

# A Duna széleskörű kémiai és biológiai vizsgálata egy magyar-olasz együttműködési projekt keretében

Barra Caracciolo A.<sup>1</sup>, Patrolecco L.<sup>1</sup>, Grenni P.<sup>1</sup>, Di Lenola M.<sup>1</sup>, Ademollo N.<sup>1</sup>, Rauseo J.<sup>1,2</sup>, Rolando L.<sup>1,3</sup>, Spataro F.<sup>1</sup>, **Plutzer J.**<sup>4</sup>, Monostory K.<sup>5</sup>, Sperlággh B.<sup>6</sup>

*<sup>1</sup>Water Research Institute, Rome, Italy*

*<sup>2</sup>Sapienza University of Rome, Italy*

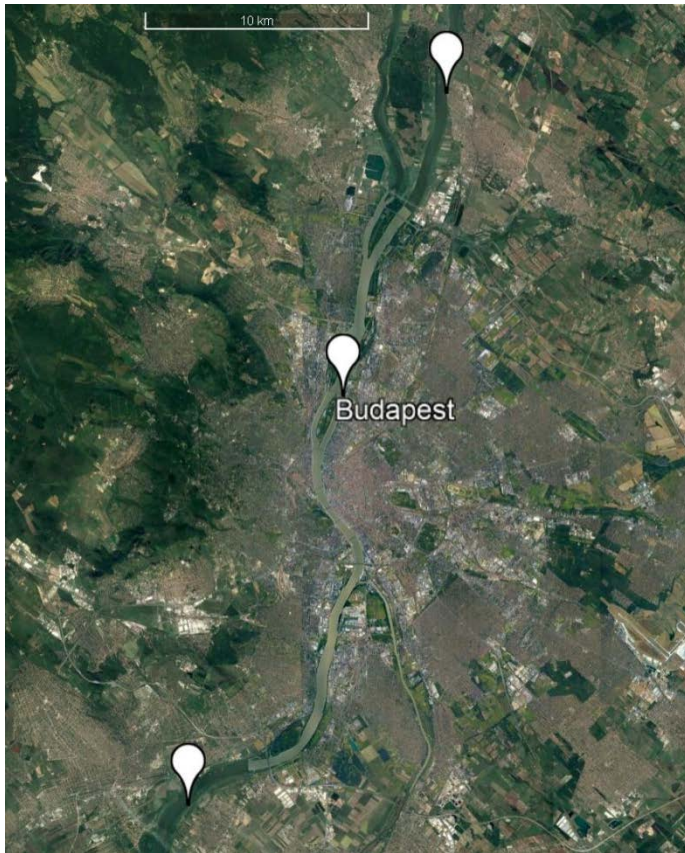
*<sup>3</sup>Tuscia University, Italy*

*<sup>4</sup>Nemzeti Népegészségügyi Központ, Budapest*

*<sup>5</sup>Természettudományi Kutatóközpont, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest*

*<sup>6</sup>Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest*

# Mintavételi helyek kiválasztása

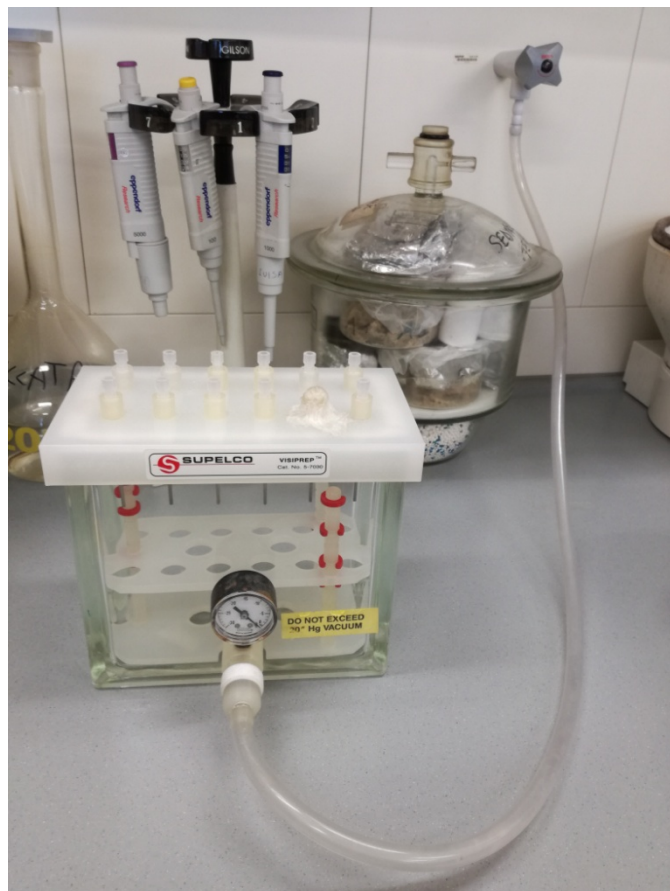


A Duna vizsgálatához (2017. április és november) a folyót három különböző ponton mintáztuk: az egyik mintavételi pontot Budapest belsejében, a másik kettő mintavételi pontot a város északi és déli szomszédságában (Dunakeszi és Lakihegy) jelöltük ki.

## Mintavétel és helyszíni mérések



# Laboratóriumi mintaelőkészítés



SPE



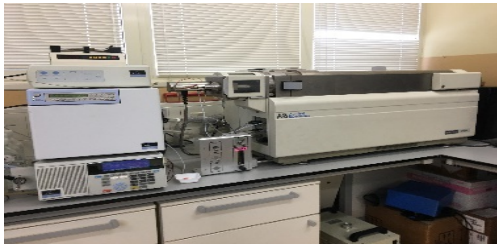
Membránszűrés



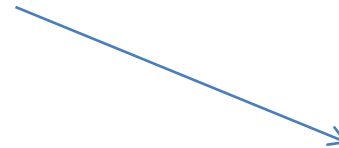
# A minták analízise

# Kémiai vizsgálatok

- TOC
- Fém koncentrációk (34 féle): ICP-OES, ICP-MS
- 15 PAH: RP-HPLC
- Gyógyszermaradványok 8
- Antibiotikumok 2



