



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

INTERAKCE HORMONŮ A LÉČIV S PŮDNÍ ORGANICKOU HMOTOU

INTERACTIONS OF HORMONES AND DRUGS WITH SOIL ORGANIC MATTER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Soňa Krajňáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1387/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Soňa Krajňáková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Interakce hormonů a léčiv s půdní organickou hmotou

Zadání bakalářské práce:

1. Seznámit se s problematikou hormonů a léčiv s důrazem na výskyt v půdě.
2. Seznámit se s možnostmi interakcí s půdní organickou hmotou a metodami jejich stanovení v půdě.
3. Na základě poznatků získaných v předchozích bodech navrhnout metody vhodné ke studiu a provést experimenty.
4. Zhodnotit výsledky experimentů a navrhnout další postup.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Soňa Krajňáková
student(ka)

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto práca sa zameriava na problematiku interakcie hormónov a liečiv s pôdnou organickou hmotou. Popísané sú najčastejšie sa vyskytujúce liečivá a hormóny spolu s ich vlastnosťami, správaním a možnými faktormi ovplyvňujúcimi toto správanie.

Tieto látky sú často do pôdy transportované prostredníctvom čističiek odpadových vôd, keďže proces čistenia odpadovej vody nie je dostatočne účinný na to, aby zabezpečil úplné odstránenie týchto látok. Akonáhle sa dostanú do pôdy môžu negatívne ovplyvňovať život organizmov žijúcich v tomto prostredí.

Pôda použitá v rámci experimentov neobsahovala žiadnu z týchto látok a bola použitá ako matrica na sorpciu a desorpciu. Vykonané boli dva experimenty použitím Ibuprofénu, u ktorého bola pozorovaná sorpcia a desorpcia. Zámerom bolo zaznamenať zmeny v koncentráciách Ibuprofénu, ktoré nastali po uskutočnení týchto procesov. Pre finálnu analýzu bola použitá kvapalinová chromatografia s hmotnostne spektrometrickou detekciou.

ABSTRACT

This thesis is focused on the problem of interaction of hormones and drugs with a soil organic matter. The most commonly occurring drugs are described, as well as their features, behaviour and possible factors influencing this behaviour.

These substances are frequently transported to the soil through a sewage treatment plant, as the cleaning process of wastewater is not effective enough to ensure complete removal of these substances. Once in the soil, the life of organisms in this environment can be negatively influenced.

The soil used in experiments was not contaminated with any of these substances as it was used as a matrix for sorption and desorption. Two experiments were conducted using Ibuprofen, where its sorption and desorption on the soil was observed. The intention was to ensure detection of changes which occurred in the concentration of Ibuprofen after concluding these processes. Liquid chromatography method with mass spectrometric detection was used for a final analysis.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Liečivá, hormóny, pôda, sorpcia, desorpcia,

KEYWORDS

Drugs, hormones, soil, sorption, desorption,

KRAJŇÁKOVÁ, Soňa. *Interakcia hormónov a liečiv s pôdnou organickou hmotou*. Brno, 2019. Bakalárska práca. Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická, Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie. Vedúci práce Martina Klučáková.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne a všetky použité literárne zdroje som správne a úplne odcitovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som týmto poďakovala pani prof. Ing. Martine Klučákovej, Ph.D., za odborné rady a čas, ktorý mi venovala počas vypracovávania bakalárskej práce. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Jánovi Rybárikovi a Ing. Petre Sukovej za ich rady, čas a pomoc pri riešení bakalárskej práce. Nakoniec by som chcela poďakovať svojej rodine a priateľom za podporu, ktorú mi počas štúdia poskytli.

OBSAH

ÚVOD	5
TEORETICKÁ ČASŤ.....	6
1.1 Hormóny.....	6
1.1.1 Výskyt	7
1.2 Lieky.....	9
1.2.1 Výskyt	9
1.3 Kolobeh liekov a hormónov v prírode.....	12
1.4 Sorpcia hormónov.....	12
1.4.1 Organická hmota(OM)	13
1.4.2 pH.....	15
1.4.3 Teplota.....	15
1.4.4 Iontová sila	16
1.4.5 Vodíkové mostíky	16
1.4.6 Pomer pôda a voda	16
1.4.7 Desorpcia hormónov	16
1.4.8 Polčas premeny estrogénov	17
1.5 Sorpcia liekov	18
1.5.1 Teplota.....	18
1.5.2 pH.....	19
1.5.3 Organická hmota	19
1.5.4 Vplyv zložiek pôdy	20
1.5.5 Desorpcia liekov.....	21
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	23
1.6 Používané prístroje a laboratórne vybavenie.....	23
1.7 Použité chemikálie.....	24
1.8 Matrica.....	24
1.8.1 Vlastnosti.....	24
1.9 Prvý experiment.....	25
1.9.1 Postup.....	25
1.9.2 Postup merania	25
1.9.3 Finálna analýza.....	27

1.10	Druhý experiment.....	27
1.10.1	Postup.....	27
1.10.2	Finálna analýza.....	28
VÝSLEDKY A DISKUSIA.....		29
1.11	Výsledky HPLC/MS.....	29
1.12	Výsledky UV-VIS spektrofotometrie.....	31
1.13	Výsledky pH a vodivosť.....	35
1.14	FT-IR spektroskopia.....	42
ZÁVER.....		43
ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....		49
ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....		44

ÚVOD

Do životného prostredia sa neustále dostávajú rozličné chemické látky, čoho následkom môže byť ohrozenie človeka a aj ekosystému. Medzi tieto látky sa v súčasnosti zaraďujú aj liečivá a hormóny.

Veľké množstvo liekov je neustále produkovaných a konzumovaných, keďže predstavujú spôsob, ktorý nám umožňuje zlepšenie nášho zdravotného stavu. Po konzumácii sú lieky absorbované tkanivami a spracovávané mikroorganizmami a enzýmami v rámci metabolických reakcií, ktoré produkujú rôzne zlúčeniny[1]. Výrazné množstvo liekov nie je úplne zmetabolizovaných a v aktívnej forme sú z nášho organizmu vylúčené. Čističky odpadných vôd nie sú dostatočne účinné na to, aby zabezpečili úplné odstránenie týchto zlúčenín z vôd, dôsledkom čoho sa dostávajú do životného prostredia[2]. Zároveň je jeden z problémov nedostatok vody v určitých krajinách, kde sa spomínaná odpadová voda zbavuje tuhých látok a nečistôt a následne sa používa na zavlažovanie plodín. Lieky sa takto dostanú priamo do pôdy a môžu v nej zotrvať aj niekoľko mesiacov[3].

Hormóny sú látky, ktoré sú produktom endokrinného systému ako u ľudí tak aj zvierat a zároveň môžu byť tiež konzumované vo forme liekov. Z hormónov veľké riziko pre životné prostredie predstavujú najmä steroidné estrogény. Vysoké množstvo vylúčeného estrogénu je aj napriek vysokej ľudskej populácii pripisované dobytku. Vysoké riziko tiež predstavuje aplikácia zvieracieho hnoja a bio-tuhých kalov na pôdu v poľnohospodárstve, ktorá je považovaná za jeden z najväčších zdrojov estrogénov v prírode[4]. Rovnako ako v prípade liekov predstavujú problém čističky odpadových vôd, ktoré sú najmä v mestských oblastiach zdrojom hormónov v povrchových vodách[5]. Koncentrácie týchto biologicky aktívnych látok v pôde a vo vodách v posledných rokoch rástli, zároveň bol zaznamenaný ich výskyt v rastlinách[4].

Cieľom tejto práce je preskúmať interakciu liečiv a hormónov s pôdnou organickou hmotou a oboznámiť sa s priebehom tejto interakcie. Zároveň preskúmať možné metódy, ktoré umožnia tento priebeh zaznamenať.

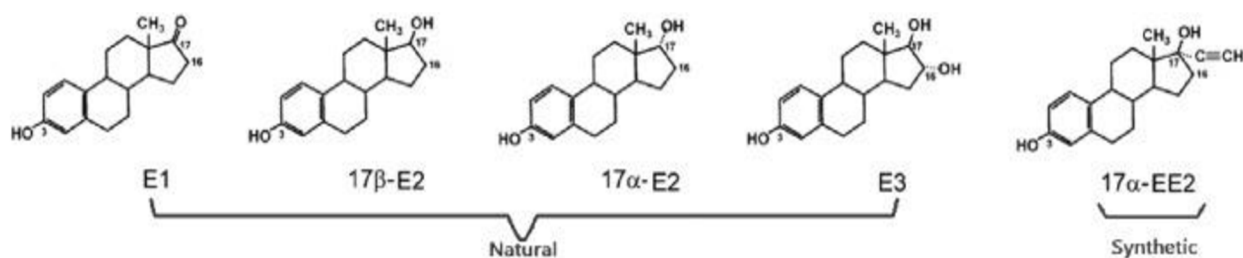
TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Hormóny

Hormóny (z gréckeho *hormān* – povzbudiť, poháňať) sú chemickí poslovia, ktorí sú súčasťou nášho endokrinného systému. Sú produktmi endokrinných žliaz, ktoré putujú krvným riečiskom ku tkanivu a orgánom, kde ovplyvňujú funkciu buniek. Regulujú takmer každú funkciu nášho tela a patria medzi látky, ktoré v posledných rokoch predstavujú hrozbu pre naše životné prostredie.

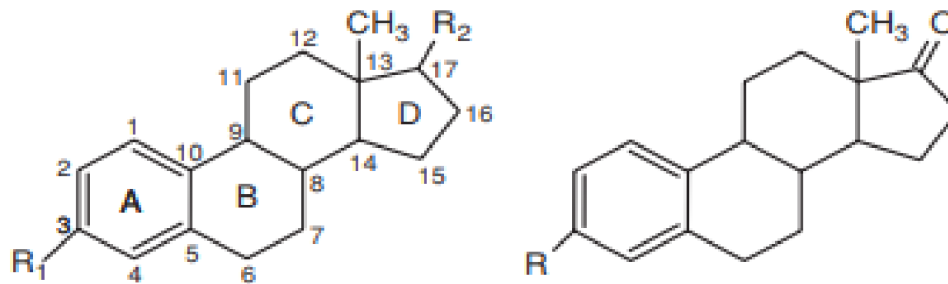
Hormóny vyskytujúce sa najčastejšie v životnom prostredí, sú pohlavné steroidné hormóny - estrogény. Ide o biologicky aktívne lipofilné látky syntetizované z cholesterolu v procese steroidogézy a sú vylučované kôrou nadobličiek, semenníkmi, vaječníkmi a placentou u ľudí aj zvierat. Je možné ich klasifikovať ako prirodzené a syntetické.

Estrogény majú spoločnú tetracyklickú štruktúru pozostávajúcu zo štyroch cyklov - fenol, dva cyklohexány a cyklopentán. V jednotlivých štruktúrach sa vyskytujú odlišnosti v konfiguráciách vrámci D-kruhu v pozíciách C16 a C17. Kým estriol (E3) má v pozíciách C16 a C17 hydroxylovú skupinu, estrón (E1) má v pozíciách C16 a C17 karbonylovú skupinu a estradiol (E2) hydroxylovú skupinu. Odlišné rozmiestnenie hydroxylovej skupiny v štruktúre E2 umožňuje tvorbu α a β izomérov.



Obrázok č.1: Molekulárna štruktúra steroidných estrogénov[4]

Esterifikáciou voľných estrogénov glukonidovou a sulfátovou skupinou v polohe C3 a/alebo C17 dochádza k vzniku konjugovaných estrogénov, ktoré sú pre životné prostredie nebezpečné[3]. Dôvodom je ich vyššia rozpustnosť než u voľných estrogénov a teda vo výsledku vyššia mobilita v životnom prostredí[5]. Vznikajú najmä vtedy, keď sa organizmus zbavuje nadbytku estrogénov ich konjugáciou, vďaka čomu sa zvyšuje už spomínaná rozpustnosť a následne sú vylučované močom a žlčom. Existujú tri sulfátové konjugáty pre E2 a jeden pre estrón[6]. Exkréciou z ľudského organizmu je vylúčených 90 až 95% takýchto konjugovaných estrogénov[5].



$R_1=OH, R_2=OH$ estradiol
 $R_1=SO_4, R_2=OH$ estradiol-3-sulfát
 $R_1=OH, R_2=SO_4$ estradiol-17-sulfát
 $R_1=SO_4, R_2=SO_4$ estradiol-3,17-sulfát

$R=OH$ estrón
 $R=SO_4$ estrón-3-sulfát

Obrázok č.2: Molekulárna štruktúra estradiolu a estrónu a ich konjugátov[7][4]

1.1.1 Výskyt

Výrazne množstvo steroidných estrogénov sa do okolitého prostredia dostáva exkréciou z ľudského alebo živočíšneho organizmu.

V mestských oblastiach sú najväčším zdrojom hormónov v povrchových vodách toky spracované čističkami. Tieto technológie nezabezpečujú dostatočnú elimináciu hormónov a ich konjugátov. O kompletnej eliminácii týchto látok rozhoduje najmä koncentrácia prítomných estrogénnych hormónov, ich komplexnosť, odlišnosť v štruktúre a transformácia aktívnej a konjugovanej formy.

Spracovaná odpadová voda sa môže používať na zavlažovanie alebo úpravu pôdy, čo je spôsob, ktorým dochádza ku kontaminácii poľnohospodárskych pôd. Nadzemný tok kontaminuje povrchovú vodu postupnou infiltráciou do povrchových oblastí pôdy a transportom cez pôdu a podzemnú vodu vstupuje do prameňa a následne do povrchových vôd[8].

Výskyt steroidných estrogénov vo výrazných množstvách je spájaný s rakovinou prsníka u žien a rakovinou prostaty u mužov. Narušajú tiež fyziologický stav rýb a pohlavný vývoj všetkých zvierat.

Celková ľudská populácia ročne vylúči približne 30 000 kg prirodzených steroidných estrogénov. Užívanie antikoncepcie má za následok vylúčenie približne 700 kg syntetických estrogénov za rok. Vylúčené množstvá sa líšia v závislosti od pohlavia a detail rozdielnych hodnôt je zaznamenaný v *Tabuľke č.1*. Farmárske zvieratá taktiež prispievajú nemalým množstvom estrogénu, len v Európskej Únii a USA je predpokladané množstvo 83 000 kg/rok[4].

Tabuľka č.1: Množstvo steroidných estrogénov vylúčených človekom v $\mu\text{g}/\text{deň}$ [4]

	E1	17β-E2	E3	EE2
Tehotná žena	787	277	9 850	0
Žena počas menopauzy (HST¹)	31,50	59,2	90,7	0
Žena počas menopauzy	2,93	1,49	3,9	0
Žena počas menštruácie	9,32	6,14	17,4	0
Žena	7	2,4	4,4	ND
Dievčatá počas menštruácie	3,5	8	4,8	ND
Dospelý muž	3,5	1,83	3,21	ND
Muž	1,6	3,9	1,5	ND
Dieťa (žena)	0,6	2,5	0,918	0
Dieťa (muž)	0,63	0,54	ND	0
Priemerná exkrécia človeka	19	7,7	8 100	0,41

Literárne zdroje, ktoré by nám poskytli informáciu o obsahu steroidných hormónov v pevných maticiach nie je dostatok, keďže väčšina doposiaľ vykonaných experimentov sa zameriavala na ich výskyt vo vodných vzorkách[9].

