kűsz és a balin kopoltyújában mért emelkedett Hg és Pb koncentrációra magyarázatként szolgál FLEIT szerint, hogy a tiszai szennyezés során érkezett zagyban lévő toxikus nehézfémek biológiai hozzáférhetősége magas, így közvetlen felvétel révén a halakba kopoltyún keresztül is bejuthatott (FLEIT 2001). A Felső-Tisza Szamos előtti szakaszán a nehézfémek koncentrációi nem haladták meg a határértékeket. A Tisza Vásárosnamény fölötti szakaszán a legmagasabb Cd koncentrációt a kűsz izomszövetében mértük, a Zn pedig a balin kopoltyújában közelítette meg a határértéket. A többi mintában a vizsgált nehézfémek koncentrációja a kimutathatósági határérték alatt volt. A Bodrog torkolat előtt a csuka és csukaivadék kopoltyújában mértünk magas Zn koncentrációt (231,1 mg/kg és 171,1 mg/kg), a Cu és Pb koncentrációk a csuka és csukaivadék mintákban határérték alatt voltak. A legmagasabb Cd koncentráció (csukaivadék kopoltyúban 0,005 mg/kg, kűsz májában (~0,049 mg/kg) adódott, a Hg koncentráció maximális értékét csuka izomszövetben mértük (0,176 mg/kg). Tokaj

fölött a vizsgált elemek koncentrációi határérték alatt mozogtak, Zn esetében a maximális koncentráció a csuka kopoltyújában volt mérhető (95,4 mg/kg). A Tisza-tó tározó térben a csuka kopoltyújában (184 mg/kg) illetve a csukaivadék kopoltyújában (120,7 mg/kg) mértük a legmagasabb Zn koncentrációt. A Cu, Cd, Hg értékek nem haladták meg a határértéket, az izomszövetben mért Pb értékek a csuka (0,54 mg/kg), a süllő (2,033 mg/kg), és a csukaivadék (0,837 mg/kg) esetében is meghaladták a határértéket. A Tisza-tavi szakaszon csukaivadék kopoltyújában volt mérhető magas Zn koncentráció (109,2 mg/kg), Cu esetében nem tapasztaltunk határérték túllépést, a többi elem koncentrációja kimutathatósági határérték alatt volt. A kiskörei duzzasztó alatt vett süllő és süllő ivadék minták eredményeit összehasonlítva látható, hogy a Zn, Cu, Hg esetében nincs számottevő különbség. A süllő ivadék kopoltyújában mértük a legmagasabb Pb tartalmat (0,885 mg/kg). Tiszaug térségében határértéken felüli eredmény adódott a következő mintákban: (csukaivadék kopoltyú Zn 158,2 mg/kg, máj Hg 0,148 mg/kg) valamint (süllő máj Hg 0,104 mg/kg). A Maros torkolat előtt a Cu és Cd koncentráció határérték alatt volt a mintákban, csukaivadék valamint a küsz izomban az Pb (0,668 mg/kg) és Hg (0,210 ill. 0,212 mg/kg) koncentráció meghaladta a határértéket. A vizsgált nehézfémek alapján a Maros volt a legszennyezettebb (24. ábra), pedig a 2000. évi szennyezés ezt a folyószakaszt nem érintette. Az Erdély területén zajló aktív ipari tevékenység hatására a Marosban élő halakban detektálható bioakkumulációt későbbi vizsgálatok is igazolták (KOVÁCS & KISS 2010).

1/c Megvizsgáltam a csuka szerveiben felhalmozott nehézfém koncentrációk változását a kifogott egyedek korával összefüggésben. A mért eredmények Pb esetében alátámasztják, hogy a halak szervezetében felhalmozott antropogén eredetű anyagok szintje függ az egyedek méretétől és korától (PHILIPS 1980, BEUMER & BACHER 1982). Életkortól függően a fémmegkötés eltérő a halak esetében. Fiatal egyedek szervezetébe az intenzív táplálkozás miatt nagyobb mennyiségben kerülnek nehézfémek, továbbá a felvételt és az eliminációt nem képesek szabályozni. (PHILIPS 1969).

2. A balin halpikkely elemanlaltikai vizsgálatát ED-XRF és PIXE módszerrel végeztem. Röntgenfluoreszcenciás analízissel, mintegy „szelektív vizsgálatként”  $^{241}\text{Am}$  60 keV-es vonalával, majd pedig szekunder targetes elrendezésben vizsgáltam a pikkelyben felhalmozódott fémtartalmat. Ezt követően PIXE módszerrel kihozott nyalábbal, illetve belső nyalábbal végeztem el a nehézfémek detektálását. Megállapítható, hogy a  $Z < 31$  elemek esetén a belső nyalábos PIXE módszer (KERTÉSZ *et al.* 2005) használata célszerű, míg a  $Z > 31$  elemek esetén a röntgenfluoreszcenciás analízis egy hatékony előszelektív eljárás. A kihozott nyalábos elrendezés esetében a könnyű elemekhez (P, Ca,) tartozó röntgensúcsok jobban, míg a nehezebb elemekhez tartozó röntgensúcsok (Zn, As, Se, Br, Sr) kevésbé intenzívek (CZÉDLI *et al.* 2011). Makro- és mikroelemeket, átmeneti fémeket, nehézfémeket egyaránt kimutattunk a pikkelyben. A Ti, V, Fe, Cu, Zn, Pb esetében lokális akkumulációk figyelhetők meg a vonal mentén felvett eloszlásgörbéken. Ahol magas Zn koncentráció mérhető, ott a Fe, Pb, Cu, Ti is nagyobb koncentrációban van jelen. Megállapítható, hogy ezek a csúcsértékek összefüggésbe hozhatók külső mikroszennyező terheléssel. A nehézfém-szennyezés ugyanis ritkán jelent egyetlen elemmel való szennyezettséget, a kémiai elemek csoportjai okozzák a környezeti elemek terhelését. A Ca és Zn PIXE módszerrel történt felületi eloszlásának meghatározása során a kalciumeloszlás a kalcifikálódás mértékének megfelelően volt detektálható, a cinkeloszlás és a pikkelynövekedés intenzitásának ismeretében megadható, hogy a detektált fémterhelés időben mikor érte az adott egyedet.

3. A rézakkumuláció vizsgálata etetési kísérlethez származó ezüstkárászokban (*Carassius gibelio B.*) ED-XRF (INJUK & GRIEKEN, 2001) és PIXE (VIS 2001) módszerrel került kimutatásra. Ca (25500-60100 ppm), P (14000-23700 ppm), K (9500-12150 ppm) mint fő elemek vannak jelen nagy mennyiségben a mintákban, a S (6500-8400 ppm), Cl (3100-4600 ppm), Fe (110-850 ppm), Zn (150-260 ppm), Sr (100-380) alacsonyabb koncentrációban mutatható ki. Detektálni tudtuk igen alacsony koncentrációkban a mintákban jelenlévő V (4-8 ppm), Cr (2-14

ppm), Mn (5-17 ppm), Cu (5-11 ppm) és Br (40-70 ppm) elemeket. A réztartalom és rézfogyasztás kapcsolatát elemezve látható, hogy a kísérleti ciklus során a halak által elfogyasztott táplálékkal arányosan nőtt a szervezetükben akkumulálódott réz mennyiség, melyet az ED-XRF és PIXE módszerrel történt mérések egyaránt igazoltak. Az akkumulálódott Cu koncentrációja a halak szervezetében már rövid expozíciós idő (7, 14, 21, 28 nap) alatt is jól kimutatható, mérhető mennyiség (CZÉDLI *et al.* 2008).

## Új tudományos eredmények összefoglalása

- Igazoltuk csukák vizsgálata során, hogy a szervezetükben felhalmozott ólom mennyisége függ az egyedek méretétől és korától.
- Kimutattuk a halpikkely vizsgálatok esetében, hogy a PIXE módszer érzékenysége csökken a rendszám szerint, az XRF módszeré pedig növekszik.
- Megállapítottuk, hogy a PIXE módszer lehetőséget nyújt a pikkelyek évgyűrűihez kötött elemdúsulások vizsgálata révén a nehézfémzennyezés időbeliségének és mértékének tanulmányozására
- Kimutattuk, hogy  $Z < 31$  elemek esetén a belső nyalábos PIXE módszer,  $Z > 31$  elemek esetén pedig az XRF analízis hatékony előszelektációs eljárás a pikkelyvizsgálatok során
- Bizonyítottuk, hogy az akkumulálódott réz koncentrációja a halak szervezetében már rövid expozíciós idő alatt is jól kimutatható, mérhető mennyiség
- Kimutattuk, hogy a halak fiziológiai állapotát befolyásoló elemek kalciumra vonatkoztatott relatív koncentrációi jelzik rövid expozíciós idő alatt a vízi környezetben bekövetkező változásokat.
- Elemanalitikai módszereket teszteltünk és optimalizáltunk halakban lévő toxikus nyomelemek detektálása céljából

## 7. Summary

Through chemical environmental load the accumulation of microelements and toxic heavy metals have health, biological and ecological significance (KÁDÁR 1995, 2001). Heavy metal contamination cannot be decomposed via natural processes and the continuous increase of heavy metal load of civilization origin endangers the biosphere (NAGY *et al.* 2000, 2002). In the selected test living creatures metal accumulation increases proportional to the extent and time of load (NAGY *et al.* 2000, 2002). Fish species can be used well in the course of the studies aiming to prove heavy metal contamination as fish indicate the change in water quality (ARDELEAN 2007). Moreover fish accumulate heavy metals therefore analysing them may reveal the way of heavy metals enter the organization (SALÁNKI 1978, FAUSCH *et al.* 1990, LASNE *et al.* 2007).

Connecting scientific and applied research in the framework of a well established interdisciplinary project the measurement of heavy metals accumulating in fish contributes to trace and understand the consequences of contamination in rivers and other waters. As a result the development of highly sensible element analysis methods applicable in the simultaneous, wide range analysis of the element composition of biological samples.

My primary aim was to develop methods applicable for detecting environmental heavy metal load considering the applicability and efficiency comparison of various methods (AAS, ED-XRF, PIXE) and the heavy metal analysis of fish samples.

I analysed the tissue of bream (*Aspius aspius L.*), pike (*Esox lucius L.*), glanis (*Silurus glanis L.*), bleak (*Alburnus alburnus L.*), and pike-perch (*Sander lucioperca L.*) caught in five regions of the Tisza river (Tisza-Szamos, Tisza-Bodrog, Tisza-tó, Tiszaug, Tisza-Maros) following its heavy metal contamination in 2000. The number of analysed tissue samples was 122 (branchia, liver, muscle), Cu, Zn, Cd, Pb and Hg were measured. In the course of samples preparation following the species determination of the already taken samples (VUTSKITS 1918, VÁSÁRHELYI 1961, PINTÉR 1989, GYÖRE 1995, HARKA 1997) and frost drying and

homogenising the Hungarian standard, MSZ ISO 1442:2000 was applied. Destruction of the samples and the metal analyses were made in the laboratory of the Hajdú-Bihar Local Governments Waterworks cInc. Exposition was made according to a temperature program (General Guidelines for Microwave Sample Preparation, 1994.) then heavy metal determination was made from the sample diluted according to the linear measurement range (Analytical methods etc., 1976) of the device (Perkin-Elmer 5000 atomabsorption spectrophotometer).

The question whether the change of heavy metal contamination in time in a given water area could be reconstructed by the subsequent analysis of the squama of fish living in the area (whether the pattern of the contamination in time could be determined from the radius orientated distribution of heavy metal contaminants incorporated into the growing squama) or not was raised in the course of the research. For the bream (*Aspius aspius L.*) squama investigations the  $\mu$ -PIXE (Particle Induced X-ray Emission) method used in the Institute for Nuclear Research was applied which is excellent for identifying squama radius orientated element distribution. Since the measurement of such element distribution is time consuming pre-selection measurements were made using X-ray fluorescence analyses and brought out and inner beam PIXE method. Minimum detection limits (MDL) achievable by the methods applied for each element were determined. Based on the results, the optimal measurement methods were selected for each element. Apart from the element analytical investigation of the squama a macro- and a micro-element (calcium and zinc) distribution analyses were also made using the PIXE method. Following these I measured the copper concentration accumulated in Prussian carp was measured in the framework of a multiple-stage experiment series using the PIXE and ED-XRF methods.

Interpretation of my results is given in the order set in the aims chapter:

1/a Studying the differences in the accumulation of heavy metals experienced in the course of heavy metal content investigation of fish species in the Tisza river taken after the cyanide and heavy metal

contamination, it can be stated that the primary fields of accumulation are the liver, the branchiae, the kidney and the gonads (KAPLAN *et al.* 1995, HERMESZ *et al.* 2001, LANGE *et al.* 2002). Order of the accumulated metals are liver > kidney > branchiae > skin > muscle (ADHIKARI *et al.* 2009). Interpretation of the heavy metal concentrations was based on the values determined in the effective Ministry of Health decree 17/1999 (VI. 16.). Copper and zinc values were compared to limit values for other animal harslets and for liver and kidney (NAGY *et al.* 2002). Values did not exceed the limit in the case of Hg. Increase in Hg concentrations in the muscular tissue of glanis, however, can be detected from Tiszaug downstream. Concentration of Pb exceeded the limit values in the liver of bream (Maros, 1.127 mg/kg) and in the muscular tissue of pike (storage area of the Tisza lake, 0.54 mg/kg) and pike brood (storage area of the Tisza lake, 0.837 mg/kg; in the Tisza before the outlet of the Maros). Concentration of Pb decreases from the upper Tisza towards Szeged in the bleak branchiae samples (1.111 mg/kg → 1.036 mg/kg → 0.306 mg/kg). Increased concentrations characterise pike-perch samples in the central parts of the Tisza while smaller lead content can be observed in the lower parts of the Tisza. Considering Cu concentrations, no overstepping of the limits was found, however, the following values were obtained: increasing values from the Upper Tisza towards the Maros river in the case of bream liver samples. Concentrations of copper in pike liver samples show linear decrease downstream (21.52 mg/kg → 15.27 mg/kg → 10.18 mg/kg). Increasing tendency was experienced from Tiszaug towards both upstream and downstream in glanis liver samples. Highest values in the bleak liver samples were found just before the Bodrog inlet (5.77 mg/kg) and above Tokaj (3.41 mg/kg). Based on the measured Cd concentrations, it can be stated that the cadmium concentration of the pike muscular tissues in the Tisza lake are double the limit value while in the liver of the fish from the Maros the Cd concentration was 3.64 times the limit value. Regarding glanis, double and fourfold of the maximum limit value were measured in the liver samples of glanis from the Szamos (0.212 mg/kg) and the Maros (0.403 mg/kg). Cd content of bleak branchiae samples from the Maros were 21fold of that taken from the

Szamos (0.012 mg/kg). In the case of pike-perch samples, Cd concentrations were below the limit values.

1/b Interpretation of the differences of heavy metal concentrations in the fish of five different regions of the Tisza are illustrated by the figures of sampling area interpretation (Figures 14-24). Comparison of the limit and measured maximum values in the flesh of fish from the Tisza (mg/kg in the total mass of fish body) are presented in Figure 2 of the attachment. Hg concentration (0.249 mg/kg) above the limit was measured in the muscular tissue of bream caught in the Szamos while the concentration of the rest of the elements in the studied samples was below or around the limit value. According to FLEIT, higher Hg and Pb concentrations can be explained by that the biological availability of toxic heavy metals in the slime arrived during the contamination along the Tisza is high therefore they could enter the fish via their branchiae directly (FLEIT 2001). Heavy metal concentrations in the Upper Tisza above the Szamos inlet did not exceed the limit values. Highest Cd concentration was measured in the muscular tissue of bleak in the Tisza above Vásárosnamény while Zn approached the limit value in the branchiae of bream. In the rest of the samples the concentration of heavy metals stayed below the detection limit. Above the Bodrog inlet high Zn concentrations were measured in the branchiae of pike and pike brood (231.1 mg/kg and 171.1 mg/kg) while Cu and Pb concentrations stayed below the limit in the pike and pike brood samples. Highest Cd concentrations were measured in pike brood branchiae (0.005 mg/kg) and in bleak liver (~0.049 mg/kg). Maximum values of Hg concentration were measured in pike muscular tissue (0.176 mg/kg). Concentrations of the studied elements stayed below the limit above Tokaj and the maximum concentration of Zn was measured in pike branchiae (95.4 mg/kg). Highest Zn concentration in the Tisza lake storage area was measured in pike branchiae (184 mg/kg) and in pike brood branchiae (120.7 mg/kg). Cu, Cd, Hg values did not exceed the limit while Pb values measured in muscular tissues exceeded the limit in the cases of pike (0.54 mg/kg), pike-perch (2.033 mg/kg) and pike brood (0.837 mg/kg). In the section in the Tisza lake high Zn

concentration (109.2 mg/kg) was measured in pike brood branchiae. In the case of Cu values did not exceed the limit while the concentration of the rest of the elements was less than the detection limit. Comparing the pike-perch and pike-perch brood samples taken from below the dam at Kisköre, no significant differences can be observed regarding Zn, Cu and Hg. Highest Pb content (0.885 mg/kg) was measured in pike-perch brood branchiae. Values higher than the limit were obtained around Tiszaug in the following samples: pike brood branchiae (Zn 158.2 mg/kg), liver (Hg 0.148 mg/kg) and pike-perch liver (Hg 0.104 mg/kg). Before the Maros inlet the concentration of Cu and Cd remained below the limit in the samples while Pb (0.668 mg/kg) and Hg (0.210 and 0.212 mg/kg) concentration in pike brood and bleak muscle exceeded the limit. Based on the studied heavy metals the Maros river was the most contaminated (Figure 24) even though the contamination at 2000 did not affect this area. Bioaccumulation detectable in fish living in the Maros due to the effects of active industry in Transylvania was proved by later investigations as well (KOVÁCS & KISS 2010).

