

A NEHÉZFÉMEK CSIGAVÁZBA TÖRTÉNŐ BIOAKKUMULÁCIÓJÁNAK HASZNÁLATA KÖR- NYEZETSZENNYEZÉSI FELMÉRÉSEKNÉL

1. Bevezető

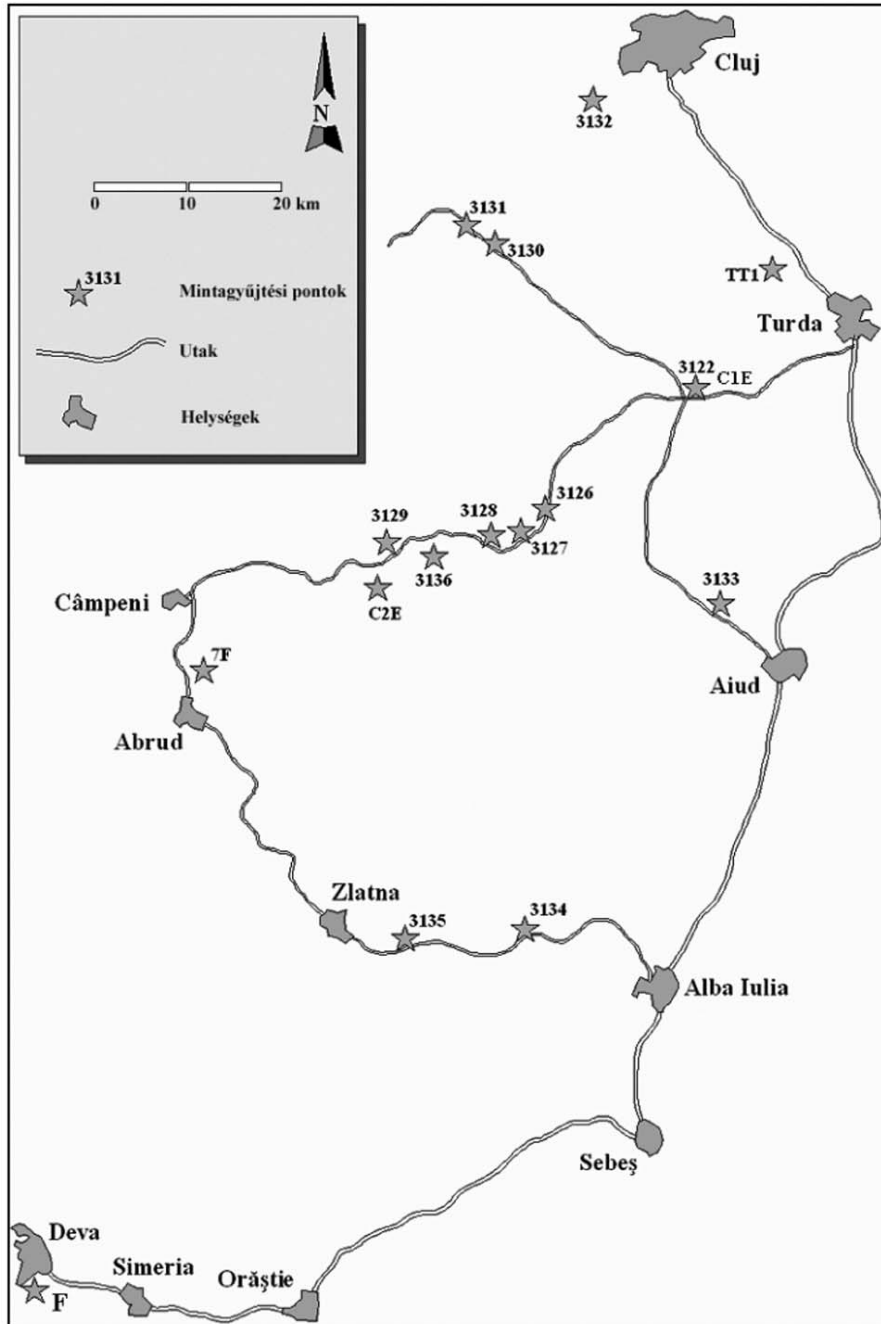
A környezetszennyezés rohamos ütemben fejlődött, beépülve mindennapi életünkbe. A szennyezést, elsősorban az ipari ágak fejlődése hozta magával és a fogyasztói társadalom kialakulása. Sok esetben, a szennyező anyagok kis koncentrációban fordulnak elő a környezetben és ezek mérésére nagy érzékenységű műszerekre van szükségünk, melyek nagyon költségesek. Kisebb koncentrációban is, egyes anyagok súlyosan felboríthatják a természetben lévő egyensúlyokat.

A biotikus tevékenységek során, a szennyező anyagok többszörösen feldúsulhatnak különböző növényi vagy állati szervezetben, mint amilyen mennyiségben, a környezetben előfordulnak. A magas nehézfém koncentrációk egyes esetekben elváltozásokat hoznak létre a szervezetekbe vagy akár halált is okozhatnak.

A nehézfémek felhalmozódása különböző szervezetekbe igen eltérő. Egyes szervezetek tipikusan hajlamosak a szennyező anyagok feldúsítására. Ezt a hajlamosságot a szennyező anyag kémiai tulajdonsága és a szervezetek biokémiai folyamatai határozzák meg. A különböző állati szervezetbe feldúsuló szennyező nehézfémek vizsgálata kiválóan használható környezetszennyezés felmérésekre. (Farrington et alii 1983; Auernheimer és Chinchon 1997; Yasoshima és Takano 2001).

Fontos tehát olyan szervezetek részeit megvizsgálni, melyek megfelelő mennyiségű szennyező anyagot képesek felhalmozni. Ugyanakkor szükséges, hogy az illető állat élőterülete ne legyen nagy kiterjedésű. Ez azért fontos, mert a vizsgálandó állatnak tükröznie kell egy adott hely szennyezett-ségének fokát. Erre alkalmasnak látszik a csiga (Yasoshima és Takano 2001).

Az eddigi kutatások leginkább a tengeri élőlényekre (kagylók, tüskésbőrűek, halak stb.) irányultak. A jelen kutatási terv egy olyan hiányt



1. ábra. A tanulmányra felhasznált mintabegyűjtési helyek

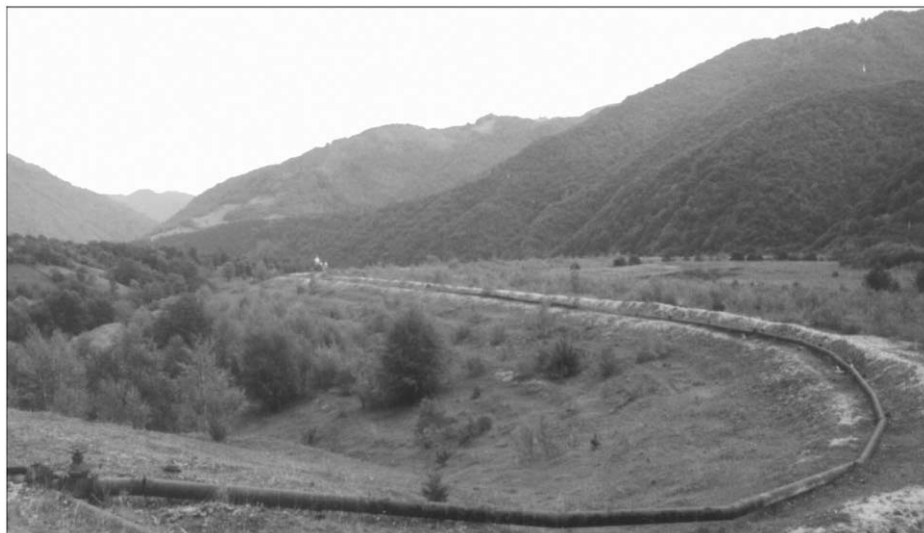
igyekszik pótolni ezen a területen, mely kiemeli a szárazföldi élőlények fontos szerepét a környezetvédelmi kutatásban.

