

## A Balaton leggyakoribb gyógyszerhatóanyag, poliaromás szénhidrogén és nehézfém-szennyezői az 1990 – 2020 vizsgálati időszakban

**Pirger Zsolt, Molnár Éva, Györi János és Farkas Anna**

Ökofiziológiai és Környezettoxikológiai Kutatócsoport, Balatoni Limnológiai Kutatóintézet, Tihany – [molnar.eva@blki.hu](mailto:molnar.eva@blki.hu)

Az ipari fejlődésnek és az emberi tevékenységnek köszönhetően környezetünkben egyre többféle szennyezés mutatható ki. Számos víz és/vagy üledék mintában detektáltak már a Balatoni Limnológiai Kutatóintézet (BLKI) munkatársai különböző nehézfémeket (potenciális toxikus elemek), policiklikus aromás szénhidrogéneket (PAH) és gyógyszerhatóanyag-maradványokat egyaránt. A Balaton és a vízgyűjtője antropogén eredetű veszélyesanyag terhelésének felmérésére irányuló kutatások az elmúlt három évtizedben rávilágítottak a tó és a vízgyűjtő összességében mérsékelt szennyezettségére, amely az aktuális kockázatértékelési szabályok szerint, nem képez jelentős élettani veszélyt a víztesteket benépesítő élőlény együttesekre. A kutatások központi célja a Balaton releváns szennyezőanyag forrásainak feltárása, különös tekintettel: **(i)** a tó befolyói által szállított gyógyszer-, tápanyag- és növényvédőszer maradványok meghatározására; **(ii)** a turizmus szezonális hatásainak megismerésére; **(iii)** a légköri kiülepedésből származó terhelések; valamint **(iv)** a balatoni hajó- és vitorlás forgalom nyomán keletkezett szennyezések értékelésére.

A Balatont és annak vízgyűjtő területét az emberi eredetű gyógyszer-maradványok szempontjából elsőként a BLKI kutatói mérték fel 2007-től a Pé-

csi Tudomány Egyetem Általános Orvostudományi Kar Biokémiai és Igazságügyi Orvostani Intézeteinek közreműködésével. A vízmintákból 73 gyógyszerhatóanyagot mutattak ki, amelyek az alkaloid, antiepileptikus, antidepresszáns, szorongásoldó, érzéstelenítő, görcsoldó, opioid származékok és stimuláns, vagy hallucinogén hatóanyagcsoportokba tartoznak és közülük több az elsőbbségi veszélyesanyagok csoportjába sorolható. A kutatók több éves felmérés eredményeként kimutatták a turizmus szezonális hatásait is a tavon a gyógyszer-maradványok tekintetében. A légköri kiülepedés- és hajóforgalom jellemző szennyezői az elsőbbségi veszélyesanyagok csoportjához sorolt nehézfémek és PAH vegyületek. Ezeket a kutatásokat az 1994-2009 közötti időszakban döntően a Pannon Egyetem Környezetanalitikai Tanszéke, valamint a BLKI végezte. Az akkori kutatások céljai: **(a)** adatok szolgáltatása az emberi egészségre és az élővilágra veszélyes anyagok minőségi- és mennyiségi viszonyairól az aeroszolban, a Balaton és befolyóinak vizében és üledékében; **(b)** a szennyezőanyagterhelés tér- és időbeli változásának megismerése és nyomon követése; **(c)** a mikro-szennyezők felhalmozódásának vizsgálata a víztesteket benépesítő főbb

élőlénycsoportok szervezetében. A megemlített kutatások nyomán a következő eredmények születtek.

### **Gyógyszermaradvány koncentrációk a Balatonban**

2017 júniusa és 2018 októbere között elvégzett vizsgálatok eredményei szerint, amelyek 7 mintavételi időpontot

és 6 balatoni mintázási helyszínt érintettek (a vízgyűjtőterület nélkül), a tó vizében leggyakrabban előforduló gyógyszermaradványok közé a *carbamazepine*, a *tramadol* és a *lidocaine* tartoztak, azonban egyik vegyület koncentrációja sem haladta meg a ng/L-es tartományt (**1. táblázat**) [Maász *et al.*, 2019; Molnár *et al.*, 2020].