V *Tabuľke č.2* sú dostupné údaje zohľadňujúce výskyt pohlavných hormónov v pevných vzorkách pre určité krajiny.

Tabuľka č.2: Výskyt steroidných pohlavných hormónov vo vzorkách pôdy[10]

	Vzorka (lokalita)	Analyzované hormóny	Nedetegované hormóny	Detegované hormóny (ng/g)
Riečny sediment	Nemecko	E1,E2,EE, MES	MES	<0.2–2
	Španielsko	E1, E2, E3, EE, DES, NOR, LEV	E2	0,05–22,8
	UK	PROG	E2, EE	<0,04–0,388
	Portugalsko	E1, E2, EE E1, E2, E3, EE, DES, NOR, LEV, PROG	Všetky	ND ²
Zahustený kal	Nemecko	E1, E2, EE, MES	MES	<2–49

¹ HST – hormonálna substitučná terapia

² ND – nie je dané

	Vzorka (lokalita)	Analyzované hormóny	Nedetegované hormónov	Detegované hormóny (ng/g)
Aktivovaný kal	Nemecko	E1, E2, EE, MES	MES	<4–37
	Izrael	“Estrogen”	“Estrogen”	19–64

1.2 Lieky

Lieky sú látky, ktoré slúžia na zmierňovanie bolesti a liečenie rôznych chorôb. Sú konzumované a podávané ľuďom a zvieratám za účelom obnovy, úpravy alebo ovplyvnenia fyziologických funkcií organizmu. Vďaka týmto priaznivým účinkom sú neustále vyrábané a predávané v miliónoch kusov[11].

Lieky najmä kvôli svojej výraznej perzistencii v prírode a odolnosti voči rozkladu predstavujú riziko pre naše životné prostredie. Ďalej je to ich schopnosť zhromažďovania sa v tkanivách a orgánoch spoločne s toxicitou, ktorú môžu predstavovať pre organizmy už v malých dávkach[12].

Po požití môže približne 90% niektorých antibiotík opustiť telo v podobe hlavnej aktívnej zložky, zvyšné množstvo odchádza v podobe metabolitu. Orgány vylučovacej sústavy eliminujú polárne zlúčeniny, ktoré majú vysokú hodnotu lipofilicity. Pokiaľ nie sú lipofilné lieky zmetabolizované na polárnejšie zlúčeniny nie je možné ich eliminovať[13]. Konkrétne lieky ako tetracyklíny, penicilin, fluoroquinolon a β -blokátory sú vylučované v nezmenenej podobe, v prípade analgetík a liekov proti zápalu dochádza k úplnému zmetabolizovaniu[3].

1.2.1 Výskyt

V konečnom dôsledku použité lieky vstupujú do životného prostredia exkrementmi prostredníctvom odpadových vôd.

Po vstupe do odpadových vôd, je približne 54 až 99% odstránených čističkami odpadových vôd[13]. Zvyšné množstvo, ktoré nebolo čističkami zachytené putuje do recipientov, kde pôsobí na vodný ekosystém – povrchové vody, podzemné vody niekedy dokonca zásoby pitnej vody. Na miestach uskladnenia splaškových kalov dochádza ku kontaminácii pôdy, odkiaľ tieto látky môžu putovať do podzemných vôd. Ďalšia možná cesta, ktorou sa hlavne nepoužité lieky dostávajú do životného prostredia je zo skládok alebo po spláchnutí v domácnostiach[12].

Neprítomnosť danej látky v pôde neznamena že sa v nej nevyskytuje v podobe metabolitov. Možných metabolitov a produktov degradácie je veľké množstvo a ich detekcia je komplikovaná[14].

Existuje len niekoľko štúdií, ktoré sa zameriavajú na analýzu liekov v pôdnych vzorkách. Vo vzorkách kalu z Nemecka bola potvrdená prítomnosť AMDOPH(1-acetyl-1methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid), ktorý je metabolitom dimethylaminofenazonu a propylfenazonu. Tieto analgetiká boli tiež prítomné vo vzorkách pôdy, ktoré boli odobrané

zo skládok v Zagrebe a na Kréte s maximálnou koncentráciou 2,9 mg/kg. Ďalšie nálezy sú zohľadnené v *Tabuľke č.3.[3]*

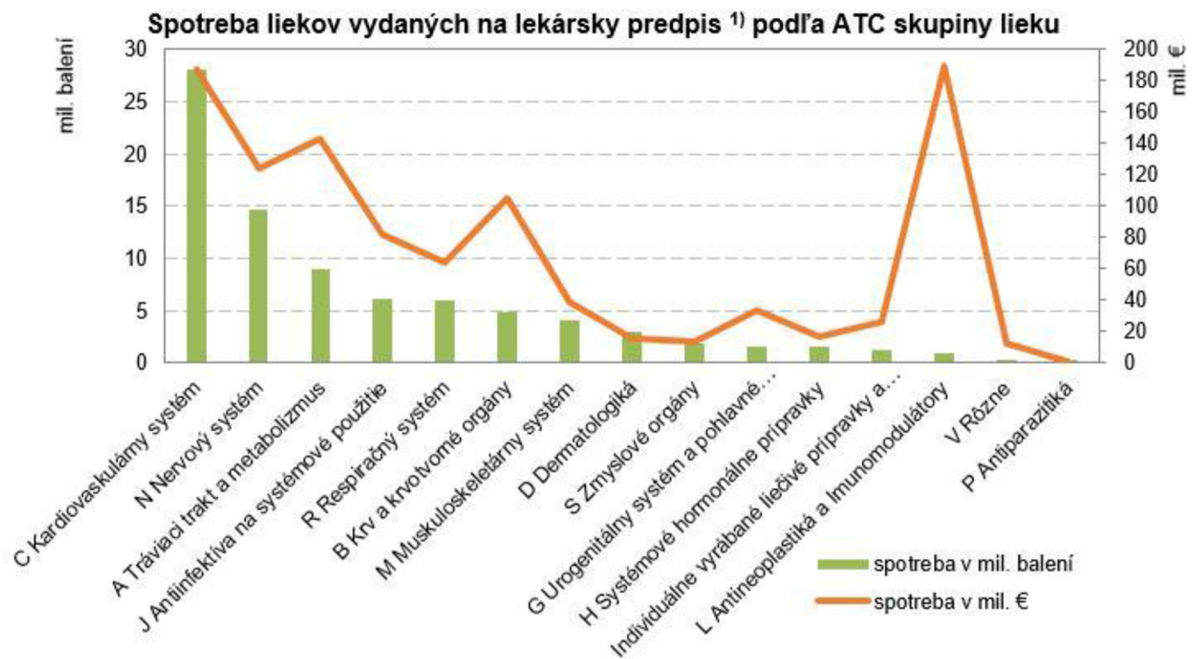
Tabuľka č.3: Koncentrácie liekov obsiahnutých v pôdach z rôznych krajín[15][3]

	Lieky	Krajina	Koncentrácia	Jednotky
Analgetiká	Dimetylamínofenazon	Kréta	0,003–0,007	mg/kg DW ³
	Propyfenazone	Kréta	0,003–2,9	mg/kg DW
	Paracetamol	Maine	117	mg/l
Fluorochinolón	Ciprofloxacín	Švajčiarsko	0,325	mg/kg DW
	Ciprofloxacín	Maine	0,269	mg/kg DW
	Norfloxacín	Švajčiarsko	0,295	mg/l
	Tetracyklín	Nemecko	(86,2–198,7).10 ⁻³	mg/kg DW
Tetracyklíny	Chlortetracyklín	Dánsko	4,6–7,3.10 ⁻³	mg/kg DW
Anestetikum	Kokaín	Maine	0,057	mg/l

V roku 2016 bolo v Slovenskej republike zakúpených 30,7 mil. voľnopredajných liekov, najčastejšie boli zakúpené Paralen, Ibalgin a Muconasal plus.

Najčastejšie predpisované lieky boli na liečbu kardiovaskulárneho systému (28,1 mil. balení), nervového systému (14,6 mil. balení), tráviaceho traktu a metabolizmu (8,9 mil. balení). Najpredpisovanejšie boli lieky Novalgin (1,5 mil. balení), Agen (782 mil. balení) a Concor (771 tis. balení)[11].

³ DW – suchá hmotnosť

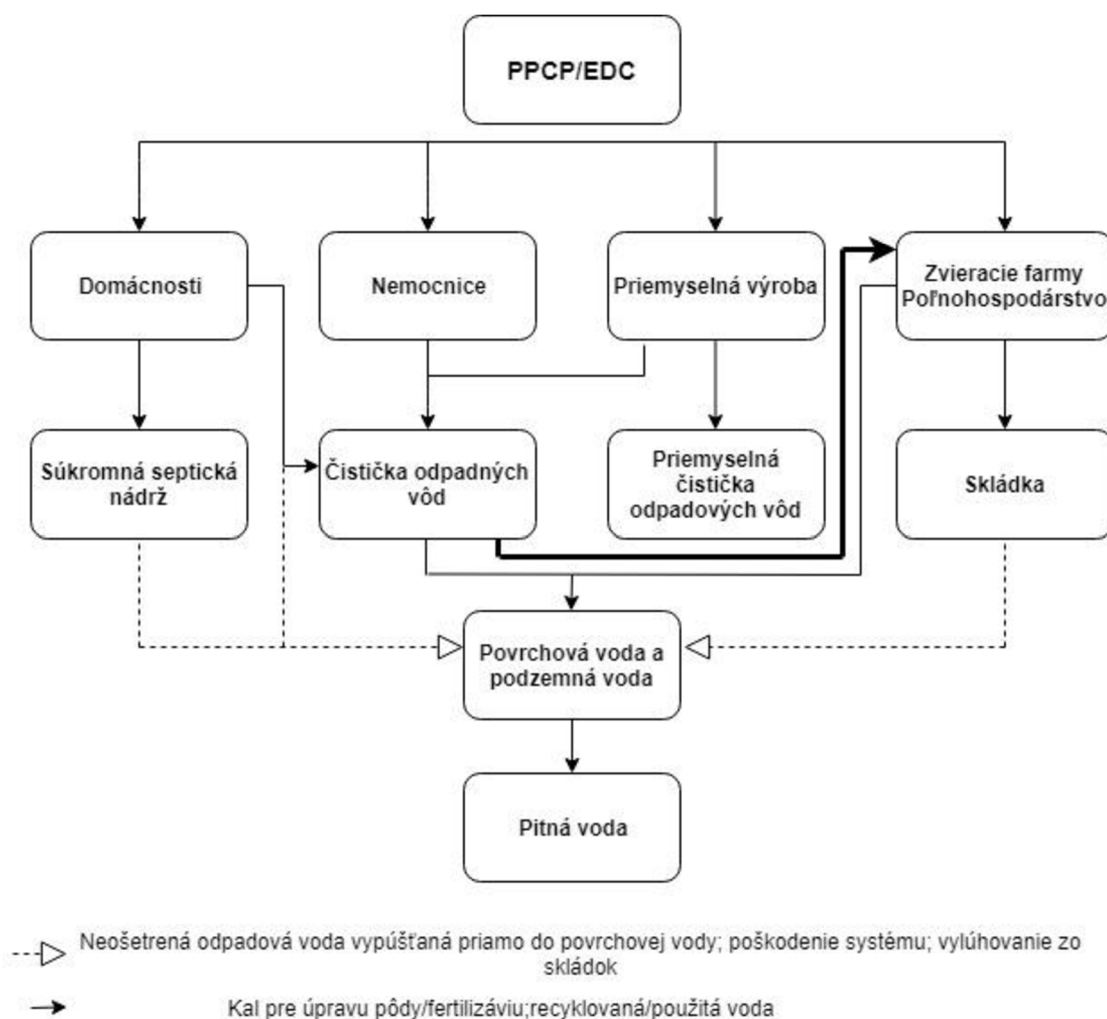


Graf č.1: Kolobeh liekov a ich metabolitov pôde[11]

V Českej republike sa za rok spotrebuje približne 250 t liekov. Za rok 2014 bolo vydaných 133 mil. balení, z toho najčastejšie boli lieky na liečbu cukrovky, cholesterolu, vysokého krvného tlaku, dny a štítnej žľazy. Na lekársky predpis bolo predaných 51,523 mil. balení a 28,14 mil. balení bez lekárskeho predpisu[16].

V konečnom dôsledku sú tieto zlúčeniny nebezpečným odpadom, s ktorým treba opatrne zaobchádzať. Odporúčané je preto tieto nepoužité lieky odniesť do lekárne, kde sa vyzdvihnú vývozcom. V Českej republike bolo v roku 2012 takto odovzdaných 239 kg vyexpirovaných liečiv. V roku 2013 bolo odovzdaných 168 kg liečiv[17].

1.3 Kolobeh liekov a hormónov v prírode



Obrázok č.3: Kolobeh liekov a hormónov v pôde[18]

Hneď po vstupe liečiv do pôdy dochádza k sorpcii a degradácii. Odlišné fyzikálno-chemické vlastnosti látok, ktoré vstupujú do pôdy ovplyvňujú priebeh sorpcie a desorpcie, zároveň sú rozhodujúcimi faktormi pH pôdy, iónová sila, prítomnosť kovových iónov a obsah organickej hmoty (OM) v pôde[19].

1.4 Sorpcia hormónov

Sorpcia je proces, v rámci ktorého dochádza k spojeniu pevnej fázy s chemickými látkami. Tento proces zahŕňa adsorpciu v prípade, že sa zlúčeniny naviažu na dvojrozmerný povrch a absorpciu pokiaľ zlúčeniny prechádzajú do trojrozmernej matrice[6].

Sorpčná výmena chemikálií medzi tuhú a kvapalnou fázou je vyjadrená sorpčným koeficientom K_d , ktorý sa u hydrofóbných organických zlúčenín líši v závislosti od obsahu organickej hmoty v pôde[10].

Zlúčeniny s vysokou hodnotou K_{ow} a molekulovou hmotnosťou preukazujú výrazne jednoduchšiu schopnosť adsorpcie na sedimenty. Voľné estrogény majú výraznú hodnotu logaritmu K_{ow} a preto sa predpokladá, že budú absorbované na tuhé povrchy a nemali by byť preto mobilné[3]. Sulfátové konjugované estrogény majú nízku hodnotu log K_{ow} a vysoké hodnoty rozpustnosti, čo poukazuje na silnejšie hydrofilné vlastnosti. Z hodnôt pK_a vyplýva že pri prirodzenom pH nie sú protonované a budú sa vyskytovať neustále v podobe iónu. Voľné estrogény budú v podobe iónov prítomne len pri vysokej hodnote pH[6].