2. Mintagyűjtés

A mintagyűjtést 15 helyről végeztük az Erdélyi Szigethegység délkeleti részén (1. ábra). Olyan helyekről próbáltunk begyűjteni mintákat, amelyeket a bányakitermelések szennyeznek, mint például az Aranyos völgye (Duma 1998; Forray 2000; Forray és Hallbauer 2000) (2. ábra) és az Ompoly völgye (Williamson et alii 1996).

A terepmunka során az Ompoly völgyében, a fokozottan szennyezett területeken nem sikerült *Cepaea* fajokat gyűjteni. Megfigyeléseink szerint a fémekkel fokozottan szennyezett területeken, ahol a növényzet nagyon gyér, ez a faj hiányzik.

Olyan helyekről is gyűjtöttünk mintákat melyek szerintünk nem szennyezettek nehézfémekkel, mint például a Túri hasadék (Torda), Füstösgödre (Déva) és a Bükk (Kolozsvár). Összesen 242 csigahéjat gyűjtöttünk, ebből három darab *Helix aspersa*, 229 *Cepaea vindobonensis* és 10 feltételezett *Campylaea faustina*.



2. ábra. A Berzesd (Aranyosbánya) meddőhányó (3136-os minta)

A begyűjtött mintákat három csoportba osztottuk, és pedig röntgen diffrakciós (XRD), röntgen fluoreszcencia (XRF) és potenciometriás (ISE-Cu) meghatározásra.

3. Biológiai háttér

A kutatók nagyon különböző bioindikátorokat használnak környezetszennyezési felméréseknél, mint például vízínövényeket (Samecka-Cymerman és Kempers 1999), földigilisztát (Yongcan et alii 1998), a halak hallócsontját (Sawhney és Johal 1999) stb. Mivel nagyon nagy eltérések léteznek különböző élőlények toxicitás érzékenysége között (Vaal et alii 2000), a biomonitoringhez szükséges olyan élőlényeket felhasználni melyek magas toleranciával rendelkeznek, a nehézfémekkel szemben. E feltétel mellett a szervezetekben lévő fémkoncentrációnak arányosnak kell lennie a környezet fémkoncentrációjával. Abban az esetben, ha a fémek bioakkumulációja a csiga héjába arányban van a környezeti feldúsulással, a csigák héja, inkább használható környezetszennyezési biomonitoringhoz, mint a csigák puhatesté (Yasoshima és Takano 2001). Goulet és társaik (2001) a *Heliosoma trivolis* vízi tüdőcsiga lágytestében mérték a különböző fémek koncentrációját. A szerzők szerint ez a csigafaj nem jó biomonitora a vízben oldott fémeknek, de úgy tűnik, hogy tükrözi a lebegő anyagban levő fémkoncentrációt.

A szárazföldi csigák puhatestébe feldúsult fémekkel több kutatás foglalkozott (Coughtrey és Martin 1976, 1977; Williamson 1980; Berger és Dallinger 1993; Rabitsch 1996), ellenben a mészvázba bioakkumulálódott fémekkel kapcsolatosan a szakirodalom nagyon szegény (Yasoshima és Takano 2001).

Jelenleg, nem létezik egy standard monitoring eljárás, mely szárazföldi csigákat használna, ellenben a tengeri szennyezésre már régóta használják a *Mytilus edulis* fajt (Farrington et alii 1983).

Sok tanulmányban használják a szervezetek puhatestébe akkumulálódott fémeket, mint bioindikátor, de kevés esetben a mészvázat. Igaz, hogy ökotoxikológiai szempontból ez fontos, mert a puhatestben felgyűlt fémek befolyásolják a szervezet biokémiai folyamatait, anyagcseréjét. Biomonitorozás szempontjából viszont sokkal előnyösebb olyan testrészeket elemezni melyek kevésbé komplex folyamatoknak vannak alárendelve. A vázban lévő fémek kisebb koncentrációingadozást mutatnak, mint példá-

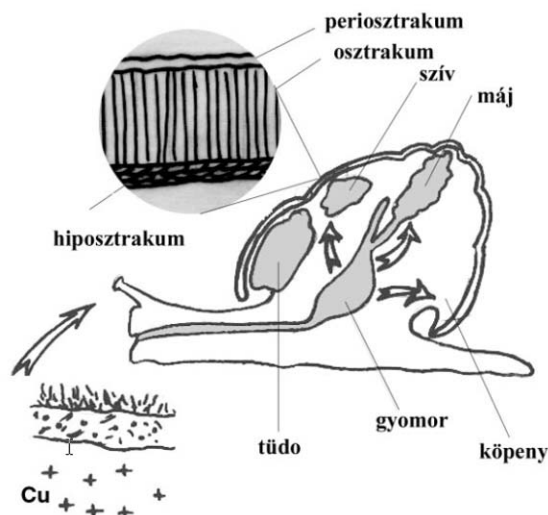
ul a puhatest. Az utóbbinál több tényező is közrejátszik a fémfelvételnél, mint például az állat kora, neme, nagysága, a szövet típusa stb.

A mészváz előnye, hogy könnyű tárolni, könnyen és sokkal jobban lehet homogenizálni, és az hogy egy átlagszennyezési szintet mutat (Auernheimer és Chinchon 1997).

Sok esetben a kutatások olyan csigákat használnak fel melyek kora nem ismert, illetve ismeretlen fiziológiai hátterük van (Gomot és Pihan 1997). Ebből kifolyólag, alapinformációkra van szükség azzal kapcsolatban, hogy miképpen halmozódnak fel a fémek a csigák vázában, ahhoz hogy egy jól használható monitoring módszert fejlesszünk ki.

Azok a talajok, melyeket a bányászati tevékenység szennyez, nagy mennyiségű fémkoncentrációval rendelkeznek. A talajon fejlődő növényzet így nagy mennyiségű fémet tud felvenni. Különböző növények különböző mennyiségű fémet akkumulálnak. A csigák táplálkozásán keresztül (3. Ábra) a magas fémkoncentrációjú növény bekerül a csigák emésztőszervébe.

Az emésztőszervek savas közegében a fémek könnyen kioldódnak és felszívódnak. Ezt a jelenséget Ettajani és társai (2001) az osztriga kagylóknál figyelték meg. A felszívódott fémek bekerülnek a vérkeringésbe és eljutnak a szervezet különböző szerveibe. A csigahéjba, melyet a köpeny hoz létre, ily módon különböző mennyiségű fém épülhet be.



3. ábra. A fémek beépülésének útvonala a csigahéjba

A fémek beépülésének folyamatai a csigahéjba eddig még nem egészen tisztázottak.

A csigahéj általában három különböző struktúrájú rétegből épül fel (3. ábra). A külső héjhártya vagy periosztrakum, szerves anyagból alkotott réteg mely a csigahéjat védi a savak ellen. A középső (osztrakum) oszlopos kalcium karbonát ásványból (legtöbbször aragonit) épül fel. A legbelső réteg a hiposztrakum vékony tetőcseréphez hasonló struktúrájú. A héj komplex struktúrája lehetővé teszi, hogy a fémek különböző folyamatok által beépüljenek a vázba.