**HPLC – MS/MS**



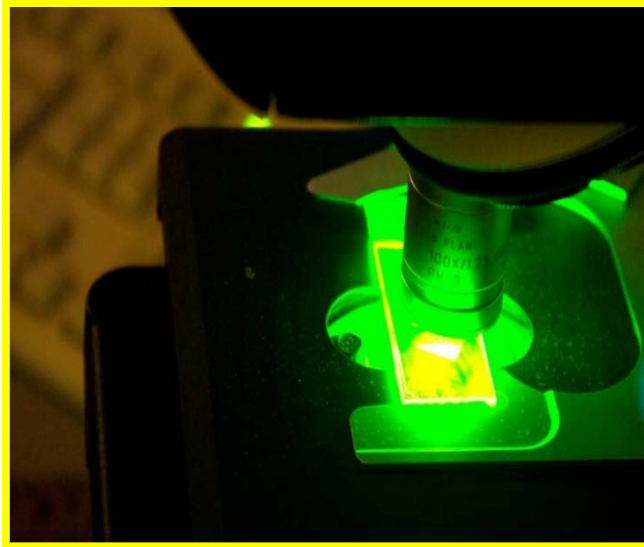
**HPLC – FLUORESCENCE  
DETECTION**

# Gyógyszer hatóanyagok és antibiotikumok

Hatóanyag	Éves fogyasztás 2017 , gramm
Sulfamethoxazole (antibiotikum)	2 654 395,3
Ciprofloxacín (antibiotikum)	4 452 771,9
Naproxén (gyulladáscsökkentő)	32 384 565
Ibuprofen (gyulladáscsökkentő)	54 272 784
Diclofenac (gyulladáscsökkentő)	10 145 168
17 $\alpha$ -ethinylestradiol EE2 (fogamzásgátló)	2 593
Fenoprofen (gyulladáscsökkentő)	Nincs piacon
Gemfibrozil (lipid csökkentő)	Nincs piacon
Estrone E1	Természetes hormon, nincs piacon
17 $\beta$ -estradiol E2	Természetes hormon

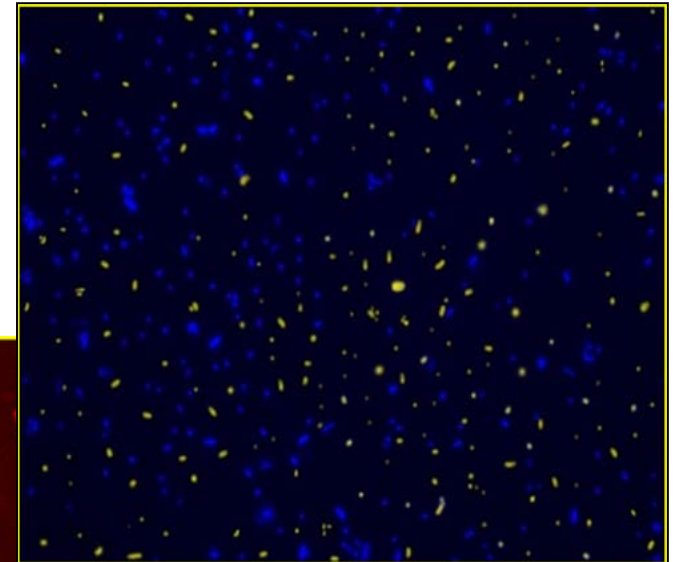
Ezeket az adatokat az országban összesen eladott dobozszámból, az egy dobozban lévő tablettaszámból és az egy tablettában lévő hatóanyag-tartalomból számoltuk.