Všetky voľné steroidné estrogény sú mierne hydrofóbné, neprchavé a sú slabými kyselinami. Prostredníctvom vlastností zohľadnených v *Tabuľke č.4* je možné odhadnúť množstvo látky absorbovanej na tuhú fázu, uvoľnenej do prostredia a rozpustenej v kvapalnej fáze[6].

Tabuľka č.4: Fyzikálno-chemické vlastnosti vybraných steroidných hormónov[3][6][20]

Názov	M (g/mol)	Rozpustnosť(mg/l pri 20°C)	Tlak vodnej pary (mm.Hg)	Log K_{ow}	pKa	Log K_d
Estrón	270,4	13	$2,3 \cdot 10^{-10}$	3,43	10,3	2,44–2,7
17β-Estradiol	272,4	13	$2,3 \cdot 10^{-10}$	3,94	10,6	ND
17α-Estradiol	272,4	13,3	$2,3 \cdot 10^{-10}$	4,01	ND	ND
Estriol	288,4	13	$6,7 \cdot 10^{-15}$	2,81	ND	ND
Etynylestradiol	296,4	4,8	$4,5 \cdot 10^{-11}$	3,67–4,15	10,4	2,65–2,86
Estrón-3-sulfát	350,3	4,2-150	ND	0,95, 2,65	-3,0	ND

Tieto vlastnosti boli pozorované *Lai a spol.*, ktorí študovali sorpciu E1, E2, EE2 na sediment, ktorá bola nelineárna so sorpčnými konštantami v rozmedzí od 0,57 do 0,83. Z hodnôt K_{oc} , ktoré boli v rozmedzí 1 900 až 16 000 bolo zrejmé, že estrogénne steroidy mierne adsorbovali na sediment. Zároveň sorpcia bola závislá na prítomnosti OM a narastala so slanosťou vody[20].

1.4.1 Organická hmota (OM)

Voľné estrogény majú špecifické správanie v závislosti od zloženia daného sorbentu. OM je nenahraditeľným sorbentom pre hormóny v pôde. Obsah ílu má tiež priamy vplyv na sorpciu

steroidných estrogénov. Čím vyšší je obsah týchto dvoch komponentov v pôde, či sedimente, tým väčšie množstvo hormónov bude na nich sorbovať[6].

Kozarek a spol. tento priebeh pozorovali pri sorpcii E2 na pôdu. U pôd, ktoré mali nižší obsah OM, ale ich hodnota rozdeľovacieho koeficientu bola vysoká sa prejavuje vyššia sorpcia E2[21]. 40% sorpcie na OM zabezpečuje oxid železnato-železitý a teda jeho obsah spoločne so slanosťou prispievajú k zvýšeniu sorpcie týchto látok[6].

Rozdelenie do domén OM nie jediným procesom, ktorý sprevádza sorpciu, je potrebné brať v úvahu aj adsorpciu na povrch minerálov, keďže im je väčšinou pripisovaný príspevok v nelinearite sorpcie estrogénov[22].

V experimente *Qi a Zhang* pozorovali sorpciu testosterónu na pôdu, ktorá neobsahovala žiadnu funkčnú OM, preto bola pridaná humínová kyselina (HA), ktorej koncentrácie boli v rozmedzí 20–500 mg/l v systéme pôda/voda. Výsledky poskytli informáciu o tom, že došlo k nárastu sorpčnej kapacity vďaka príspevku sorbovanej HA, ktorá má vysokú sorpčnú kapacitu voči testosterónu. OM v rámci pôdy umožňuje navýšiť sorpciu testosterónu vďaka naviazaniu OM na častice pôdy, kde sa počas transportu zabezpečí nárast sorpčnej kapacity týchto častíc. Po adsorpcii HA na pôdu boli detegované karboxylové a hydroxylové skupiny, u ktorých sa predpokladá že urýchľujú sorpciu testosterónu na pôdne častice. Zároveň prítomnosť OM zabráňuje desorpcii testosterónu z pôdy[23].

Dôležitú úlohu zohráva aj štruktúra hormónu a funkčné skupiny, ktoré sú jej súčasťou. S OM pôdy hormóny interagujú najmä prostredníctvom vodíkových mostíkov, čo nastáva medzi vodíkovými donormi a akceptormi. Na základe molekulárnej štruktúry a relatívnej sorpcie sa predpokladá že sorpcia E1 a 17 β -estradiol (17 β E2) je najmä funkciou obsahu OM než pH. Oba hormóny zároveň prejavujú odlišnosti v tvorbe vodíkových mostíkov s oblasťami OM pôdy a teda sa u nich prejavuje odlišná sorpcia. V štruktúre E1 je ketónová skupina, ktorá je silný monopolárny vodíkový akceptor, kým hydroxylová skupina, ktorá je súčasťou 17 β E2 je slabší bipolárny vodíkový akceptor. Z tohto dôvodu ketonová skupina interaguje s fenolovou hydroxylovou skupinou, ktorá je prítomná v OM, čoho výsledkom je vyššia sorpčná kapacita[24].

Tento výsledok bol potvrdený *Stumpe a spol.* ktorí pozorovali, že 17 β E2 má tendenciu silnejšie sorbovať na maticu pôdy než testosterón, ktorý je menej perzistentný v pôde. V tuhej fáze málo sorbuje a teda môže preniknúť do pôdy. V pôde zavlaženej odpadovou vodou v prípade oboch hormónov dochádza k zvýšeniu sorpčných vlastností OM. Sorpcia 17 β E2 na pôdu klesá v prítomnosti odpadovej vody, zároveň sorpcia testosterónu narastá. Dôvodom je prítomnosť rozpustných sorbentov v odpadovej vode. Testosterón má nízku afinitu voči organickým koloidom a rozpusteným molekulám a teda jeho sorpcia narastá[25].

V prípade E2 je tiež potrebné zohľadniť stereoselektívnu sorpciu izomérov. Sorpcia oboch stereoizomérov je poháňaná hydrofóbnymi interakciami. Stereoselektívna sorpcia je riadená aromatickými interakciami a vodíkovými mostíkmi.

Nízka sorpčná aktivita 17 α -estradiol (17 α E2) navyšuje šancu, že dôjde k jeho preniknutiu do podzemných vôd. Zároveň, čím planárnejšia je orientácia 17 α E2 a 17 β E2 so sorbentom,

tým je aromatické jadro v rámci štruktúry termodynamicky viac uprednostňované. Hormón 17 α E2 má C17 hydroxylovú skupinu orientovanú mimo planárnu rovinu, kým umiestnenie C17 hydroxylovej skupiny v planárnej polohe u β izoméru uľahčuje optimalizáciu sorpcie[26].

1.4.2 pH

V rámci svojho experimentu *Qi a Zhang* pozorovali vplyv nielen OM, ale aj pH, teploty, iónovej sily, pomeru pôda/voda na sorpciu a desorpciu testosterónu na pôdy s odlišnou veľkosťou častíc (piesok < kal < íl). Sorpcia hormónu bola preskúmaná v dávkovacích reaktoroch. Pôdne častice (0,2 g) jednotlivých veľkostí boli pridané do skúmaviek, kde bola dosiahnutá počiatočná koncentrácia testosterónu 20–150 ng/l. Pridaním 1 ml zásobného roztoku NaN₃ (2 g/l) bola dosiahnutá koncentrácia 200 mg/l a zabezpečená eliminácia vplyvu mikroorganizmov. Uzavreté nádoby rotovali po dobu 24 hodín pri 360°/5 s. Nasledovala centrifugácia po dobu 15 minút.

Pri desorpcii bola použitá počiatočná koncentrácia 40 ng/l. Po dosiahnutí sorpčného ekvilibria bol obsah skúmaviek zcentrifugovaný, nasledovala dekantácia supernatantu. Pridaných bolo 10 ml deionizovanej vody, 200 mg NaN₃ a 0,01 M CaCl₂ pre napodobnenie prirodzených podmienok. Nasledovalo miešanie a centrifugácia ako pri sorpcii. Koncentrácia testosterónu v supernatante bola detegovaná LSC⁴. Celý tento postup desorpcie zahŕňa jeden desorpčný cyklus, boli vykonané celkovo štyri takéto cykly aby sa zabezpečila kompletná desorpcia testosterónu.

Vplyv pH na sorpciu testosterónu pozorovali v rozmedzí hodnôt 3, 5, 9 a 11, ktoré boli dosiahnuté pridaním zásobného roztoku HCl alebo NaOH (0,01 M).

Sorpčná kapacita a zeta potenciál jednotlivých častíc s nárastom pH klesali. Výsledky poukazujú na to, že príspevok elektrostatických interakcií k sorpčnej kapacite hormónu je daný nábojom povrchu, ktorý môže byť ovplyvnený pH. Pri sorpcii testosterónu na častice piesku sú tieto príťažlivé sily dôležité, čo neplatí pre hlinu, kde zmena v náboji povrchu môže mierne narušiť sorpčnú kapacitu testosterónu.

Dochádza k deprotonácií karboxylových a hydroxylových skupín OM, molekuly nesú negatívny náboj pri alkalickom a neutrálnom pH. Pri kyslom pH sú uprednostňované π - π donor-akceptorové interakcie a pri odlišnom pH môže dôjsť k výraznej zmene v konformácii OM.

Desorpcia bola preskúmaná s počiatočnou koncentráciou testosterónu 40 ng/l. Tento proces bol výrazne uľahčený najmä v piesku pri vysokej hodnote pH[23].

1.4.3 Teplota

Teploty sa pohybovali v rozmedzí teplôt 4, 23 a 35 °C. Pri sorpcii testosterónu na tri odlišné pôdy bola maximálna sorpčná kapacita ílu výrazne vyššia, než častíc piesku a kalu. Vypočítané

⁴ LSC – Adsorbčná chromatografia

hodnoty entalpie boli pre sorpciu testosterónu negatívne, čiže sa jedná o exotermický proces. Sorpčná kapacita častíc pre testosterón bola nízka pri vysokých teplotách a zároveň s narastajúcou teplotou klesala sorpčná afinita pôdy, z čoho vyplýva že testosterón má vyšší transportný potenciál v lete než v zime. Sorpčná kapacita v poradí hlina > kal > piesok naznačuje, že častice s menším priemerom preukazujú vyššiu sorpčnú kapacitu. Desorpcia testosterónu bola pri nízkych teplotách narušená[23].

1.4.4 Iontová sila

Pridaním základného roztoku CaCl_2 (0,1 M) bola dosiahnutá koncentrácia v rozmedzí 0,001 po 0,07 M. Pri nízkych počiatkových koncentráciách testosterónu boli pri odlišnej iónovej sile pozorovaný spolu s jej nárastom aj pokles v sorpčných koncentráciách. Koncentrácia roztoku testosterónu bola upravená CaCl_2 a teda ióny vápnika obmedzovali sorpciu testosterónu na piesok. Pri vysokých počiatkových koncentráciách s nárastom iónovej sily narastala sorpcia a desorpcia klesala, dôvodom bola rozpustnosť testosterónu, ktorá je pri vysokej hodnote iónovej sily nízka[23].

1.4.5 Vodíkové mostíky

Príspevok vodíkových mostíkov v rámci sorpcie hormónu testosterónu na pôdu bol pozorovaný s použitím močoviny ako činidla, ktoré narušovalo tieto väzby. Z rozdielu sorpčnej kapacity testosterónu pred a po pridaní močoviny bolo možné určiť príspevok týchto väzieb. Pomocou FT-IR⁵ poukazuje na to, že hydroxylové a karboxylové skupiny boli prítomné v hline, kale, ale nie v piesku. Tieto skupiny sú príspevkom OM a pravdepodobne zabezpečujú tvorbu vodíkových mostíkov s testosterónom. Približne 5% až 10% týchto väzieb v hline a kale prispievajú k sorpcii testosterónu, ale v piesku je tento príspevok zanedbateľný[23].

1.4.6 Pomer pôda a voda

Pri štúdiu vplyvu pomeru pôdy/vody na sorpciu testosterónu na pôdne častice, bola použitá počiatková koncentrácia hormónu 40 ng/l. Experiment bol vykonaný v rámci štyroch desorpčných cyklov, prídavkom odlišného objemu základného roztoku (200 mg NaN_3 , 0,01 M CaCl_2) bol zabezpečený odlišný pomer pôdy/vody. Výsledkom bolo, že vysoká hodnota pomeru pôdy/vody bránila desorpcii hormónu z pôdnych častíc, čo v období silných dažďov spôsobí desorpciu hormónu a prispeje k zvýšeniu jeho transportného potenciálu na povrch a do podzemnej vody[23].

1.4.7 Desorpcia hormónov

Keďže k desorpcii steroidných hormónov nie je k dispozícii dostatočné množstvo informácií, v rámci vykonaných štúdií boli rozhodujúcimi faktormi počiatková koncentrácia látky a typ

⁵ FT-IR – Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

dominujúcich ílovitých minerálov v pôde alebo sedimente[6]. Rýchla desorpcia bola pozorovaná v *Hilebrandom a spol.*, išlo o desorpciu E1 a E2 na pieskovitú pôdu. Najrýchlejší priebeh desorpcie bol pozorovaný pri najnižších koncentráciách 10 µg/l. V prípade koncentrácie 10 ng/l desorbovalo viac ako 85% E1 a E2. S klesajúcou počiatočnou koncentráciou teda dochádzalo k nárastu desorpcie[27].

Van Emmerik a spol. zistili, že E2 desorbuje rýchlejšie v kaolinite a ilite. Na druhej strane v pôde s nadbytkom expandujúcej hliny obsah montmorilonitu spôsobuje interkaláciu do medzivrstvových oblastí a desorpcia sa výrazne neprejavuje. Vysoký obsah tohto minerálu zabraňuje lúhovaniu E2 do podzemnej vody. Rýchla sorpcia a desorpcia estrogénov sa prejavuje len v nízkych environmentálne dostupných koncentráciách a bez prítomnosti expandujúcej hliny. Toto umožňuje vylúhovanie týchto látok do podzemnej vody[28]. *Ma a spol.* pozorovali desorpciu testosterónu na štyri odlišné pôdy a päť ílovitých minerálov. Z výsledkov vyplýva, že ak testosterón sorbuje na vrchné časti pôdy alebo na pôdy s vysokým obsahom ílu, bude desorbovať v malom množstve. Zároveň vysoký obsah OM zabezpečuje silné naviazanie testosterónu a teda nízku desorpciu. Prítomnosť piesku v pôde mal opačný vplyv, keďže desorpcia na piesočnaté pôdy je reverzibilná, čím vyšší je obsah piesku tým väčšia je desorpcia. Z nárastom hĺbky, z ktorej bola pôda odobratá dochádza k znižovaniu obsahu OM a celkovo sa zvyšovala desorpcia. V rámci experimentu boli najvyššie hodnoty sorpčného koeficientu testosterónu zaznamenané v prvých 15 cm pôdy. S nárastom pomeru vody/pôdy narastala desorpcia takmer lineárne, v takomto prípade môže dôjsť k odtoku alebo vylúhovaniu testosterónu. Ďalší vplyv bol zaznamenaný zo strany iónovej sily, s ktorej nárastom rástla sorpcia, opak nastal v prípade desorpcie. Dôvodom je vysol'ovanie, kde nárast iónovej sily znižuje rozpustnosť testosterónu, výsledkom je nárast v sorpcii hormónu[19].