**1. táblázat.** A Balaton vizében leggyakrabban (>75%) kimutatott gyógyszerhatóanyagok

	<b>Előfordulási gyakoriság (%)</b>	<b>Minimum koncentráció (ng/L)</b>	<b>Maximum koncentráció (ng/L)</b>	<b>Forrás</b>
<i>carbamazepine</i>	95,2	4,7	77,5	Molnár <i>et al.</i> , 2020 Maász <i>et al.</i> , 2019
<i>tramadol</i>	92,9	0,2	6,1	
<i>lidocaine</i>	78,6	0,1	42,2	

Mindhárom kiemelt hatóanyagot az orvostudomány évtizedek óta alkalmazza. A *carbamazepine*-t epilepszia kezelésére, a *tramadol*-t fájdalomcsillapítónak, míg a *lidocaine*-t helyi érzéstelenítő hatása miatt használják. A *carbamazepine* és a *tramadol* kifejezetten stabil, a biodegradációs folyamatoknak ellenálló vegyületek [Bergheim *et al.*, 2012; Maász *et al.*, 2019], melyeket igen gyakran mutatnak ki Európa más felszíni vizeiben is. A *carbamazepine* maximális koncentrációja Ausztriában 294, Finnországban 370 [Lindholm-Lehto *et al.*, 2015; Vieno *et al.*, 2006], Franciaországban 800, Németországban 110, Svájcban pedig 150 ng/L volt [Ternes, 2004]. A *tramadol* koncentrációja Észtország és Finnország folyóiban mért legmagasabb érték szerint 256 ng/L-nek adódott. A *lidocaine* maximális koncentrációja a Duna budapesti régiójában 298 ng/L volt [Kondor *et al.*, 2020],

Hollandia felszíni vizeiben 10 ng/L alatt maradt [Walraven & Laane, 2009]. A három hatóanyag esetében végzett nemzetközi összehasonlítás szerint nem találhatóak kimagasló koncentrációk a Balaton vizében. A maximális koncentrációk alapján készített környezeti kockázatbecslés eredményei szerint pedig a *carbamazepine* elhanyagolható, a *tramadol* közepes, a *lidocaine* alacsony kockázatot jelentett a vízi élővilág számára a vizsgálati időszakban [Molnár *et al.*, 2020].

A Balaton üledékének gyógyszerhatóanyag terheléséről nem állnak rendelkezésünkre adatok, azonban indokolt lenne a mérések megkezdése. A környezeti kockázatbecslés egy sekély vízü tó esetében sem lehet teljes az üledékben megkötött anyagok ismerete nélkül. Továbbá, nem szabad megfeledkezni arról sem, hogy a Balaton medrében időnként több okból (pl.

iszapolódás, tápanyag-felhalmozódás okozta algavirágzás elkerülése) is indokolt kotrást végezni, és az így kitermelt üledék később a szárazföldön kerül elhelyezésre. A zagyártárolóban lerakott üledékből távozó csurgalék antropogén eredetű mikroszennyező tartalmáról, illetve az üledékben maradó hatóanyagtartalom összetételéről és mennyiségi viszonyairól jelenleg nincs mért adat.

### **A turizmus szezonális hatásai**

A turizmus hatása kimutatható a Balaton vizében kimért gyógyszerhatóanyag koncentrációk és a belőlük származtatott környezeti kockázati értékek időbeli változásának nyomon követése által.

Egy 2017. június – 2018. október között zajló vizsgálat eredményei alapján, a déli part mintavételi helyein (Balatonlelle, Zamárdi, Siófok) a gyógyszerhatóanyagok koncentrációjának maximumai (~100 ng/L) a nyári turisztikai főszezonban voltak detektálhatók [Molnár és mtsai., 2020a]. A környezeti kockázatbecslést a tó vizében kimutatott összesen 73 hatóanyag közül 16-nak a koncentráció adataira lehetett elvégezni a rendelkezésre álló ökotoxikológiai kísérleti eredmények alapján. Az átlagkoncentrációhoz hasonlóan, az adott mintavételi időszakhoz tartozó legnagyobb kockázati hányadosok is a nyári hónapokban érték el maximumukat. 2017 nyarán a 17 $\beta$ -ösztradiol; a 2018-ban pedig a *diclofenac* koncentrációja volt felelős a legmagasabb kockázati értékért. A vizsgálat a kockázatbecslésbe bevont gyógyszerhatóanyagok

összesített toxicitási egységének meghatározására, illetve a balatoni régióban eltöltött vendég éjszakák számának figyelembevételére is kiterjedt. Az így kapott eredmények szintén korreláltak a nyári turisztikai szezonnal [Molnár *et al.*, 2020; Molnár és mtsai., 2020b].