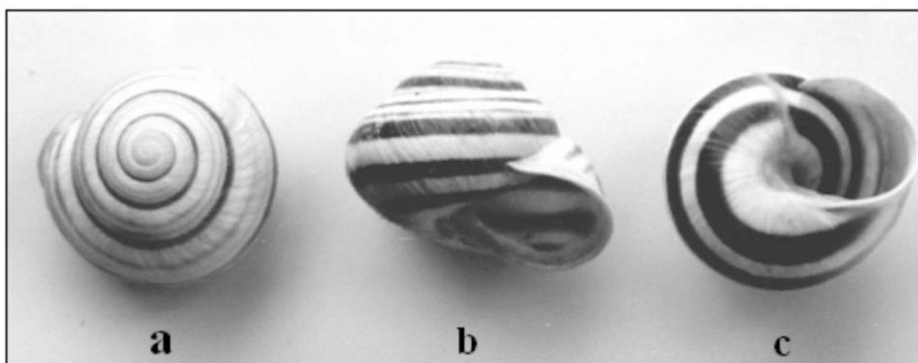
Régebbi kutatások eredményei azt bizonyították, hogy a fémek, miután felhalmozódnak a csiga lágy részébe, ezek koncentrációja csökken, mikor a csiga átkerül egy nem szennyezett környezetbe (Williamson 1980; Beeby és Eaves 1983). Ugyanezt a jelenséget Wallner-Kersanach és társai (2000) az osztriga kagylóknál mutatták ki. Ők áttelepítési módszerrel próbálták meghatározni a bioakkumulációt (rövid és hosszú távon) és a detoxifikációt. Kísérleteik azt mutatták, hogy a fémekben dús környezetből egy tiszta környezetbe áttelepített kagylók képesek önméregtelenítésre (autodetoxifikációra). A puhatest fémkoncentráció csökkenésének mértéke különböző. Ez függ a bioakkumulált fémtípusoktól és attól, hogy hosszabb vagy rövidebb távon érte fémszennyezés a kagylót. Cossa (1989) szerint a kagylók detoxifikációs folyamata lassú, összehasonlítva más élőlényekkel.

4. A *Cepaea vindobonensis* (Férussac, 1821) faj leírása

A jelen tanulmányra a *Cepaea* HELD nemet választottuk mivel nagyon elterjedt Románia területén. Ehhez a nemhez tartozik a *Cepaea hortensis* (kerti csiga), *Cepaea nemoralis* (ligeti csiga) és a *Cepaea vindobonensis* (örvös csiga). Ezek a fajok közül az országba a *Cepaea vindobonensis* a legközönségesebb (Grossu 1983. 510-513.) és az említett szerző szerint az egyetlen faja a *Cepaea* nemnek itt Romániában. Szintén Grossu (1983) megemlíti, hogy Petrobok kövületként talált *Cepaea hortensist* és *Cepaea nemoralist* a Feketetenger partja közelébe (Movila, Eforie Sud) és hogy Cziki 1918-ban a *Cepaea hortensist* a Félix fürdő (Nagyvárad) környékéről írta le, az utolsó feljegyzést ellenben kutatásai nem tudták igazolni. A *Cepaea* másik két faja a *Cepaea hortensis* és a *Cepaea nemoralis* nagyon elterjedt szinte egész nyugat Európában (Soós 1959).

Ezt a fajt Soós (1959) a következőképpen írja le (4. ábra):

„Színe fehérsárga, világos citromsárga, fakósárga vagy barnásárga, ritkán majdnem fehér, sohasem olyan sárga, mint a másik két *Cepaea-fajunk*. Majdnem mindig 5 barna övvel tarkázott, de az övek gyakran nagyon elhalványodnak. 5-5½ kanyarulata közül az első egyenletesen növekszenek, az utolsó nagyon kiöblösödik, és elől hirtelen mélyen lehajlik. Szájadéka fél tojásdad-hold alakú, szegélye éles, felül kevésbé, alul jobban kiszélesedett, különösen a köldöknél, ahol a kihajtott rész a héjhoz forrva a köldököt teljesen elfödi. Fehér vagy részben barna árnyalatú ajakduzzanata van. Nagysága 14-23: 17,2-26,7 mm.“



4. ábra. A *Cepaea vindobonensis* (*Férussca*) a-felülnézete; b- oldalnézete és c-alulnézete

Melegkedvelő állat de a napfényt általában kerüli, meghúzódik a bokrok lombjai között vagy ennek hiányában egyes növények levele alján. Szereti a száraz, napsütötte helyeket, bokrokat, sziklákat (ezek repedéseit).

A begyűjtött minták között előfordult 5 sötét barna övvel erősen tarkított példány (5. ábra) és úgyszintén elhalványodott mintájú is, melyeknél az 5 sötétebb övet alig lehetett látni. Ami a szájadékát illeti, a legtöbbnek pereme halvány barna de akadtak olyan példányok is melyeknek peremi színezete nagyon elhalványodott. Megfigyeléseink szerint, mely a 7F minta kivételével az elhalt csigák házán végeztünk, az öt sávós díszítés az elpusztult csigáknál a napsugarak hatására kifakulhat.



5. ábra. *Cepaea vindobonensis* (Férussac) Borév (Buru) közelében az Aranyos folyó árterületén

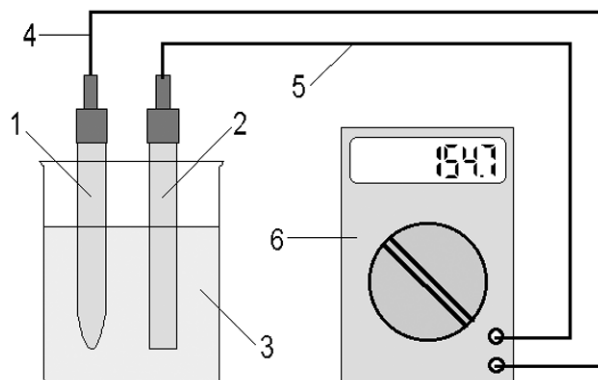
Grossu (1983) szerint azok a példányok melyek nedvesebb területen élnek sárgás színűek és melyek szárazabb helyeken színük fehér és öt csík díszíti. Păunescu (1982) megfigyelései szerint halvány csíkozású csigavázak olyan környezetben fordulnak elő, ahol a zöld szín domináns. Az erősen tarkított csigavázak olyan helyen jelentkeznek, ahol a földet avar borítja vagy kopár. Teljesen halvány példányok az említett szerző szerint egy kontrasztokban gazdag habitátra (környezetre) utalnak.

5. Analitikai módszerek

A minták feldolgozásához röntgen diffrakciós (XRD) műszert, hullámhossz diszperziós röntgen fluoreszcencia spektrofotométert (XRF) és potenciometria módszert (ionszelektív elektródadal ISE-Cu) alkalmaztunk. Ezek közül a potenciometria módszert mutatjuk be részletesebben, mivel ezt a módszert alkalmaztuk a réz koncentrációjának meghatározásához.

A potenciometria egy olyan analitikai kémia módszer, melynek segítségével egy oldatban lévő ion koncentrációját, egy megfelelő elektród pár közötti potenciál mérésével határozzuk meg (6. ábra).

A módszer előnye, hogy rövid idő alatt sok mérést lehet végezni, ellenben pontossága nem túl nagy. Kékedy (1995b) szerint, ha a potenciál-mérés pontossága ± 1 mV akkor ez az egy vegyértékű ionok koncentrációjának meghatározásánál $\pm 4\%$ -os a két vegyértékű ionoknál $\pm 8\%$ -os



6. ábra. Az ISE (ionszelektív elektród) kapcsolási vázlat: 1- viszonyító elektród; 2- ISE-Cu ionszelektív elektród; 3- a meghatározandó oldat; 4- csatlakozó huzal; 5- koaxiális csatlakozó; 6- mérőműszer

pontosságot jelent. A fent említett szerző szerint, a módszer egyik előnye, hogy a pontosság állandó marad a kalibrációs egyenes tartományába.