1/c I compared the concentration of heavy metals accumulated in the organs of pikes to the age of the fish studied. Results support the idea that the level of material of anthropic origin accumulated in fish depends on the size and age of fish (PHILIPS 1980, BEUMER & BACHER 1982). Heavy metal accumulation in fish is different depending on age. Heavy metals get into younger fish due to intensive eating and they cannot control intake and elimination (PHILIPS 1969).

2. Element analysis of bream fish-scale was performed using ED-XRF and PIXE methods. Metal content accumulated in the scale was studied by X-ray fluorescent analyses by the 60 keV gamma ray of  $^{241}\text{Am}$  as a “selection analysis” then in secondary target setting as well. Following these the detection of heavy metals was performed using the PIXE method with brought out beam and with inner beam. It was found that in the case of element number  $Z < 31$  the application of the inner beam PIXE method (KERTÉSZ *et al.* 2005) is practical while in the case of element

number  $Z > 31$  the X-ray fluorescent analysis is the more effective pre-selection method. In the case of brought out beam setting, X-ray peaks associated with lighter elements (P, Ca) are more while peaks associated with heavier elements (Zn, As, Se, Br, Sr) are less intense (CZÉDLI *et al.* 2011). Macroelements, microelements, transitional metals and heavy metals have been detected in the fish-scale. Local accumulations can be observed in the distribution curves taken along the line in the case of Ti, V, Fe, Cu, Zn, Pb. In case Zn concentration is high, Fe, Pb, Cu and Ti are present also in higher concentration. These maximum values can be associated to outer micro-pollutant load. Heavy metal contamination seldom means contamination with only one element, mostly a group of chemical elements are responsible for the pollution. In the course of the determination of the surface distribution of Ca and Zn using the PIXE method calcium distribution was detected corresponding to the grade of calcification therefore based on the Zn distribution and fish-scale growth intensity the time at which the detected metal load affected the fish can be given.

3. Copper accumulation measurements in Prussian carps (*Carassius gibelio B.*) from feeding experiments were made using the ED-XRF (INJUK & GRIEKEN, 2001) and PIXE (VIS 2001) methods. Ca (25500-60100 ppm), P (14000-23700 ppm), K (9500-12150 ppm) are present in the samples in large quantity as major elements while S (6500-8400 ppm), Cl (3100-4600 ppm), Fe (110-850 ppm), Zn (150-260 ppm), Sr (100-380) can be detected in lower concentrations. It was also possible to detect V (4-8 ppm), Cr (2-14 ppm), Mn (5-17 ppm), Cu (5-11 ppm) és Br (40-70 ppm) present in the samples in very low concentrations. Analysing the connection between copper content and copper consumption it is clear that the amount of copper accumulated in the fish increased together with the amount of consumed food during the experiment. This was proved by both the ED-XRF and PIXE measurements. Concentration of the accumulated Cu in the fish was possible to be detected in a short period of exposition time (7, 14, 21, 28 days) (CZÉDLI *et al.* 2008).

### **Summary of the new scientific results**

- We verified by the analysis of pike specimens that the amount of accumulated lead in their body depends on their size and age
- Analyzing fish scale targets we concluded that the sensitivity of PIXE method is decreasing while the sensitivity of XRF method is increasing with the increase of the atomic number
- We concluded that micro-PIXE method enables the investigation of the extent and time dependence of the pollution by the analysis of the lateral distribution of polluting metals in fish scales
- We proved that PIXE under vacuum conditions (for  $Z \leq 31$ ) and XRF (for  $Z > 31$ ) are effective methods for the pre-selection of fish scales for further more thorough analysis
- We proved that the accumulated copper content in the body of fish can be detected and quantitatively analyzed already after a short exposure time
- We proved that the concentration of those elements which have an influence on the physiological state of fish, relative to calcium is an effective indicator of the changes in water environment already after a short exposure time
- We tested and optimized analytical methods for the detection of toxic elements in fish at trace level

## 8. Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönetet mondok témavezetőmnek, Dr. Nagy Sándor Alexnek, aki kutatómunkám irányítása során értékes elméleti javaslataival, gyakorlati észrevételeivel, támogatásával járult hozzá doktori értekezésem elkészítéséhez. Egyetemi tanulmányaim alatt és doktorandusz hallgatóként is nagyon sokat tanulhattam tőle és mindig számíthattam segítségére.

A doktori disszertáció elkészítésében, valamint a PIXE és XRF vizsgálatokban nyújtott önzetlen segítségét megköszönöm Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, Dr. Sziki Gusztáv Áronnak, Csedreki Lászlónak, Dr. Szikszi Zitának és Dr. Kertész Zsófiának.

Köszönetem fejezem ki a Hajdú-Bihari Önkormányzatok Vízmű Zrt. Központi Laboratórium vezetőjének, Dr. Czégény Ildikónak és a laboratórium dolgozóinak az AAS analitikai vizsgálatokban nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom Dr. Kovács Imre tanszékvezetőnek (Debreceni Egyetem Műszaki Kar Építőmérnöki Tanszék) és kollégáimnak, hogy kutatómunkám és a dolgozat elkészítését támogatták.

Köszönöm családomnak és férjemnek a nyugodt háttérrel, támogatást, amelyet tanulmányaim alatt, szakmai törekvéseim során valamint a disszertáció írásának időszakában irántam tanúsítottak.

## 9. Felhasznált irodalom

- ABO-RADY, M.D.K. (1980): Makrophytische Wasserpflanzen als Bioindikatoren für die Schwermetallbelastung der oberen Leine. In: *Archiv f. Hydrobiol.* 89: 387-404.
- ADHIKARI, S., GHOSH L., GIRI, B.S., AYYAPPAN, S. (2009): Distributions of metals in the food web of fishponds of Kolleru Lake, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 72, Issue 4, May 2009, 1242-1248.
- ADRIANO, D. C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer -Verlag, New York - Berlin - Heidelberg - Tokyo, 533 p.
- AKSU, Z. (2005): Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem.* 40: 997-1026.
- ALI A., AL-OGAILY, S. M., AL-ASGAH M. A., GROPP J. (2003): Effect of sublethal concentrations of copper on the growth performance of *Oreochromis niloticus*; *Journal of Applied Ichthyology* 19: 183-188.
- ANKLEY, G.T., MATTSON, V.R., LEONARD, E.N., WEST C.W., BENNETT J.L. (1993): Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 315-320.
- ARAIN, M. B., KAZI, T. G., JAMALI, M. K., ALBANI, N., AFRIDI, H. I., SHAH (2008): Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake. *Chemosphere* 70: 1845–1856.
- ARDELEAN, G., WILHELM, S. (2007): A színesfém-kitermelés hatása a halfaunára a Lápos folyó medencéjében. *Agrártud. Közl. Pisces Hungarici I. I.* Magyar Haltani Konferencia (Supplement kötet): 6-8.
- ATKINS, P., JONES, L. (1999): Chemistry - Molecules, Matter and Change. 4th ed. W. H. Freeman and Company. New York, pp.700.

- BACSÓ, J. (1983): Energiadisziperzív röntgenspektrométer fejlesztése és interdiszciplináris alkalmazásai. Kandidátusi értekezés. MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen.
- BALASUBRAMANIAN, S., PAPPATHI, R., RAJ, S.P. (1995): Bioconcentration of zinc, lead and chromium in serially-connected sewage-fed fish ponds. *Bioresource Technology* 51: 193-197.
- BALDWIN, I.G., KRAMER, K.J.M. (1994): Biological early warning systems (BEWS). In: *Biomonitoring of coastal waters and estuaries*, K. J. M. Kramer (ed), pp. 1-28. CRC Press, Baton Rouge.
- BARNA, SZ. (2008): Növényekre adaptálható gyors bioteszt kidolgozása talajok nehézfém-tartalmának jellemzésére. PhD értekezés. Szent István Egyetem. 9-10.
- BECKER, K. szerk. (1992): A nehézfém-szennyezések ártalmatlanítása. Környezetgazdálkodási intézet. Budapest. 3-25.
- BENOIT, D. A., LEONARD, E. N., CHRISTENSEN, G. M., FIANDT, J. T. (1976): Toxic effects of cadmium on generations of brook trout (*Salvelinus fontinalis*); *Tr. Am. Fish. Soc.* 105: 550-560.
- BEUMER, J. P., BACHER, G.J. (1982): Species of anguilla as indicators of mercury in the coastal rivers and lakes Victoria, Australia. *J. Fish Biol.*, 21: 87-94.
- BIELMYER, G. K., TOMASSO, J., KLAINÉ, S.J. (2006): Physiological responses of hybrid striped bass to aqueous copper in freshwater and saltwater; *Arch Envir. Con. Tox.* 50: 531-538.
- BIRÓ, K. T., ELEKES, Z., GRATUZE, B. (2000): Ion beam analyses of artefacts from the Bodrogkeresztúr-Henye lithic assemblage. In: DOBOSI ed., Bodrogkeresztúr-Henye (NE-Hungary) Upper Palaeolithic Site, Budapest, Printing House of the Hungarian National Museum, 2000, ISBN: 9639046 450, pp. 241.
- BÍRÓ, P. (2011): Vizsgálati módszerek és értékelő eljárások a halbiológiában. Debreceni Egyetemi Kiadó. 226-227.

- BORBÉLYNÉ DR. KISS ILDIKÓ (1997): A PIXE módszer és alkalmazásai a légköri aeroszol kutatásában és más interdiszciplináris területeken. Doktori (PhD) értekezés. Kossuth Lajos Tudományegyetem. 3-10.
- BORBÉLY-KISS, I., FÜLÖP, ZS., GESZTELYI, T., KISS, Á.Z., KOLTAY, E., SZABÓ, GY. (1994): The PIXE-PIGE method for the classification of late Roman glass sealings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 85: 836-839.
- BOSECKER, K. (1997): Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 20:591-604.
- BREWER, M., SCOTT, T. eds. (1983): Concise Encyclopaedia of Biochemistry, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- BRYAN, G. W., LANGSTON W. J., HUMMERSTONE L. G., BURT G. R. (1985): A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. *Occ. Publ. Mar. Biol. Ass. U.K.* 4: 1-92.
- BUSS, K. (1961): The northern pike. *Benner Spring Fish. Res. Sta. Spec. Sci. Rep.* 58.
- CAIRNS, J. JR. (1982): Artificial substrates. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan.
- CANTER, L. W. (1996): Environmental impact assessment. – McGraw-Hill, Inc., New York
- CHAPMAN, D. (ed.) (1996): Water quality assessments. - E&FN Spon, London
- CHAVE, P. (2001): The EU Water Framework Directive An Introduction. IWA Publishing.
- CSATHÓ, P. (1994): A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés (Tematikus szakirodalmi szemle). Budapest: A Környezet- és Területfejlesztési Minisztérium és az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete kiadványa, pp. 176.

- CSEDREKI, L., CSATÁRI I., SZABÓ SZ. (2011): Study of heavy metal pollution of the Upper-Tisza floodplain using XRF techniques. *Studia Universitatis Vasile Goldis. Seria Stiintele Vietii* 21, 1:101-107.
- CSÉPES, E., ARANYNÉ, R. A., TESZÁRNÉ, N.M., VÁRINÉ, SZ.I. (2001): A nehézfém szennyezés során végzett keresztmetszeti vizsgálatok eredményei. *Hidrológiai Közöny*, 81. évf. 5-6: 342-345.
- CZÉDLI, H., KÓPICZ, B., HANCZ, CS., SZIKSZAI, Z. (2008): Effect of copper exposition in Silver Crucian (*Carassius auratus* L.) determined by PIXE analytical method. *Acta Pericemologica rerum ambientum Debrecina*, Tomus 3. Debrecen 2008. 139-144.
- CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2011): Elemanalitikai módszerek összehasonlítása halak nehézfém-tartalmának kimutathatósága szempontjából. Miskolci Egyetem, *Multidiszciplináris tudományok*, 1. kötet, 1. szám, 349-356.
- CZÉDLI, H., JOLÁNKAI, G., HANCZ, CS., NAGY, S. A. (2012): PIXE Monitored Laboratory Feeding Test for Bioaccumulation of Copper *Journal of environmental science and engineering A* Vol.1:(No.6) pp. 802-807.
- CZÉDLI, H., SZÍKI G. Á. (2012): Nehézfém-felvétel időbeli alakulásának vizsgálata PIXE módszerrel. *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 konferencia előadásai*. Szerkesztette: Pokorádi László. Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen 2012. ISBN 978-963-7064-28-9, 315-322.
- CZÉDLI, H., CSEDREKI, L., SZÍKI, G. Á., JOLÁNKAI, G., PATAKI, B., HANCZ, CS., ANTAL, L., NAGY, S. A. (2014a): Investigation of the Bioaccumulation of Copper in Fish- *Fresenius Environmental Bulletin* 23:(6) in press.
- CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á., NAGY, S. A. (2014b): Examination of Heavy Metal Accumulation in Fish Scale Samples of *Aspius aspius* L. by Micro-PIXE Analytical Method – *Journal of Animal and Veterinary Advances* 13: 372-376.

- DÉVAI, GY., JUHÁSZ- NAGY, P., – DÉVAI, I. (1992a): A vízminőség fogalomrendszerének egy átfogó koncepciója. 1. rész: A tudománytörténeti háttér és az elvi alapok. – *Acta biol. debrecina, Suppl. oecol. hung.* 4: 13-28.
- DÉVAI, GY., JUHÁSZ- NAGY, P., DÉVAI, I. (1992b): A vízminőség fogalomrendszerének egy átfogó koncepciója. 2. rész: A hidrobiológia és a biológiai vízminőség fogalmkörének értelmezése. – *Acta biol. debrecina, Suppl. oecol. hung.* 4: 29-47.
- DÉVAI, I., DELAUNE, R. D., DÉVAI, GY., ARADI, CS., GÖRI, SZ., NAGY, A. S., TÁLAS, ZS. (2007): Characterization of mercury and other heavy metals in sediment of an ecologically important backwater area of River Tisza (Hungary). *Journal of Environmental Science and Health Part A* 42 (7): 859-864.
- DIANA, J. S. (1996): Energetics 103-124 in Carig J. Pike: *Biology and exploitation*. Chapman and Hall, London.
- DUFFUS, J. H. (2002): „Heavy metals” – A meaningless term. *Pure Appl. Chem.* 74(5): 793-807.
- EISELE, M., STEINBRICH, A., HILDEBRAND, A., LEIBUNDGUT, C. (2003): The significance of hydrological criteria for the assessment of the ecological quality in river basins. European Water Framework Directive and River Catchment Management. – *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* Volume 28, Issues 12-13: 529-536.
- ELEKES, Z., KISS, Á.Z., GYÜRKY, GY., SOMORJAI, E., UZONYI, I. (1999): Application of a Clover-Ge-BGO detector system for PIGE measurements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 158: 209-213.
- ELEKES, Z., SZŐÖR, GY., KISS, Á.Z., RÓZSA, P., SIMON, A., UZONYI, I., SIMULÁK, J. (2002): Deuteron induced gamma-ray emission method applied at a nuclear microprobe for carbon and oxygen content measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 190: 291-295.

- FAGADE, S. O. (1973): Age determination in *Tilapia melanotheran* (Ruppell) in the Lagos Lagoon, Lagos, Nigeria, in: *The Aging of Fish*, ed. T. B. Bagenal (Unwin, England) 71-77.
- FARKAS, A., SALÁNKI, J., VARANKA, I. (1999): Toxikus nehézfémek balatoni halakban (angolna, dévérkeszeg, fogassüllő); *Hidrológiai Közlemény* 79/6.: 311-313.
- FARSANG, A. (2011): Talajvédelem. Digitális Tankönyvtár. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet. pp.23.
- FAUSCH, K. D., LYONS, J., KARR, J. R., ANGERMEIER, P. L. (1990): Fish communities as indicators of environmental degradation. p. 123-144. In: ADAMA, S. M. (ed.): *Biological Indicators of Stress in Fish*. American Fisheries Society, Symposium 8, Bethesda, Maryland.
- FEKETE, E., SZABÓ, S. A., TÓTH, Á. (1991): *A vízszennyezés ökológiája*. Pro Natura Kiadó.
- FELFÖLDY, L. (1974): *A biológiai vízminősítés*. VHB 3. Budapest
- FELFÖLDY, L. (1980): *A biológiai vízminősítés 3. kiadás*. VHB 9. Budapest
- FELFÖLDY, L. (1981): *A vizek környezettana. Általános hidrobiológia*. Mezőgazdasági kiadó, Budapest, pp. 290.
- FELFÖLDY, L. (1987): *A biológiai vízminősítés 4. kiadás*. VHB 16. Budapest
- FERENC, L. (2006): Lessons learned from the cyanide and heavy metal accidental water pollution in the Tisa river basin in the year 2000. p. 43-50. In: DURA GY., KAMBOUROVA V., SIMEONOVA F. (eds.): *Management of Intentional and Accidental Water Pollution*. Springer Netherlands.
- FERGUSON, J. E. (1991): *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford/New York/Seoul/Tokyo: Pergamon Press.
- FLEIT, E. (2001): Nehézfém mintázatok a tiszai csuka (*Esox lucius* L.) állományban. – *Halászat* 94/3: 119-124.