### **Légköri aeroszol és csapadékvizek szennyezőanyag terhelése**

A balatoni régióban a 2003-2006 között végzett aeroszol vizsgálatok mérsékelt tér- és időbeli különbségeket mutattak nehézfémek tekintetében: *Al* 54 – 72; *Fe* 59 – 151; *Mn* 36 – 107; *Zn* 32 – 113; *Cd* 0,67 – 2,6; *Pb* 11 – 57; *Ni* 3 – 12 ng/m<sup>3</sup>. A *PAH* vegyületek összegzett koncentrációjára ( $\Sigma$ *PAH*) az aeroszolban jelentős évszakos különbség jellemző, nyáron átlagban 1,6 ng/m<sup>3</sup>, míg télen 31 ng/m<sup>3</sup>. A nagyságrenddel nagyobb *PAH* szennyezés a téli időszakokban, valamint a fenantren/antracén és fluorantén/pirén komponensek aránya azt jelzi, hogy a térségben az aeroszol *PAH* szennyezése pirogén eredetű [Bodnár & Hlavay, 2005]. A csapadékokban a fémek döntő részaránya (85-98%) általánosan a stabilis szerves vegyületi formák és szilikátok frakcióiban koncentráldott. Kivételt képezett a kadmium, amelynek mindössze 27-31%-a akkumulálódott a stabilis frakciókban, ezáltal a tó felszínére jutó *Cd* vegyületek nagyobb részaránya biológiailag könnyen felvehető formában van jelen. A *PAH* vegyületek összegzett átlagkoncentrációi a 96-149 ng/L tartományban változtak a nyári hónapokban, míg a téli időszakban 586-1136 ng/L között volt kimutatható. A *Fe*, *Mn*, *Ni* és *Cr* teljes ülepedésének több mint a

fele, a *Cd*, *Cu*, *Pb* és *Zn* csaknem teljes hányada kerül könnyen hozzáférhető formában a tó vizének felszínére [Bodnár *et al.*, 2005; Bodnár & Hlavay, 2005].

A térségben a *PAH* vegyületek nedves ülepedésének mértéke 280 µg/m<sup>2</sup>xév, míg a száraz ülepedés esetén 70 µg/m<sup>2</sup>xév, mely alapján a Balaton vizébe jutó *PAH*-vegyületek mennyisége éves szinten 170-, ill. 40 kg-ra becsülhető [Bodnár *et al.*, 2005].

### **A Balaton és a befolyók szennyezőanyag terhelése**

A Balaton és a vízgyűjtő befolyóinak részletesebb szennyezőanyag vizsgálata 2000-2001 között, párhuzamosan egy belga/magyar államközi együttműködés keretében folytatott kutatás-

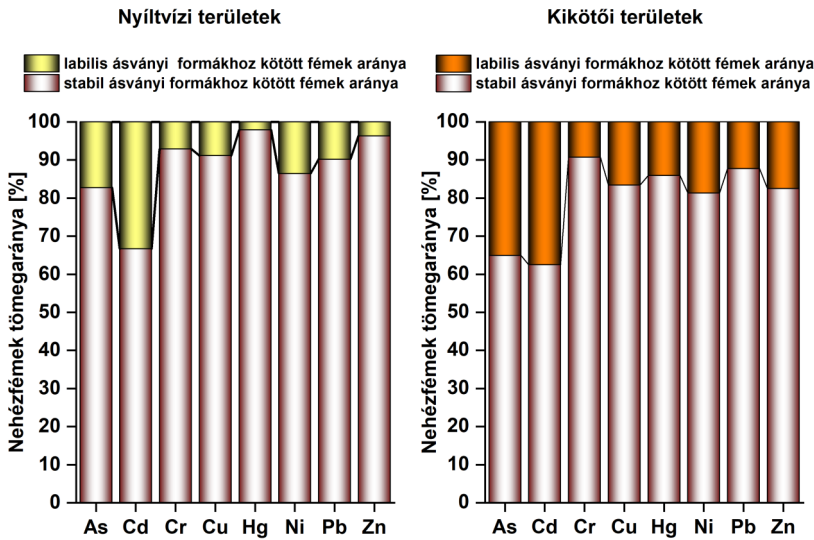
sal (B14/98) is kiegészült. A vizsgálatok során a Balaton vizében a *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Pb* és *Hg* oldott formában általánosan kis koncentrációban volt kimutatható (**2. táblázat**), köszönhetően a víz jelentős pufferkapacitásának, és kismértékű területi variabilitást jegyeztek a tó teljes területére. A víz lebegőanyagának elemkoncentrációja (**2. táblázat**) is a kismértékű diffúz terhelésnek kitett víztestek minőségének felelt meg. A tó üledékfelszínének elemvizsgálata a nyíltvízi területeken a regionális geokémiai háttér mikroelem koncentrációjával egyező szinteket mutatott, ellenben a partközeli részeken, valamint hajókikötők vonzáskörzetében enyhe/mérsékelt *Cd*, *Cu*, *Hg* és *Pb* szennyezés volt észlelhető [Nguyen *et al.*, 2005a; Nguyen *et al.*, 2005b; Ács *et al.*, 2015].