# Baktérium közösség vizsgálatok



Cy3-mal jelölt  
oligonukleotidok

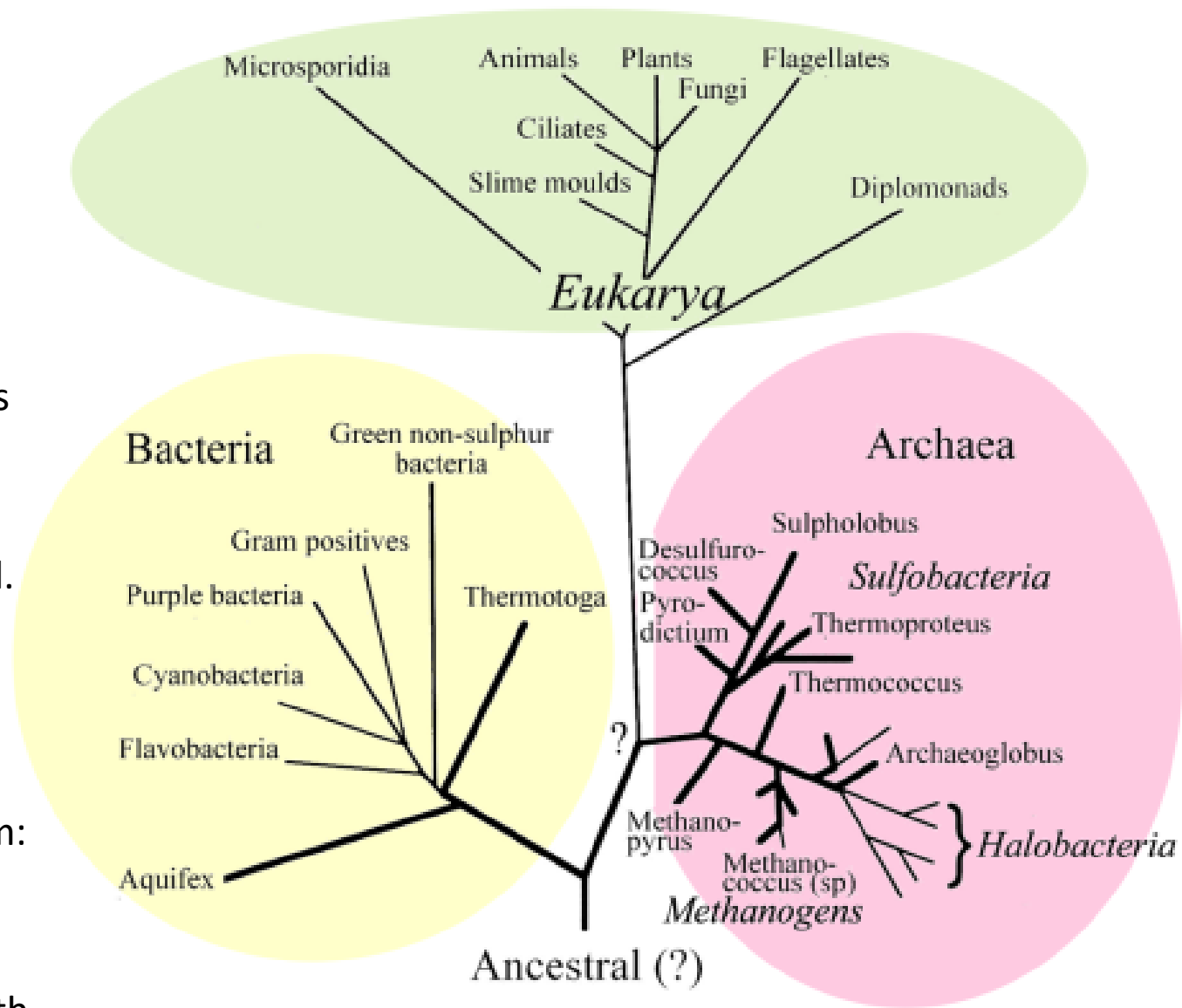
DAPI DNS festés



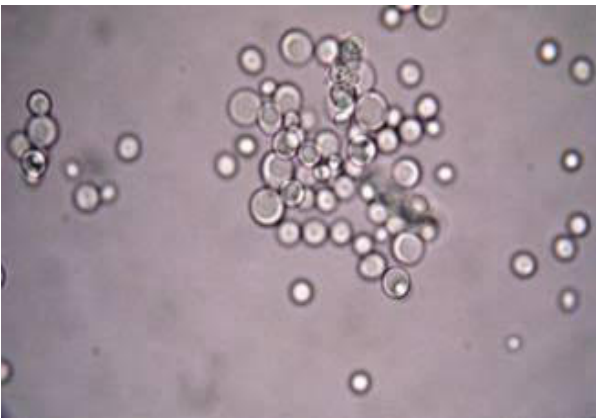
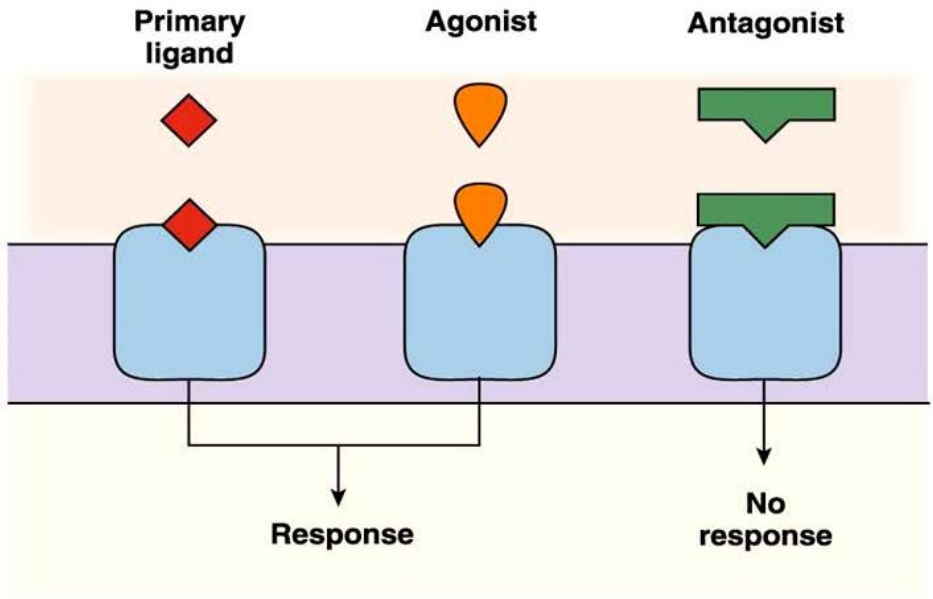
**Bacterial community  
Structure (FISH)**

**Target: 16S rRNA**

- Alphaproteobacteria: N fixálók
- Betaproteobacteria: Ammónia oxidálók
- Gammaproteobacteria : Pseudomonas, N fixáló
- Deltaproteobacteria: Fe és S redukálók
- Epsilonproteobacteria: szimbióták és patogének pl. Campylobacter
- Planctomycetes: ammóniából N előállítás
- Cytophaga-Flavobacterium: cellulóz lebontó, szimbióta és opportunistá patogén
- Gram positive bacteria with high or low GC content



# Élesztőteszt hormonhatás vizsgálatára



# EREDMÉNYEK

# Fémek

Metal	Measure			
	unit	Site 1	Site 2	Site 3
Li	µg/L	4.5±1.4	5.1±2.5	4.5±1.4
Be	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
B	µg/L	8.4±2.8	15.5±0.9	13.0±0.3
Na	mg/L	14.0±3.6	16.0±4.4	14.3±4.2
Mg	mg/L	13.7±2.2	14.2±2.5	14.1±2.9
Al	µg/L	16.9±12.4	13.9±7.8	13.1±8.8
K	mg/L	3.0±0.5	3.3±0.7	3.0±0.5
Ca	mg/L	49.8±3.7	50.5±4.9	49.7±4.5
V	µg/L	0.6±0.1	0.7±0.2	0.6±0.1
Cr	µg/L	0.2±0.05	0.18±0.1	0.2±0.04
Fe	µg/L	24.5±15.95	22.8±13.4	22.0±13.2
Mn	µg/L	1.8±1.6	1.75±1.35	1.5±1.15
Co	µg/L	0.24±0.2	0.24±0.2	0.15±0.1
Ni	µg/L	0.8±0.25	0.78±0.3	0.8±0.3
Cu	µg/L	0.9±0	1.05±0.2	1.35±0.5
Zn	µg/L	1.1±0.25	0.95±0.45	1.6±0.8
Ga	µg/L	4.9±0.25	4.9±0.45	4.9±0.35
As	µg/L	1.8±0.35	1.7±0.4	1.6±0.35
Se	µg/L	0.10±0	0.10±0	0.10±0