1.4.8 Polčas premeny estrogénov

Polčas premeny estrogénov závisí na rýchlosti degradácie, ktorá ovplyvňuje výsledné množstvo na konci merania. Je zrejmé, že čím bude polčas premeny danej látky väčší, tým bude daná látka v prírode perzistentnejšia. Steroidné hormóny, ktoré sú vylučované človekom a zvieratami majú krátke polčasy premeny.

Pozorovaná je tiež odlišná rýchlosť degradácie pri anaeróbných a aeróbných podmienkach. V prevzdušnenej pôde hormóny E2 a EE2 degradujú v priebehu 15 dní s polčasom premeny 3,5 až 5 dní. Výsledky sa líšia v prípade anaeróbnej pôdy, kde degradácia prebieha pomaly, hormón E2 má predpokladaný polčas premeny 24 dní. Výsledky pozorovaní poukazujú na skutočnosť, že vplyv na degradáciu má nielen lokácia, ale aj redoxný stav oblasti, ktorá je predmetom štúdia.

Na biodegradácii estrogénnych hormónov sa podieľajú baktérie, konkrétne *Rhodococcus zopfii* a *Rhodococcus equi*. Tieto baktérie majú schopnosť zdegradovať dané hormóny na neškodné produkty, napríklad hormón E2 sú schopné zdegradovať do 24 dní.

Rýchlosť rozkladu estrogénov v pôde sa zvyšuje s pribúdajúcou vlhkosťou, pri suchých podmienkach sa môžu estrogény vyskytovať vo vyššom zastúpení. Viaceré experimenty poukázali na to, že v prevzdušnenej pôde nastal rýchly rozklad EE2 za prítomnosti baktérii schopných degradovať EE2 za aeróbnych a anaeróbnych podmienok. *Cajthami a spol.* došli k záveru, že prítomnosťou anaeróbnych baktérii došlo k pomalému rozkladu. Čas tohto rozkladu mohol presahovať až 1 000 dní[4].

1.5 Sorpcia liekov

Perzistencia liekov v pôde a sedimentoch sa líši na základe fotostability, schopnosti naviazania, adsorpcie, rýchlosti degradácie, vylúhovania do vody a rýchlosti sedimentácie, ktorá je ovplyvňovaná polčasom premeny danej látky[13]. V pôde a sedimentoch sa zhromažďujú najmä lieky, ktoré prejavujú silné sorpčné vlastnosti, v opačnom prípade sú vysoko mobilné. Zároveň sa líši schopnosť sorpcie tej istej zlúčeniny v rôznych typoch pôdy.

Pre protizápalové lieky ako sú naproxen a ibuprofen je sorpcia udaná amfifilicitou ich molekúl v spojení s komplexom nabitého a nepolárneho povrchu pôdy za určitých podmienok.

Na základe lipofilicity alebo možnosti naviazania bude časť lieku zadržovaná v kale aj v pôde. Príkladom sú sulfoamidy, u ktorých lipofilicita výrazne ovplyvňuje ich sorpciu, nárast v ich sorpcii bol najmä pozorovaný v pôde s vysokým obsahom OM[25]. Molekuly liekov majú viaceré funkčné skupiny, ktoré ovplyvňujú ich naviazanie na pevnú maticu v závislosti od pH alebo iných vplyvov. Na základe ich schopnosti, ktorou sa naviažu na pevné matrice môžu ovplyvniť nielen pôdny ekosystém ale aj vodný[14].

So salinitou narastá log K_{ow} hydrofóbných liečiv, veľmi ľahko preto sorbujú na sediment za takýchto podmienok. Nárast salinity tiež znižuje rozpustnosť organických zlúčenín a navyšuje teda sorpčný koeficient[29].

Iónová sila tiež výrazne vplýva na sorpciu ionizovateľných zlúčenín v pôde. Zvýšenie iónovej sily spôsobí presun katiónov na záporne nabitý povrch častíc a tým sa dokážu nahradiť už sorbované kladne nabité organické zložky. V opačnom prípade takto zvýšená iónová sila môže znížiť hodnotu povrchového záporného náboja a zvýšiť sorpciu zlúčenín, ktoré sú prítomné v podobe aniónov[3].

1.5.1 Teplota

Vplyv teploty bol zaznamenaný *Šebestom a spol.*, konkrétne pri sorpcii protizápalového lieku ibuprofénu (IBF) pri štyroch teplotách 5, 10, 20, 30 °C. S nárastom teploty bol pozorovaný pokles v sorpcii IBF, hodnota entalpie bola záporná, jedná sa teda o exotermický dej. Tento priebeh je spôsobený rozpustnosťou IBF pri 25 °C. Hodnota rozpustnosti IBF je ovplyvnená teplotou a narastá s narastajúcou teplotou, čo sa prejavuje znížením sorpčnej afinity na pôdu[30].

1.5.2 pH

Väčšina liečiv je ionizovateľných a teda hodnota pH zohráva dôležitú úlohu pri ich sorpcii. Príkladom sú kyslé zlúčeniny ako naproxen, sulfonamidy a fluorochinolóny. Pri hodnote pH menšej ako hodnota pKa sú neutrálne a v podobe aniónov sú pri pH väčšom ako je hodnota pKa. Vysoké množstvo liečiv v podobe neutrálnych molekúl pri nízkom pH poukazuje na prevládanie silnej sorpcie. Za takýchto podmienok kyslé liečivá interagujú s povrchom oxidu kremičitého, prostredníctvom neelektrostatických interakcií, ktoré zahŕňajú vodíkové mostíky. Predpokladá sa, že k tvorbe vodíkových mostíkov dochádza medzi ich karboxylovými skupinami a silanolovými skupinami pôdy alebo sedimentmi[29]. Výnimkou sú fluorochinolóny, u ktorých je hodnota adsorpcie v pôde nízka. Medzi ionizovateľné lieky spadá aj IBF, ktorý sa vyskytuje väčšinou v konjugovanej podobe.

Šebesta a spol. pozorovali nárast hodnôt K_d IBF až po hodnotu pH 7 a následne jeho ustálenie. Cieľom ich experimentu bolo pozorovať sorpciu liečiva s počiatočnými koncentraciami v roztoku v rozmedzí 1 až 20 mg/l na pôdu pri pH 4 až 8. Pôdne pH bolo udržiavané pridaním vodných roztokov koncentrovanej HCl alebo 10 M NaOH. Ionizovateľná povaha IBF a charakteristický náboj pôdy, minerálov a OM spôsobuje zmenu sorpcie IBF pri rozličnom pH. Počas sorpcie IBF pri nízkom pH by pôda mala mať celkový záporný náboj nízky, pretože OM a minerály sú len čiastočne ionizované pri kyslom pH. Elektrostatické odpudzovanie je minimálne pri pH roztoku a sorpcia IBF je podporovaná príťažlivými vodíkovými mostíkmi prostredníctvom svojich karboxylových skupín a hydrofóbnych interakcií medzi nepolárnym jadrom a OM. S nárastom pH dochádzalo k tvorbe karboxylového aniónu, zápornému nabitíu OM a minerálov. Kvôli deprotonácií molekuly IBF a povrchu pôdy pri vysokom pH prevažuje elektrostatické odpudzovanie karboxylových skupín od záporného povrchu pôdy a sorpcia IBF sa znižuje. Zároveň sa zvýši rozpustnosť IBF, ktorý je hydrofilnejší než neutrálny náprotivok[30].

Jie a spol. preskúmali vplyv pH na norfloxacin (NOR), ktorý spadá do skupiny fluorochinolonových antibiotík. Zaznamenaná bola sorpcia pri hodnotách pH 4, 7 a 10 na troch odlišných pôdach, ktoré sa líšili svojimi vlastnosťami. Bola pozorovaná zvýšená sorpcia len na jednej z nich pri náraste pH a pokles pri ostatných. Zmena pH ovplyvňovala formu, ktorú NOR zaujal, keďže má dve oblasti naväzujúce protóny a teda môže zaujať až štyri odlišné formy. Jeho hodnota pKa je 6,22 a teda pri nižšom pH je vo forme kationu, pri vyššom než 8,5 má záporný náboj. V okolí pH 6 sa NOR nabíja kladne a je v podobe kationu dochádza k príťahovaniu NOR k časticiam pôdy. Samotné pH má vplyv na vlastnosti pôdy, určitá kombinácia roztoku pôdy a povrchových minerálov rozhoduje o sorpčnej kapacite[31].

1.5.3 Organická hmota

Na popis sorpcie je najdôležitejšou zložkou organický uhlík obsiahnutý v pôde. Jeho vplyv nie je vhodný pre ionizovateľné zlúčeniny, pretože sa môžu sorbovať k iným zložkám pôdy. OM

poskytuje možnosť špecifickej absorpcie pre organické zlúčeniny, ktoré nie sú závislé na vlastnej polarite[4].

Oh a spol. preskúmali vplyv OM na sorpciu IBF, použitím koncentrácií citrátu sodného a močoviny 0,01, 0,1 a 1 M, ktoré reprezentovali OM. Roztoky IBF mali koncentrácie v rozmedzí 0,1 až 1 mg/l, u ktorých bolo ekvilibrium dosiahnuté po 72 hodinách miešania. Nárast koncentrácie citrátu znižoval sorpciu hydrofobného IBF, močovina túto sorpciu naopak neznižovala a bolo teda možné sorpciu IBF ovplyvniť vysolovaním. Citrát má tri karboxylové skupiny, s ktorými časť IBF pravdepodobne interagovala. Prítomnosť takéhoto komplexu vo forme rozpustného aniónu spôsobovala znižovanie sorpcie. Prídavok 0,01 M citrátu pri pH 5,3, kedy bola časť IBF záporne nabitá výrazne narušil sorpciu, naopak prídavok 1 M močoviny zvyšoval sorpciu[29].

Pozitívny vplyv OM a nízkeho pH na sorpciu trimetoprimu, sulfapyridinu, sulfametru a sulfiadimetoxínu na sediment, ktoré boli obsiahnuté v efluente z čističky zaznamenali *Zhang a spol.* Rozpustená OM má teda výrazný vplyv na tento proces. Všetky liečivá mali vyššiu hodnotu K_{oc} ale nižšiu hodnotu K_d v hĺbke 80 až 100 cm. Nízka sorpčná afinita v tejto oblasti je spôsobená nízkym obsahom OM v porovnaní s oblasťami bližšie k povrchu. Ako prvé adsorbovali na OM najmä hydrofóbne organické zlúčeniny. Obsah OM mal pozitívny vplyv na sorpčnú afinitu zlúčenín[32]. *Chefetz a spol.* popísali že OM v hlbších oblastiach pôdy je hydrofóbná kvôli hojnému obsahu aromatických a alkylyckých skupín. Lieky v experimente *Zhang a spol.* môžu prejavovať kompetitívnu sorpciu medzi hydrofilnými organickými látkami a hydrofóbnou OM. Zároveň rozpustená OM bola označená za faktor, ktorý narušuje sorpciu organických látok kompetitívnou sorpciou alebo prostredníctvom tvorby komplexov s liekmi[33].

1.5.4 Vplyv zložiek pôdy

Ílovitú zložku pôdy tvoria amorfné a kryštalické minerály. Táto zložka má vysokú hodnotu sorpčnej kapacity, ktorá je výsledkom jej malej veľkosti a veľkého povrchu. Záporne nabité sorpčné oblasti ílu sa vyskytujú na vrstevných silikátoch. Ílovité minerály môžu zároveň poskytnúť hydrofóbne sorpčné oblasti.

Vďaka zameniteľným katiónom je možná absorpcia zlúčenín na povrch ílu. Príkladom je enrofloxacin, ktorý sorbuje na povrch ílovitých minerálov.

V tropických pôdach ovplyvňujú sorpciu hlinité a železnaté/ité hydroxidy a oxidy. V striedmych pôdach môžu s Al^{3+} a $Fe^{2+/3+}$ vytvárať komplexy a týmto spôsobom zabrániť tvorbe príslušných hydroxidov a oxidov. Povrchový náboj závisí na hodnote pH. Pokiaľ je hodnota pH menšia ako nulový náboj minerálov, dochádza k pozitívnemu nabitíu povrchu. Sú tak podporované príťažlivé elektrostatické sily pôsobiace na aniónové zlúčeniny. Ak má hodnota pH opačnú hodnotu, povrch je záporne nabitý, aniónové zlúčeniny sú odpudzované a katiónové budú priťahované[3].

Antibiotiká tetracyklín a fluorochinolón sa silno sorbujú do pôdy, kde vytvárajú komplexy pomocou premostenia katiónov na minerály ílu. Následkom toho tieto zlúčeniny zostávajú v oddieloch pôdy s výrazne limitovanou mobilitou a nie je možné ich detegovať v rámci presakovaných vôd.

Analgetiká a lieky proti zápalu ako diklofenak, naproxen a sulfonamidy prejavujú opačné vlastnosti a teda ich sorpcia v pôde je nízka[3].

Jie a spol. pri sorpcii NOR na pôdu pozorovali vplyv Cu^{2+} iónov, ktorý pri vysokom obsahu pozastavoval sorpciu. Experiment bol vykonaný pri koncentráciách Cu^{2+} 0, 25, 50, 100, 500 a 1 000 mg/l v roztoku s koncentráciou NOR 5 alebo 10 mg/l. Prítomnosť takýchto kovových iónov pozmenila vlastnosti roztoku, iónovej sily a zároveň sorpciu liečiva[31].

Zhang a spol. pozorovali za prítomnosti Mg^{2+} pri kyslých a neutrálnych podmienkach zvýšenú sorpciu ketoprofenu vďaka premosteniu medzi jeho aniónom a záporne nabitou pôdou[34].

1.5.5 Desorpcia liekov

Z desorpčných testov vykonaných *Zhang a spol.* so štyrmi protizápalovými liekmi diklofenak (DCF), ketoprofen (KTF), naproxen (NPX) a IBF bola pozorovaná silná desorpčná hysterezia medzi DCF a pôdnymi časticami. Z nelinearity desorpčného procesu vyplýva, že energia adsorpčného miesta bola diferencne distribuovaná.