- FLEXNER, S. B. (ed.) (1987): The Random House Dictionary of the English Language, 2nd ed., Random House, New York.
- FÖRSTNER, U., PROSI, F. (1979): Heavy metal pollution in freshwater exosystem. In *Biological Aspects of freshwater Pollution* (Edited by Ravera O.), Pergamon Press, Oxford and New York, 129-161.
- FÖRSTNER, U. (1993a): Környezetvédelmi technika, Springer Hungarica Kiadó.
- FÖRSTNER, U. (1993b): Metal speciation - General concepts and applications. *International Journal of Analytical Chemistry* 51. 5-23.
- FRIEDLAND, A. J. (1989): The movement of metals through soils and ecosystems. In: Shaw, A. J. (ed.): *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. CRC Press, Inc., Boca Raton, 7-20.
- GAÁL, S., FÜZESI, I., PÉNZES, P. (1985): Heavy metal content of the fishes of lake Balaton, Danube And Tisza during the period 1979-1982. *Symp. biol. Hun.*, 29: 91-104.
- GERGELY, P., ERDŐDI, F., VEREB, GY. (2001): Általános és bioszervetlen kémia, Semmelweis kiadó, Budapest pp.128.
- GOLDSMITH, F. B. (ed), (1991): Monitoring for conservation and ecology; Chapman & Hall, London.
- GOODRICH, E. S. (1907): On the scales of fish, living and extinct, and their importance in classification *Proc. Zool. Soc. London* 2 (1907) 751.
- GOODWIN, T. H., YOUNG, A., HOLMES, M., OLD, G., HEWITT, N., LEEKS, G., PACKMANN, J., SMITH, B. (2003): The Temporal and Spatial Variability of Sediment Transport and Yields within the Bradford Beck Catchment, West Yorkshire. *Science of the Total Environment*, 314: 475-494.
- GRUIZ, K. HORVÁTH, B.(1997): Környezeti kockázat felmérése vagy becslése I. *Gazdaság és Gazdálkodás XXXV* 1. 33-41.

- GULYÁS, P. (2002): A Szamos és a Tisza folyók romániai eredetű cianidszennyezése által okozott környezeti és természeti károk felmérésének eredményei. – *Acta biologica debrecina: Supplementum oecologica hungarica* 11/2: 37-66.
- GUPTA, S. K., VOLLMER, M.K., KREBS, R. (1996): The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three –level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.* 178: 11-20.
- GUTEKUNST, B. (1989): Wechselwirkungen zwischen Schwermetallen und Sichelhaut. *GWF*, 130/9: 456-462.
- GUTI, G., ANDRIKOVICS, S., BÍRÓ, P. (1991): Nahrung von Hecht (*Esox lucius*), Hundsfisch (*Umbra krameri*), Karausche (*Carassius carassius*), Zwergwels (*Ictalurus nebulosus*) und Sonnenbarsch (*Lepomis gibbosus*) im Ócsa-Feuchtgebiet, Ungarn. *Fischökologie* 4: 45-66.
- GYÖRE, K. (1995): Magyarország természetes vízi halai. Környezetgazdálkodási Intézet, Budapest, pp. 339.
- HANCZ, CS., STETTNER, G., MERCZIN, Ö., MAGYARY, L. (1998): Etetési kísérletek előnevelt csukával. XXII. Halászati Tudományos Tanácskozás, Szarvas. *Halászatfejlesztés* 21:165-170.
- HANCZ, CS. (2007): Haltenyésztés. Egyetemi jegyzet. Kaposvár. pp. 97.
- HARKA, Á. (1981): A csuka (*Esox lucius* L.) növekedése a Tisza tiszafüredi szakaszán. *Állattani Közlemények* 68: 67-75.
- HARKA, Á. (1985): A Kiskörei víztározó halállománya. *Halászat* 31: 35-37.
- HARKA, Á. (1997): Halaink. Képes határozó és elterjedési útmutató. Budapest.
- HARRIS, E. D. (1991): Copper transport: an overview. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 196: 130–140.
- HARTINGER, L. (1986): Möglichkeiten der Schwermetallentfernung aus Abwässern. *Korresp. Abwasser*, 33/5: 396-398.

- HEININGER, P., CLAUS, E., PELZER, J., PFITZNER, S. (2005): The relevance of a sound long-term monitoring of sediment quality for the objectives of the EU Water Framework Directive. – *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7., 04760.
- HEINRICH, D., HERGT M. (1995): SH atlasz Ökológia, Springer Hungarica kiadó, Budapest, pp. 175.
- HELLAWELL, J. M.(1978): Biological surveillance of rivers: a biological monitoring handbook. WRC, 1-331.
- HERMESZ, E., ABRAHAM,M., NEMCSOK, J. (2001): Tissue-specific expression of two metallothionin genes in common carp during cadmium exposure and temperature shock. *Comp. Biochemistry Physiology*, Part C, 128: 457- 465.
- HODGSON, E., MAILMAN, R. B., CHAMBERS, J.E. eds. (1988): *Macmillan Dictionary of Toxicology*. Macmillan, London.
- HOLLIS, L., MUENCH, L., PLAYLE, R. C. (1997): Influenced of dissolved organic matter on copper binding, and calcium on cadmium binding, by gills of rainbow trout. *Journal of Fish Biology* 50: 703-720.
- HORVÁTH, L. (2000): Halbiológia és haltenyésztés Mezőgazda Kiadó Budapest, 20-24., pp. 71.
- HYNES, H. B. N. (1971): *The biology of polluted waters*. – Liverpool University Press, Liverpool, XIV. 202.
- IJJAS, I., – IJJAS, I. Zs., (2004): Az Európai Unió Víz Keretirányelve. Mezőgazdasági vízgazdálkodás szakirányú továbbképzési szak.- Egyetemi jegyzet. Budapest-Gödöllő
- IMRE A., ERDELICS, B. (2002): Ökológiai és ökotoxikológiai vizsgálatok a Felső-Tiszán és a Szamoson a 2000. évi cianid- és nehézfémzennyezés idején. – *Acta biologica debrecina: Supplementum oecologica hungarica* 11/2: 95-106.
- INJUK, J., VAN GRIEKEN, R., (2001): X-ray fluorescence, In: *Non-destructive elemental analysis*, Zeev Alfassi B., (Ed.), Blackwell Science Ltd., Oxford, United Kingdom, 151-178.

- IRVINE, K. (2004): Classifying ecological status under the European Water Framework Directive: the need for monitoring to account for natural variability. – *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.* 14: 107-112. Wiley InterScience
- JEFFRIES, M., MILLS, D. (1997): *Freshwater ecology.* – John Wiley & Sons, New York.
- JOHANSSON, T. B., AXELSSON, K. R., JOHANSSON, S. A. E. (1970): *Nucl. Instr. Meth.*, 84: 141.
- JOHANSSON, S. A. E., CAMPBELL, J. L. (1988): *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis,* John Wiley & Son, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- JOLÁNKAI, G., KOVÁCS G., ET AL. (2009): *Vízkezelésvédelem. A vízminőség-védelem aktuális kérdései.* Bíbor Kiadó, Miskolc. pp. 15.
- KAPLAN, L. A. E., VAN CLEEF, K., WIRGIN, I., CRIVELLO, J.F. (1995): A comparison of RT-PCR and Northern Blot Analysis in Quantifying Metallothionein mRNA Levels in Killifish Exposed to Waterborne Cadmium. *Marine Environmental Research*, 39: 137-141.
- KÁDÁR, I. (1991): *Környezet- és természetvédelmi kutatások. A talajok és növények nehézfém-tartalmának vizsgálata.* KTM, MTA TAKI, Budapest, 1-103.
- KÁDÁR, I. (1995): *Környezet és természetvédelmi kutatások: A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon.* Budapest: A Környezet- és Területfejlesztési Minisztérium és az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete kiadványa, pp.388.
- KÁDÁR, I. (1995): *A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon.* Akaprint. KTM, MTA TAKI, Budapest. 9, 373, 388.
- KÁDÁR, I. (2001): *A tápláléklánc szennyeződése nehézfémekkel, mikroelemekkel.* Magyar Tudomány. 5: 566-575.

- KERÉNYI, A. (2001): Általános környezetvédelem, Mozaik Kiadó Szeged 21-23.
- KERTÉSZ, ZS. (2000): Városi és barlangi aeroszolok vizsgálata PIXE és mikro-PIXE módszerrel. Doktori (PhD) értekezés. Debreceni Egyetem TTK. 32-33.
- KERTÉSZ, ZS., SZIKSZAI, Z., UZONYI, I., SIMON, A., KISS, Á. Z. (2005): Development of a bio-PIXE setup at the Debrecen scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 231: 106-111.
- KOLTAY, E., PÁSZTI, F., KISS, Á. Z., VINCZE, L., ADAMS, F. (2003): *Chemical Applications of Accelerators*, Handbook of Nuclear Chemistry edited by A. Vértes, S. Nagy and Z. Klencsár, vol 3 chapter 10, 387-437.
- KOVÁCS, E. (2005): Nehézfém-tartalmú, illetve szennyezett földtani közegek környezeti kockázatának elemzése és kármentesítése. Doktori (PhD) értekezés. Debreceni Egyetem, Agrártudományi Centrum, Debrecen. pp. 150.
- KOVÁCS, E., KISS, T. (2010): Nehézfém bioakkumuláció marosi halakban: Potenciális környezeti veszélyforrás a Maros mentén élőkre? – *Hidrológiai közlöny* 90/5: 51-54.
- KÖLTŐ, L., KIS-VARGA, M. (1981): Röntgenemissziós analízis késő avar kori bronztárgyakon. *Iparrégészet (Magyar Tudományos Akadémia Veszprémi Akadémiai Bizottságának kiadványa), VEAB Értesítő* 1: pp.165.
- KRAFT, C., VON TÜMPLING, W. JR., ZACHMANN, D. W. (2006): The effects of mining in Northern Romania on the heavy metal distribution in sediments of the rivers Szamos and Tisza (Hungary). – *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 34: 257-264.
- KRÁLIK, M., SAGER, M. (1986): Schwermetalle in Donau- und Donaukanalsedimenten in und östlich von Wien. *Öst. Wirt.* 38/1-2. 8-14.

- LABÁDI, I. (2005): Oktatási segédanyag a Spec. kollégium környezettudományi és környezettan tanár szakos hallgatóknak, ill. a TTK-s hallgatóknak, mint szabadon választható tárgyhoz. Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kar Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék. pp.76.
- LABONNE, M., BASIN, S., OTHMAN, D., LUCK, J. (2001): Lead Isotopes in Muscels as Tracers of Metal Sources and Water Movements in a Lagoon (Thau Basin, S. France), *Chemical Geology*, 181/1-4: 181-191.
- LACZAY, P. (1995): Állatorvosi toxikológia. Egyetemi jegyzet, Állatorvostudományi Egyetem. Budapest. 59-63, 158-160.
- LANGE, A., AUSSEIL, O., SEGNER, H. (2002): Alterations of tissue glutathione levels and metallothionein mRNA in rainbow trout during single and combined exposure to cadmium and zinc. *Comp. Biochem. Physiol., Part C*, 131, 231-243.
- LASNE, E., BERGEROT, B., LEK, S., LAFFAILLE, P. (2007): Fish zonation and indicator species for the evaluation of the ecological status of rivers: example of the Loire Basin (France). – *River Research and Applications* 23/8: 877-890.
- LÁNG, I. (főszerk.), (2002): Környezet és természetvédelmi lexikon I-II. Akadémiai Kiadó, Budapest. pp.1256.
- László, F. (2000): A Szamost és Tiszát ért cianid szennyezésről készült összefoglaló jelentés. VITUKI.
- LIGETVÁRI, F. (szerk.), (2000): Környezetünk és védelme. 1. kötet. Szarvas: Ökológiai Intézet a Fenntartható Fejlődésért Alapítvány. pp.290.
- LITHERÁTHY, P. (1982): Felszíni vizek nehézfémzennyezései. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1-124.
- LIVINGSTONE, D. R. (1993): Biotechnology and Pollution Monitoring: Use of Molecular Biomarkers in the Aquatic Environment. *J. Chem. Biotechn.* 57: 195-211.

- LUCAS, C. (2001): The Baia Mare and Baia Borsa Accidents: Cases of Severe Transboundary Water Pollution. – *Environmental Policy and Law* 31/2: 106-111.
- LUTZ, P. L., NILSON, G. E. (1994): The brain without oxygen, Causes of failure and mechanisms for survival. Austin: R. G. Landes Company, 49-63.
- MACFARLANE, G. B., BURCHETT, M. D. (2000): Cellular distribution of Cu, Pb, and Zn in the Grey Mangrove *Avicennia marina* (Forsk.). *Vierh Aquatic Botanic*, 68:45-59.
- MACNICOL, R. D., BECKETT, P. H. T. (1985): Critical Tissue Concentrations of potentially toxic elements. *Plant and Soil* 85. 107-129.
- MATSUI, S. (1991): Movement of toxic substances through bioaccumulation. In: *Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. Guidelines of Lake Management*, 4: 27-41.
- MAY, T., MCKINNEY, L. (1981): Cadmium, lead, mercury, arsenic, and selenium concentrations in freshwater fish, 1976-77; *Pesticides Monitoring Journal* 15:14-37.
- MCRAE, R., BAGCHI, P., SUMALEKSHMY, S., FAHRNI, C.J. (2009): In Situ Imaging of Metals in Cells and Tissues. *Chem Rev.* 109: 4780-4827.
- MEILI, M. (1991): Mercury in Boreal Forest Lake Ecosystems. Acta Universitatis Upsaliensis, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the faculty of Science, 336.
- MICHNEA, A., GHERHES, I. (2001): Impact of metals on the environment due to technical accident at Aurul Baia Mare, Romania. – *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* 14/3: 255-259.
- MILINKI, É., MURÁNYI, Z., (2001): Eltérő halfajok nehézfém bioakkumulációjának vizsgálata különböző szervek szöveteiben, *Hidrológiai Közlemény* 81/5-6.: 413-416.

- MOLNÁR, A., CZÉDLI, H., BRAUN, M. (2012): Közúti járműforgalom és nehézfém terhelés : közlekedési eredetű nehézfémek urbánökológiai hatásainak vizsgálata Debrecen forgalmi csomópontjaiban. *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 konferencia előadásai*. Szerkesztette: Pokorádi László. Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen 2012. ISBN 978-963-7064-28-9, 629-638.
- MOLNÁR, A., PATAKI, B., CZÉDLI, H., BRAUN, M. (2013): A közúti közlekedésből származó nehézfémek hatásainak vizsgálata Debrecen forgalmi csomópontjaiban. *Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XVIII*. Kolozsvár, 2013. márc. 21-22.
- MORKORE, T., AUSTREG, E. (2004): Temporal changes in texture, gaping, composition and copper status of Atlantic salmon (*Salmo salar*, L) fed moist feed or extruded dry feed; *Aquaculture* 230: 425-437.
- MORRIS, C. (ed.) (1992): Academic Press Dictionary of Science and Technology, Academic Press, San Diego.
- MORRIS, P., THERIVEL, R. eds. (2001): Methods of environmental impact assessment. 2 nd edition. – Taylor & Francis, Inc.
- MOSELEY, H.G.J. (1913): The high frequency spectra of the elements. *Phil. Mag.* 26, 1024.
- NAGEL, R., LOSKILL R. eds. (1991): Bioaccumulation in aquatic systems. Contributions to the assessment. VHC Verlag, Weinheim.
- NAGY, S. A., DÉVAI, GY., CZÉGÉNY, I. (2000): Javaslat egy új mutató, a veszélyeztetettségi állapot (perniciozítás) bevezetésére a vízminősítésben és a halászatbiológiában – *Halászatfejlesztés* 24: 184-191.
- NAGY, S. A., KOVÁCS, P., DÉVAI, GY., TÓTH, L., MALEJKÓ, E., TAKÁCS, D. (2001): A Tisza ökológiai állapotának értékelése hosszszelvényben végzett halfaunisztikai felmérés, ill. nehézfém-tartalom meghatározására történt szövetgyűjtés alapján. – *Halászatfejlesztés* 26: 77-85.

- NAGY, S. A., CZÉGÉNY, I., CZÉDLI, H., DÉVAI, GY. (2002): Adatok a tiszai halfajok nehézfém-tartalmának felméréséhez – *Halászatfejlesztés* 27: 55-62.
- NAGY, S. A., DÉVAI, GY., CZÉGÉNY, I., CZÉDLI, H., SOÓS, N. (2003): Adatok a Tisza vízrendszerében élő halfajok nehézfém-tartalmának felméréséhez hossz-szelvényben végzett mintagyűjtés alapján. *Hidrológiai közlöny* 83: 105-107.
- NAGY, S., STÜNDL, L. (2007): Halfaunánk jelene, jövője és hasznosításának lehetőségei. *Pisces Hungarici* 2: 5-9.
- NEMCSÓK, J., VÍG, É., ORBÁN, L., ASZTALOS, B. (1986): Peszticidek felvétele téli és nyári testhőmérsékletű ponty egyes szerveibe. *Növényvédelem*, XXII. 11. 481-485.
- NEUMÜLLER, A. O. szerk. (1983): *Römpp Vegyészeti Lexikon*. Műszaki Könyvkiadó. Budapest. pp. 905.
- NIEBOER, E., RICHARDSON, D. H. S. (1980): The replacement of the nondescript term „heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Env. Pollut.* B1, 3-26.
- NYILASI, L. (1980): *Általános kémia*. Budapest: Gondolat Könyvkiadó. pp. 316.
- OGINO, C., YANG, G. Y. (1980): Requirements of carp and rainbow trout for dietary manganese and copper. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 46, 455–458.
- OLAFSON, R. W., THOMPSON, A. J. (1974): Isolation of heavy metal binding proteins from marine vertebrates. *M. Biol.* 28: 83-86.
- ORTEGA, R., DEVES, G., CARMONA, A. (2009): Bio-metals imaging and speciation in cells using proton and synchrotron radiation X-ray microspectroscopy. *J R Soc Interface*, 6: 649-658.
- OSMAN, A., WUERTZ, S., MEKKAWY, I., EXNER, H., KIRSCHBAUM, F. (2007): Lead Induced Malformations in Embryos of the African Catfish *Clarias Gariepinus* (Burchell, 1822), *Environmental Toxicology*, 22/4: 375-389.