Rb	µg/L	2.3±0.65	2.4±0.7	2.2±0.6
Sr	µg/L	298.5±7.5	303.5±3.5	300.0±3
Mo	µg/L	1.05±0.25	1.15±0.25	1.20±0.3
Ag	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cd	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
In	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sb	µg/L	0.39±0	0.41±0	0.40±0
Te	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cs	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ba	µg/L	34.0±0.85	34.15±1.25	34.3±1.9
Hg	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Tl	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Pb	µg/L	0.10±0.03	0.11±0.025	0.11±0.03
Bi	µg/L	< 0.1	< 0.1	< 0.1
U	µg/L	1.0±0.2	1.1±0.2	1.2±0.25

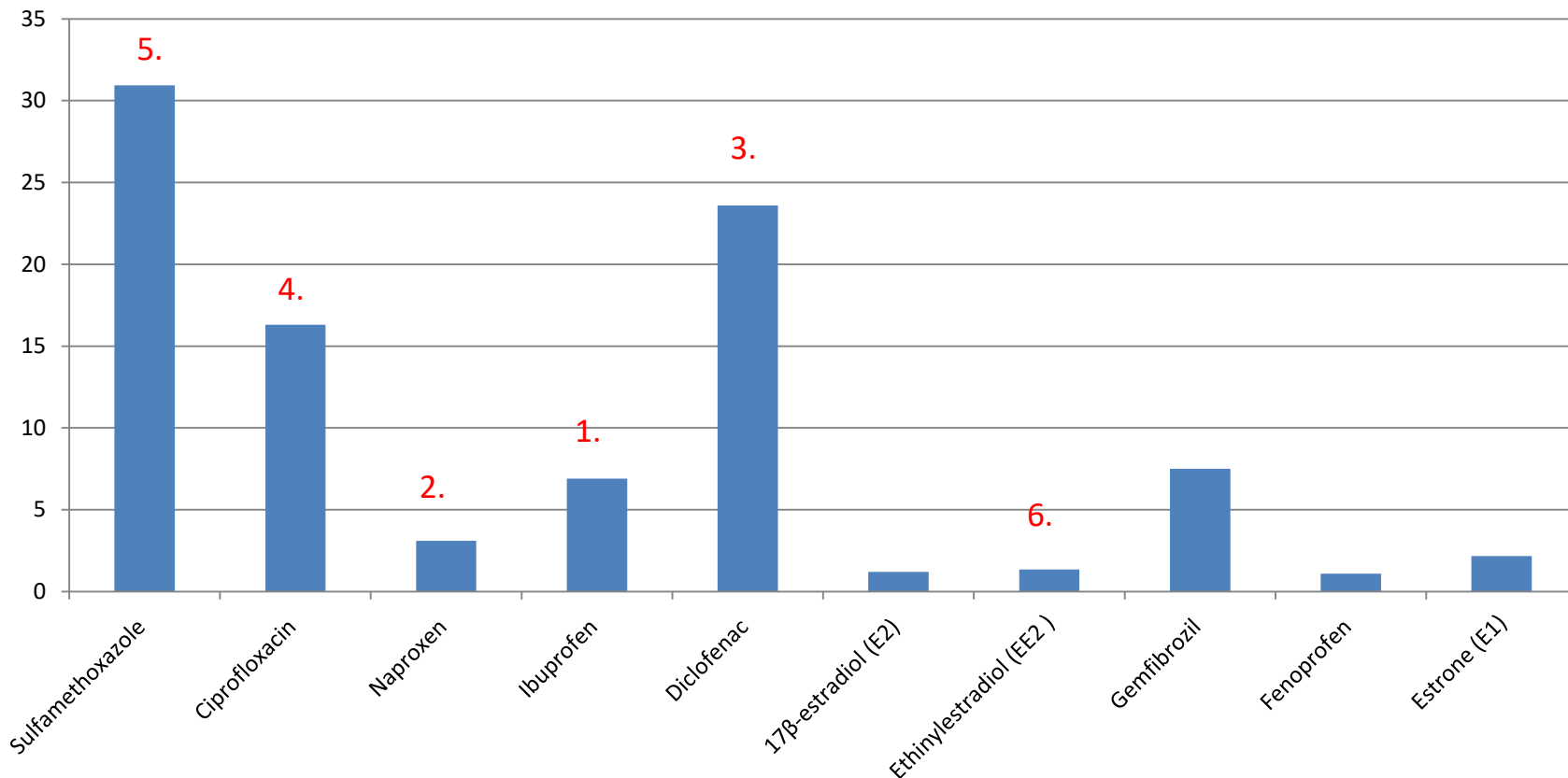
Nagy et al. 2016, Duna felső szakasza, 2004-2012, Zn, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu hasonlóan alacsony értékek

# Gyógyszerek és antibiotikumok

α	Április·2017·α			November·2017·α		
	1·α	2·α	3·α	1·α	2·α	3·α
<u>Sulfamethoxazole</u> ·ng/Lα	20,26±2,62α	30,93±2,34α	5,99±1,11α	10,20±1,34α	15,68±3,28α	7,77±1,64α
<u>Ciprofloxacin</u> ·ng/Lα	5,97±2,84α	16,31±3,16α	12,45±1,92α	4,60±1,20α	8,78±1,90α	6,90±2,50α
<u>Naproxen</u> ·ng/Lα	2,70±0,90α	3,10±1,10α	2,10±0,90α	0,72±0,51α	1,11±0,59α	1,54±0,35α
<u>Ibuprofen</u> ·ng/Lα	5,90±1,60α	6,90±2,00α	6,10±0,70α	3,98±1,80α	4,64±0,91α	4,60±1,25α
<u>Diclofenac</u> ·ng/Lα	19,10±2,60α	23,60±1,80α	18,20±3,40α	10,90±2,90α	15,60±2,30α	13,40±2,60α
<u>17β-estradiol·(E2)</u> ·ng/Lα	<LODα	<LODα	<LODα	1,20±1,12α	0,10±0,35α	0,14±0,04α
<u>Ethinylestradiol·EE2</u> ·ng/L·α	0,10±0,04α	0,90±0,36α	0,10±0,09α	0,09±0,04α	1,35±0,28α	0,16±0,21α
<u>Gemfibrozil</u> ·ng/Lα	6,40±1,80α	7,50±1,50α	4,90±2,10α	2,90±0,51α	5,69±0,84α	4,36±0,91α
<u>Fenoprofen</u> ·ng/Lα	0,44±0,30α	1,09±0,30α	1,10±0,30α	0,01±0,00α	0,44±0,19α	<LODα
<u>Estron</u> ·ng/Lα	<LODα	<LODα	<LODα	1,22±0,04α	2,17±0,04α	0,57±0,14α