**2.táblázat.** A Balatonban (oldatfázisban, lebegőanyagban, mederüledékben) meghatározott nehézfém koncentrációk [Bodnár *et al.*, 2005; Bodnár & Hlavay, 2005; Nguyen *et al.*, 2005a; Nguyen *et al.*, 2005b]

Elem	Elemkoncentrációk az oldatfázisban (µg/L)	Elemkoncentrációk a lebegőanyagban (µg/g)	Elemkoncentrációk az üledékben (µg/g)
<b>cink</b>	0,22 – 1,90	26,00 – 147,00	13,00 – 150,00
<b>higany</b>	0,00 – 0,01	0,01 – 0,12	0,01 – 0,16
<b>kadmium</b>	0,00 – 0,01	0,11 – 0,43	0,10 – 0,70
<b>kobalt</b>	0,04 – 0,10	6,30 – 11,40	1,70 – 17,00
<b>nikkel</b>	0,33 – 0,71	25,00 – 43,00	4,40 – 55,00
<b>ólom</b>	0,04 – 0,33	15,00 – 32,00	2,40 – 160,00
<b>réz</b>	0,22 – 0,59	10,00 – 26,00	0,70 – 36,00

A Balaton nyíltvízi területein a lebegőanyag és mederüledék nehézfém-tartalmának nagyobb részaránya a stabil ásványi frakciókhoz kötődik, ezáltal a fémek bioakkumulációjának kockázata általánosan csekély mértékű. A tó nyíltvízi területein az üledékben szig-

nifikánsan nagyobb mértékben (33%) egyedül a *Cd* kötődik labilis ásványi frakciókhoz, ellenben a hajókikötők környezetében ez minden vizsgált elemnél jellemző, ami a fémek nagyobb mértékű bioakkumulációját valószínűsíti (**1. ábra**).



**1. ábra.** A Balaton üledékében felhalmozott nehézfémek eloszlása a labilis (könnyen hozzáférhető) és stabil ásványi frakciók között

A befolyók minőségvizsgálata általánosan nagyobb nehézfém szennyezést mutatott a balatoni állapothoz mérten. A befolyók vizében a *Co*: 0,13 – 0,55; a *Ni*: 0,44 – 2,5; a *Cu*: 0,48 – 2,0; a *Zn*: 1,9 – 5,7; a *Cd*: 0,003 – 0,010; a *Pb* 0,22 – 1,7 és a *Hg* 0,003 – 0,006  $\mu\text{g/L}$  koncentrációtartományban volt kimutatható [Nguyen *et al.*, 2005a; Nguyen *et al.*, 2005b]. A befolyók mederüledékének nehézfém szennyezettsége is általánosan nagyobbak bizonyult összességben, mint a tó mederüledéke. A befolyók mederüledékének *Al*-, *Fe*- és *Mn* koncentrációjára általánosan kismértékű területi különbség volt jellemző, ellenben a *Cu*-, *Zn*-, *Pb*- és *As* koncentrációkban nagyságrendi különbségeket is rögzítettek. A *Cu*-koncentráció 7 – 50; *Zn* 59 – 117; *Pb* 8 – 78; *As* 6 – 70  $\mu\text{g/g}$  között változott. A befolyók üledékében az összes *PAH* koncentrációja 33 – 1124  $\mu\text{g/kg}$  között változott, mely alapján a befolyók szennyezettsége

csekély mértékűnek minősíthető [Bodnár *et al.*, 2005; Farkas és mtsai., 2009].

Az 1995-2006 közötti időszakban végzett kutatások eredményeit összegezve megállapítható, hogy a Balatont és a vízgyűjtője befolyóit enyhe/mérsékelt antropogén eredetű nehézfém és policiklusos aromás szénhidrogén szennyezés terheli.