A két elektród közötti potenciál és az ion aktivitása között a kapcsolatot a Nernst féle egyenlet adja meg Kékedy (1995a):

$$E = konst. + \frac{2.303RT}{nF} \log a_i \quad (1)$$

ahol, $R=8,313 \text{ J/mól}$, $F=96487 \text{ C/g}$, $T=298\text{K}$ (25sC). Behelyettesítve az értékeket az (1) egyenletbe a következő egyenleteket kapjuk:

$$E = konst. + \frac{0,05916}{n} \log a_i \quad (2)$$

vagy

$$E = konst. + S \log a_i \quad (3)$$

A *konst.* egy konstans érték mely a vonatkozási elektród potenciálja, az ionszelektív elektród normál potenciálja és a folyadékhatár potenciálok összege (Kékedy 1995a), az n pedig az elektronaktív ion vegyértéke. Az S az elektród érzékenysége, melynek elméleti értéke $59,2/n$ vagyis a réz ion esetébe $29,6$.

A (1)-es egyenlet szerint a mérések pontosságán javítani lehet, ha mérések közben a hőmérséklet nem ingadozik, valamint a mérendő oldat ionerősége állandó legyen és megegyezzen a standard oldatok ionerőségével. Ezek mellett a mérések ideje alatt, a mérendő oldatot keverni kell, hogy homogén oldatot kapjunk.

A használt viszonyító (referencia) elektród egy RBD típusú Ag-AgCl kalomel elektród. A mérések kezdete előtt a referencia elektród aktív végét, legalább 3-4 óráig KCl-ban telített oldatba kell meríteni. Mérés előtt ellenőriznünk kell, hogy a referencia elektród só hídja kompakt legyen (ne legyenek levegő buborékok beszorulva).

A réz ionszelektív elektród EMIS-Cu típusú. Ennek mérési határa, melyen a kalibráció lineáris, 10^{-1} – 10^{-5} M Cu vagyis 0,63 ppm-től 6354 ppm-ig. A mérendő oldatban a Hg^{2+} , Ag^{2+} , Cu^+ koncentrációja kisebb kell legyen 10^{-7} M-nál, a Fe^{2+} , Cd^{2+} és Br^- koncentrációja kisebb kell legyen 10^{-2} M-nál és a Cl^- koncentrációja pedig kisebb kell legyen mint 10^{-2} M ahhoz, hogy ne keletkezzenek interferenciák. A mérendő oldatok optimális pH-ja pedig 2 és 6 között ingadozhat.

Az ionszelektív elektródot száraz állapotban kell tárolni és minden mérés után, gondosan le kell öblíteni kétszer desztillált vízzel és megtörölni. Így elkerüljük a mérendő oldatok szennyezését. Minden mérésnél ellenőrizni kell, hogy az elektród aktív felülete tiszta és karcolásmentes legyen.

5.1. Standard oldatok elkészítése

Egy mól tiszta rezet előzetesen megmosunk egy $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ oldattal, desztillált vízzel és acetonnal és 60°C -on megszáritjuk. A rezet feloldjuk egy $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ oldatba és elkészítjük a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1M oldatot. Ebből az oldatból készítünk el egy 10^{-1} M (Stock1) és egy $5 \cdot 10^{-2}$ M (Stock2).

A Stock1 oldatot úgy készítjük el, hogy 50ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1M oldatot és 25 ml pH 4,7 puffert (0,2 M ecetsav és 0,2M NaNO_3) összekeverünk és feltöltjük 500 ml-re.

A stock2 oldatot úgy készítjük el, hogy 25 ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1M oldatot, 25 ml pH 4,7 puffert és 7,5 g KNO_3 összekeverünk és feltöltjük 500 ml-re. A megfelelő koncentráció standardokat a stock1 és stock2 oldatokból valamint a hígító oldatból (KNO_3 0.3 M) készítjük el. Mielőtt minden mintát feltöltenénk 500 ml-re hígító oldattal, hozzáadunk 25 ml pH 4,7 puffert.

A standard koncentrációk mérése után meghatározzuk a kalibrációs egyenes függvényét Microsoft Excel program segítségével.

6. Adatok kiértékelése

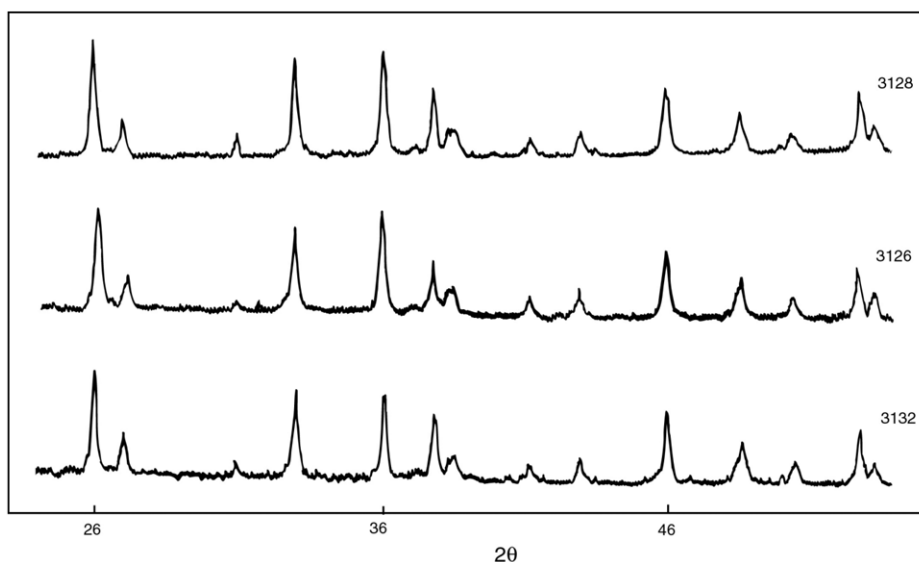
6.1. A csigahéj ásványösszetételének vizsgálata

A csigahéj ásványösszetételét röntgen diffrakciós módszerrel vizsgáltuk. Erre a célra egy DRON-03 típusú műszert használtunk mely röntgensugarat gerjesztő csőjének réz antikatódja volt. Ezt a röntgensugarat gerjesztő csőt 20kV-on 20 mA áramerőséggel táplálták. Mérések során a műszer egy nagy felbontású skálán volt beállítva annak érdekében, hogy minél pontosabban meghatározhassuk a diffrakciós csúcsokat.

Vizsgálatra egy-egy egész csigaházat használtunk fel. A házat dupla desztillált vízben megmostuk és gyengéden kisebb darabokra törtük. Mindenegyes darabkát egy Karl Zeiss Jena típusú binokuláris alatt gondosan megtisztítottuk abban az esetben, ha észleltünk fennmaradt szennyeződést. Ezt a műveletet annak érdekében végeztük, hogy a mintába ne kerüljenek szennyező anyagok melyek, meghamisíthatják az adatokat.

A megtisztított mintákat, agát mozsárba finomra porítottuk és ezt követően készítettük el a röntgen diffrakciós spektrumot.

A röntgen diffrakciós katalógus alapján a három elemzett mintát aragonit ásvány alkotja, más kristályos anyagot nem tudtunk kimutatni (7 ábra).



7. ábra. A 3128, 3126 és a 3132-es minta röntgen diffrakciós spektruma

A röntgen fluoreszcencia eredményei kimutatták, hogy a *Cepaea vindobonensis* héjában jelentős mennyiségű stroncium található (8. ábra). Ezt a stronciumot a röntgen diffrakciós módszer nem tudta kimutatni. Ennek az a magyarázata, hogy a stroncium nem alkot különálló ásványt a csigaházban, mint például stroncianitot (SrCO_3 – rombos dipiramisos). A stroncium izomorfon helyettesítheti a kalciumot az aragonit kristályrácsban, mert az aragonit kristályrács lehetővé teszi azt, hogy nagyobb átmérőjű kation (pl. Sr, Pb, Ba) beépülhessen (Koch és Sztrókay 1994). Így tehát az aragonit csigahéjban a kalcium egy részét stroncium helyettesíti.