# Gyógyszer hatóanyagok és antibiotikumok

Maximum koncentráció-Duna- 2017 (ng/L)



Gemfibrozil, Fenoprofen külföldről jön?

# Korábbi eredmények- gyógyszermaradványok

Referencia Hely, idő	Ibuprofen ng/L	Naproxen ng/L	Gemfibrozil ng/L	Diclofenac ng/L
Helenkár et al., 2010 Duna Bp.-nél, 2008- 2009	3,7-50	5,7-62	-	24-931
Loos et al. 2010 Duna teljes hossz 2007	Max 27	Max 9	Max 10	Max 7
Jelenlegi tanulmány Duna Bp.-nél, 2017	4,0-6,9	0,7-3,1	2,9-7,5	10,9-23,6

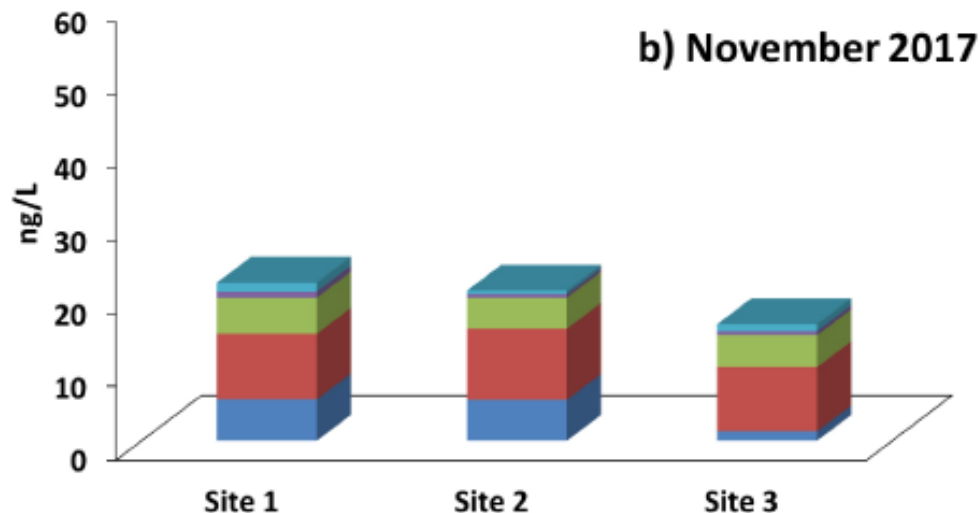
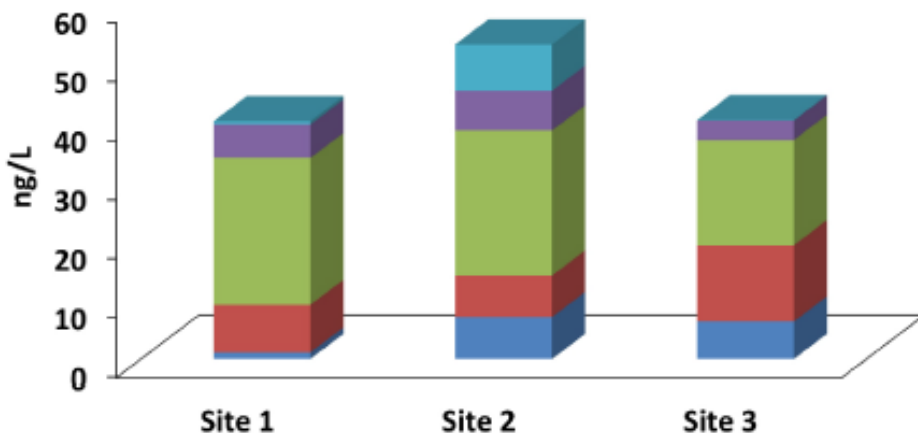
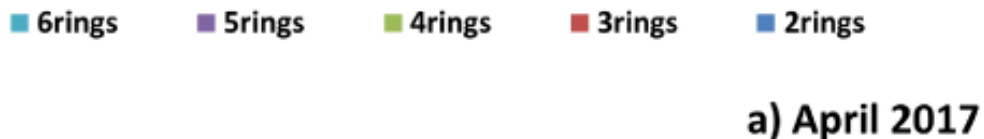
# Korábbi eredmények-antibiotikumok

<b>Referencia Hely, idő</b>	<b>Sulfamethoxazole ng/L</b>	<b>Ciprofloxacin ng/L</b>
Loos et al. 2010 Duna teljes hossz 2007	Max 28	-
Jelenlegi tanulmány Duna Bp.-nél, 2017	6,0-30,9	4,6-16,3

# Korábbi eredmények, hormonok

Referencia Hely, idő	17 $\beta$ -estradiol (E2) ng/L	17 $\alpha$ -ethinyl estradiol (EE2) ng/L	Estrone ng/L
Avar et. al. 2016 Duna Bp.-nél, 2014	3,0-3,1	0-0,1	-
Andrási et al. 2013 Duna, 2011-2012	0-0,7 oldott n.d. kötött	0-1,2 oldott 0-0,5 kötött	-
Loos et al. 2010 Duna teljes hossz 2007	n.d.	n.d.	Max 2
Plutzer et al. 2018 Duna Bp.-nél, 2015- 2016	0,0002-0,001 oldott	n.d.	-
Jelenlegi tanulmány Duna Bp.-nél, 2017	0-1,2	0,1-1,4	0-2,2

# PAH



Mivel a PAH vegyületek elsősorban tökéletlen égés (pirogén források) eredményeként és olajszennyezésekkel (petrogén források) kerülnek környezetünkbe, ezért legalább e két szennyezőforrás típus megkülönböztetése nagy segítség a PAH források felderítésében. Bizonyos PAH vegyületek koncentrációinak aránya alapján következtetéseket lehet levonni a szennyezés eredetét illetően.