Tieto látky interagujú s pôdnymi zložkami kovalentne alebo nekovalentne za účelom zvýšenia väzbovej afinity, čím sa predchádza oddeleniu od väzobných oblastí. Prostredníctvom viacvrstvovej kooperatívnej adsorpcie sa DCF chemicky adsorbuje na obmedzené väzobné oblasti na povrchu pôdy, kým IBF, NPX a KTF sa synergicky saturujú na relatívne slabé väzobné oblasti na prvej vrstve povrchu pôdy, čím vytvárajú adsorbateľné vrstvy pre ďalšie molekuly. Vonkajšie vrstvy sú atraktívnejšie pre tieto molekuly, ale tiež zabraňujú desorpcii zlúčenín z povrchu pôdy. Iónové a kovalentné väzby sú silnejšie a požadujú väčšiu energiu na zničenie než Van Der Walsové sily v rámci fyzikálnej sorpcie, čím sa komplikuje desorpcia adsorbovaného DCF[35]. *Chefez a spol.* poukázali na výraznú sorpčnú-desorpčnú hystereziu DCF v pôde vo väčšej hĺbke s nízkym obsahom OM než v oblasti s väčším obsahom OM pri povrchu pôdy. Humifikácia OM alebo tvorba komplexov s ílom a pôdou pravdepodobne prispievali k tomuto javu[36].

Drillia a spol. sa domnievajú že silné zadržiavanie DCF v organických a anorganických maticiach pôdy spôsobujú vysoké hodnoty indexu hysterezie v oblastiach s vysokým obsahom OM[37]. Zároveň mohlo dôjsť k tvorbe komplexov ligandov na povrchu s oxidmi hliníka, ktorá pravdepodobne nahradila hydrofóbne rozdelenie na OM. Väzby pri výmene ligandov boli silnejšie než nekovalentné väzby vytvárané zvyšnými liečivami. Poradie desorpcie jednotlivých liečiv bolo $\text{DCF} < \text{NPX} < \text{KTF} < \text{IBF}$ v rámci zmesi. Bol pozorovaný pokles desorpcie DCF a nárast u IBF dôsledkom koncentrácie zbytkového vodného roztoku. Vysoké

hodnoty K_d získané počas sorpcie poukazujú na to že retencia liekov bola silnejšia počas desorpcie než pri sorpcii.

Pre IBF a NPX boli zaznamenané nízke hodnoty hysterézneho indexu, čo poukazuje na ich rýchlu desorpciu ihneď po adsorbci. Zároveň bola pozorovaná vysoká sorpčná-desorpčná hysterézia IBF, NPX a KTF pravdepodobne spôsobená silnými π - π interakciami medzi karboxylovými skupinami liekov a OM[35].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

1.6 Používané prístroje a laboratórne vybavenie

- Analytické váhy, SCALTEC SBC 31
- Váhy, Denver Instrument S-4002
- Zariadenie na prípravu Mili-Q vody, PURELAB flex, ELGA
- Magnetická miešačka, Thermo Fisher™ CIMAREC™ Poly 15
- UV-VIS spektrofotometer, Hitachi U-3900H
- pH meter, METTLER TOLEDO, SevenMulti
- Konduktometer, METTLER TOLEDO, SevenEasy
- FT-IR spektrometer, Nicolet iS50
- Striekačkové filtre:
 - VWR® Syringe Filter, priemer 22 mm, 0,45 µm, LLC 100 Matsonford Rd
 - CHROMSERVIS® Filterpure Syringe Filters, priemer 13 mm, 0,22 µm
- Centrifuga, Hettich ROTINA 46 R, Zentrifugen
- Bežné laboratórne vybavenie

Extrakcia tuhou fázou (SPE)

- SPE extraktor JT Baker SPE 12G BAKERBOND, Sigma Aldrich,, s vakuovou pumpou Laboport, KNF
- SPE kolonky, Supel™ – Select HLB SPE (60 mg/3 ml), Supelco
- Prístroj EVATERM na sušenie vzorku prúdom dusíka, Labicom
- Striekačkové filtre, Whatman™ Syringe Filters PTFE, priemer 4 mm, 0,22 µm, GE Healthcare Life Science,

Kvapalinová chromatografia HPLC s MS detekciou

- Kvapalinový chromatograf Agilent 1 100 Series, Agilent,
 - Gradientové čerpadlo
 - Vakuový odplyňovač
 - Automatický dávkovač
 - Termostat pre umiestnenie kolón
 - UV-VIS detektor s diodovým poľom – zdroj svetla deuteriová a wolframová lampa, 1 024 fotodiod, vlnový dosah 190 – 950 nm, programovateľná šírka štrbiny 1 – 16 nm
- Kolona KINETEX C18, veľkosť 150x3 mm, veľkosť častíc 2,6 µm
- Hmotnostný spektrometer Agilent 6 320 Series, Ion Trap LC-MS
- Infúzna pumpa kdS 9 100, kdScientific
- Generátor dusíku Peak Scientific

1.7 Použité chemikálie

- Deionizovaná voda
- Ibuprofen, Sigma Aldrich
- Roztoky Ibuprofenu $8,25 \cdot 10^{-5}$; $4,125 \cdot 10^{-3}$; $8,25 \cdot 10^{-4}$; $8,25 \cdot 10^{-3}$; $8,25 \cdot 10^{-2}$; 1; 2; 3; 4; 5 mg/l
- Metanol, Methylalkohol p.a., Penta
- Ethyl acetát, CHROMASOLV® for HPLC, $\geq 99,7\%$, Sigma Aldrich
- Acetón, p.a., Penta

Inertný plyn

- Dusík – 4,7 Siad Czech spol. s.r.o.

1.8 Matrica

Použitou matricou boli lužné pôdy (čiernice) zo sedimentu rieky Bečva z oblasti Jablúnka. Vzorky boli odobrané 45 km od prameňa. Táto matrica bola použitá ako prostriedok, na ktorý bolo liečivo sorbované a z ktorého následne desorbovalo. Neobsahovala žiadne kontaminanty, ktoré by mohli ovplyvniť analýzu[38].

1.8.1 Vlastnosti

- pH (KCl) = 6,43
- pH (H₂O) = 7,38
- Celkový obsah organického uhlíka: 2,23 %
- Obsah uhlíka fulvovej kyseliny: 0,23 %
- Obsah uhlíka humínovej kyseliny: 0,28 %
- Pomer humínovej kyseliny ku fulvovej kyseline: 1,22
- Obsah uhlíka humusových látok: 0,51 %
- Koeficient farby: 5,5
- Obsah uhlíku rozpustného vo vode: 240
- Obsah uhlíku rozpustného v horúcej vode: 624
- Kationová výmenná kapacita: 13,4 meq/100 g
- Obsah humusu: 3,84 %
- Stupeň humifikácie: 12,6 %

Tabuľka č.5: Zrnnosť pôdnych častíc[38]

<1 μm	<10 μm	<50 μm	10-50 μm	50-250 μm	250-2000 μm
12,8	28,9	55	26,1	28,9	16,1

1.9 Prvý experiment

1.9.1 Postup

Na analytických váhach bolo navážených 8,25 mg Ibuprofénu, ktorý bol prevedený kvantitatívne do 1000 ml odmernej banky, ktorá bola doplnená po značku Milli-Q vodou. Zo zásobného roztoku bolo pripravených 5 roztokov s odlišnými koncentraciami:

1. 10 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 1 000 ml odmernej banky ($0,0825 \text{ mg/dm}^3$)
2. Z prvého roztoku bolo prevedených 10 ml do 100 ml odmernej banky ($8,25 \cdot 10^{-3} \text{ mg/dm}^3$)
3. Z druhého roztoku bolo prevedených 10 ml do 100 ml odmernej banky ($8,25 \cdot 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$)
4. Z tretieho roztoku bolo prevedených 10 ml do 100 ml odmernej banky ($4,125 \cdot 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$)
5. Z tretieho roztoku bolo prevedených 50 ml do 100 ml odmernej banky ($8,25 \cdot 10^{-5} \text{ mg/dm}^3$)

Do 12 plastových skúmaviek s viečkom bolo navážených na analytických váhach 0,5 g pôdy. Experiment bol vykonaný v dvoch cykloch. V prvom cykle bola vykonaná sorpcia liečiva na pôdu v skúmavkách, kde bola pôda zaliata jednotlivými roztokmi – vždy 25 ml. V druhom cykle bola vykonaná desorpcia s vysušenou pôdou z prvého cyklu, ktorá bola zalievaná Milli-Q vodou. Pre každú koncentráciu bol tento postup vykonaný v troch opakovaníach, spoločne s blankom.

Roztoky v skúmavkách boli premiešavané na miešačke po dobu 48 hodín. Po uplynutí tejto doby boli všetky vzorky scentrifugované na Hettich ROTINA 46 R – 5000 otáčok za 10 minút. Pôda bola kvantitatívne prevedená na Petriho misky a bola sušená na vzduchu. Po vysušení nasledovala desorpcia. Podobne ako pri sorpcii nasledovalo miešanie po dobu 48 hodín a centrifugácia. Získaná pôda bola sušená na vzduchu na Petriho miskách.

1.9.2 Postup merania

Získané supernatanty boli následne prefiltrované pomocou striekačkových filtrov o veľkosti pórov $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Zanalyzovaná bola absorbanca UV-VIS spektrofotometrom Hitachi U-3900H, v rozmedzí 200 až 600 nm, ktorá bola premeraná u malého objemu vzorku prefiltrovaným do kyvety opäť pomocou striekačkových filtrov veľkosti pórov $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Nasledovala analýza pH a vodivosti pomocou pH metru METTLER TOLEDO, SevenMulti a konduktometru METTLER TOLEDO, SevenEasy.

Nakoniec bola vykonaná analýza pomocou kvapalinovej chromatografie s hmotnostnou spektrometrickou detekciou (HPLC/MS). Pre nízku koncentráciu vzoriek bolo potrebné ich pred danou analýzou zakonzentrovat', čo bolo vykonané prostredníctvom SPE.

1.9.2.1 SPE

Na extrakciu boli použité kolonky SUPEL™. Pred vykonaním SPE boli vzorky (25 ml) prevedené do 200 ml odmernej banky a doplnené po rysku Milli-Q vodou. Kondicionácia koloniek bola vykonaná 2 ml 10% roztoku metanolu, nasledovala ekvibrácia prostredníctvom 2 ml Milli-Q vody. Následne bolo na kolonky postupne nanášaných 200 ml vzorky bez úpravy pH. Po odkvapkání celého objemu vzorky boli kolonky premyté najprv 2 ml 10% metanolu a potom 2 ml Milli-Q vody. Nasledovalo sušenie sorbentu 25 až 30 minút. Po dôkladnom usušení bola dvakrát vykonaná elucia analytu pomocou 2 ml zmesi acetónu a etylacetátu zmiešaných v pomere 50:50. Rýchlosť extrakcie bola nastavená tak, aby z kolónky odkvapkávala vzorka do odpadu rýchlosťou približne 1 kvapka za sekundu.

Odkvapkávaný eluát bol zachytávaný do vysokých vialok. Nasledovalo odparovanie eluátu vo vialkách pod dusíkom a rozpúšťanie odparku v 500 µl zmesi metanolu a Milli-Q vody zmiešaných v pomere 50:50. Zakoncentrovaný extrakt bol prefiltrovaný pomocou nylonových striekačkových filtrov o veľkosti pórov 0,22 µm.



Obrázok č.4: Extrakcia tuhou fázou

1.9.3 Finálna analýza

Finálna analýza bola uskutočnená HPLC/MS, využitím kvapalinového chromatografu Agilent 1 100 Series, Agilent a hmotnostného spektrometra Agilent 6 320 Series. Táto analýza umožňuje separáciu molekúl na základe m/z. Separácia prebiehala na kolóne KINETEX C18 s rozmermi 150x3 mm a s veľkosťou častíc 2,6 µm. Podmienky, pri ktorých bola vykonaná finálna analýza sú zobrazené v nasledujúcej *Tabuľke č.6.*

Tabuľka č.6: Chromatografické podmienky analýzy Ibuprofenu

Podmienky pre LC	
Nástrek	20 µl
Teplota kolóny	40 °C
Mobilná fáza	MeOH a 0,001 M HCOOH
Rt⁶ Ibuprofenu	11,6 min
Podmienky pre MS	
Tlak zmlžovača	30 psi
Prietok sušiacoho plynu	10 l/min
Teplota sušiacoho plynu	350 °C
Sken	110-290 m/z, priemerné
Mód	Negatívny
Cielená hmota	205 m/z

Tabuľka č.7: Gradient mobilnej fázy

Čas (min)	MeOH (%)
0	40
1	40
6	90
14,5	90
17	40

1.10 Druhý experiment

1.10.1 Postup

Na analytických váhach bolo navážených 0,0205 g Ibuprofenu, ktorý bol prevedený kvantitatívne do 1 000 ml odmernej banky, ktorá bola doplnená po značku Milli-Q vodou. Z tohto roztoku bolo pripravených 5 roztokov s odlišnými koncentraciami:

⁶Rt – retenčný čas

1. 25 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 100 ml odmernej banky (5 mg/l)
2. 5 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 100 ml odmernej banky (4 mg/l)
3. 15 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 100 ml odmernej banky (3 mg/l)
4. 10 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 100 ml odmernej banky (2 mg/l)
5. 5 ml zásobného roztoku bolo prevedených do 100 ml odmernej banky (1 mg/l)

Nasledujúce kroky sa zhodovali s postupom prvého experimentu. Pôda, ktorá bola vysušená po desorpcii bola následne analyzovaná FT-IR spektrometrom Nicolet iS50, kde sa navažovalo 8 mg pôdy na 100 mg KBr.

Príprava vzorkov a nasledovné meranie absorbančie, pH a vodivosti sa zhodovali s meraním prvého experimentu. Po vykonaní týchto meraní nebola vykonaná SPE. Vzorky boli prefiltrované striekačkovými filtrami o veľkosti pórov 0,22 μm do malých 1 ml vialok.