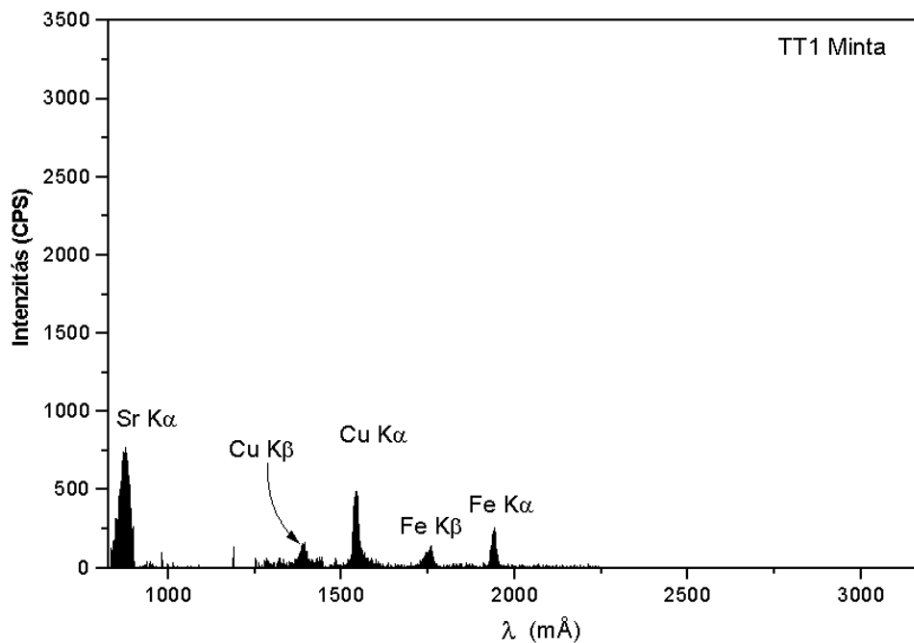
6.2. A csigahéj röntgen fluoreszcencia vizsgálata

A minták feldolgozásához hullámhossz diszperziós röntgen fluoreszcencia spektrofotométert (XRF) használtunk. Ennek segítségével olyan fémkoncentrációkat lehet kimutatni melyek nagyobbak, mint 4-5 mg/kg (vagy 4-5 ppm).

Az elemzés előtt a csigavázakat kétszer desztillált vízbe megmostuk és megszáritottuk majd könnyedén kisebb darabokra törtük és mindenkét gondosan átvizsgáltuk, hogy ne maradjon véletlenül semmiféle szennyezés, mint például talajdarabok. Ezt követően a héjdarabokat, agát mozsárban finomra porítottuk. Ez a por került vizsgálatra.

A Tordatúri hasadékból begyűjtött *Cepaea vindobonensis* csiga héjából készült röntgensugárspektrum azt mutatja, hogy a vázban nagy mennyiségű stroncium található. A röntgen diffraktogram (7. ábra) kimutatta, hogy a csiga vázát aragonit ásvány alkotja. Az aragonit kristályrácsa lehetővé teszi, hogy nagyobb ion is, mint például a Sr beépülhessen a rácsba. A stroncium mellett réz és vas ionok mutathatók ki a csigahéjból. A vas jelenlétét azzal magyarázzuk, hogy ez az elem, mint kromatorfor van jelen a héjba, ez adja a héjon levő színes csíkozást. A meglévő adataink alapján nem tudjuk állításunkat megerősíteni. Ezzel kapcsolatosan további tanulmányok szükségesek.

A réz jelenléte a csigahéjba nem meglepő, annak ellenére, hogy a minta egy fémszennyezéstől mentes területről származik. Az XRF műszer, 4-5 ppm feletti értékeket képes kimutatni a mintákból (ez változó különböző fémeknél). A eredmények arra utalnak, hogy a TT1 minta rézkoncentrációja 4 ppm körül van. A réz jelenléte a csigába amint említettem nem meglepő, ugyanis a csigák fő véralkotó anyaga a hemocianin $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (ez a protein két réz ionja között köt meg egy oxigén molekula-

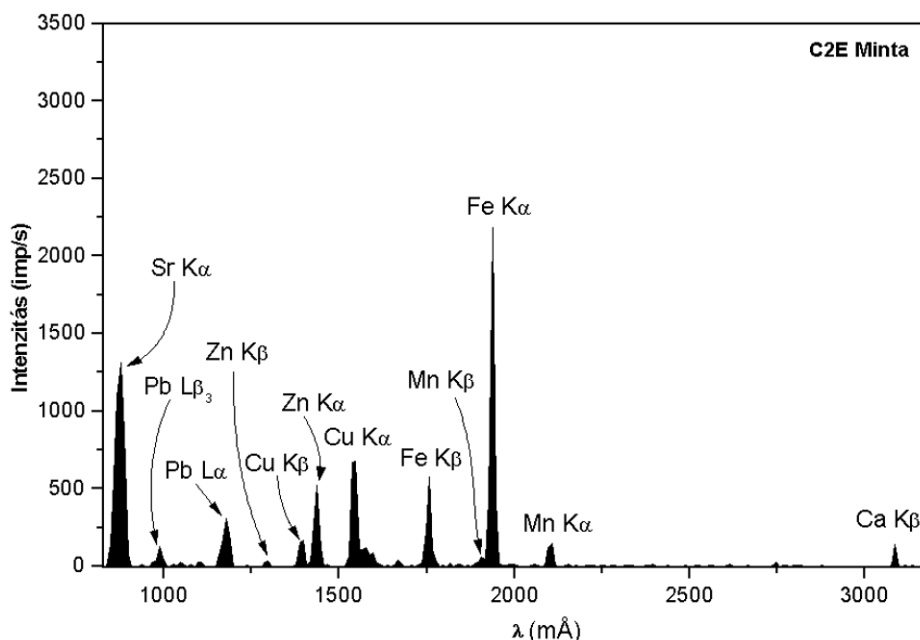


8. ábra. A TT1 minta (*Cepaea vindobonensis*) hullámhossz diszperziós röntgensugárspektruma

lát). Ezek alapján várható, hogy minden csigában egy kis mennyiségű réz jelen legyen.

A Selistei völgyben található meddőhányó oldaláról gyűjtött csigahéjakat feltételezzük, hogy *Campylaea sp* nemhez tartoznak. A héjából készült röntgensugárspektrum azt mutatja, hogy a vázban a nagy mennyiségű stroncium mellett nagy mennyiségű vas, réz, cink, ólom és mangán található (9. ábra). Ez egyértelműen azt mutatja, hogy a talajban nagyon nagy fémkoncentráció található. A fémek csigahéjba való akkumulációjára az alábbiakban visszatérünk, megjegyezzük azonban, hogy egyes elemek melyeknek az ionrádiusza kisebb (Zn^{2+} , Fe^{2+} és Mn^{2+}) nem tudja izomorfon helyettesíteni a kalcium iont az aragonit rácsába, hanem csak a kalcitében. Ebből kifolyólag ezek a fémek megkötésébe más folyamatok játszanak döntő szerepet.