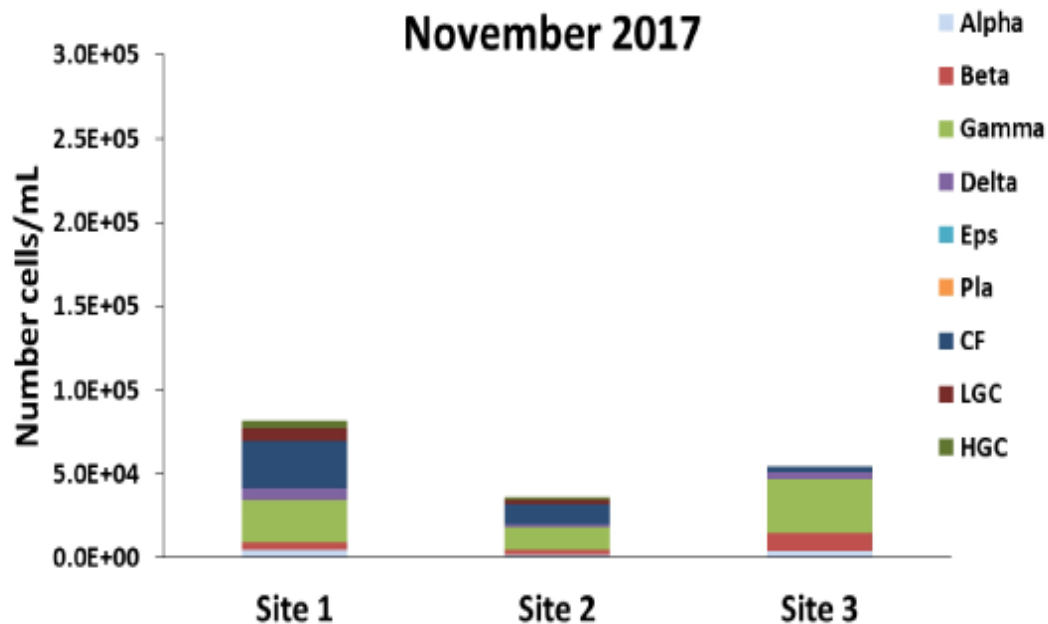
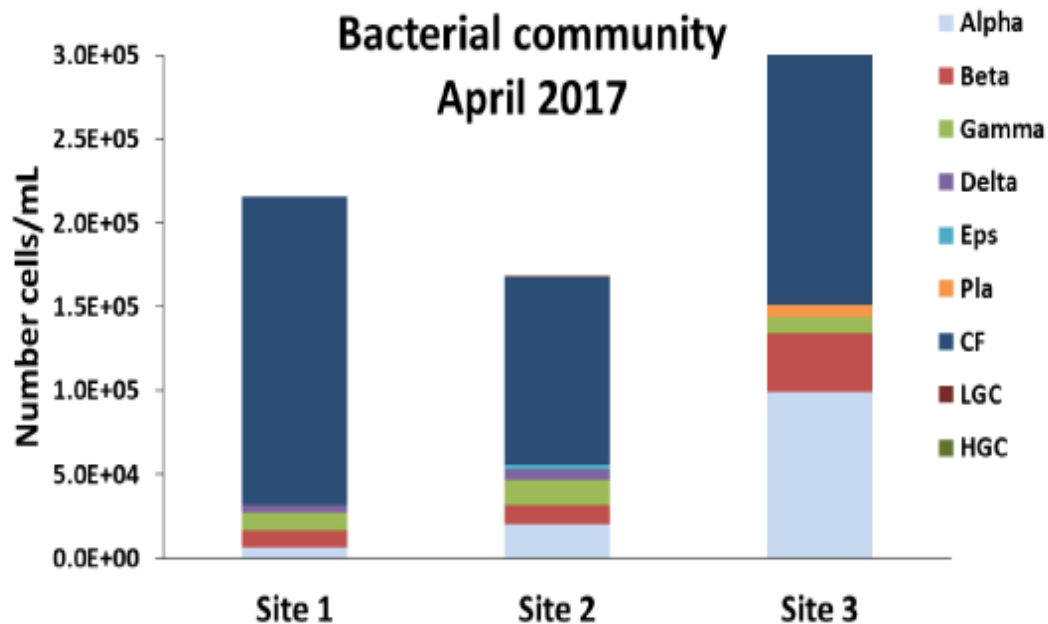
Total PAH:  
15,9-53,2 ng/L

Jelenlevő komponens arányok alapján fő források:  
Fűtés: fa, szén  
Közlekedés (motorból származó)  
Nyers olaj

# Korábbi eredmények, PAH

Referencia Hely, idő	Összes PAH ng/L	Mért komponensek száma
Nagy-Szabó et al. 2013 Duna felső szakasz 2001-2010	25-1208	16
Nagy 2007 Ráckevei-Soroksári Duna 2002-2004	129-1745	15
Nagy et al. 2014 Duna felső szakasz 2012	67-96	17
Jelenlegi tanulmány Duna Bp.-nél, 2017	16-53	15

Archaea: 0,28-0,68 %



# Baktériumközösség

- Alphaproteobacteria: N fixálók
- Betaproteobacteria: Ammónia oxidálók
- Gammaproteobacteria : Pseudomonas, N fixáló
- Deltaproteobacteria: Fe és S redukálók
- Epsilonproteobacteria: szimbióták és patogének pl. Campylobacter
- Planctomycetes: ammóniából N előállítás
- Cytophaga-Flavobacterium: cellulóz lebontó, szimbióta és opportunistá patogén
- Gram positive bacteria with high or low GC content