Obrázok č.5: Miešanie vzorkov

1.10.2 Finálna analýza

Vo finálnej analýze bola opäť použitá HPLC/MS, kde boli vzorky aplikované priamym nástrekom. Chromatografické podmienky pri analýze Ibuprofenu sa líšili v použítom móde, kde namiesto negatívneho bol použitý pozitívny mód a sledovaný bol špecifický ión Ibuprofenu 161 m/z.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

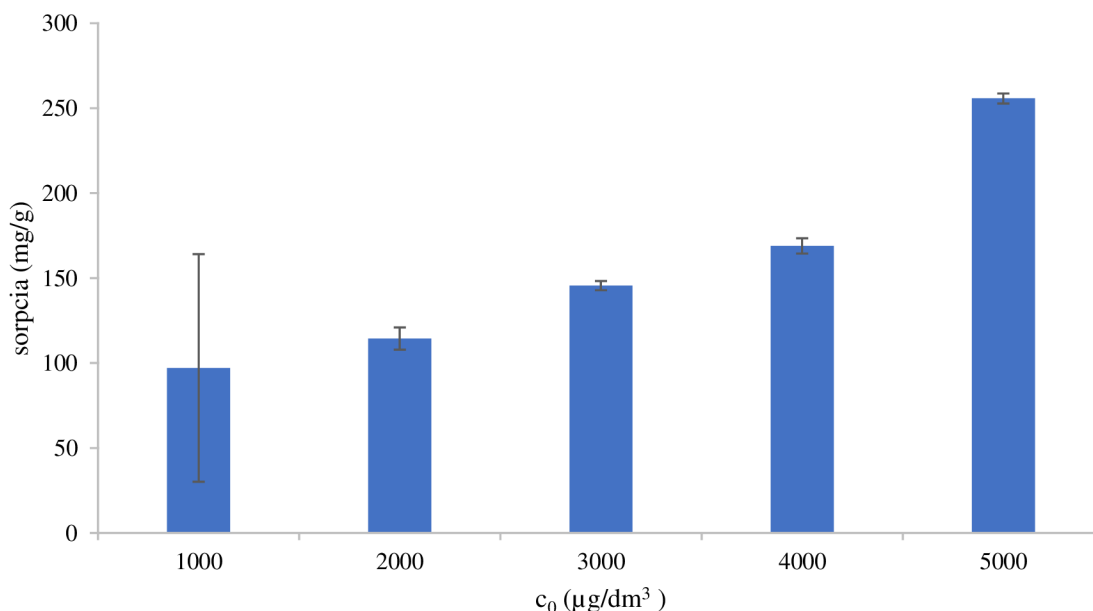
Táto bakalárska práca sa zamerala na sorpciu a desorpciu liečiv a hormónov na pôdnu organickú hmotu. Keďže daná problematika bola riešená po prvýkrát, boli v rámci experimentu objavené nedostatky v metóde, ktoré bolo potrebné odstrániť a metódu optimalizovať. Na overenie správnosti a účinnosti bol použitý Ibuprofén.

1.11 Výsledky HPLC/MS

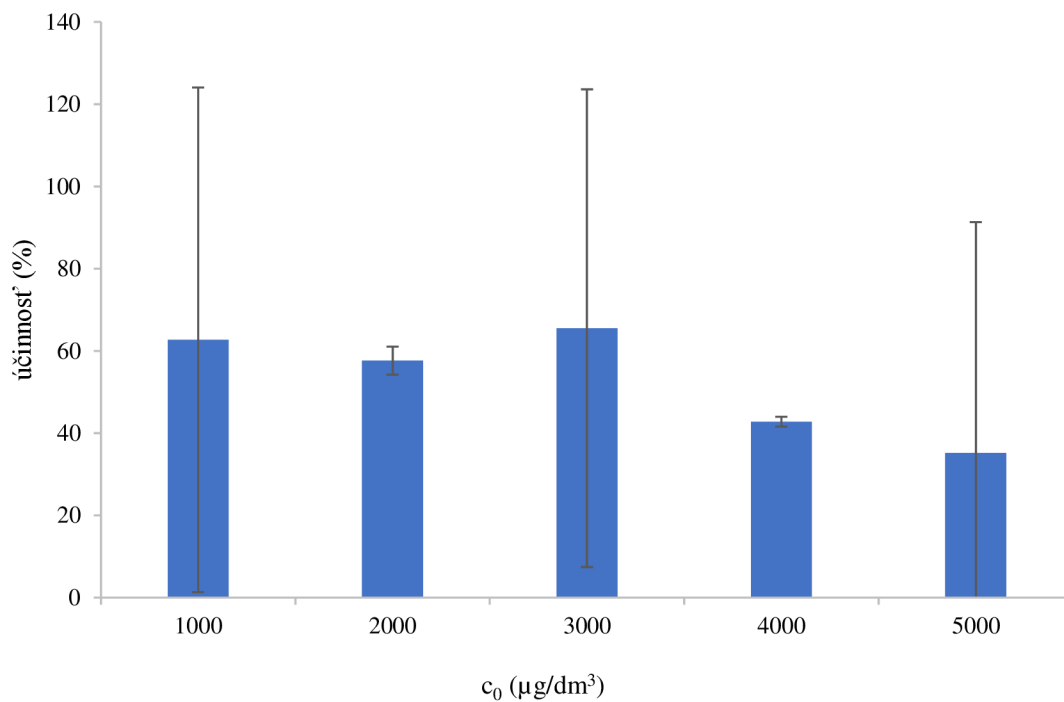
Výsledky prvého experimentu poukázali na nutnosť optimalizácie metódy, keďže nebolo možné získať špecifické hodnoty koncentrácie IBF po sorpcii a desorpcii a teda vo výsledku nebolo možné zohľadniť k akým zmenám v koncentráciách došlo. Z hodnôt koncentrácií, ktoré boli zvolené bolo potrebné sa posunúť na vyššie hodnoty, čím sa zabezpečila detekcia prítomného IBF.

Z výsledkov druhého experimentu už bolo možné tieto zmeny zaznamenať, kde bol pozorovaný nárast v sorpcii s nárastom koncentrácií IBF. Z *Grafu č.3* je možné vidieť, že účinnosť sorpcie postupne klesala. Výnimkou bola koncentrácia $3 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, kde hodnota účinnosti bola takmer rovnaká ako u koncentrácie $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Množstvo IBF po sorpcii bolo u koncentrácie $3 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ vyššie.

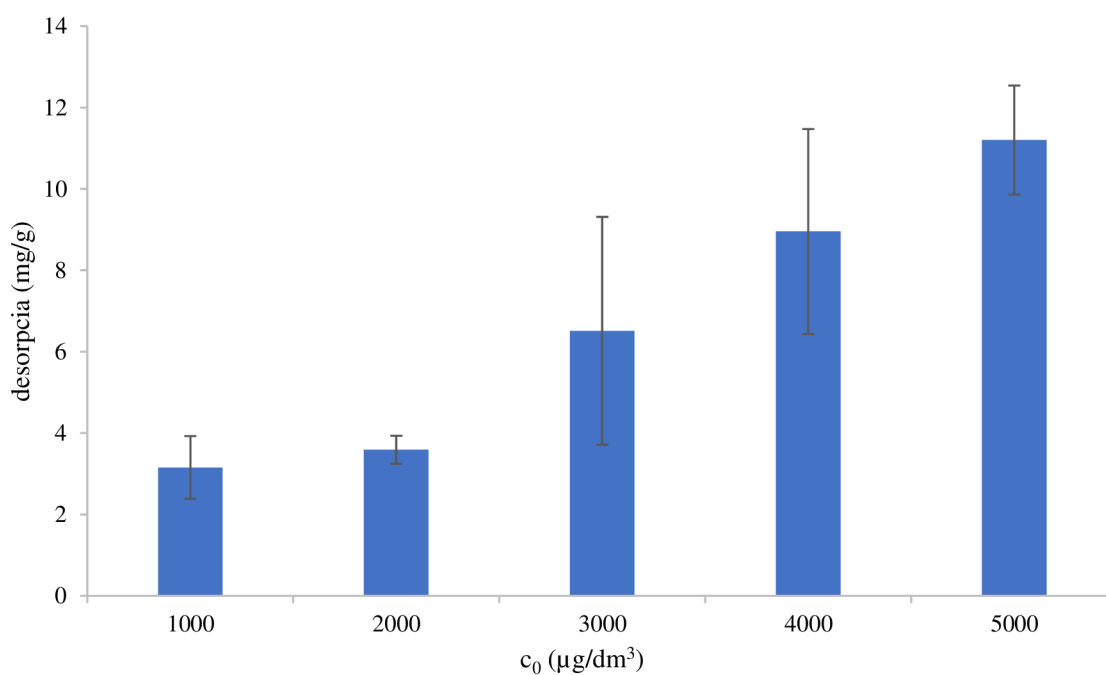
Po desorpcii bol pozorovaný nárast v množstve IBF, čo je zobrazené v *Grafe č.4*. V porovnaní s nasorbovaným množstvom nebol pozorovaný nárast až tak výrazný, hodnoty desorbovaného IBF sa pohybovali v rozmedzí hodnôt 3,15 až 11,2 $\mu\text{g}/\text{g}$ a teda vo výsledku väčšina IBF zostala v naviazanej podobe. Podobne nebol výrazný ani nárast v účinnosti desorpcie, ktorej hodnoty sú zaznamenané v *Grafe č.5*.



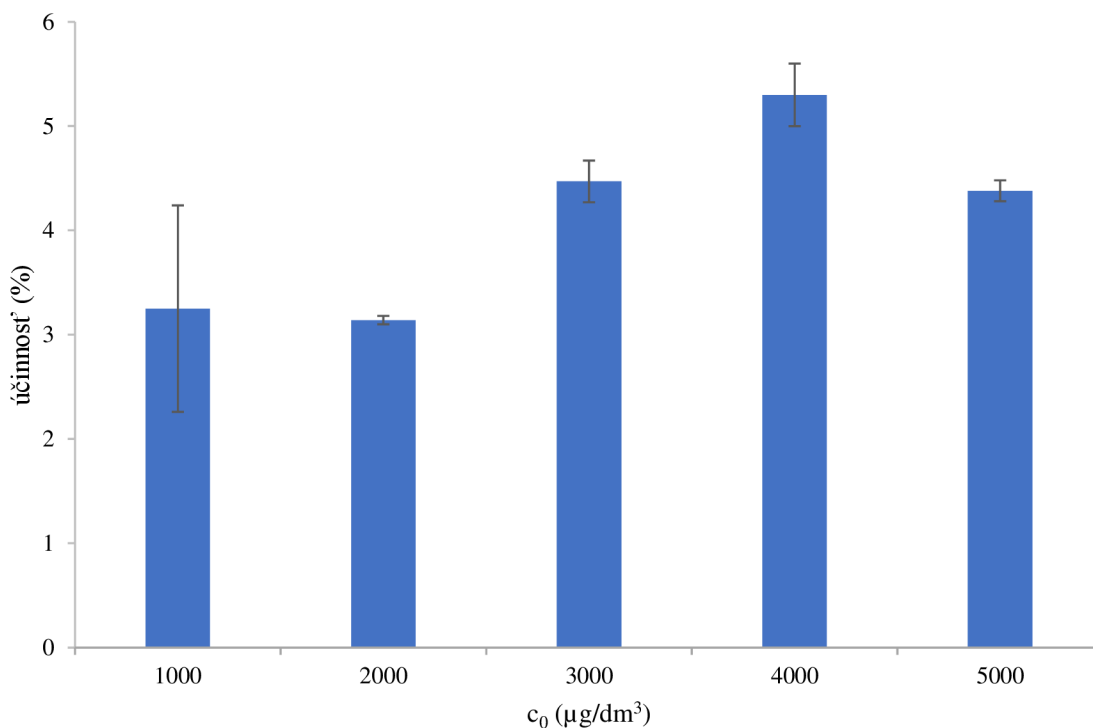
Graf č.2: Množstvo Ibuprofenu nasorbovaného na pôdu v druhom experimente



Graf č.3: Účinnosť sorpcie vzoriek v druhom experimente



Graf č.4: Množstvo Ibuprofenu desorbovaného z pôdy v druhom experimente

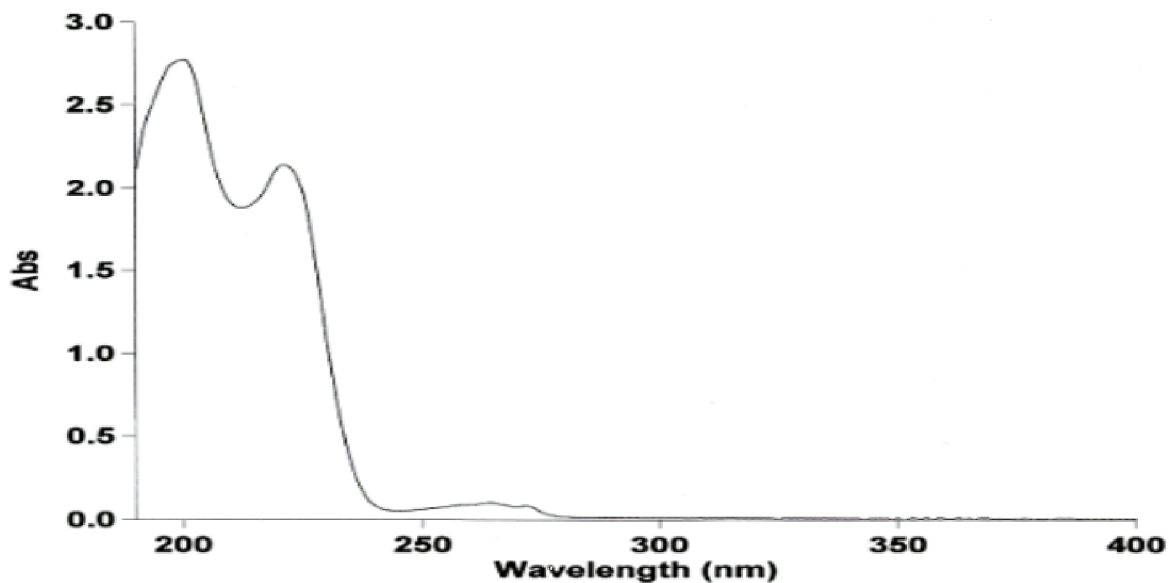


Graf č.5: Účinnosť desorpcie vzoriek v druhom experimente

1.12 Výsledky UV-VIS spektrofotometrie

Absorpčné spektrá boli zaznamenané u počiatkových koncentrácií jednotlivých roztokov ako aj vzoriek po sorpcii a desorpcii pomocou UV-VIS spektrofotometru Hitachi U-3900H. V absorpčnom spektre IBF, ktoré je zobrazené v *Grafe č.6* sa jeho absorpčné maximá nachádzajú pri hodnotách 264 nm a 218 nm[39].

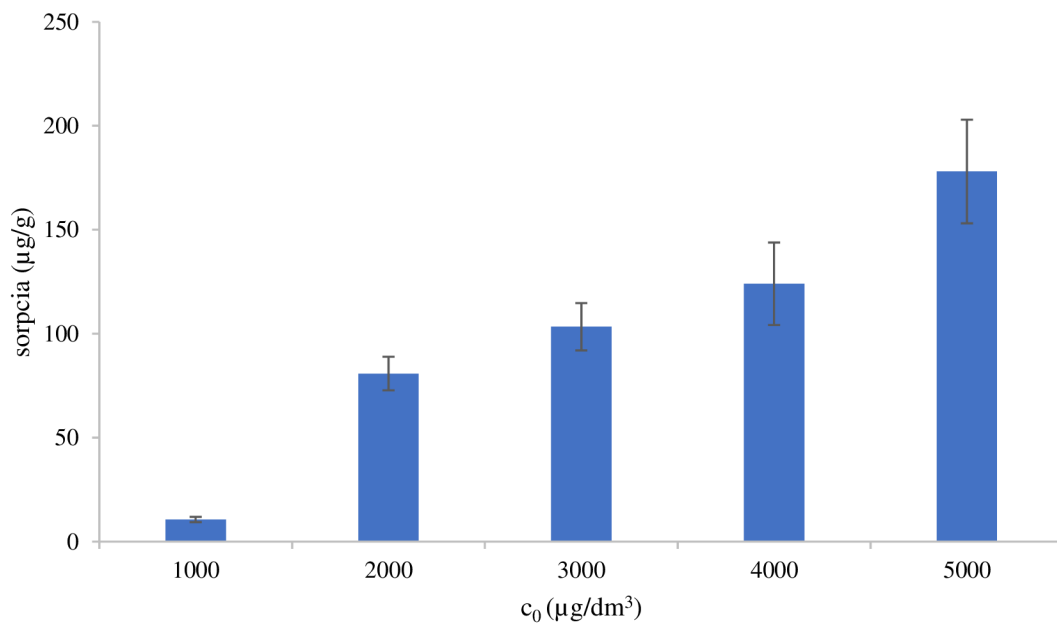
Priebeh všetkých absorpčných spektier bol zaznamenávaný v rozmedzí vlnových dĺžok 200 až 600 nm. Zo záznamov vykonaných pre prvý experiment nebolo možné určiť presný priebeh sorpcie a desorpcie. Vyhodnotením absorpčných spektier zaznamenaných pre druhý experiment boli pozorované nasledujúce zmeny.