- PAIS, I. (1997): Nem létfontosságú és létfontosságú nyomelemek. (Irodalmi áttekintés) Budapest: Béres Rt. kiadványa.
- PAMUKOGLU, Y. M., KARGI, F., (2007): Copper (II) ion toxicity in activated sludge process as function of operating parameters. *Enzyme and Microbial Technol.* 40: 1228-1233.
- PAPP, S., KÜMMEL, R. (1992): Környezeti kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 255-275.
- PAPP, S. (2008): Környezeti kémia, HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 azonosítójú „A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése” című pályázat, pp. 8.
- PAPP, S. (2002): Biogeokémia – körfolyamatok a természetben. Veszprém. Veszprémi Egyetemi Kiadó. pp.273.
- PAPP, S. (2010): Biogeokémiai körfolyamatok és antropogén módosításuk. *Magyar Tudomány.* 171. évfolyam – 2010/3. szám. 298-308.
- PATAKI, B., JOLÁNKAI, G., ZSUFFA, I., CZÉDLI, H. (2013): Integrating riparian wetlands into river basin management – towards an ecohydrological approach. Understanding Freshwater Quality Problems in a Changing World Proceedings of H04, IAHS-IAPSO-IASPEI Assembly, Gothenburg, Sweden, July 2013 (*IAHS Publ.* 361, 2013) 353-360.
- PENA, M. M. O., LEE, J., THIELE, D. (1999): A delicate balance: homeostatic control of copper uptake and distribution. *J. Nutr.* 129: 1251–1260.
- PHILLIPS, A. M. JR. (1969): Nutrition, digestion and energy utilization. *Fish Physiology Vol. I. Excretion, Ionic regulation and metabolism.* (Eds. Hoar, W. S. & Randall, D.J.) 391-432. New York: Accademic Press.
- PHILLIPS, D. J. H. (1980): Quantitative aquatic biological indicators. *Applied Science Publishers, London.*
- PINTÉR, K. (1989): Magyarország halai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 57-58, 81, 85-86, 143-145, 184-185, 202.

- PUJIN, V., DJUKIC, N., MALETIN, S., OBRADOVIC, S., KOSTIC, D. (1990): Content of heavy metals in some fish species in the section of Danube flowing through Vojvodina, *Wat. Sci. Tech.* 22: 79-86.
- RAJTA, I., BORBÉLY-KISS, I., MÓRIK, GY., BARTHA, L., KOLTAY, E., KISS, Á. Z. (1996) : The new Atomki scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 109: 148-153.
- REGŐSNÉ, KNOSKA J. (2001): A cianid-kiömlést okozó bányaszerencsétlenségek és a környezeti felelősségvállalás kérdése. Műszaki információ.- *Környezetvédelem* 3-4: 3-5.
- RIVERS, J. B., PEARSON, J. E., SCHULTZ, C. D. (1972): Total organic mercury in marine fish. *Bulletin of Environ. Contamin and Toxicology* 8: 257-266.
- SALÁNKI, J., VARANKA, I. (1978): Réz- és ólomkomponensek aktivitása édesvízi kagylókban. *Anna. Biol. Tihany* 43: 21-27.
- SALÁNKI, J. (1994): Mussel behaviour in the indication of water pollution. In: *Biological Monitoring of the Environment: A Manual of Methods*, J. Salánki, D. Jeffrey, G.M. Hughes (eds), 131-136. CAB International, Wallingford, UK.
- SALÁNKI, J., OERTEL, N. (1998): Biomonitorozó módszerek, toxikus szennyezések és ökotoxikológia: Magyarország vízgazdálkodási stratégiája az ezredforduló után. MTA kiadó.
- SATOH, S., YAMAMOTO, H., TAKEUCHI, T. (1983): Effects on growth and mineral composition of carp of deletion of trace elements or magnesium from fish meal diet. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 49: 431–435.
- SÁNDOR, ZS., ONCSIK, M., CSENGERI, I., LENGYEL, P., GYÖRE, K., PEKÁR, F., SZABÓ, P., ZUBCOVA, E., TODERASH, J., ALEXIS, M. (2000): A halhús esszenciális és toxikus elem tartalmának vizsgálata. XXIV. Halászati Tudományos Tanácskozás (Szarvas, 2000. május 25-26.), *Halászatfejlesztés.* 24: 153-160.

- SÁNDOR, ZS., ONCSIK, M., CZUCZI, M., CSENGERI, I., GRESITS, I. (2004): Comparison of different quantitative X-ray fluorescence methods using reference standard materials. *Radiation technology*. 3/3: 333-337.
- SÁLYI, G., CSABA, GY., GAÁLNÉ, DARIN E., OROSZ, E., LÁNG, M., MAJOROS, G., KUNSÁGI, Z., NIKLESZ, CS. (2000): A Szamoson és a Tiszán levonult cianid- és nehézfémzennyezés hatása a vízi élővilágra, különös tekintettel a halakra. *Magyar állatorvosok lapja*. 122/8: 493-500.
- SCHNEIDERS, A., WILS, C., VERHEYEN, R.F., PAUW, DE N. (1996): Ecological water quality objectives, a useful frame of reference for ecological impact assessment? – *European Water Pollution Control* 6/1: 8-16.
- SCOTT, J. S., SMITH, P. G. (1981): Dictionary of Waste and Water Treatment, Butterworths, London.
- SEPRŐS, I. (szerk.), (2002): Növényorvosi (permetezési) tanácsok. Szaktudás Kiadó, Budapest. pp. 248.
- SHAW, BENJAMIN, J. AND HANDY, RICHARD D. (2005): Dietary copper exposure and recovery in Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*; *Aquat. Toxicol.* 76: 111-121.
- SIMON L. (1998): Talajszennyeződés, talajtisztítás. Nyíregyháza: GATE Mezőgazdasági Főiskolai Kara, 185 p.
- SKOULIKIDIS, N. TH., GRITZALIS, K., KOUVARDA, TH. (2002): Hydrochemical and ecological quality assessment of a mediterranean river system. – *Global Nest: the Int. J.* 4/1: 29-40.
- SKOV, C., KOED, A. (2004): Habitat use of 0+ year pike in experimental ponds in relation to cannibalism, zooplankton, water transparency and habitat complexity. *Journal of Fish Biology*. 62 (2): 311.
- SOLDÁN, P., PAVONIC, M., BOUCEK, J., KOKES J. (2001): Baia Mare accident--brief ecotoxicological report of Czech experts. – *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49: 255-261.

- SOMLYÓDI, L., HOCK, B., CLEMENT, A., SIMONFFY, Z.(2000): Vízminőség és a szabályozása. A hazai vízgazdálkodás stratégiai kérdései. MTA Stratégiai Kutatások Programja (kézirat), Budapest.
- SOMLYÓDI, L., KONCSOS, I. (2000): A cianid szennyezés levonulásának elemzése a Tiszán. BME Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék (kézirat), Budapest.
- STRAUB, F. B. (1967): Általános és szerves kémia orvostanhallgatók számára; Tankönyvkiadó.
- SZABÓ, A. P. (2008): Háttérváltozók szerepe a Duna és a Tisza ökológiai minőségében. Doktori (PhD) értekezés. Debreceni Egyetem. 4-14.
- SZABÓ, GY., BORBÉLY-KISS, I. (1993): PIXYKLM computer package for PIXE analyses. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res B* 75: 123-126.
- SZABÓ, GY., BORBÉLYNÉ, KISS I. (1999): PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére, programleírás, ATOMKI, Debrecen.
- SZABÓ, GY., BORBÉLYNÉ, KISS I. (2003): PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére, programleírás, ATOMKI, Debrecen.
- SZABÓ, S., MOLNÁR, L., JUHOS, K., PROKISCH, J. (2008): Hullámtéri nehézfém-szennyezettség vizsgálata egy felső-tiszai mintaterületen. IV. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia. I. kötet, pp.283.
- SZABÓ, S. A., REGIUSNÉ, M. Á., GYŐRI, D., SZENTMIHÁLYI, S. (1987): Mikroelemek a mezőgazdaságban. Esszenciális mikroelemek. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 110-131.
- SZABÓ, SZ., MOLNÁR L. SZ., JUHOS K., PROKISCH J. (2008): Hullámtéri nehézfém-szennyezettség vizsgálata egy felső-tiszai mintaterületen. In: Orosz Z., Szabó V., Molnár G., Fazekas I. szerk.: IV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia I. kötet. Debrecen pp. 283-288.

- SZEGEDI, L. (2011): Toxikus nehézfémzennyezés utóhatásának vizsgálata barma erdőtalajon. Doktori (PhD) értekezés. Szent István Egyetem, Gödöllő. 1-14.
- SZÍKI, G. Á., ELEKES, Z., UZONYI, I., KISS, Á.Z. (2002): On the determination of nitrogen in carbon matrix by deuteron induced gamma ray emission technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 190: 714-717.
- SZÍKI, G. A. (2004): Magreakció-analitikai fejlesztések és interdiszciplináris ionnyaláb-analitikai vizsgálatok. Doktori (PhD) értekezés. Debreceni Egyetem. 3-11, 35-36.
- SZÍKI, G. Á., UZONYI, I., DOBOS, E., RAJTA, I., BIRÓ, K.T., NAGY, S., KISS, Á.Z. (2004): A new micro-DIGE set-up for the analysis of light elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219: 508-513.
- TANG, S. M., ORLIC, I., YU, K. N., SANCHEZ, J.L., THONG, P.S.P., WATT, F., KHOO, H.W. (1997): Nuclear microscopy study of fish scales. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 130: 396-401.
- TESZÁRNÉ, N.M., ARANYNÉ, R.A., CSÉPES, E., VÉGVÁRI, P., BANCSI, I., SZÍTÓ, A. (2002): A Kiskörei-tározó üledékének állapota a Tisza 2000.évi szennyezése előtt és után. *Hidrológiai Közlöny*, 82/1-12: 134-136.
- TOMSCHEY, O. (összeáll.) (1989): Fémek okozta környezetszennyezés és humánbiológiai hatása. *Műszaki Gazdasági Magazin*, VI: pp.733-755.
- TORRES, A., BARROS, M. P., CAMPOS, S.C.G., PINTO, E., RAJAMANI S., SAYRE, R.T., COLEPICOLO, P. (2008): Biochemical biomarkers in algae and marine pollution: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 71/1 :1-15.
- TVER, D. F. (1981): Dictionary of dangerous pollutants, ecology, and environment. *Industrial Press Inc.*, New York, pp. 185.

- UZONYI, I., BUGOI, R., SASIANU, A., KISS, Á.Z., CONSTANTINESCU, B., TORBÁGYI, M. (2000): Characterization of Dyrhachium silver coins by micro-PIXE method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163: 748-752.
- UZONYI, I., RAJTA, I., BARTHA, L., KISS, Á.Z., NAGY, A. (2001): Realization of the simultaneous micro-PIXE analysis of heavy and light elements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 181: 193-198.
- UZONYI, I. (2007): Ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek alkalmazása műtárgyak és régészeti leletek vizsgálatára. *Archeometriai Műhely* 2007/3.: 11-18.
- V.-BALOGH, K., SALÁNKI, J. (1986): Nehézfémek koncentrációjának időbeli változása a dévérkeszeg (Adramis brama L.) szerveiben eltérő szennyezettségű természetes vizekben; *Hidrológiai Közlöny* 66/2.:84-89.
- VALKO, M., MORRIS, H., CRONIN, M. T. D. (2005): Metals Toxicity and Oxidative Stress. *Cur. Med. Chem.* 12: 1161-1208.
- VAN OOSTEN, J. (1957): The Skin and Scales, in: *The Physiology of Fish*, Vol. 1, ed. M.F. Brown, Academic Press, New York, 207-214.
- VARGA, P. (2000): Toxikus fémek, szervetlen mikroszennyezők In: I. Barótfi (ed.): *Környezettechnika*. Budapest, Mezőgazda Kiadó, 326-331.
- VÁSÁRHELYI, I. (1961): Magyarország halai írásban és képekben. *Borsodi Szemle Könyvtára*, Miskolc, pp. 135.
- VIS, R. D. (2001): Charged particle-induced X-ray emission, In: *Non-destructive elemental analysis*, Zeev B. Alfassi (Ed.) Blackwell Science Ltd., Oxford, United Kingdom, 233-275.
- VÍZMINŐSÉGI TÁJÉKOZTATÓ- A Közép-Tisza vidéki Környezetvédelmi Felügyelőség belső információs kiadványa. (2000). évf., 2: 1-5.
- VÍZMINŐSÉGI TÁJÉKOZTATÓ- A Közép-Tisza vidéki Környezetvédelmi Felügyelőség belső információs kiadványa. 8. évf., 4: 1-5.

- VÍZÜGYI ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI KÖZPONTI IGAZGATÓSÁG, VKKI, (2010): Vízgyűjtő Gazdálkodási Terv, Duna Vízgyűjtő Magyarországi Része, pp. 445.
- VÍZÜGYI ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI KÖZPONTI IGAZGATÓSÁG, VKKI, (2010): Vízgyűjtő Gazdálkodási Terv, Tisza Rézsvízgyűjtő 110-119.
- VUTSKITS, GY. (1918): Pisces. In: *Fauna Regni Hungariae*. Budapest, pp.42.
- WACHS, B. (1982): Schwermetallgehalt von Fischen aus der Donau. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 15: 43-49.
- WACHS, B. (1983): Bioindikatoren für erhöhte Metallgehalte in Fließgewässern. *Naturwissenschaften* 70: 577-580.
- WACHS, B. (1985): Bioindicator for the heavy metal load of river ecosystem. *Symp. Biol. Hun.* 29: 179-181.
- WACHS, B. (1999): Ökologisch erarbeitete Schwermetall-Qualitätsziele für Nutzungsarten des Wassers. *GWF.* 130: 277-284.
- WATANABE, T., KIRON, V., SATOH, S. (1997): Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture* 151: 185-207.
- WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2000): Directive of European Parliament and of the Council 2000/06/EC – Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. – *Official Journal of the European Communities* L 327: 1-72.
- WATERMAN, R. E. (1970): Fine structure of scale development in the teleost, *Brachydanio rerio*. *Aant. Rec.* 168: 361.
- WILHELM, S., GYÖRE, K., ARDELEAN, G. (2009): A Zazár folyó medencéje halközösségének felmérése. *Pisces Hungarici* 3: 103-106.
- WOOD, J. M. (1974): Biological Cycles for Toxic Elements in Environment, *Science* 183: pp. 1049.
- WU, S.M., DENG, A.N., CHOU, Y.Y., WU, L.S. (2005): Exogenous steroids enhance the copper resistance of tilapia larvae (*Oreochromis mossambicus*); *Zoological Studies*, 44: 373-381.

- YEVTUSENKO, N. YU., BREN, N.V., SYNTIK, YU. M. (1990): Heavy metal contents in invertebrates of the Danube river. *Wat. Sci. Tech.* 22: 119-125.
- ZÁKÁNYI, B. (2010): Válogatott fejezetek „A környezetvédelem alapjai” című tárgyhoz. Szerkesztette: Zákányi Balázs. Miskolc. pp.31.
- ZSUGA, K. (2001): Cianid- és nehézfém szennyezés a Tiszán. *Hidrológiai Közlöny*, 81/5-6.: 508-509.
- ZSUGA, K., PEKLI, J. (2011): Zooplankton tanulmányok a Bodrog vízgyűjtőjén. *Hidrológiai közlöny*, 91/6: 116-118.

## 10. Tudományos tevékenység jegyzéke

**Az értekezés témakörében, impakt faktorral rendelkező folyóiratban megjelent publikációk jegyzéke:**

H. CZÉDLI, L. CSEDREKI, Á. G. SZÍKI, G. JOLÁNKAI, B. PATAKI, CS. HANCZ, L. ANTAL, S. A. NAGY (2014): Investigation of the Bioaccumulation of Copper in Fish- *Fresenius Environmental Bulletin* 23:(6) Paper F-2013-769: in press. **IF: 0,641**

H. CZÉDLI, Á. G. SZÍKI, S. A. NAGY (2014): Examination of Heavy Metal Accumulation in Fish Scale Samples of *Aspius aspius* L. by MicroPIXE Analytical Method – *Journal of Animal and Veterinary Advances* 13: 372-376 **IF: 0,365**

**Az értekezés témakörében impakt faktorral nem rendelkező, lektorált folyóiratban megjelent publikációk jegyzéke:**

NAGY, S.A., CZÉGÉNY, I., CZÉDLI, H., DÉVAI, GY. (2002): Adatok a tiszai halfajok nehézfém-tartalmának felméréséhez. *Halászatfejlesztés* 27: 55-62.

NAGY, S. A., DÉVAI, GY., CZÉGÉNY, I., CZÉDLI, H., SOÓS, N. (2003): Adatok a Tisza vízrendszerében élő halfajok nehézfém-tartalmának felméréséhez, hossz-szelvényben végzett mintagyűjtés alapján *Hidrológiai közlöny* 83: 105-107.

H. CZÉDLI, B. KÓPICZ, CS. HANCZ, Z. SZIKSZAI (2008): Effect of copper exposition in Silver Crucian (*Carassius auratus* L.) determined by PIXE analytical method. *Acta Pericemonologica rerum ambientum Debrecina*, Tomus 3. Debrecen 2008. 139-144.

CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2011): Elemanalitikai módszerek összehasonlítása halak nehézfém-tartalmának kimutathatósága szempontjából. Miskolci Egyetem, Multidiszciplináris tudományok, 1. kötet, 1. szám, 349-356.

H. CZÉDLI, - G. JOLÁNKAI, - Cs. HANCZ, - A. S. NAGY (2012): PIXE Monitored Laboratory Feeding Test for Bioaccumulation of Copper *Journal of environmental science and engineering A* Vol.1:(No.6) pp. 802-807.

CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2012): Nehézfém-felvétel időbeli alakulásának vizsgálata PIXE módszerrel. *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 konferencia előadásai*. Szerkesztette: Pokorádi László. Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen 2012. ISBN 978-963-7064-28-9, 315-322.