# Hormonhatás

Sampling date	Site 1	Site 2	Site 3	Average
<b>April 2017</b>				
EEQs (ng/L) $\pm$ standard error	0.33 $\pm$ 0.05	0.18 $\pm$ 0	0.28 $\pm$ 0.05	0.26 $\pm$ 0.05
<b>November 2017</b>				
EEQs (ng/L) $\pm$ standard error	0.09 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.01	0.17 $\pm$ 0.01	0.146 $\pm$ 0.03

Referencia Hely, idő	EEQ ng/L
Plutzer et al. 2018 Duna Bp.-nél, 2015-2016	0-0,0046 oldott

# Felszíni vizekre vonatkozó jogszabályok

- 2013/39/EU környezetminőségi előírások
- 2000/60/EK víz keretirányelv a fentiekkel összhangban van, a legutóbbi frissített elsőbbségi lista 48 anyagot tartalmaz:  
COM(2011)876
- 2018/840 megfigyelési lista felállítása, uniós szinten monitoring adatokat kell gyűjteni

## II. MELLÉKLET

### „A. RÉSZ: KÖRNYEZETMINŐSÉGI ELŐÍRÁSOK (EQS)

AA: éves átlagérték.

**Tartós kitettséggel szembeni védelem**

MAC: maximálisan megengedhető koncentráció.

**Rövid távú kitettséggel szembeni védelem**

Mértékegység: [µg/l] a (4)–(7) oszlop esetén,

[µg/kg nedves tömeg] a (8) oszlop esetén.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Sorszám	Anyag neve	CAS szám <sup>1</sup>	AA-EQS <sup>2</sup> Szárzsföldi felszíni vizek <sup>3</sup>	AA-EQS <sup>2</sup> Egyéb felszíni vizek	MAC-EQS <sup>4</sup> Szárzsföldi felszíni vizek <sup>3</sup>	MAC-EQS <sup>4</sup> Egyéb felszíni vizek	EQS Bióta <sup>12</sup>
(1)	Alaklór	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7	
(2)	Antracén	120-12-7	0,1	0,1	0,1	0,1	
(3)	Atrazin	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0	
(4)	Benzol	71-43-2	10	8	50	50	
(5)	Brómozott difeniléterek <sup>5</sup>	32534-81-9	4,9 10 <sup>-8</sup>	2,4 10 <sup>-9</sup>	0,14	0,014	0,0085

Anyag neve	CAS szám <sup>1</sup>	AA-EQS <sup>2</sup> Szárzföldi felszíni vizek <sup>3</sup> $\mu\text{g/L}$	AA-EQS <sup>2</sup> Egyéb felszíni vizek	MAC-EQS <sup>4</sup> Szárzföldi felszíni vizek <sup>3</sup> $\mu\text{g/L}$	MAC-EQS <sup>4</sup> Egyéb felszíni vizek	EQS Bióta <sup>12</sup>
Kadmium és vegyületei  (a vízkeménységi osztályoktól függően) <sup>6</sup>	7440-43-9  <0,1 $\mu\text{g/L}$	$\leq 0,08$ (1. Osztály)  0,08 (2. Osztály)  0,09 (3. Osztály)  0,15 (4. Osztály)  0,25 (5. Osztály)	0,2	$\leq 0,45$ (1. Osztály)  0,45 (2. Osztály)  0,6 (3. Osztály)  0,9 (4. Osztály)  1,5 (5. Osztály)	$\leq 0,45$ (1. Osztály)  0,45 (2. Osztály)  0,6 (3. Osztály)  0,9 (4. Osztály)  1,5 (5. Osztály)	
Ólom és vegyületei	7439-92-1  0,1 $\mu\text{g/L}$	1,2 <sup>13</sup>	1,3	14	14	
Nikkel és vegyületei	7440-02-0  0,8 $\mu\text{g/L}$	4 <sup>13</sup>	8,6	34	34	
Higany és vegyületei	7439-97-6  <0,1 $\mu\text{g/L}$			0,07	0,07	20

Anyag neve	CAS szám <sup>1</sup>	AA-EQS <sup>2</sup> Szárazföldi felszíni vizek <sup>3</sup>	AA-EQS <sup>2</sup> Egyéb felszíni vizek	MAC-EQS <sup>4</sup> Szárazföldi felszíni vizek <sup>3</sup>	MAC-EQS <sup>4</sup> Egyéb felszíni vizek	EQS Bióta <sup>12</sup>
Poliaromás szénhidrogének(PAH) <sup>1f</sup>	nem alkalmazható	nem alkalmazható	nem alkalmazható	nem alkalmazható	nem alkalmazható	
★ Benzo(a)pirén	50-32-8 0,1-1,8ng/L	1,7 10 <sup>-4</sup> =0,17ng/L	1,7 10 <sup>-4</sup>	0,27 µg/L	0,027	Halak: 2
★ Benzo(b)fluorantén	205-99-2 0,3-3,4ng/L			0,017	0,017	Rákok és lábásfejek: 5
★ Benzo(k)fluorantén	207-08-9 0,1-1,1 ng/L			0,017	0,017	Puhatestűek: 10
★ Benzo(g,h,i)perilén	191-24-2 0,01-3,6 ng/L			8,2 10 <sup>-3</sup> =8,2ng/L	8,2 10 <sup>-4</sup>	
★ Indeno(1,2,3-cd)pirén	193-39-5 0,1-4,3ng/L			6,3 ng/L		
★ Fluorantén	206-44-0	0,0063	0,0063	0,12 µg/L	0,12	30 2,6-12,5ng/L
Naftalin	91-20-3	2 2000 ng/L	2	130	130	1,1—7,1ng/L
Antracén	120-12-7	0,1 100 ng/L	0,1	0,1	0,1	0-1,7 ng/L