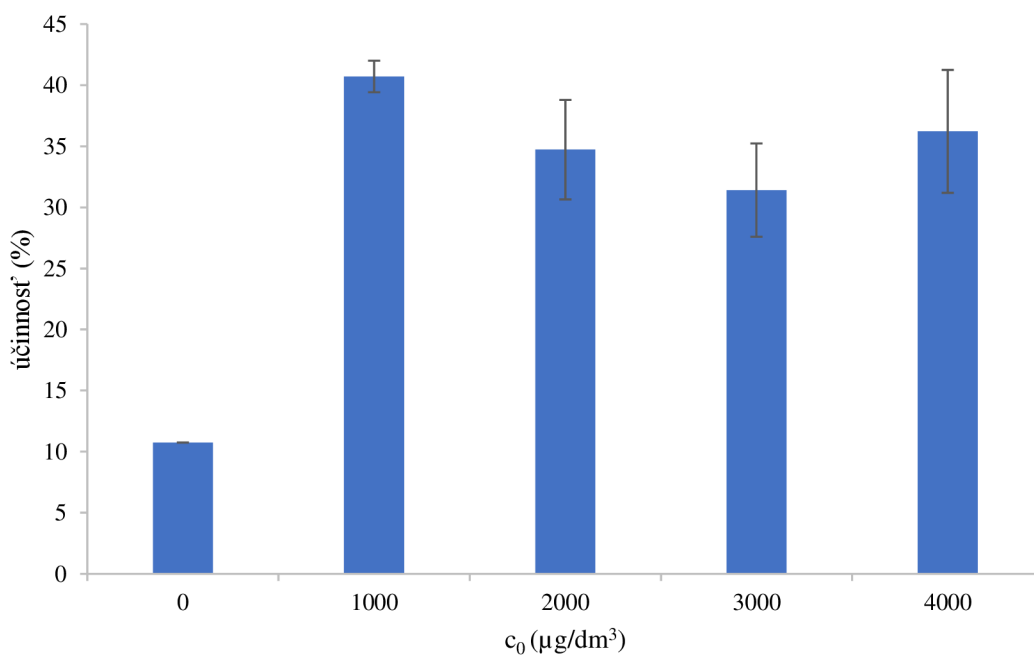
Graf č.6: Absorpčné spektrum Ibuprofenu[39]

Účinnosť sorpcie pre druhý experiment nenarastala postupne s nárastom koncentrácií roztokov. Jej nárast bol viac sporadický, kde u koncentrácie $2 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bol voči koncentrácií $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ nárast výrazný a celkovo najvyšší zo všetkých. U ostatných koncentrácií hodnota účinnosti kolísala v rozmedzí hodnôt 31 až 36 %, kde najvyššia bola zaznamenaná u koncentrácie $5 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Napriek týmto pohybom bol zaznamenaný postupný nárast v nasorbovanom množstve IBF na pôdu s nárastom koncentrácií.

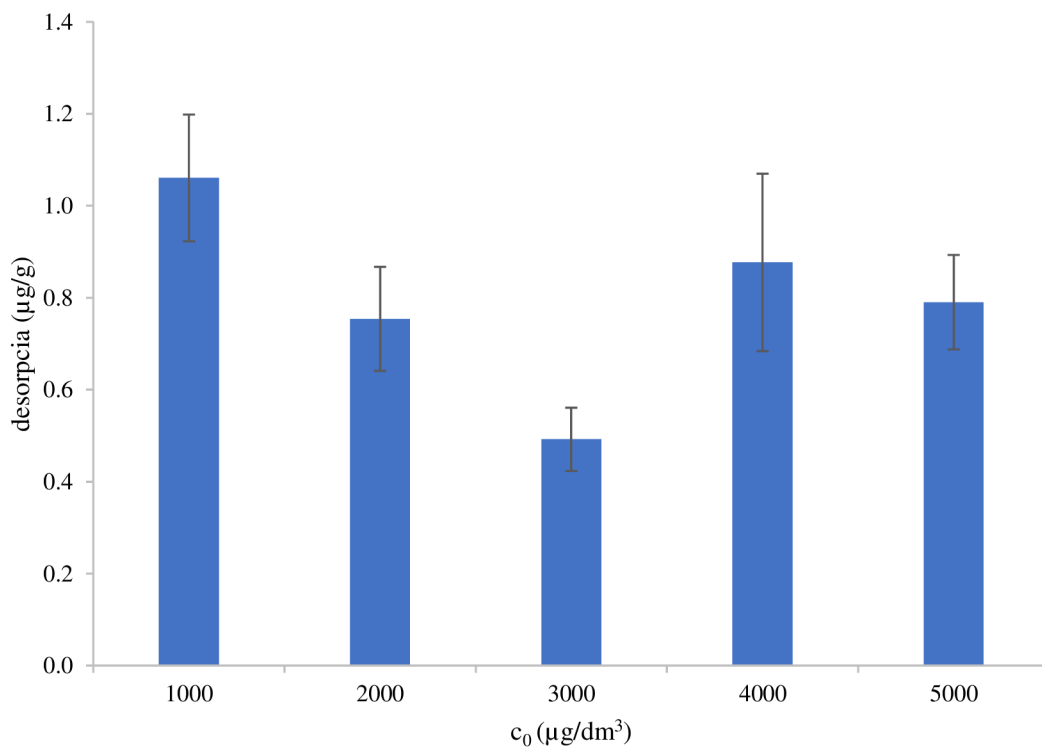
Po desorpcii bolo najvyššie zaznamenané desorbované množstvo IBF u koncentrácie $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a najnižšie u koncentrácie $3 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. V porovnaní s koncentráciou $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ došlo u ostatných koncentrácií k miernemu poklesu v množstve desorbovaného IBF, kde sa jeho hodnota držala v rozmedzí 0,75 až 0,79 $\mu\text{g}/\text{g}$. Hodnoty účinnosti desorpcie boli rovnako najvyššie u koncentrácie $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. U ostatných koncentrácií hodnota účinnosti kolísala s najvyššou hodnotou u $2 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a s najnižšou u $5 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Jednotlivé zmeny a účinnosť sorpcie a desorpcie sú zaznamenané v nasledujúcich grafoch.



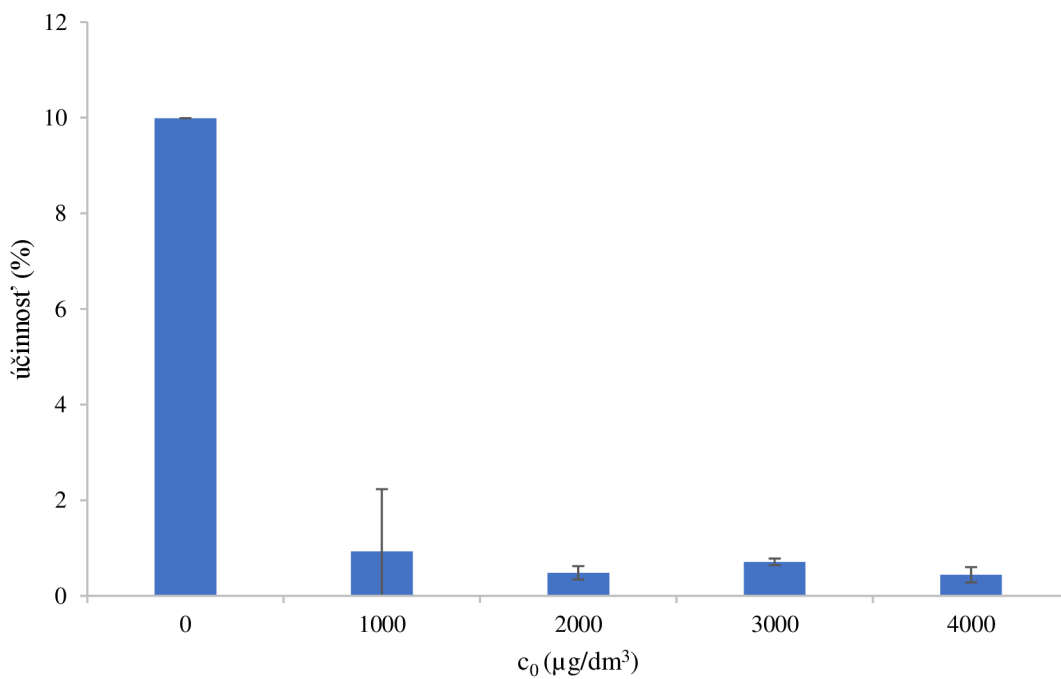
Graf č.7: Nasorbované množstvo na pôdu po sorpcii v druhom experimente



Graf č.8: Účinnosť sorpcie v druhom experimente



Graf č.9: Desorbované množstvo v druhom experimente



Graf č.10: Účinnosť desorpcie v druhom experimente

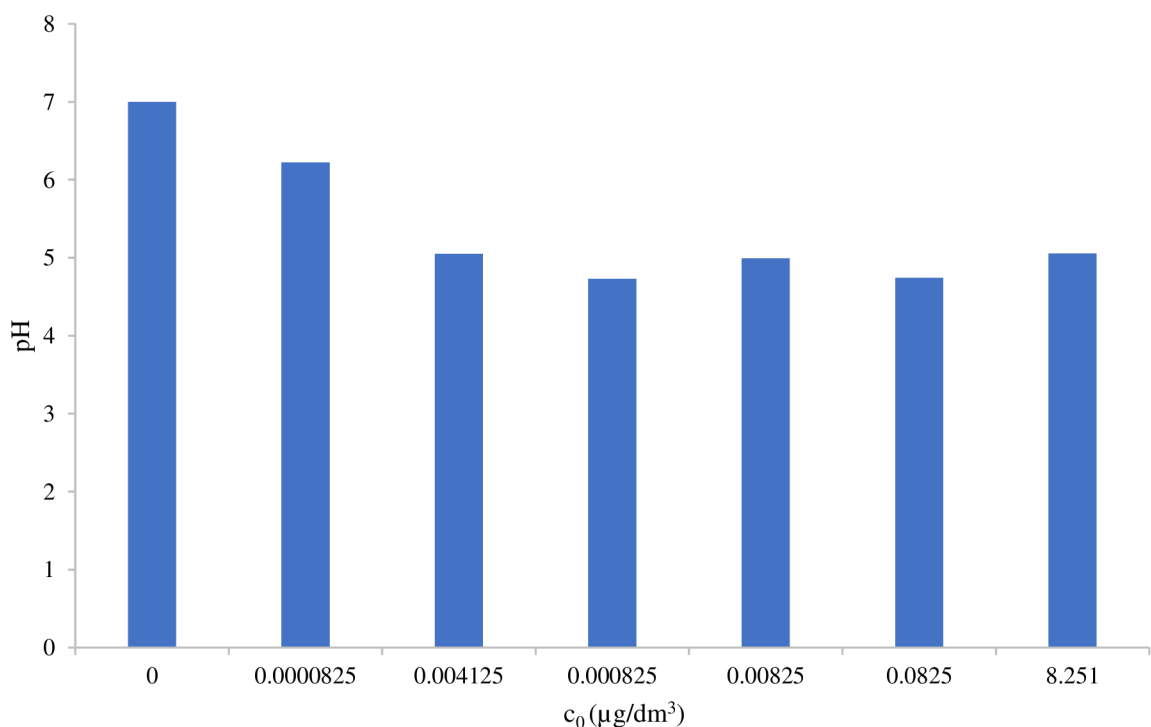
1.13 Výsledky pH a vodivosť

Zaznamenané boli hodnoty pH a vodivosti jednotlivých vzoriek po sorpcii a desorpcii IBF a zároveň jednotlivých počiatkových koncentrácií roztokov. Porovnaním hodnôt pH roztokov a vzoriek po sorpcii z prvého experimentu (*Graf č.12*) bol pozorovaný nárast v hodnotách pH, v prípade koncentrácií $0,8251 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ až $82,51 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ bol nárast výraznejší. V druhom cykle bola použitá Milli-Q voda, u ktorej sa predpokladá že mala pH 7 a teda po desorpcii bol pozorovaný pokles v hodnotách pH jednotlivých vzoriek s najväčším poklesom pri koncentrácií $8,251 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

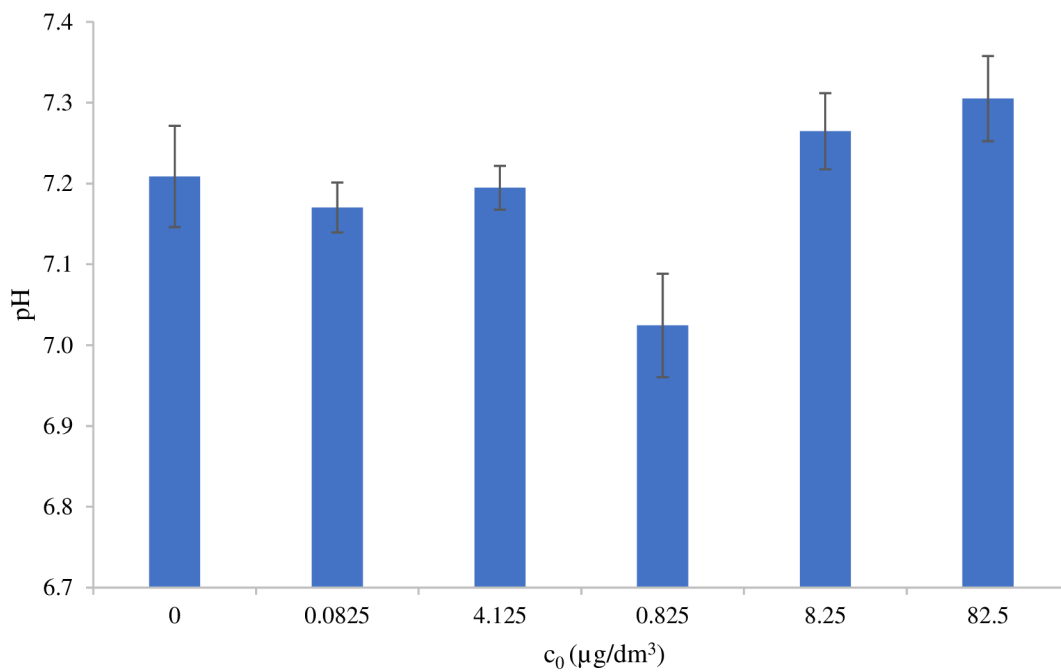
V druhom experimente bol po sorpcii nárast v hodnotách pH mierny. Výnimkami bol roztok o koncentrácií $4 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, kde bol nárast výraznejší a roztoky s koncentraciami $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a $2 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, kde bol naopak nárast minimálny. Po desorpcii bol opäť pozorovaný pokles v hodnotách pH s najväčšou zmenou u koncentracie $2 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Vzájomným porovnaním zmien v pH, zaznamenaných pre sorpciu a desorpciu, môžeme usúdiť že, došlo k navýšeniu pH v prípadoch, kedy sa IBF vyskytoval v roztoku v menšom množstve a opačne k zníženiu pH, v prípadoch kedy bol v roztoku prítomný vo väčšom množstve.