**Az értekezés témakörében elhangzott előadások jegyzéke:**

CZÉDLI, H., KÓPICZ, B., HANCZ, Cs.(2008): Réz-expozíció vizsgálata ezüstkárászokban PIXE módszerrel. IV. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia 2008. márc. 28-29. Debrecen.

CZÉDLI, H., SZIKSZAI, Z., HANCZ, Cs. (2010): Takarmányon át felvett réz-akkumuláció vizsgálata ezüstkárászokban PIXE módszerrel. VI. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia 2010.ápr.22-24. Nyíregyháza.

CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2011): Elemanalitikai módszerek összehasonlítása halak nehézfém-tartalmának kimutathatósága szempontjából. *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban*, 2011. május 18. Miskolc.

CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2011): vízminőség a mérnöki gyakorlatban- antropogén eredetű nehézfémterhelés, bioakkumuláció monitorozás elemanalitikai módszerekkel. XVII. Épületgépészeti, Gépészeti és Építőipari Szakmai Napok, szakkiállítás és nemzetközi tudományos konferencia. 2011.okt.13-14. Debrecen

CZÉDLI, H., SZÍKI, G. Á. (2012): Nehézfém-felvétel időbeli alakulásának vizsgálata PIXE módszerrel. *Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban*, 2012. május 10. Szolnok.

### **Egyéb megjelent publikációk jegyzéke:**

- B. PATAKI, G. JOLÁNKAI, I. ZSUFFA, H. CZÉDLI (2013): Integrating riparian wetlands into river basin management – towards an ecohydrological approach. Understanding Freshwater Quality Problems in a Changing World Proceedings of H04, IAHS-IAPSO- IASPEI Assembly, Gothenburg, Sweden, July 2013 (IAHS Publ. 361, 2013) 353-360.
- MOLNÁR, A., CZÉDLI, H., BRAUN, M. (2012): Közúti járműforgalom és nehézfém terhelés : közlekedési eredetű nehézfémek urbánökológiai hatásainak vizsgálata Debrecen forgalmi csomópontjaiban. Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 konferencia előadásai. Szerkesztette: Pokorádi László. Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen 2012. ISBN 978-963-7064-28-9, 629-638.
- MOLNÁR, A., PATAKI, B., CZÉDLI, H., BRAUN, M. (2013): A közúti közlekedésből származó nehézfémek hatásainak vizsgálata Debrecen forgalmi csomópontjaiban. Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka XVIII. Kolozsvár, 2013. márc. 21-22.

## 11. Függelék

### 1. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának vizsgálata - AAS

| Minta száma | Nedves anyag (g) | Tömeg, 100% után (g) | Szárazanyag (g) | Beérték-száraz-anyag (g) | Zn (mg/l) | Cu (mg/l) | Hg (mg/l) | Cd (mg/l) | Pb (mg/l) |
|-------------|------------------|----------------------|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1/1 A       | 19,453           | 18,14                | 5,251           | 0,218                    | 0,27      | 0,02      | 0,0004    | 0         | 0,0009    |
| 1/1 B       | 18,721           | 17,059               | 4,14            | 0,205                    | 0,62      | 0,22      | 0,0012    | 0,0037    | 0,0019    |
| 1/1 C       | 24,725           | 19,734               | 5,521           | 0,215                    | 0,08      | 0,03      | 0,0048    | 0         | 0         |
| 1/2 A       | 17,171           | 17,148               | 4,206           | 0,206                    | 1,75      | 0,01      | 0,0002    | 0,0002    | 0,0001    |
| 1/2 B       | 17,989           | 18,319               | 4,208           | 0,208                    | 0,79      | 0,21      | 0,0006    | 0,006     | 0,0016    |
| 1/2 C       | 23,852           | 18,089               | 5,163           | 0,207                    | 0,1       | 0,01      | 0,0012    | 0         | 0,0004    |
| 1/3 A       | 11,251           | 15,304               | 2,353           | 0,204                    | 0,45      | 0,06      | 0,0004    | 0,0005    | 0         |
| 1/3 B       | 14,893           | 15,803               | 2,821           | 0,21                     | 0,26      | 0,01      | 0,0002    | 0,0047    | 0         |
| 1/3 C       | 21,511           | 18,284               | 3,991           | 0,209                    | 0,09      | 0,01      | 0,0006    | 0         | 0         |
| 1/4 A       | 6,238            | 15,395               | 1,347           | 0,202                    | 0,46      | 0,01      | 0         | 0,0006    | 0,0013    |
| 1/4 B       | 12,916           | 20,633               | 6,6             | 0,202                    | 0,44      | 0,27      | 0,0008    | 0,0015    | 0,0068    |
| 1/4 C       | 20,797           | 18,085               | 3,935           | 0,215                    | 0,12      | 0,01      | 0,0042    | 0         | 0,0002    |
| 1/7 A       | 4,484            | 15,035               | 1               | 0,21                     | 0,46      | 0,07      | 0         | 0,0007    | 0,0037    |
| 1/7 C       | 10,973           | 16,664               | 2,73            | 0,2                      | 0,77      | 0,06      | 0,0004    | 0         | 0,0001    |
| 1/8 A       | 2,622            | 13,608               | 0,679           | 0,217                    | 0,56      | 0,05      | 0,0026    | 0,0002    | 0,0006    |
| 1/8 C       | 11,017           | 15,205               | 2,308           | 0,209                    | 0,16      | 0,02      | 0,0006    | 0         | 0,0001    |
| 2/1 A       | 15,796           | 17,268               | 3,31            | 0,21                     | 1,55      | 0,01      | 0,0006    | 0,0004    | 0         |
| 2/1 B       | 18,676           | 17,832               | 3,841           | 0,208                    | 0,63      | 0,21      | 0,0006    | 0,0012    | 0         |
| 2/1 C       | 32,778           | 19,779               | 6,721           | 0,212                    | 0,12      | 0,02      | 0,0008    | 0         | 0         |
| 2/2 A       | 7,94             | 16,265               | 2,078           | 0,21                     | 0,47      | 0,06      | 0,0004    | 0,0003    | 0,0001    |
| 2/2 B       | 6,727            | 15,701               | 1,451           | 0,214                    | 0,36      | 0,03      | 0,0006    | 0,0155    | 0         |
| 2/2 C       | 19,117           | 17,678               | 3,723           | 0,215                    | 0,11      | 0,08      | 0,0008    | 0         | 0,0002    |
| 2/3 A       | 1,843            | 13,217               | 0,494           | 0,205                    | 0,48      | 0,0138    | 0,0004    | 0         | 0,0017    |
| 2/3 C       | 5,472            | 14,109               | 1,201           | 0,212                    | 0,13      | 0,0151    | 0,0006    | 0         | 0,0001    |
| 3/1 A       | 1,255            | 14,493               | 0,35            | 0,212                    | 0,43      | 0,06      | 0         | 0,0006    | 0         |
| 3/1 B       | 1,498            | 13,35                | 0,329           | 0,205                    | 0,37      | 0,04      | 0         | 0,0155    | 0         |
| 3/1 C       | 13,232           | 15,63                | 2,771           | 0,228                    | 0,11      | 0,0051    | 0,0006    | 0         | 0,0004    |

|       |        |        |       |       |      |        |        |        |        |
|-------|--------|--------|-------|-------|------|--------|--------|--------|--------|
| 3/2 A | 2,831  | 13,576 | 0,693 | 0,207 | 0,51 | 0,07   | 0      | 0,0005 | 0,0005 |
| 3/2 C | 11,229 | 16,615 | 2,388 | 0,196 | 0,11 | 0,01   | 0,0004 | 0      | 0      |
| 3/3 A | 2,187  | 13,531 | 0,626 | 0,214 | 0,38 | 0,05   | 0      | 0      | 0      |
| 3/3 C | 11,854 | 16,14  | 3,231 | 0,208 | 0,2  | 0,0185 | 0,0002 | 0,0003 | 0      |
| 3/4 A | 4,076  | 15,153 | 0,954 | 0,201 | 1,55 | 0,02   | 0,0006 | 0,0002 | 0,0005 |
| 3/4 C | 19,331 | 18,42  | 4,166 | 0,206 | 0,18 | 0,0165 | 0,0002 | 0      | 0      |
| 4/2 A | 12,362 | 17,491 | 3,207 | 0,215 | 1,27 | 0,03   | 0,0004 | 0      | 0,0012 |
| 4/2 B | 12,584 | 16,5   | 3,652 | 0,206 | 0,28 | 0,2    | 0      | 0,0004 | 0      |
| 4/2 C | 6,114  | 14,348 | 1,396 | 0,198 | 0,21 | 0,02   | 0,0002 | 0      | 0      |
| 4/3 A | 9,115  | 16,201 | 2,244 | 0,2   | 0,44 | 0,01   | 0,0008 | 0      | 0,0015 |
| 4/3 B | 7,299  | 14,484 | 1,491 | 0,203 | 0,45 | 0,19   | 0,0002 | 0,0006 | 0      |
| 4/3 C | 10,803 | 15,277 | 2,323 | 0,219 | 0,15 | 0,0126 | 0,0014 | 0      | 0      |
| 4/4 A | 11,969 | 15,832 | 2,852 | 0,206 | 4    | 0,01   | 0,0004 | 0      | 0,0045 |
| 4/4 B | 10,424 | 16,313 | 2,73  | 0,207 | 0,7  | 0,34   | 0,0006 | 0      | 0      |
| 4/4 C | 15,468 | 17,184 | 3,155 | 0,209 | 0,27 | 0,01   | 0,0036 | 0      | 0,0007 |
| 4/6 A | 2,012  | 13,366 | 0,518 | 0,214 | 0,59 | 0,04   | 0      | 0,0001 | 0,0001 |
| 4/6 B | 0,991  | 13,438 | 0,358 | 0,219 | 0,2  | 0,07   | 0      | 0,0006 | 0      |
| 4/6 C | 10,216 | 16,87  | 2,506 | 0,206 | 0,17 | 0,01   | 0,001  | 0      | 0      |
| 4/7 A | 1,11   | 14,205 | 0,223 | 0,187 | 3,2  | 0,02   | 0,0006 | 0,0001 | 0,0077 |
| 4/7 B | 0,642  | 13,038 | 0,161 | 0,139 | 0,7  | 0,07   | 0,0002 | 0      | 0      |
| 4/7 C | 8,615  | 15,976 | 1,723 | 0,204 | 0,09 | 0,0052 | 0,0012 | 0      | 0      |
| 4/9 A | 1,561  | 13,229 | 0,368 | 0,195 | 1,7  | 0,01   | 0,0008 | 0,0001 | 0,0024 |
| 4/9 C | 10,325 | 15,142 | 2,163 | 0,214 | 0,21 | 0,01   | 0,0006 | 0      | 0,0002 |
| 5/1 A | 2,45   | 13,451 | 0,541 | 0,217 | 2,3  | 0,01   | 0      | 0,0003 | 0      |
| 5/1 B | 2,45   | 13,86  | 0,887 | 0,201 | 0,21 | 0,12   | 0      | 0      | 0      |
| 5/1 C | 11,222 | 15,281 | 2,418 | 0,216 | 0,13 | 0,0027 | 0,0002 | 0      | 0,0069 |
| 5/2 A | 7,815  | 14,602 | 1,73  | 0,197 | 1,7  | 0,02   | 0      | 0      | 0,0004 |
| 5/2 B | 7,46   | 15,479 | 2,594 | 0,21  | 0,28 | 0,04   | 0      | 0,0001 | 0,0033 |
| 5/2 C | 17,728 | 17,664 | 3,459 | 0,213 | 0,12 | 0,01   | 0,0008 | 0      | 0      |
| 5/4 A | 2,219  | 14,532 | 0,574 | 0,22  | 0,63 | 0,04   | 0,0004 | 0      | 0,0176 |
| 5/4 B | 0,603  | 13,278 | 0,285 | 0,208 | 0,14 | 0,03   | 0      | 0      | 0,0047 |

|       |        |        |       |       |      |        |        |        |        |
|-------|--------|--------|-------|-------|------|--------|--------|--------|--------|
| 5/4 C | 8,815  | 15,146 | 2,227 | 0,208 | 0,13 | 0,0348 | 0,0008 | 0      | 0      |
| 5/5 A | 2,851  | 13,589 | 0,705 | 0,207 | 0,41 | 0,01   | 0,0002 | 0      | 0,0053 |
| 5/5 C | 10,799 | 16,58  | 2,492 | 0,217 | 0,15 | 0,0098 | 0,0012 | 0      | 0      |
| 6/1 A | 16,94  | 19,492 | 4,886 | 0,227 | 2,9  | 0,01   | 0,0002 | 0      | 0,0003 |
| 6/1 B | 26,635 | 21,885 | 7,725 | 0,224 | 0,58 | 0,15   | 0      | 0,0001 | 0      |
| 6/1 C | 22,593 | 19,435 | 5,133 | 0,204 | 0,62 | 0,01   | 0,001  | 0,0036 | 0,0097 |
| 6/2 A | 25,093 | 18,929 | 5,944 | 0,222 | 0,42 | 0,01   | 0,0002 | 0      | 0      |
| 6/2 B | 7,976  | 15,839 | 1,758 | 0,221 | 0,29 | 0,02   | 0,0004 | 0,0008 | 0,0011 |
| 6/2 C | 16,916 | 16,662 | 3,705 | 0,202 | 0,08 | 0,01   | 0,001  | 0      | 0,0375 |
| 6/3 A | 6,772  | 15,117 | 1,15  | 0,2   | 0,34 | 0,03   | 0,0002 | 0      | 0,0011 |
| 6/3 B | 1,564  | 14,122 | 0,233 | 0,208 | 0,51 | 0,64   | 0      | 0,0004 | 0,0012 |
| 6/3 C | 4,407  | 14,869 | 0,878 | 0,194 | 0,13 | 0,0058 | 0,0012 | 0      | 0      |
| 6/5 A | 4,597  | 14,853 | 0,834 | 0,22  | 0,48 | 0,05   | 0,0004 | 0      | 0,001  |
| 6/5 B | 5,362  | 15,608 | 1,056 | 0,233 | 0,27 | 0,06   | 0,0002 | 0,0001 | 0,0002 |
| 6/5 C | 11,683 | 16,602 | 2,178 | 0,2   | 0,1  | 0,0024 | 0,0008 | 0      | 0      |
| 6/7 A | 2,642  | 14,443 | 0,458 | 0,215 | 3    | 0,015  | 0      | 0      | 0,0005 |
| 6/7 C | 8,113  | 15,568 | 1,583 | 0,219 | 0,13 | 0,0031 | 0,0002 | 0      | 0,0188 |
| 7/1 A | 6,118  | 15,835 | 1,417 | 0,206 | 0,43 | 0,02   | 0      | 0,0001 | 0      |
| 7/1 B | 2,19   | 14,643 | 0,626 | 0,202 | 0,34 | 0,21   | 0      | 0,0008 | 0      |
| 7/1 C | 9,749  | 16,096 | 2,072 | 0,198 | 0,14 | 0,01   | 0,0006 | 0      | 0,0003 |
| 7/2 A | 1,28   | 14,216 | 0,232 | 0,2   | 2,4  | 0,02   | 0      | 0      | 0      |
| 7/2 C | 8,728  | 15,996 | 1,733 | 0,208 | 0,13 | 0,01   | 0      | 0,0001 | 0      |
| 9/1 A | 10,368 | 15,307 | 2,379 | 0,203 | 0,42 | 0,02   | 0,0002 | 0      | 0      |
| 9/1 B | 1,652  | 13,228 | 0,349 | 0,223 | 0,45 | 0,05   | 0,002  | 0      | 0,0006 |
| 9/1 C | 6,891  | 14,402 | 1,423 | 0,228 | 0,22 | 0,01   | 0,0016 | 0,0001 | 0,0007 |
| 9/2 A | 6,577  | 14,504 | 1,603 | 0,204 | 0,49 | 0,03   | 0,0002 | 0      | 0,0148 |
| 9/2 B | 3,253  | 13,729 | 0,72  | 0,208 | 0,27 | 0,04   | 0,001  | 0      | 0,0017 |
| 9/2 C | 7,891  | 14,49  | 1,229 | 0,212 | 0,21 | 0,02   | 0,0014 | 0      | 0,0004 |
| 9/4 A | 5,399  | 14,325 | 1,381 | 0,196 | 0,43 | 0,03   | 0      | 0,0001 | 0,0061 |
| 9/4 B | 3,458  | 15,473 | 1,166 | 0,205 | 0,26 | 0,18   | 0      | 0,0016 | 0      |
| 9/4 C | 7,506  | 16,768 | 2,135 | 0,212 | 0,1  | 0,01   | 0,0002 | 0      | 0,0003 |