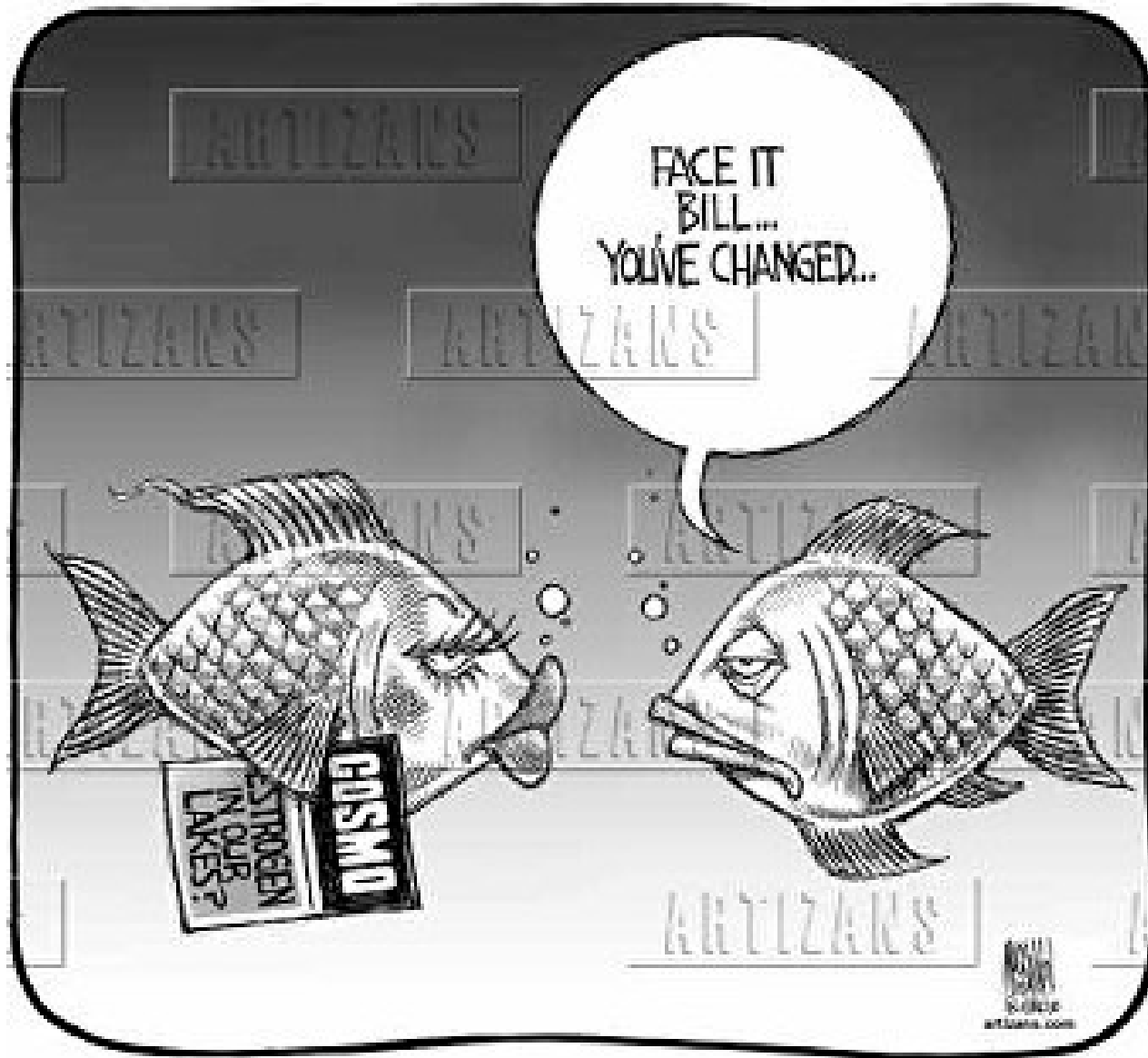
★	17-alfa-etinil- esztradiol	57-63-6 0,1-1,4	$3,5 \cdot 10^{-5}$ =0,035ng/L	$7 \cdot 10^{-6}$	nem alkalmazható	nem alkalmazható
★	17-béta- esztradiol	50-28-2 0,1-1,2	$4 \cdot 10^{-4}$ =0,4ng/L	$8 \cdot 10^{-5}$	nem alkalmazható	nem alkalmazható

Hosszútávon csökkenti az ivóvíz előállításához használt vizek kezelésének költségeit, vízi szervezetek és ember egészségének védelme

**A 2008/105/EK irányelv 8b. cikkében említett, uniós szintű monitoring alá helyezendő anyagokat felsoroló megfigyelési lista**

Az anyag vagy anyagcsoport neve	CAS-szám <sup>(1)</sup>	EU-szám <sup>(2)</sup>	Indikatív elemzési módszer <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>	A módszer legnagyobb elfogadható kimutatási határa (ng/l)
17-alfa-etinil-ösztadiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE nagy mennyiségben - LC-MS-MS	0,035
17-béta-ösztadiol (E2), ösztrolon (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE – LC-MS-MS	0,4
Makrolid antibiotikumok <sup>(5)</sup>			SPE – LC-MS-MS	19
Metiokarb	2032-65-7	217-991-2	SPE – LC-MS-MS vagy GC-MS	2
Neonikotinoidok <sup>(6)</sup>			SPE – LC-MS-MS	8,3
Metaflumizon	139968-49-3	604-167-6	LLE - LC-MS-MS vagy SPE – LC-MS-MS	65
Amoxicillin	26787-78-0	248-003-8	SPE – LC-MS-MS	78
Ciprofloxacín	85721-33-1	617-751-0	SPE – LC-MS-MS	89

Köszönöm a megtisztelő figyelmet!



MTA ÖKOLÓGIAI KUTATÓKÖZPONT, BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS  
GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM, FŐVÁROSI VÍZMŰVEK ZRT., MISKOLCI EGYETEM  
NEMZETI NÉPEGÉSZSÉGÜGYI KÖZPONT

## TISZTA IVÓVÍZ: A BIZTONSÁGOS ELLÁTÁS MULTIDISZCIPLINÁRIS ÉRTÉKELÉSE A FORRÁSTÓL A FOGYASZTÓKIG

A TÁMOGATÁS ÖSSZEGE:  
**995 MILLIÓ FORINT**