Egy nagyon érdekes jelenséget mutat a *Helix aspersa* csiga héjából készült röntgensugárspektrum. A vázban nagy mennyiségű stroncium mennyiség van a 7F mintában (10. ábra). Ez a minta az egyetlen élő csiga melyet a terepről gyűjtöttünk. Ebben a stroncium koncentráció jóval

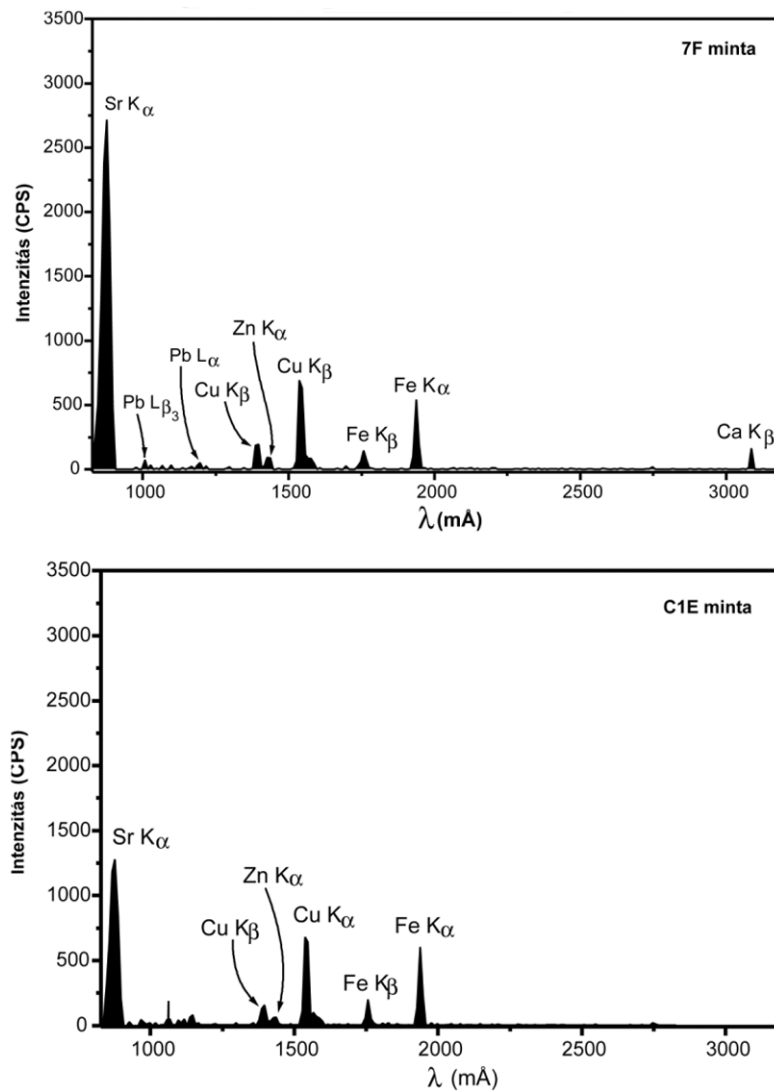


9. ábra. A C2E minta hullámhossz diszperziós röntgensugárspektruma

nagyobb, mint a C1E mintában mely egy elpusztult *Helix aspersa* csigahéja (10. ábra).. A stroncium koncentráció különbségnek két magyarázata lehet. Az egyik az, hogy a két környezetben különböző stroncium koncentráció található. A másik magyarázat pedig az, hogy a csiga elpusztulása után a csigahéj aragonit ásványa instabillá válik és kezd kalcitá alakulni. A aragonit átalakulása kalcitá egy jól ismert folyamat a természetben. Átalakulás során az aragonit kristályrácsa mely rombos átvált trigonálissá. Az átrendeződő kristályrács nem fogja tűrni a nagy ionrádiusszal rendelkező stroncium iont, és lassan kitaszítja. Ebben az esetben egyes nagy rádiusszal rendelkező elemek, mint például az ólom kikerül a rácsszerkezetből.

Watson és társai (1995) szerint a csigahéj megtartja a felhalmozódott fémeket az aragonitos vagy kalcitos kristályrácsban és még az állat elpusztulása után sem veszítik el fémtartalmukat. Ezt a kijelentést a fent megfigyelt jelenség megkérdőjelezi.

Az aragonit átalakulása karcitá egy hosszabb vagy rövidebb folyamat. Ezt a folyamatot befolyásolják a környezeti viszonyok (hőmérséklet, nedvesség stb.), a kristályok nagysága, a kristály aggregátumok geometri-



10. ábra. A *Helix aspersa* hullámhossz diszperziós röntgensugárspektruma

ája és más tényezők. Annak ellenére, hogy az elpusztult csigák héját aragonit ásvány alkotja, mégis a stroncium koncentrációja kisebb mint az élő csigánál. Ezt a jelenséget úgy magyarázhatjuk, hogy a stroncium könnyedén kikerül a csigahéjból, mielőtt lényeges változások történének az ásvány struktúrájában melyek kimutathatók röntgen diffrakció segítségével.

6.3. A csigahéjak rézkoncentrációja

A csigahéjat dupla desztillált vízben megmostuk és gyengéden kisebb darabokra törtük. Mindenegyed darabkát egy Karl Zeiss Jena típusú binokuláris alatt gondosan megtisztítottunk abban az esetben, ha észleltünk fennmaradt szennyeződést. Ezt a műveletet annak érdekében végeztük, hogy a mintában ne forduljanak elő szennyező anyagok melyek, meghamisíthatják az adatokat. Megjegyezzük azonban, hogy legtöbb esetben a puhatestből hátra maradt megszáradt szerves anyagokat nem sikerült kellőképpen eltávolítani leginkább a csigaváz legkisebb kanyarulatából. Ezért feltételezzük, hogy a mérések nem száz százalékosan a csigahéjában lévő rézkoncentrációt mutatják.

A megtisztított mintákat, agát mozsárban finomra porítottuk, megmértük tömegét (négy tizedes pontossággal) és ezt követően $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ oldatba feloldottuk, hozzáadtuk a pH 4,7 puffert és az ionerősség stabilizátort. Egy mintagyűjtési helyről több mérést végeztünk. Összesen 60 mintában mértünk rézkoncentrációt (1. táblázat).

Minta	Cu (ppm)	Min. (ppm)	Max. (ppm)
3122	3	-	-
3126	11	8	15
3127	25	15	32
3128	15	13	17
3129	28	-	-
3130	8	6	10
3131	5	-	-
3132	8	3	12
3133	6	3	9
3134	10	6	14
3135	11	7	15
3136	16	11	22
F	7	-	-
TT1	4	-	-

1. táblázat. A begyűjtött minták rézkoncentrációja

Minden egyes mintabegyűjtési helyen a csigahéj rézkoncentrációja nagyobb mint 3 ppm. A csigavázba feldúsuló fémkoncentrációt meghatározzák úgy biotikus mind az abiotikus tényezők.

Nagyon kevés tanulmány létezik csigahéjban történő fémkoncentrációjával kapcsolatosan. Ebből a megfontolásból elemeztük a karbonátos vázú élőlényeket (kagylókat, tüskésbőrűeket stb), mert kémiai összetételük nem sokkal tér el a csigákétól. Figyelembe kel vennünk azonban, hogy lényeges fiziológiai eltérések vannak e szervezetek között.

Több tanulmány foglalkozott a kagylók puhatestébe dúsult nehézfémekkel (Al-Madfa et alii 1998; Domouhtsidou és Dimitriadis 2000; Moukrim et alii 2000; Roméo et alii 2000; Pérez et alii 2001; Storelli és Marcotrigiano 2001; Veinott et alii 2001) mint a kagylóhéjban koncentráldott fémekkel (Auernheimer et alii 1984; Bourgoïn 1990; Lingrad et alii 1992).

O'Leary és Breen (1997) az írországi Shannon torkolat tengeri kagylóinak puhatestében mérték különböző fémek koncentrációját. A vizsgálat során megállapították, hogy nem találtak egy univerzális fémszennyezést mutató kagylót. Szerintük különböző fajok, különböző mennyiségű fémeket bioakkumulálnak. Ez a mennyiség függ a mintavétel helyétől és az évszaktól. Frías-Espericueta és társai (1999) szerint a fémkoncentráció évszakos változását a kagylók puhatestében befolyásolja a víz fémkoncentrációja és a felvétel mechanizmusa.