|        |        |        |       |       |      |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|------|--------|--------|--------|--------|
| 10/1 A | 9,901  | 16,967 | 2,323 | 0,199 | 0,49 | 0,03   | 0      | 0,0003 | 0,0014 |
| 10/1 B | 18,427 | 18,393 | 4,421 | 0,218 | 0,32 | 0,03   | 0,0016 | 0,0002 | 0,0042 |
| 10/1 C | 16,173 | 17,201 | 3,046 | 0,196 | 0,12 | 0,01   | 0,002  | 0,0001 | 0,0053 |
| 10/2 A | 7,839  | 15,777 | 1,768 | 0,2   | 2,8  | 0,02   | 0,001  | 0      | 0      |
| 10/2 B | 7,309  | 14,795 | 1,823 | 0,218 | 0,62 | 0,17   | 0,0026 | 0,002  | 0,0002 |
| 10/2 C | 10,939 | 14,876 | 1,799 | 0,206 | 0,21 | 0,02   | 0,002  | 0,0001 | 0,0047 |
| 10/9 A | 5,852  | 15,88  | 1,344 | 0,204 | 0,51 | 0,05   | 0,0008 | 0,0011 | 0,0028 |
| 10/9 B | 3,954  | 13,87  | 0,856 | 0,207 | 0,35 | 0,03   | 0,002  | 0,0004 | 0,0022 |
| 10/9 C | 14,672 | 17,29  | 2,763 | 0,204 | 0,17 | 0,04   | 0,0018 | 0,0004 | 0,004  |
| 11/1 A | 3,171  | 13,599 | 0,662 | 0,223 | 2,8  | 0,05   | 0,0004 | 0,0003 | 0,0075 |
| 11/1 B | 2,386  | 13,423 | 0,578 | 0,217 | 0,51 | 0,11   | 0,0012 | 0,0001 | 0,0055 |
| 11/1 C | 10,439 | 15,07  | 1,722 | 0,21  | 0,23 | 0,02   | 0,002  | 0,0001 | 0,017  |
| 11/3 A | 1,136  | 14,159 | 0,261 | 0,217 | 0,95 | 0,05   | 0      | 0,0002 | 0,0006 |
| 11/3 C | 6,153  | 14,245 | 1,234 | 0,212 | 0,33 | 0,04   | 0,0008 | 0      | 0,0033 |
| 12/1 A | 6,289  | 15,724 | 1,681 | 0,2   | 0,61 | 0,02   | 0,001  | 0,0001 | 0,0062 |
| 12/1 B | 4,066  | 13,749 | 0,871 | 0,208 | 0,57 | 0,33   | 0,0074 | 0,0025 | 0,0219 |
| 12/1 C | 15,512 | 16,343 | 3,418 | 0,212 | 0,21 | 0,01   | 0,0098 | 0,0001 | 0,0053 |
| 12/3 A | 9,27   | 15,027 | 2,09  | 0,2   | 0,5  | 0,02   | 0,0006 | 0,0004 | 0,0042 |
| 12/3 B | 6,257  | 14,712 | 1,236 | 0,209 | 0,36 | 0,08   | 0,0016 | 0,0085 | 0,0057 |
| 12/3 C | 15,719 | 16,431 | 2,931 | 0,206 | 0,13 | 0,0066 | 0,0022 | 0      | 0,0019 |
| 12/4 A | 7,084  | 15,836 | 1,938 | 0,207 | 3,9  | 0,02   | 0      | 0,0002 | 0,0077 |
| 12/4 B | 5,826  | 14,754 | 1,846 | 0,218 | 0,37 | 0,14   | 0,001  | 0,005  | 0,0024 |
| 12/4 C | 20,207 | 17,14  | 4,203 | 0,22  | 0,11 | 0,01   | 0,007  | 0      | 0,0013 |
| 12/5 A | 2,29   | 13,43  | 0,514 | 0,225 | 3,1  | 0,02   | 0      | 0,0003 | 0,0091 |
| 12/5 B | 2,847  | 15,484 | 0,792 | 0,215 | 0,48 | 0,08   | 0,0012 | 0,0005 | 0,0017 |
| 12/5 C | 11,028 | 15,113 | 2,195 | 0,205 | 0,17 | 0,01   | 0,0054 | 0      | 0,0019 |
| 12/6 A | 3,091  | 13,585 | 0,679 | 0,209 | 0,46 | 0,03   | 0      | 0,0002 | 0,0045 |
| 12/6 B | 2,059  | 14,576 | 0,525 | 0,201 | 0,4  | 0,23   | 0,0008 | 0,0024 | 0,0033 |
| 12/6 C | 13,568 | 16,026 | 3,032 | 0,2   | 0,21 | 0,01   | 0,0044 | 0      | 0,007  |
| 12/8 A | 0,977  | 13,039 | 0,225 | 0,2   | 0,48 | 0,03   | 0      | 0,0003 | 0,01   |
| 12/8 C | 10,922 | 15,043 | 2,195 | 0,207 | 0,17 | 0,01   | 0,0034 | 0,0001 | 0,0022 |
| 12/9 A | 1,537  | 14,373 | 0,385 | 0,208 | 0,56 | 0,04   | 0,0004 | 0,0042 | 0,0051 |
| 12/9 C | 9,778  | 15,778 | 2,597 | 0,208 | 0,18 | 0,01   | 0,001  | 0,0001 | 0,0011 |

## 2. Tiszai halfajok nehézfém tartalmának vizsgálata – összesített eredmények

| BALIN                              | mg/kg teljes testtömegben |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
|------------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|------|----------|-------|-------|
|                                    | Hg                        |       |       | Pb       |       |       | Cu       |       |      | Cd       |       |       |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj   | Izom | Kopoltyú | Máj   | Izom  |
| (I.) Szamos                        | 0,025                     | 0,065 | 0,249 | 0,056    | 0,102 | 0     | 1,23     | 11,86 | 1,56 | 0        | 0,199 | 0     |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    | 0,03                      | 0,03  | 0,039 | 0        | 0     | 0     | 0,5      | 10,4  | 0,97 | 0,02     | 0,059 | 0     |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  | 0,035                     |       | 0,01  | 0,029    |       | 0     | 1,16     |       | 0,87 | 0,012    |       | 0     |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      | 0,049                     | 0,01  | 0,069 | 0,092    | 0     | 0     | 0,62     | 9,55  | 0,62 | 0        | 0,03  | 0     |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         | 0,012                     |       | 0,064 | 0,316    |       | 0     | 0,6      |       | 0,52 | 0        |       | 0     |
| (III.) Tisza-tó tározótér          |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
| (IV.) Tiszaug                      |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |       |
| (V.) Maros                         | 0,2                       | 0,208 | 0,212 | 0,414    | 1,127 | 0,275 | 1,34     | 19,98 | 0,52 | 0,007    | 0,129 | 0,005 |

| HARCSA                             | mg/kg teljes testtömegben |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
|------------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|------|------|----------|-------|-------|
|                                    | Hg                        |       |       | Pb       |       |       | Cu       |      |      | Cd       |       |       |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj  | Izom | Kopoltyú | Máj   | Izom  |
| (I.) Szamos                        | 0,02                      | 0,009 | 0,027 | 0        | 0     | 0     | 3,07     | 0,45 | 0,44 | 0,026    | 0,212 | 0     |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (III.) Tisza-tó tározótér          | 0,016                     | 0,008 | 0,037 | 0,041    | 0,008 | 0     | 2,06     | 2,54 | 0,11 | 0        | 0,004 | 0     |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (IV.) Tiszaug                      | 0                         | 0,088 | 0,096 | 0,083    | 0,231 | 0,254 | 1,77     | 1,65 | 0,48 | 0,018    | 0,011 | 0,005 |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) |                           |       |       |          |       |       |          |      |      |          |       |       |
| (V.) Maros                         | 0,2                       | 0,209 | 0,206 | 0,236    | 0,27  | 0,086 | 1,13     | 3,79 | 0,3  | 0,023    | 0,403 | 0     |

| CSUKA                              | mg/kg teljes testtömegben |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
|------------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|------|----------|-------|------|
|                                    | Hg                        |       |       | Pb       |       |       | Cu       |       |      | Cd       |       |      |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj   | Izom | Kopoltyú | Máj   | Izom |
| (I.) Szamos                        |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      | 0,023                     | 0,038 | 0,176 | 0,26     | 0     | 0,034 | 0,58     | 21,52 | 0,49 | 0        | 0     | 0    |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         | 0                         | 0     | 0,037 | 0,022    | 0,273 | 0     | 1,12     | 3,31  | 0,46 | 0        | 0,008 | 0    |
| (III.) Tisza-tó tározótér          | 0,013                     | 0     | 0,056 | 0,019    | 0     | 0,54  | 0,63     | 15,27 | 0,56 | 0        | 0,01  | 0,2  |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (IV.) Tiszaug                      |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) |                           |       |       |          |       |       |          |       |      |          |       |      |
| (V.) Maros                         | 0,207                     | 0,218 | 0,22  | 0,51     | 0,174 | 0,061 | 1,32     | 10,18 | 0,47 | 0,013    | 0,364 | 0    |

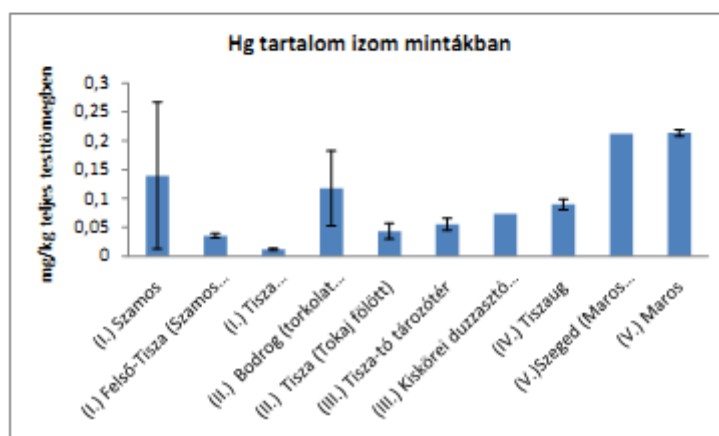
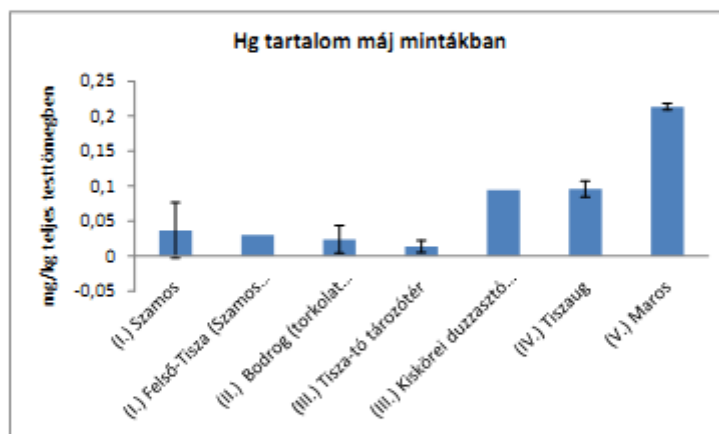
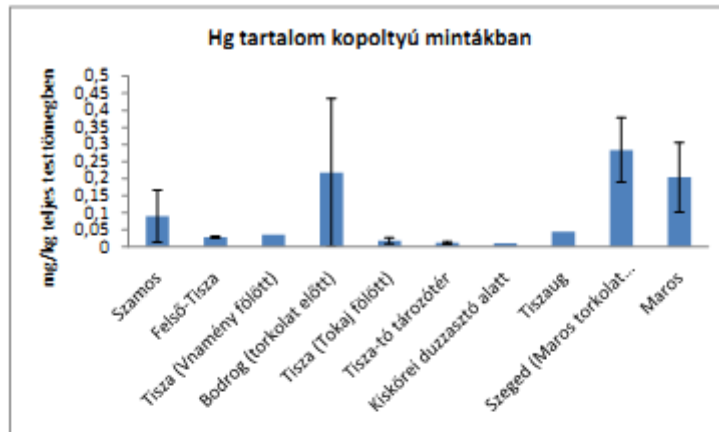
  

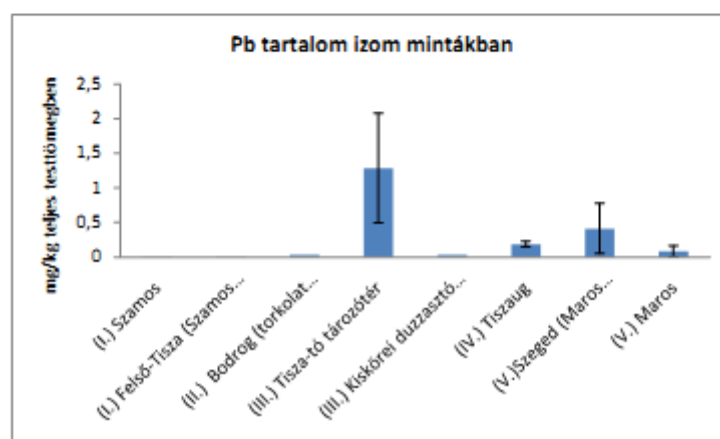
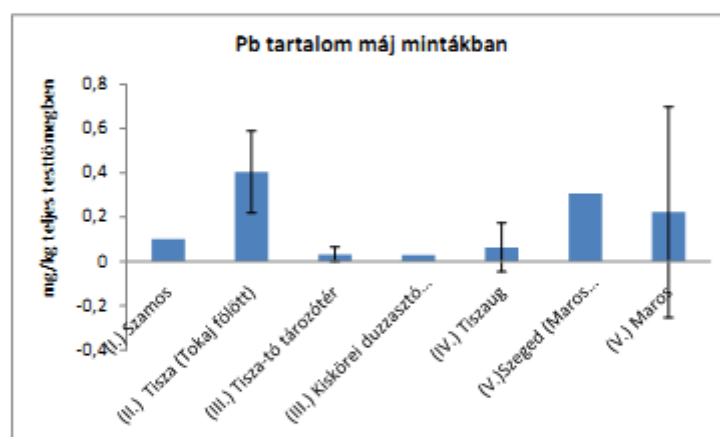
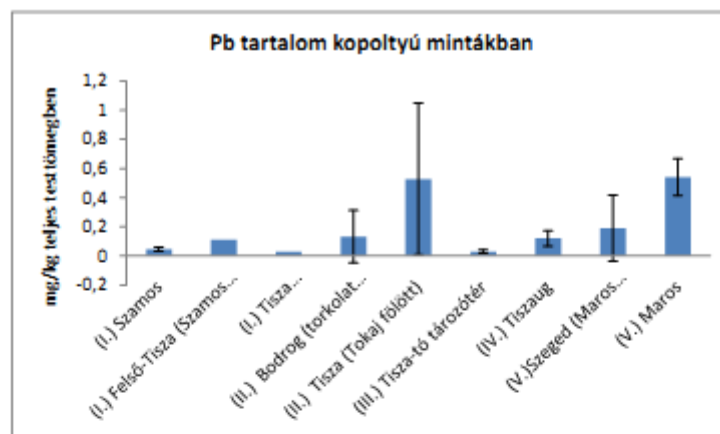
| CSUKAIVADÉK                        | mg/kg teljes testtömegben |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
|------------------------------------|---------------------------|-------|-------|----------|------|------|----------|-------|-------|----------|-----|-------|
|                                    | Pb                        |       |       | Cu       |      |      | Cd       |       |       |          |     |       |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj  | Izom | Kopoltyú | Máj   | Izom  | Kopoltyú | Máj | Izom  |
| (I.) Szamos                        |                           |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    |                           |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  |                           |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      | 0,412                     | 0     | 0     | 0        | 1,07 | 6,27 | 0,25     | 0,005 | 0     | 0        | 0   | 0     |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         |                           |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
| (III.) Tisza-tó tározótér          | 0,02                      |       | 0,837 |          | 0,6  |      | 0,14     |       | 0     |          |     | 0     |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  | 0                         |       | 0     |          | 0,91 |      | 0,48     |       | 0     |          |     | 0,005 |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    |                           |       |       |          |      |      |          |       |       |          |     |       |
| (IV.) Tiszaug                      | 0                         | 0,011 | 0,187 |          | 1,13 | 9,71 | 0,8      |       | 0     | 0,114    |     | 0,004 |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) | 0,351                     | 0,307 | 0,668 |          | 2,34 | 6,13 | 0,79     |       | 0,014 | 0,006    |     | 0,004 |
| (V.) Maros                         | 0,453                     | 0,11  | 0,092 |          | 1    | 5,17 | 0,49     |       | 0,015 | 0,032    |     | 0     |