### Következtetések

A bemutatott kutatási eredmények szerint, a Balatont és vízgyűjtőjét gyógyszerhatóanyagok, *PAH*- és nehézfém tartalom szempontjából enyhe/mérsékelt szennyezettség jellemzi, amely az aktuális kockázatbecslési szabályoknak megfelelően, nem képez jelentős élettani veszélyt a helyi ökoszisztémára. Azonban a tó aktuális állapota a rá nehezedő terhelések függvénye. Közös érdekünk, hogy a Balaton vizének minősége és eredeti életközössége fennmaradjon a jövőben

is. Ezért ügyelni kell arra, hogy a kialakult érzékeny biológiai egyensúlyt ne borítsuk fel az emberi eredetű túlzott kémiai terhelésekkel.

### Irodalomjegyzék

- Ács, A., Imre, K., Kiss, G., Csaba, J., Győri, J., Vehovszky, Á., Farkas, A. (2015): Evaluation of multixenobiotic resistance in dreissenid mussels as a screening tool for toxicity in freshwater sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **68**, 707-717.
- Bergheim, M., Gieré, R., Kümmerer, K. (2012): Biodegradability and ecotoxicity of tramadol, ranitidine, and their photoderivatives in the aquatic environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **19**, 72-85.
- Bodnár, E., Hlavay, J. (2005): Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary. *Microchem. J.*, **79**, 213-220.
- Bodnár, E., Polyák, K., Hlavay, J. (2005): Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton. *Microchem. J.*, **79**, 221-230.
- Farkas A., Vehovszky Á., Győri J. (2009): Környezettoxikológiai kutatások a Balatonon. pp 142-152. In: Biró P. és Banczerowsky J (szerk.) *A Balaton-kutatások fontosabb eredményei 1999-2009*. MTA, Budapest.
- Kondor, A.C., Jakab, G., Vancsik, A., Filep, T., Szeberényi, J., Szabó, L., Maász, G., Ferincz, Á., Dobosy, P., Szalai, Z. (2020): Occurrence of pharmaceuticals in the Danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration. *Environ. Pollut.*, **265**, 114893.
- Lindholm-Lehto, P.C., Ahkola, H.S.J., Knuutinen, J.S., Herve, S.H. (2015): Occurrence of pharmaceuticals in municipal wastewater, in the recipient water, and sedimented particles of northern Lake Päijänne. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 17209-17223.
- Maász, G., Mayer, M., Zrinyi, Z., Molnár, É., Kuzma, M., Fodor, I., Pirger, Z., Takács, P. (2019): Spatiotemporal variations of pharmacologically active compounds in surface waters of a summer holiday destination. *Sci. Total. Environ.*, **677**, 545-555.
- Molnár, E., Maász, G., Pirger, Z. (2020): Environmental risk assessment of pharmaceuticals at a seasonal holiday destination in the largest freshwater shallow lake in Central Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09747-4>.
- Molnár É., Maász G., Pirger Z. (2020a): Humán eredetű szennyezőanyagok a Balatonban I. <https://eionet.kormany.hu/human-eredetu-szennyezoanyagok-a-balatonban-i>
- Molnár É., Maász G., Pirger Z. (2020b): Humán eredetű szennyezőanyagok a Balatonban II. <https://eionet.kormany.hu/human-eredetu-szennyezoanyagok-a-balatonban-ii>
- Nguyen, H.L., Leermakers, M., Kurunczi, S., Bozo, L., Baeyens, W. (2005b): Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary. *Sci. Total. Env.*, **340**, 231-246.
- Nguyen, H.L., Leermakers, M., Osán, J., Török, S., Baeyens, W. (2005): Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Sci. Total. Env.*, **340**, 213-230.
- Ternes, T.A., Janex-Habibi, M.L., Knacker, T., Kreuzinger, N., Siegrist, H. (2004): Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. POSEIDON. Contract No. EVK1-CT-2000-00047 [https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/40/204679/204679\\_doc.pdf](https://www.oieau.org/eaudoc/system/files/documents/40/204679/204679_doc.pdf)
- Vieno, N.M., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2006): Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A.*, **1134**, 101-111.
- Walraven, N., Laane, R.W. (2009) Assessing the discharge of pharmaceuticals along the Dutch coast of the North Sea. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **199**, 1-18.

**A kézirat beérkezésének időpontja:** 2021. június 29.

**A cikk hivatkozása** - Pirger Zs., Molnár É., Győri J. és Farkas A. (2021): A Balaton leggyakoribb gyógyszerhatóanyag, poliaromás szénhidrogén és nehézfém-szennyezői az 1990 – 2020 vizsgálati időszakban *Ökotoxikológia*, **3** (1), 26-31.