Huanxin és társai (2000) az osztrigák kagylójában és puhatestében mérték a nehézfém koncentrációt. Szerintük a réz és a cink nagy mennyiségben dúsul fel a puhatestben, melyet fiziológiai funkciókkal magyaráznak. Szerintük a kadmium feldúsulása nagyobb mértékű a kagyló héjában, mert a kadmium könnyen helyettesíti a kalciumot. A króm és az ólom mennyisége csekély mely arra utal, hogy az osztriga diszkriminatív jelleget mutat ezek az elemek iránt. A kagylóhéjban a fémek a következő sorrendben bioakkumulálódnak (Huanxin et alii 2000):



Auernheimer és Chinchon (1997) megfigyelései szerint a tengeri uborka mészvája 10-1000 szeresen képes feldúsítani a tengerbe levő nehézfémeket. Ez a fém bioakkumuláció különbségeket mutat a váz egyes részeiben. Ezeket a Auernheimer és Chinchon (1997) azzal magyarázzák, hogy különböző struktúrájú karbonát fordul elő a vázban. Egyes struktúrák jobban elviselik a kationok izomorf helyettesítését. A szerzők merészebb kijelentést is tesznek, és pedíg, a nyomelemek beépülése a tengeri uborka mészvázába kristálytani törvényeknek van alárendelve és a szervezet diszkriminatív kapacitásának hatása csekély vagy nulla.

Egyes szerzők, mint például Chave (1954) mégis úgy gondolják, hogy a szervezetek fiziológiai aktivitásuk során bizonyos mértékben ellenőrzik

az ionok beépülését a vázba és a szervezetek különbséget tesznek a kalcium és más idegen ionok között a metabolikus funkciókon keresztül. Ezt látszik igazolnia Ettajani és társainak (2001) kutatása, kik a tengeri osztrigákon végzett kísérleteikkel azt mutatták ki, hogy különböző szerves anyagok (metallothionein vagy fitokelatin protein) fém kellátorként hatnak és megvalósítják a szervezet detoxifikációját. Ennek köszönhetően a gerinctelenek képesek magasabb fémkoncentrációjú környezetben is megélni.

Dodd (1965) tanulmánya szerint a nyomelemek beépülését a kalcit vagy aragonit rácsba a környezeti körülmények, mint például a sótartalom, hőmérséklet határozzák meg, de nem tudta meghatározni, hogy szerves vagy szervetlen folyamatok ellenőrzik a beépülést.

Auernheimer és társai (1984) kagylók tanulmányozása során arra következtettek, hogy a vas, cink, mangán és az ólom kihelyettesítik izomorf módon a kalciumot az aragonit rácsban. Ezt látszik bizonyítani Lingard és társainak is (1997).

A kalcit vagy aragonit kristályokba a fémek nem csak ioncsere formájában tudnak beépülni, hanem egyes kristályok falára képesek kémiai kötésekkel beépülni (Comans és Middelburg 1987; Papadopoulos és Rowell 1989; Zachara et alii 1991; Paquette és Reeder 1995; Reeder 1996; Cheng et alii 1999; Schosseler et alii 1999).

Felhasználva a *Helix aspersa* szárazföldi csigát, Coughtrey és Martin (1977) kutatásaik során arra következtettek, hogy egyforma nagyságú csigák használhatók fémszennyezéseknél, mint bioindikátorok. Ezt az állítást azonban cáfolja egy újabb kísérlet melyet Yasoshima és Takano végzett 2001-ben.

A csigák komplex metabolizmusa miatt, egy átfogó egységes biokémiai kapcsolat a környezet fémkoncentrációja és a puhatestben akkumulálódott fémek között nem ismeretes (Yasoshima és Takano 2001).

Yasoshima és Takano (2001) megállapította, hogy az egész csiga súlya csökken, amikor a rézkoncentráció a környezetben megnövekedik. A réz koncentráció növekedése megnöveli a héj súlyát de csökkenti a lágytestét, úgy hogy a csiga összsúlya csökken.

Az általunk vizsgált csigák héja általában egyforma nagyságú volt. Ez nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy a populációk kora nem befolyásolta a méréseink eredményeit.

Több kutatás eredménye azt látszik igazolni, hogy a szárazföldi csigák puhatestében a fémkoncentráció változó, a test nagysága, kora és az évszak függvényében (Beeby és Eaves 1983).

A réz általános megjelenését az általunk begyűjtött mintákban úgy a röntgen fluoreszcencia, mint a potenciometriás méréseink igazolták (1. táblázat). A megjelenő, általában majdnem minden mintában jelenlevő 4 ppm koncentrációjú rezet fiziológiai funkciókkal magyarázzuk, ahogy a röntgen fluoreszcencia adatainak kiértékelésénél elmondtuk.

A rézkoncentráció a fémekkel nem szennyezett területeken (Borév, Iáravize, Kolozsvár, Úrháza (Livezile), Déva, Tordatur) alacsony (3-8 ppm), a közepesen szennyezett területeken (Alsóaklós, Ompoly, Câmpul Poienii) általában 15 ppm alatt van, míg az erősen szennyezett területeken eléri a 28 ppm-is. Ha áttekintjük a fémkoncentráció ingadozását egy mintavételi ponton belül az tapasztaljuk, hogy az átlag értékhez képest elég nagy ingadozást mutatnak. Ezt a jelenséget más tanulmányok is bizonyítják. Watson és társai (1995) szerint a csigák súlyának változása arra utal, hogy a héj fémkoncentrációjának nagy populáción belüli (intrapopulációs) változása van.

A csigák növekedésének mértéke változik különböző környezetekben (Yasoshima és Takano 2001) és ezért az egyforma méretű csigák melyek különböző környezetből származnak nem feltétlenül egyforma évek.

7. Összefoglaló

A módszer alkalmazásával hasznos információkat nyertünk a csigák mézsvázának kémiai és ásvány összetevőiről. Az tanulmány legfontosabb eredményei a következők:

- a csigahéjban a stroncium koncentrációja csökken a csiga elpusztulása után;
- a csigavázban feldúsuló nehézfém koncentrációja függ a környezet fémszennyezés fokától;
- a csigavázba felhalmozódó réz koncentrációja nagy ingadozásokat mutat egy populáción belül;
- a csigavázba, természetes úton beépül réz akkor is, ha az illető csiga egy fémmel nem szennyezett területen él;
- a csigavázat felépítő ásványoknak fontos szerepük van a nehézfémek feldúsulásában.

További kutatásokra van szükség a stroncium és a nehézfémek csigavázba történő beépülés mechanizmusainak vizsgálatához.

SZAKIRODALOM

- AL-MADFA H., ABDEL-MOATI M.A.R., AL-GIMALY F.H.
1998 *Pinctada radiata* (Pearl Oyster): A bioindicator for metal pollution monitoring in the Qatari waters (Arabian Gulf). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60. 245-251.
- AUERNHEIMER C., CHINCHON S.
1997 Calcareous skeletons of sea urchins as indicators of heavy metals pollution. Portman Bay, Spain. *Environmental Geology*. 29(1/2). 78-83.
- AUERNHEIMER C., LAVADOR F., Pina J.A.
1984 Chemical minority elements in bivalve shells. A natural model. (Mar Menor, Spain). *Arch Sci.* 37(3). 317-331.
- BEEBY A., EAVES S.L.
1983 Short-term changes in Ca, Pb, Zn and Cd concentrations of the garden snail *Helix aspersa* Müller from a central London car park. *Environmental Pollution*. 30. 233-244.
- BERGER B., DALLINGER R.
1993 Terrestrial snails as quantitative indicators of environmental metal pollution. *Environmental Monitoring and Assessment*. 25. 65-84.
- BOURGOIN B.P.
1990 The use of *Mytilus edulis* shells as monitors for lead contamination. Thesis. McMaster University, Canada.
- CHAVE K.E.
1954 Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. *Geology* 62. 266-283.
- CHENG L., FENTER P., STURCHIO N.C., et alii
1999 X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63(19/20). 3153-3157.
- COMANS R.N.J., MIDDELBURG
1987 Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51. 2587-2591.