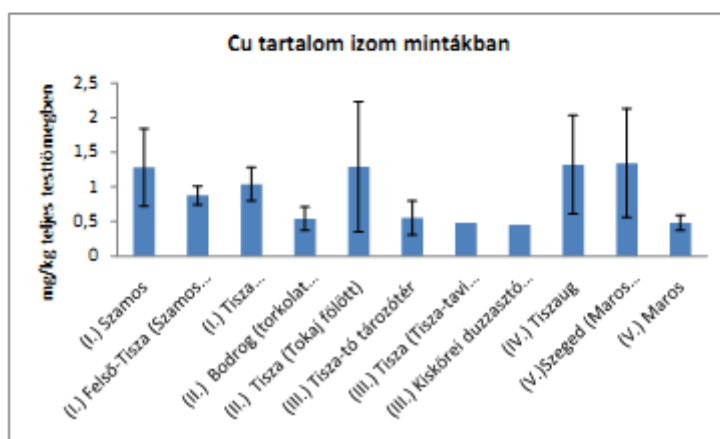
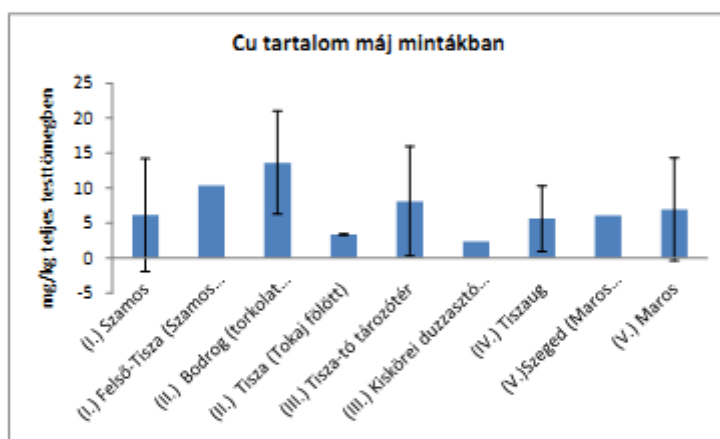
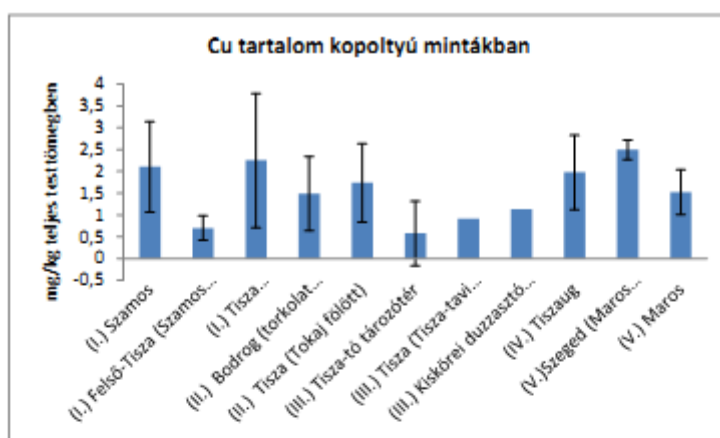
| KÜSZ                               | mg/kg teljes testtömegben |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
|------------------------------------|---------------------------|-----|-------|--|----------|-----|-------|--|----------|-----|------|--|----------|-----|-------|--|
|                                    | Hg                        |     |       |  | Pb       |     |       |  | Cu       |     |      |  | Cd       |     |       |  |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj | Izom  |  | Kopoltyú | Máj | Izom  |  | Kopoltyú | Máj | Izom |  | Kopoltyú | Máj | Izom  |  |
| (I.) Szamos                        | 0,155                     |     | 0,03  |  | 0,036    |     | 0,005 |  | 2,98     |     | 1    |  | 0,012    |     | 0     |  |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    | 0,026                     |     | 0,031 |  | 0,111    |     | 0,005 |  | 0,9      |     | 0,78 |  | 0        |     | 0     |  |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  | 0                         |     | 0,013 |  | 0        |     | 0     |  | 3,34     |     | 1,21 |  | 0        |     | 0,02  |  |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      | 0                         |     | 0,059 |  | 0,006    |     | 0     |  | 2,4      |     | 5,77 |  | 0,006    |     | 0     |  |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         | 0,024                     |     | 0,049 |  | 1,036    |     | 0,534 |  | 2,35     |     | 3,41 |  | 0        |     | 0     |  |
| (III.) Tisza-tó tározótér          |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (IV.) Tiszaug                      |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) | 0,217                     |     | 0,212 |  | 0,032    |     | 0,156 |  | 2,65     |     | 1,9  |  | 0,011    |     | 0     |  |
| (V.) Maros                         | 0,208                     |     | 0,208 |  | 0,306    |     | 0,07  |  | 2,4      |     | 0,64 |  | 0,252    |     | 0,006 |  |

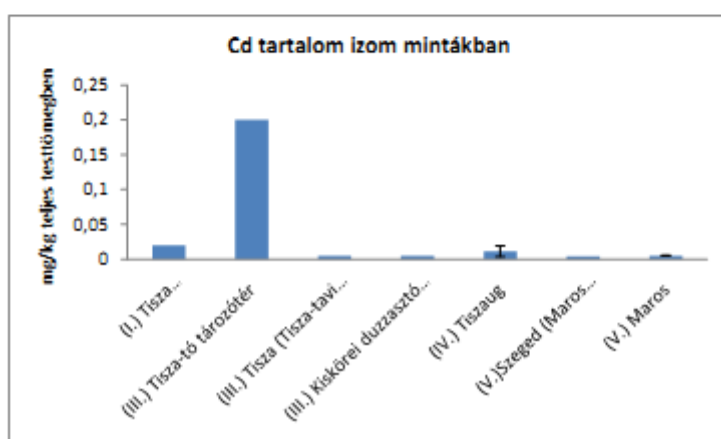
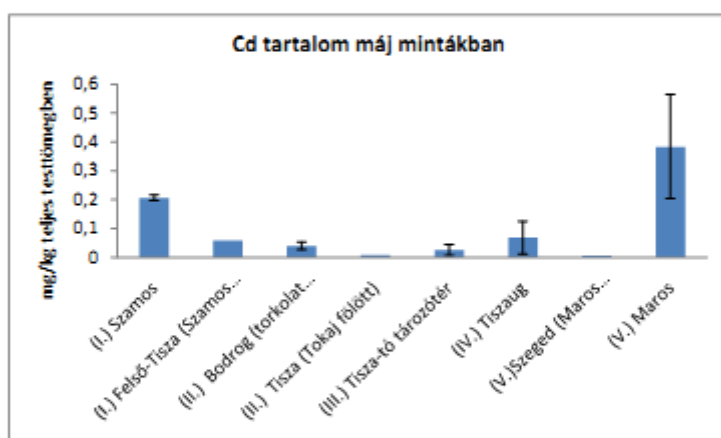
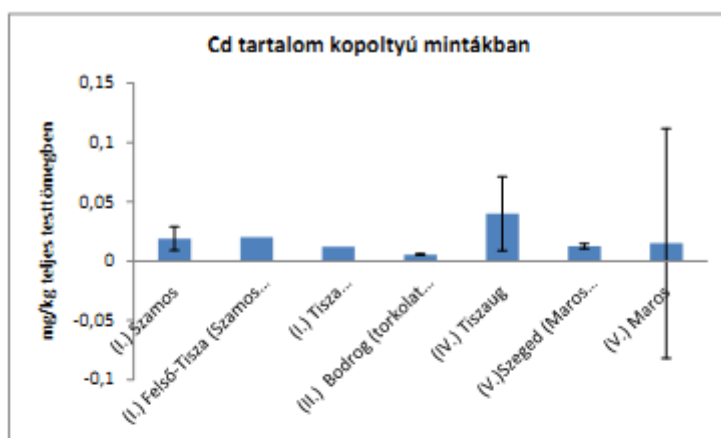
| SÜLLŐ                              | mg/kg teljes testtömegben |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
|------------------------------------|---------------------------|-----|-------|--|----------|-----|-------|--|----------|-----|------|--|----------|-----|-------|--|
|                                    | Hg                        |     |       |  | Pb       |     |       |  | Cu       |     |      |  | Cd       |     |       |  |
|                                    | Kopoltyú                  | Máj | Izom  |  | Kopoltyú | Máj | Izom  |  | Kopoltyú | Máj | Izom |  | Kopoltyú | Máj | Izom  |  |
| (I.) Szamos                        |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (I.) Felső-Tisza (Szamos előtt)    |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (I.) Tisza (Vásárosnamény fölött)  |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (II.) Bodrog (torkolat előtt)      |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (II.) Tisza (Tokaj fölött)         |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (III.) Tisza-tó tározótér          | 0,011                     |     | 0,054 |  | 0        |     | 2,033 |  | 0,53     |     | 1    |  | 0        |     | 0,04  |  |
| (III.) Tisza (Tisza-tavi szakasz)  |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (III.) Kiskörei duzzasztó alatt    | 0,011                     |     | 0,095 |  | 0        |     | 0,032 |  | 1,13     |     | 2,37 |  | 0        |     | 0,005 |  |
| (IV.) Tiszaug                      | 0,045                     |     | 0,104 |  | 0,158    |     | 0,184 |  | 2,82     |     | 1,57 |  | 0,062    |     | 0,018 |  |
| (V.) Szeged (Maros torkolat előtt) |                           |     |       |  |          |     |       |  |          |     |      |  |          |     |       |  |
| (V.) Maros                         | 0,2                       |     | 0,207 |  | 0,575    |     | 0,107 |  | 1,73     |     | 0,49 |  | 0,017    |     | 0,005 |  |

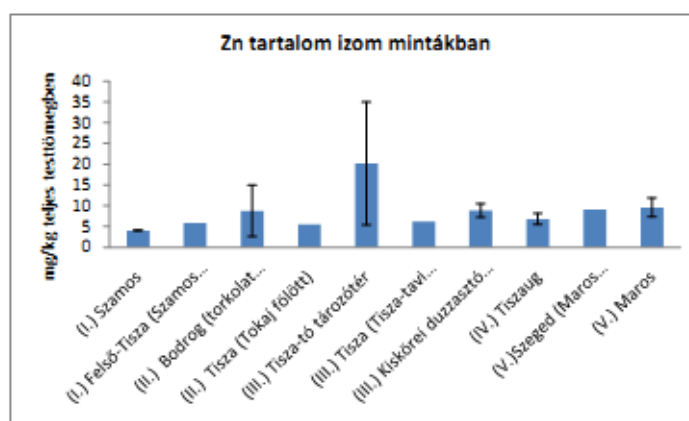
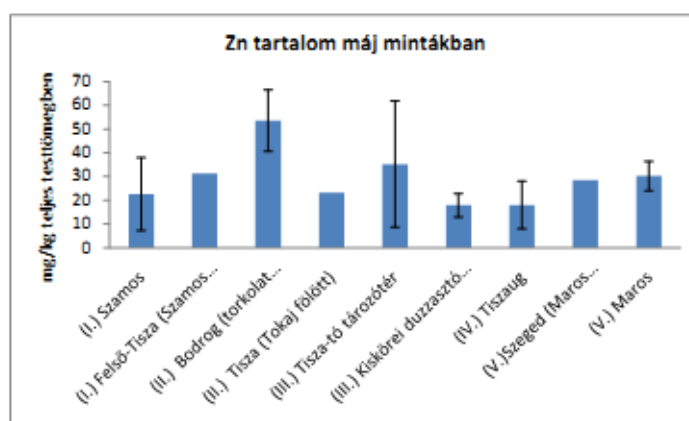
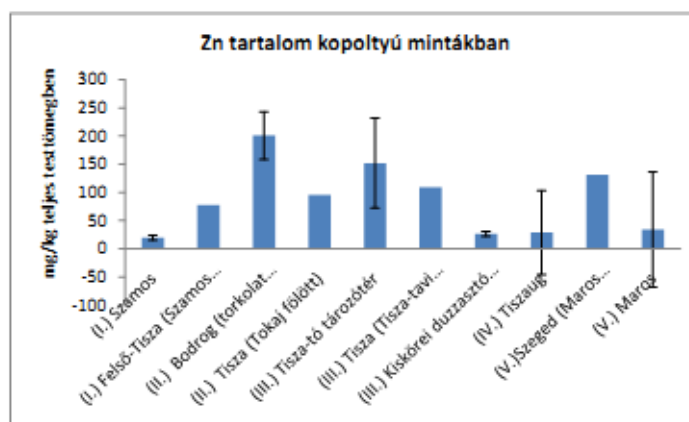
### 3. Nehézfém tartalom alakulása kopoltyú, máj, izom mintákban











Mintavételi helyek: (I.) Szamos, (I.) Felső-Tisza [Szamos előtt], (I.) Tisza [Vásárosnamény fölött], (II.) Bodrog [torkolat előtt], (II.) Tisza [Tokaj fölött], (III.) Tisza-tó tározótér, (III.) Tisza [Tisza-tavi szakasz], (III.) Kiskörei duzzasztó alatt, (IV.) Tiszaug, (V.) Szegeged [Maros torkolat előtt], (V.) Maros

**4. A halak húsában megengedhető és mért maximális nehézfém koncentráció értékek tiszai halmintákban (mg/kg teljes testtömegben)**

| Szabvány, rendelet                  | Hg          |                 | Pb         |                                 | Cd         |                                 | Cu         |                 | Zn         |                 |    |   |
|-------------------------------------|-------------|-----------------|------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|----|---|
|                                     | határérték  | mért max. konc. | határérték | mért max. konc.                 | határérték | mért max. konc.                 | határérték | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. |    |   |
| <b>mg/kg</b>                        |             |                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |   |
| <b>SZAMOS</b>                       |             |                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |   |
| 17/1999. Eü. M.                     | 0,3         | 0,249           | 0,5        | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,1        | kisebb, mint a kimutatási határ | -          | 1,56            | -          | 4,1             |    |   |
| EU 1881/2006/EK                     | 0,5<br>1,0* |                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 |            |                 | -  |   |
| Wachs 1989.                         | 0,5         |                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |   |
| <b>FELSŐ-TISZA SZAMOS ELŐTT</b>     |             |                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |   |
| 17/1999. Eü. M.                     | 0,3         | 0,039           | 0,5        | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,1        | kisebb, mint a kimutatási határ | -          | 0,97            | -          | 5,8             |    |   |
| EU 1881/2006/EK                     | 0,5<br>1,0* |                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 |            |                 | -  |   |
| Wachs 1989.                         | 0,5         |                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |   |
| <b>TISZA (VÁSÁROSNAMENY FŐLÖTT)</b> |             |                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |   |
| 17/1999. Eü. M.                     | 0,3         | 0,013           | 0,5        | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,1        | 0,02                            | -          | 1,21            | -          | 15,2            |    |   |
| EU 1881/2006/EK                     | 0,5<br>1,0* |                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 |            |                 | -          |                 |    | - |
| Wachs 1989.                         | 0,5         |                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 |            |                 | 2          |                 | 15 |   |

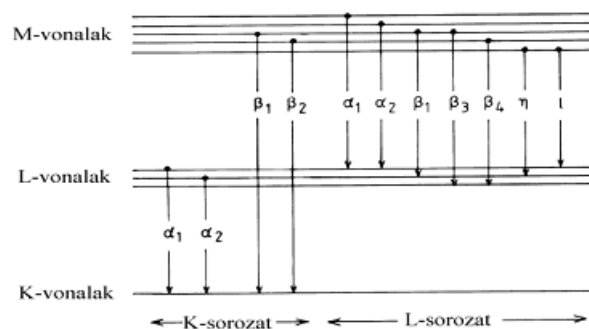
\*csuka esetén

| Szabvány, rendelet                | Hg          |                                 | Pb         |                                 | Cd         |                                 | Cu         |                 | Zn         |                 |    |
|-----------------------------------|-------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|----|
|                                   | határérték  | mért max. konc.                 | határérték | mért max. konc.                 | határérték | mért max. konc.                 | határérték | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. |    |
| <b>mg/kg</b>                      |             |                                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |
| <b>BODROG (TORKOLAT ELŐTT)</b>    |             |                                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |
| 17/1999. Eü. M.                   | 0,3         | 0,176                           | 0,5        | 0,034                           | 0,1        | kisebb, mint a kimutatási határ | -          | 0,49            | -          | 13,1            |    |
| EU 1881/2006/EK                   | 0,5<br>1,0* |                                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 | 2          |                 | 15 |
| Wachs 1989.                       | 0,5         |                                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |
| <b>TISZA (TOKAJ FŐLÖTT)</b>       |             |                                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |
| 17/1999. Eü. M.                   | 0,3         | 0,037                           | 0,5        | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,1        | kisebb, mint a kimutatási határ | -          | 0,46            | -          | 5,5             |    |
| EU 1881/2006/EK                   | 0,5<br>1,0* |                                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 | 2          |                 | 15 |
| Wachs 1989.                       | 0,5         |                                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |
| <b>TISZA-TÓ TÁROZÓTÉR</b>         |             |                                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |
| 17/1999. Eü. M.                   | 0,3         | 0,054                           | 0,5        | 2,033                           | 0,1        | 0,2                             | -          | 0,56            | -          | 34,5            |    |
| EU 1881/2006/EK                   | 0,5<br>1,0* |                                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 | 2          |                 | 15 |
| Wachs 1989.                       | 0,5         |                                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |
| <b>TISZA (TISZA-TAVI SZAKASZ)</b> |             |                                 |            |                                 |            |                                 |            |                 |            |                 |    |
| 17/1999. Eü. M.                   | 0,3         | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,5        | kisebb, mint a kimutatási határ | 0,1        | 0,005                           | -          | 0,48            | -          | 6,2             |    |
| EU 1881/2006/EK                   | 0,5<br>1,0* |                                 | 0,3        |                                 | 0,05       |                                 | -          |                 | 2          |                 | 15 |
| Wachs 1989.                       | 0,5         |                                 | 0,5        |                                 | 0,1        |                                 | 2          |                 | 15         |                 |    |

| Szabvány, rendelet                   | Hg          |                 | Pb         |                 | Cd         |                 | Cu         |                 | Zn         |                 |
|--------------------------------------|-------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|
|                                      | határérték  | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. | határérték | mért max. konc. |
|                                      | mg/kg       |                 |            |                 |            |                 |            |                 |            |                 |
| <b>KISKÖREI DUZZASZTÓ ALATT</b>      |             |                 |            |                 |            |                 |            |                 |            |                 |
| 17/1999. Eü. M.                      | 0,3         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | -          |                 | -          |                 |
| EU 1881/2006/EK                      | 0,5<br>1,0* | 0,073           | 0,3        | 0,032           | 0,05       | 0,005           | -          | 0,74            | -          | 10,00           |
| Wachs 1989.                          | 0,5         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | 2          |                 | 15         |                 |
| <b>TISZAUG</b>                       |             |                 |            |                 |            |                 |            |                 |            |                 |
| 17/1999. Eü. M.                      | 0,3         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | -          |                 | -          |                 |
| EU 1881/2006/EK                      | 0,5<br>1,0* | 0,096           | 0,3        | 0,254           | 0,05       | 0,018           | -          | 1,84            | -          | 8,4             |
| Wachs 1989.                          | 0,5         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | 2          |                 | 15         |                 |
| <b>SZEGED (MARÓS TORKOLAT ELŐTT)</b> |             |                 |            |                 |            |                 |            |                 |            |                 |
| 17/1999. Eü. M.                      | 0,3         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | -          |                 | -          |                 |
| EU 1881/2006/EK                      | 0,5<br>1,0* | 0,21            | 0,3        | 0,668           | 0,05       | 0,004           | -          | 0,79            | -          | 9,00            |
| Wachs 1989.                          | 0,5         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | 2          |                 | 15         |                 |
| <b>MARÓS</b>                         |             |                 |            |                 |            |                 |            |                 |            |                 |
| 17/1999. Eü. M.                      | 0,3         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | -          |                 | -          |                 |
| EU 1881/2006/EK                      | 0,5<br>1,0* | 0,22            | 0,3        | 0,275           | 0,05       | 0,005           | -          | 0,52            | -          | 10,3            |
| Wachs 1989.                          | 0,5         |                 | 0,5        |                 | 0,1        |                 | 2          |                 | 15         |                 |