COSSA D.

1989 A review of the use of *Mytilus* spp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters.

Oceanolog Acta 12. 417-432.

COUGHTREY P.J., MARTIN M.H.

1976 The distribution of Pb, Zn, Cd and Cu within the pulmonate mollusc *Helix aspersa* Müller. Oecologia. 23. 315-322.

COUGHTREY P.J., MARTIN M.H.

1977 The uptake of lead, zinc, cadmium and copper by the pulmonate mollusc, *Helix aspersa* Müller, and its relevance to the monitoring of heavy metal contamination of the environment. Oecologia 27. 65-74.

DODD J.R.

1965 Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. Geochimica and Cosmochimica Acta 29. 385-398.

DOMOUHTSIDOU G.P., DIMITRIADIS V.K.

2000 Ultrastructural localization of heavy metals (Hg, Ag, Pb, and Cu) in gills and digestive gland of mussels, *Mytilus galloprovincialis* (L.). Arch. of Environ. Contam. and Toxicol. 38. 472-478.

DUMA S.

1998 Impactul mineritului asupra mediului. In: Duma S.: Studiul geoeologic al exploatărilor miniere din zona sudică a Munților Apuseni, Munții Poiana Ruscă și Munții Sebeșului, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 234-340.

ETTAJANI H., BERTHET B., AMIARD J.C., et alii

2001 Determination of cadmium partitioning in microalgae and oysters: contribution to the assessment of trophic transfer. Arch. of Environ. Contam. and Toxicol. 40. 209-221.

FARRINGTON J.W., GOLDBERG E.D., RISEBROUGH R.W., et alii

1983 US „Mussel Watch“ 1976-1978: an overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data. Environ. Sci. Technol. 17. 490-496.

FORRAY F.

2000 Environmental pollution study in the Arieș Valley (Apuseni Mountains, Romania) using factor analysis. Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged, XLI, 24.

- FORRAY F.L., HALLBAUER D.K.
2000 A study of the pollution of the Aries River (Romania) using capillary electrophoresis as analytical technique. *Environmental Geology* 39(12). 1372-1384.
- FRÍAS-ESPERICUETA M.G., OSUNA-LÓPEZ J.I., SANDOVAL-SALAZAR G., et alii
1999 Distribution of trace metals in different tissues in the rock oyster *Crassostrea iridescens*: seasonal variation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63. 73-79.
- GOMOT A., PIHAN F.
1997 Comparison of the bioaccumulation capacities of copper and zinc in two snail subspecies (*Helix*). *Ecotoxicol Environ Safety* 28. 85-94.
- GOULET R.R., LECLAIR E.N., PICK FR.
2001 The evaluation of metal retention by a constructed wetland using the pulmonate gastropod *Helisoma trivolvis* (Say). *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.* 40. 303-310.
- GROSSU A.V.
1983 *Gastropoda Romaniae*. Edit. Litera, vol. 4, Bucureşti, 563.
- HUANXIN W., LEJUN Z., PRESLEY B.J.
2000 Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell. *Environmental Geology* 39. 1216-1226.
- KÉKEDY L.
1995a Az elektroanalitikai eljárások osztályozása. *Elektródok*. In: Kékedy L.: Műszeres analitikai kémia, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 209-230.
1995b Potenciometria. In: Kékedy L.: Műszeres analitikai kémia, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 231-248.
- KOCH S., SZTRÓKAY K.I.
1994 *Ásványtan, II*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 413-936.
- LINGRAD M.S., EVANS R.D., BOURGOIN B.P.
1992 Method for the estimation of organic-bound and crystal-bound metal concentrations in bivalve shells. *Bull. Environ. Toxicology* 48. 179-184.
- MOUKRIM A., KAAYA A., NAJIMI S., et alii
2000 Assessment of the trace metal levels in two species of mussels from the Agadir Marine bay, South of Morocco. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65. 478-485.

- O'LEARY C., BREEN J.
1997 Metal levels in seven species of mollusc and in seaweeds from the Shannon Estuary. *Biology and Environment* 97B(2). 121-132.
- PAPADOPOULOS P., ROWELL D.L.
1989 The reaction of copper and zinc with calcium carbonate surface. *Journal of Soil Science*. 40. 39-48.
- PAQUETTE J., REEDER R.J.
1995 Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation into calcite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59. 735-749.
- PĂUNESCU I.
1982 Studiul sistematic și ecologic al suprafamiliei Helicaceae. Thesis, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj.
- PÉREZ U.J., JIMÉNEZ B., DELGADO W., et alii
2001 Heavy metals in the false mussel, *Mytilopsis domingensis*, from two tropical estuarine lagoons. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66. 206-213.
- RABITSCH W.B.
1996 Metal accumulation in terrestrial pulmonates at a lead/zinc smelter mine in Arnoldstein, Austria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56. 734-741.
- REEDER R.J.
1996 Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60. 1543-1552.
- ROMÉO R., SIDOUMOU Z., GNASSIA-BARELLI M.
2000 Heavy metals in various molluscs from the Mauritanian Coast. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65. 269-276.
- SAMECKA-CYMERMAN A., KEMPERS A.J.
1999 Bioindication of heavy metals by *Mimulus guttatus* from the Czeska Struga Stream in the Karkonosze Mountains, Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63. 65-72.
- SAWHNEY A.K., JOHAL M.S.
1999 Potential application of elemental analysis of fish otoliths as pollution indicator. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63. 698-702.

- SCHOSSELER P.M., WEHRLI B., SCHWEIGER A.
1999 Uptake of Cu²⁺ by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63(13/14). 1955-1967.
- SOÓS L.
1959 Gastropoda II. Helicinae. In: Székessy V.:Magyarország állatvilága. Mollusca, Tentaculata, Akadémia Kiadó, Budapest, 150-158.
- STORELLI M.M., MARCOTRIGIANO
2001 Heavy metal monitoring in fish, bivalve molluscs, water, and sediments from Varano lagon, Italy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66. 365-370.
- VAAL M.A., VAN LEEUWEN C.J., HOEKSTRA J.A., et alii
2000 Variation in sensitivity of aquatic species to toxicants: Practical consequences for effect assessment of chemical substances. *Environmental Management* 25(4). 415-423.
- VEINOTT G., ANDERSON M.R., SYLVESTER P.J., et alii
2001 Metal concentrations in bivalves living in and around copper mine tailings released after a tailings dam breach. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67. 282-287.
- WALLNER-KERSANACH M., THEEDE H., EVERSBERG U., et alii
2000 Accumulation and elimination of trace metals in a transplantation experiment with *Crassostrea rhizophorae*. *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.* 38. 40-45.
- WATSON D., FOSTER P., WALKER G.
1995 Barnacle shells as biomonitoring material. *Marine Pollution Bulletin* 31. 111-115.
- WILLIAMSON B., PURVIS O., BARTOK K., et alii
1996 Chronic pollution from mineral processing in the town of Zlatna, Apuseni Mountains (Romania). *Studia Univ. Babeş-Bolyai.* 1. 87-93.
- WILLIAMSON P.
1980 Variables affecting body burdens of lead, zinc and cadmium in a roadside population of the snail *Cepaea hortensis* Müller. *Oecologia* 44. 213-220.
- YASOSHIMA M., TAKANO B.
2001 *Bradybaena similaris* (Férrusac) shell as a biomonitor of copper, cadmium, and zinc. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66. 239-248.

YONGCAN G., ZHENZHONG W., YOUMEI Z., et alii

1998 Bioconcentration effects of heavy metal pollution in soil on the mucosa epithelia cell ultrastructure injuring of the earthworm's gastrointestinal tract. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 60. 280-284.

ZACHARA J.M., COWAN C.E., RESCH C.T.

1991 Adsorption on divalent metallic cations o calcite. Geochimica and Cosmochimica Acta 55. 1549-1562.