## 5. Részecske indukált röntgenemisszió (PIXE)

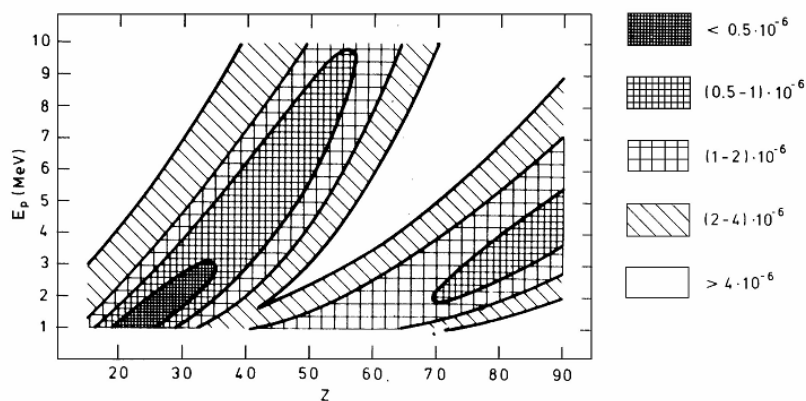
A részecske indukált röntgenemisszió (Particle Induced X-Ray Emission, PIXE), röntgenspektroszkópián alapuló (JOHANSSON 1988), ppm ( $10^{-6}$  g/g) nagyságrendű detektálási küszöbvel jellemezhető (KOLTAY 2003) multielemes kvantitatív analitikai módszer, amely a minta atomjai által kibocsátott, az adott elemre jellemző energiájú, ún. karakterisztikus röntgensugárzás mérésén alapszik (UZONYI 2007). Az alkalmazott detektorok típusától és a kísérleti elrendezéstől függően (JOHANSSON 1970) az elemek általában a széntől vagy a magnéziumtól kezdődően analizálhatók egészen az uránig (UZONYI *et al.* 2001). A vizsgált minta besugárzása általában gyorsítóból nyert 2-3 MeV energiájú protonnyalábbal történik, amely gerjeszti a minta targetatomjainak karakterisztikus röntgensugárzását. A minta atomjait gyorsított részecskével bombázzuk, amelyek kölcsönhatásba kerülnek az atommag körül elhelyezkedő elektronokkal. A kölcsönhatás miatt röntgenemisszió jön létre, amely során a töltött részecske az atom valamely belső héjának ionizációjával vakanciát kelt. Miközben a vakancia betöltődik valamelyik külső héj elektronjával, két jelenség figyelhető meg. A vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás emittálódik, vagy az energia átadódik valamely külső héjon lévő elektronnak, amely aztán az atomból távozik ún. Auger-elektron formájában (SZÍKI 2004).  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ... karakterisztikus röntgensugárzásról beszélhetünk attól függően, hogy melyik héjon megy végbe az ionizáció illetve a vakancia melyik magasabb héjról töltődik be (6. ábra).



32. ábra: A fő K és L átmenetek (JOHANSSON 1988)

Az elemanalitikai vizsgálatok során lényeges kritérium, hogy mely elemek vizsgálhatók az adott detektor típussal. A rendszám tartományt figyelembe véve elmondható, hogy a  $Z \leq 47$  rendszám tartomány analízisére a K-vonalakat, míg  $Z > 47$  esetben az L-vonalakat alkalmazva, berillium ablakos detektorral (UZONYI 2001) a nátriumtól az uránig terjedő elemek vizsgálhatók. Tehát amíg a könnyű és a közepesen nehéz elemek a K röntgen vonalak, addig a nehéz elemek az L vonalak segítségével figyelhetők meg (JOHANSSON 1988). A Moseley-törvény igazolja, hogy a létrejövő karakterisztikus röntgensugárzás energiája és a sugárzást kibocsátó atom rendszáma között egyértelmű kapcsolat van (MOSELEY 1913). A részecske indukált röntgenemisszió analitikai alkalmazása ezen az összefüggésen alapszik, lehetővé téve a módszer egyre szélesebb körű alkalmazását. A karakterisztikus röntgensugárzás detektálása leggyakrabban lítium-driftelt szilícium Si (Li) /berillium ablakos és ultravékony polimer ablakos/ detektorokkal történik (SZÍKI 2004). Adott elem a spektrumban jelenlévő csúcs alapján akkor mondható kimutathatónak, ha teljesül az  $N_Z^i \geq 3\sqrt{N_h}$  összefüggés, ahol  $N_Z^i$  a Z rendszámú elem i-edik röntgen vonalához tartozó csúcsában lévő impulzusok számát,  $N_h$  pedig a csúcs alatti, egyszeres félértékszélességnél vett, háttér impulzusok számát jelöli (JOHANSSON 1988, SZÍKI 2004). Az analitikai kutatásokban az egyik legfontosabb

tényező az elem adott mátrixra vonatkozó detektálási határa, ami alatt azt a legkisebb mennyiséget értjük, amelyben egy elem kimutatható egy adott mátrixban. Ez az érték a minta természetétől, a választott elemtől, az analitikai paraméterektől illetve a kísérleti elrendezéstől függ. Kifejezhető abszolút módon (tömegben) vagy relatív módon (koncentrációban) amelyet általában  $\mu\text{g/g}$ -ban vagy ppm-ben ( $10^{-6}$  g/g) adnak meg (SZÍKI 2004). A 7. ábra egy vékony szerves minta detektálási határérték koncentrációit mutatja be a protonenergia és a rendszám függvényében (JOHANSSON 1988).



33. ábra: Minimálisan detektálható koncentrációk g/g-ban a rendszám (Z) és a proton energia ( $E_p$ ) függvényében egy vékony szerves minta esetében (JOHANSSON 1988)

Az ábrát elemezve megállapítható, hogy a PIXE módszer a  $20 < Z < 35$  és a  $75 < Z < 85$  rendszám tartományba eső elemekre a legérzékenyebb, mely tartományokban található meg a biológiai és környezeti kutatások szempontjából fontos nyomelemek illetve toxikus elemek többsége (Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Hg, Pb, stb.). A módszer relatív érzékenysége  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$  g, amit befolyásol a minta jellege, vastagsága és a nyalábméret. A meghatározás hibája 5-10 % (BORBÉLY- KISS 1997).

A PIXE módszer rendkívül érzékeny, amit jól bizonyít, hogy vékony szerves mintában 5 mm átmérőjű beeső nyalábbal a nyomelemek már pikogramm ( $10^{-12}$  g) mennyiségben is detektálhatók. Ez a tény növeli a

PIXE módszer alkalmazási körét a biológiai kutatásokban (ORTEGA *et al.* 2009). A nyalábméretet mikronos nagyságrendűre csökkentve (mikro-PIXE) az abszolút detektálási határ már elérheti a  $10^{-15}$ - $10^{-16}$  g értéket. A PIXE vizsgálatokhoz a kis gyorsítók a legmegfelelőbbek, hiszen a legnagyobb érzékenység aránylag alacsony bombázóenergián jelenik meg (SZÍKI 2004). A PIXE módszerrel végzett elemanalitikai vizsgálat fő célja a vizsgált mintában lévő elemi összetevők relatív vagy abszolút koncentrációinak meghatározása. A spektrumban megjelenő K és L röntgensúcsok alatti nettó terület és a mintában lévő elemek mennyisége között jól meghatározott összefüggés áll fenn, ami lehetővé teszi a mennyiségi analízist. Az ionizációs hatáskeresztmetszetek kiszámolhatók, így a kísérleti elrendezés paramétereinek és a begyűjtött össztöltésnek az ismeretében az elemkoncentrációk meghatározhatók -abszolút koncentráció meghatározás (BORBÉLY-KISS 1997).

A röntgenspektrumok kiértékelése számítógépes programcsomagok segítségével történik, a vizsgált minta elemösszetevőinek abszolút, belső standardhoz viszonyított, vagy relatív koncentrációi számolhatók. A szakirodalomból számos PIXE kiértékelő program ismert: AXIL, GUPIX, PIXYKLM, stb. Az ATOMKI-ban folyó PIXE mérésekhez az intézetben kifejlesztett PIXEKLM (SZABÓ 1993, 2003) programcsomagot használják, amely elvégzi a spektrum illesztését és a koncentrációsámítást, számolja az ionizációs és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L és M vonalakra a másodlagos gerjesztést is figyelembe véve (BORBÉLY-KISS 1997, Kertész).

A PIXE módszer előnyeit összefoglalva megállapítható (SZÍKI 2004):

- nagyobb az érzékenysége az elektronsugaras mikroanalízishez képest, alkalmazható szabad levegőre kihozott nyaláb esetén is
- nagyobb az ionizációs határfok és kisebb a háttérből eredő jelintenzitás, mint az elektronsugaras mikroanalízis esetében
- kvantitatív eredményeket kapunk a nyomelemek meghatározására
- kis anyagmennyiség elegendő az analízishez (vastag minta esetén 50-100 mg, vékony minta esetén  $\sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

- a minták a mérés előtt nem igényelnek különösebb előkészítést
- viszonylag gyors: a minta mérése során a spektrum gyűjtési ideje néhány perc és fél óra között van
- az esetek többségében roncsolásmentes (kivételt képeznek a biológiai minták), így lehetőség nyílik a minták (pl. régészeti leletek, műkincsek) más módszerekkel való további analizisére
- PIXE analízis mikronyalábbal is végezhető ún. nukleáris mikroszondák segítségével, így  $10^{-15}$ ,  $10^{-16}$  g detektálási határ is elérhető

A PIXE módszert általában kétféle mérési elrendezésben alkalmazzák:

#### *Belsőnyalábos PIXE elrendezés*

A belső nyalábos PIXE kamra az 5 MV-os VdG gyorsító 0°-os nyalábsatornáján 1995 óta üzemelő oxfordi típusú pásztázó proton mikroszonda része (RAJTA 1996). A nyalábirányra merőlegesen álló mintát VG gyártmányú precíziós, háromtengelyű translációs manipulátor segítségével helyezük be a kamrába, illetve mozgatjuk ott három, egymásra merőleges irányban 5-10  $\mu\text{m}$  pontossággal. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 135°-ban szimmetrikusan elhelyezett két röntgendetektor detektálja. Az egyik egy hagyományos, Be-ablakos, 80  $\text{mm}^2$  felületű Canberra Si (Li) detektor, amelynek feloldása a Mn 5,9 keV-es  $K_{\alpha}$  vonalára 190 eV, míg a másik detektor a Princeton Gamma Technology Inc. (PGT) által gyártott ultravékony ablakú detektor (UTW), amely a kis energiájú röntgensugarak detektálására szolgál. A polimer ablakú (0,38  $\mu\text{m}$ ), 30  $\text{mm}^2$  felületű PGT detektor feloldása a Mn  $K_{\alpha}$  vonalára 148 eV. Ez utóbbi detektor alkalmazásával lehetővé válik az alumíniumtól könnyebb, és a bórnál nehezebb elemektől származó röntgensugárzás detektálása is. A kis energiájú (0,2-7 keV) röntgenvonalakat az UTW detektorral észleljük, míg a Be-ablakos detektor a közepes és nagy energiájú ( $E > 5$  keV) röntgensugárzás detektálására szolgál (SZÍKI 2004).

### *Kihozottnyalábos PIXE elrendezés*

Annak a problémának a megoldására, hogy bizonyos esetekben a minta nem helyezhető el a vákuumkamrában (pl. nagyobb méretű műtárgy, folyadék), a kihozottnyalábos PIXE-módszer ad lehetőséget. Ennél az elrendezésnél a nyaláb egy alkalmas, vékony fólián keresztül a kamrából kilépve éri el a mintát (KERTÉSZ 2000). A kihozottnyalábos módszer jellemzői a következőkben foglalhatók össze: Bármilyen típusú minta besugárzása lehetővé válik: a folyadékok, a könnyen párolgó, hőmérsékletre érzékeny anyagok, a nagyméretű tárgyak, műkincsek stb. A mintát körülvevő levegő hűtő hatása a helyi felmelegedést jelentősen csökkenti, a nyaláb mentén ionizálódott levegő a feltöltődést szünteti meg. A levegő hűtő hatása és a feltöltődés hiánya következtében sok esetben nagyobb intenzitású nyaláb alkalmazható az analízishez, mint a belső nyalábos méréseknél, ami a mérési idő rövidüléséhez vezet. Egyszerűbbé válik a sorozatméréseknél a minták cseréje és besugárzási helyzetbe juttatása is (CZÉDLI 2011). A nyaláb egy vékony berillium-, alumínium- vagy KAPTON-fólián keresztül jut a levegőre. A fémfóliák nagy gamma-háttérnövelő hatása miatt inkább a KAPTON-fóliát alkalmazzák, annak ellenére, hogy ennek élettartama korlátozott. Egy 8  $\mu\text{m}$  vastag fólia több mint 30 órán át ellenáll a levegő nyomásának, 10-20 nA intenzitású nyalábterhelés mellett. A gyorsító biztonságos üzemelése szempontjából fontos szempont a kihozott nyaláb alkalmazásánál, hogy a kihozófólia előtti vákuumtér vákuumát állandóan mérjük, és ott egy olyan gyors vákuumzsilip legyen beépítve, amely megakadályozza a levegő beáramlását a gyorsítóba abban az esetben, ha a fólia tönkremegy. A fólián kilépő nyaláb a minta előtti levegőréteg gázainak karakterisztikus röntgenvonalait gerjeszti. A szén, nitrogén, és oxigén karakterisztikus vonalainak energiája kicsi ahhoz, hogy detektálhatók legyenek, de az argon jelentős járulékot ad a minta spektrumának háttéréhez. Az argon megjelenése a spektrumban az argonnál könnyebb elemek kimutatásánál okoz gondot. Egy megoldást jelenthet a minta hélium gázközegben történő sugárzása. A bombázónyaláb

intenzitásának pontos mérése nehézségekbe ütközik, a kihazófóliából és a mintából kilépő szekunder elektronok, valamint a fólia és a minta közötti levegőréteg ionizációja miatt. Ezért erre a célra a kihazó fólián és a mintán mérhető áramok összegét szokás használni. A bombázórészecskék számának pontosabb meghatározását teszi lehetővé a kihazófólián rugalmasan szóródott protonok intenzitásának, vagy a röntgenspektrumban megjelenő karakterisztikus argon vonal intenzitásának meghatározása. A nyaláb állandóságának ellenőrzésére a rezgőhuzalos nyalábérzékelőt javasolják.

## 6. Röntgenemissziós analitika (X-ray Fluorescence Analysis: XRF)

Az MTA ATOMKI laboratóriumában röntgensöves gerjesztő rendszert fejlesztettek ki analitikai vizsgálatokra, mellyel a fő alkotó elemek illetve nyomelemek hatékony mérése is megvalósítható. A besugárzott mintafelület 1-30 mm<sup>2</sup> között változtatható a primer sugárzás kollimálásával (UZONYI 2007). A gerjesztés során a gerjesztő részecske energiájának nagyobbak kell lennie a vizsgálandó elem K vagy L héján lévő elektronok kötési energiájánál. Az emittált karakterisztikus röntgensugárzás energiaspektruma az anyagi minőségre (minél nagyobb a gerjesztett atom rendszáma, annál nagyobb a kibocsátott elektromágneses sugárzás hullámszáma, illetve energiája), az intenzitás pedig az elem mennyiségére jellemző.

A Moseley törvény (MOSELEY 1913) igazolja, hogy valamely elem azonosítható a karakterisztikus röntgenvonalainak energiái alapján. Ez képezi a kvalitatív röntgenfluoreszcencia analízis elvi alapját.

A detektált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitását befolyásolja:

- az adott vizsgált mintában lévő meghatározni kívánt elem koncentrációja
- a gerjesztő részecske/sugárzás mintán belüli energiavesztése, abszorpciója
- a gerjesztő sugárzás intenzitása-energiája
- a mérési geometria (forrás-minta-detektor távolság, beesési és detektálási szögek)

- a belső héj gerjesztésének valószínűsége
- sugárzásos átmenet valószínűsége
- adott spektrális sorozaton belüli átmenet átmeneti valószínűsége

Az XRF spektrumok minőségi kiértékelése a gerjesztőforrástól függően a szilíciumtól a transzuránokig terjed. A röntgenfluoreszcenciás analízis során felléphetnek zavaró tényezők (BACSÓ 1983). A spektrum kiértékelésekor figyelni kell arra, hogy egyéb csúcsok is megjelenhetnek a mintában lévő elemek K és L vonalain kívül. Ilyen zavaró csúcsok lehetnek: a Compton-szórásból származó csúcs, Rayleigh-szórásból származó vonal, a detektor szerkezeti anyagából származó vonalak (pl. ón), a mintatartó fólia szennyeződéseiből származó csúcsok, a levegőben jelenlévő argon is ad csúcsot, ha a minta tere nem vákuumozott. UZONYI szerint az XRF technika különösen a közepes és nagyrendszámú elemek kimutatásánál előnyös. Az információs mélység ugyanis ezekre az elemekre lényegesen nagyobb, mint az IBA technikák esetében, a „kemény” röntgensugárzás (>10 keV) relatíve nagy áthatolóképesége miatt. Ez akár a néhány millimétert is elérheti könnyű mátrixban (pl.: szerves anyagok, kőzetek, üvegek) így az XRF felületi hatásokra kevésbé érzékeny, mint az IBA módszerek. Kvantitatív analitikai célra a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által forgalmazott AXIL programcsomagot alkalmazzák a laboratóriumban. A koncentráció meghatározása tiszta fémek és ismert összetételű vegyületek mérési adataihoz való viszonyítással történik, az ún. „érzékenység-kalibráció” módszerének segítségével. A mérési adatok pontossága 3-10 rel. %. (UZONYI 2007).