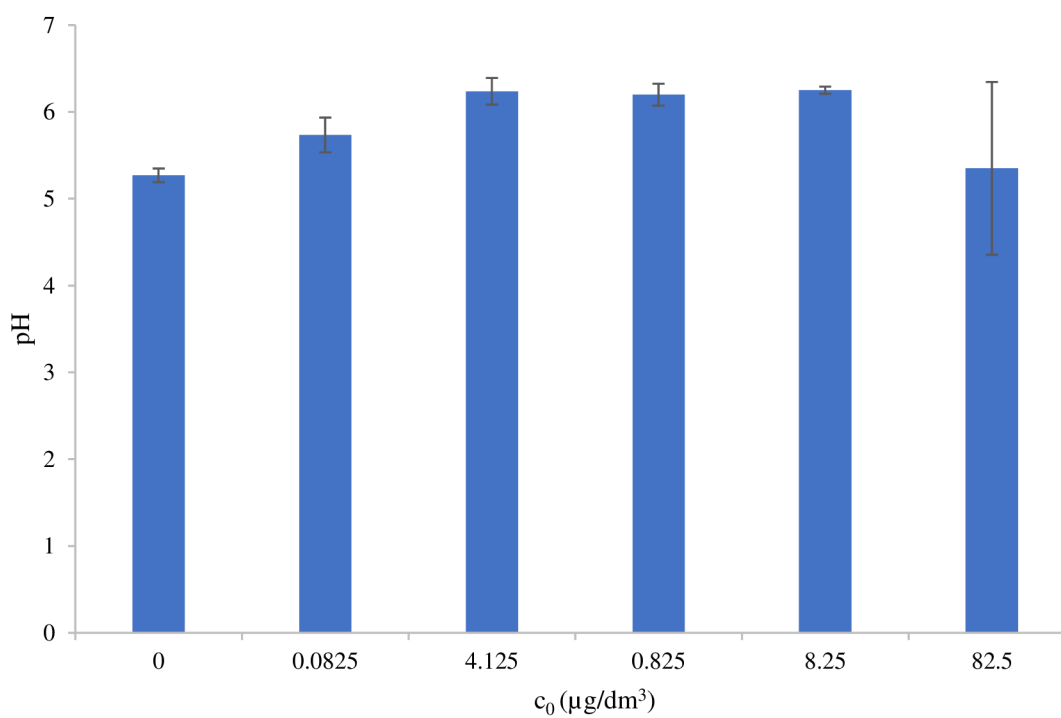
Jednotlivé zmeny sú zaznamenané v nasledujúcich grafoch.



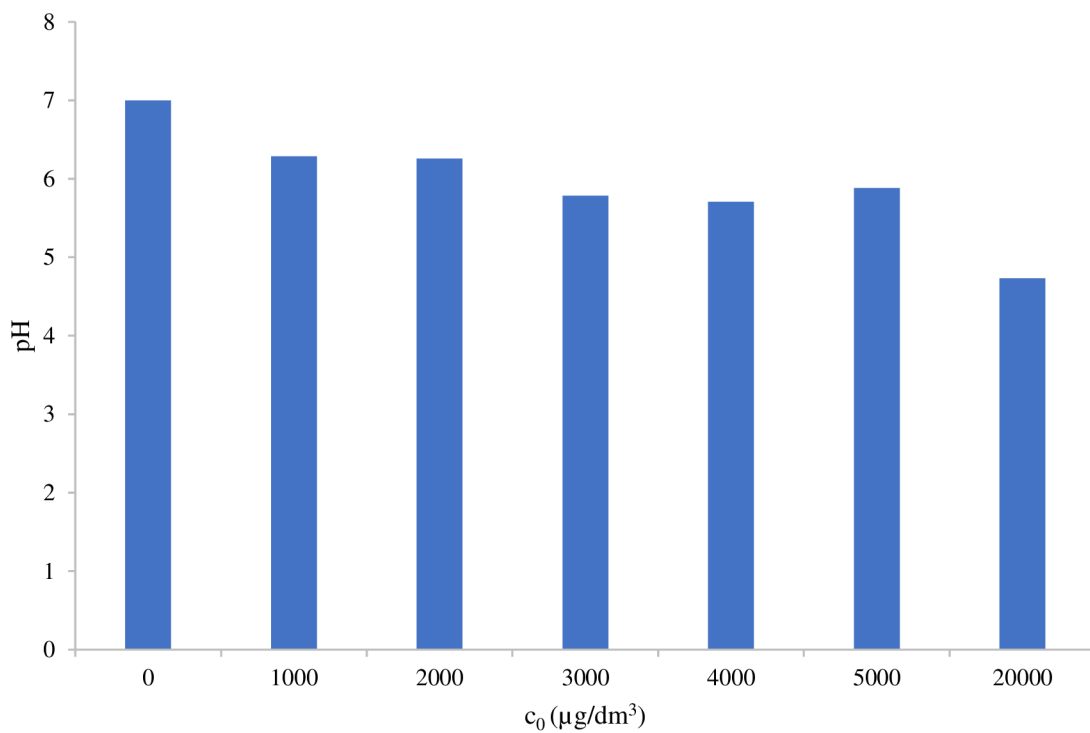
Graf č.11: Hodnoty pH pre jednotlivé koncentrácie roztokov a vody v prvom experimente



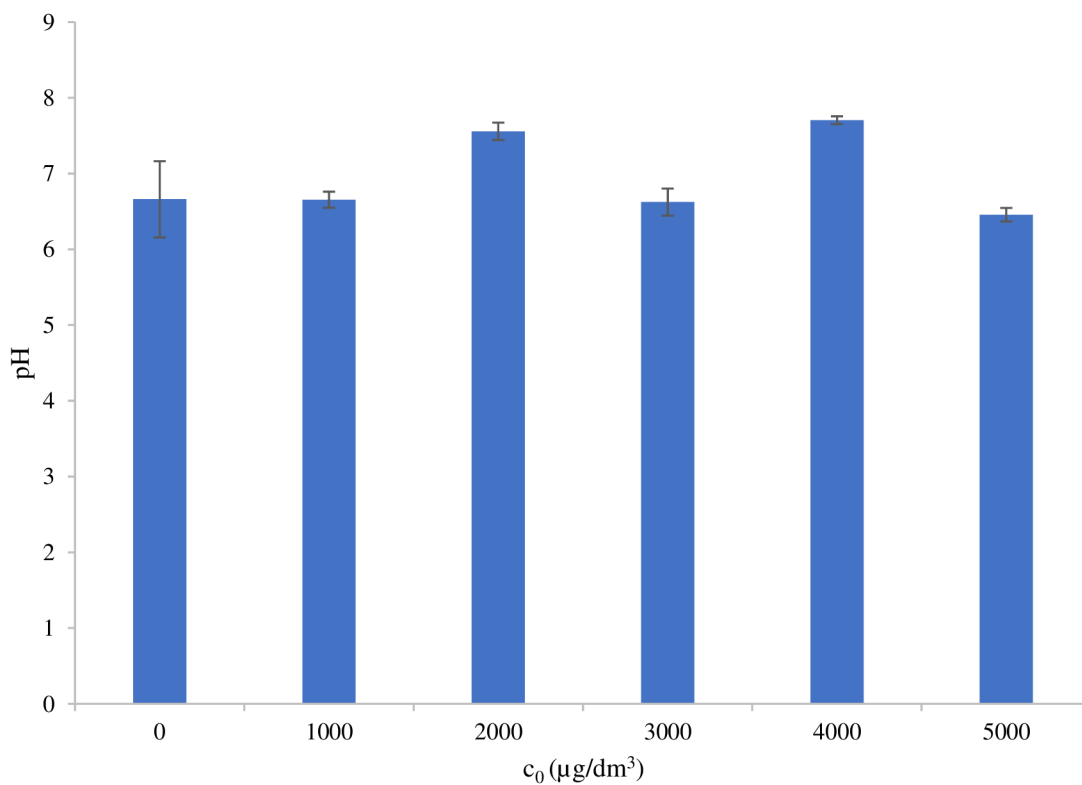
Graf č.12: Zaznamenané hodnoty pH vzoriek po sorpcii v prvom experimente



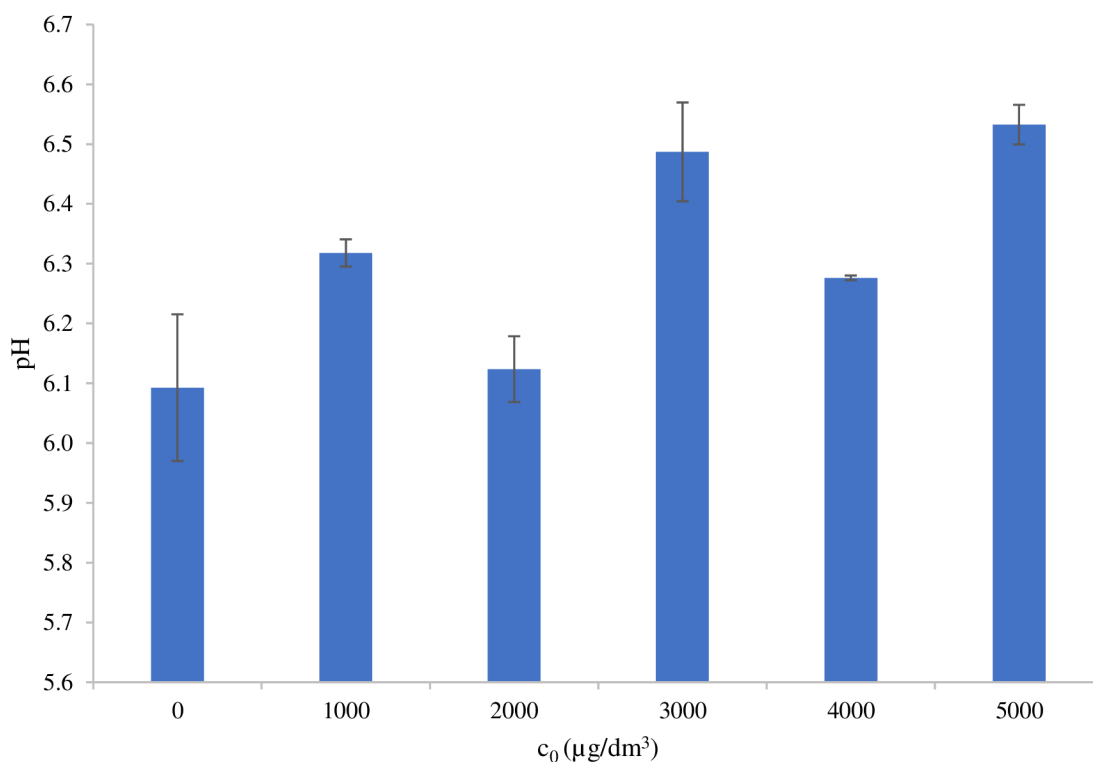
Graf č.13: Zaznamenané hodnoty pH vzoriek po desorpcii v prvom experimente



Graf č.14: Hodnoty pH pre jednotlivé roztoky a vodu v druhom experimente



Graf č.15: Zaznamenané hodnoty pH vzoriek po sorpcii v druhom experimente



Graf č.16: Zaznamenané hodnoty pH vzoriek po desorpcii v druhom experimente

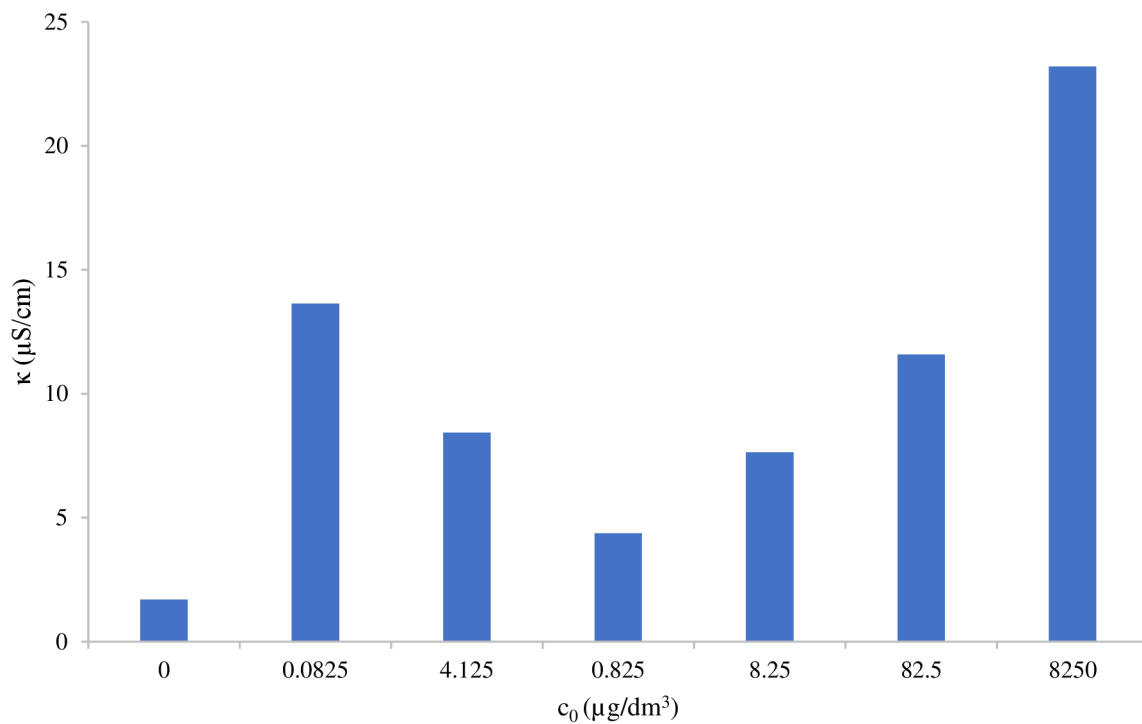
Porovnaním vodivosti pôvodných roztokov a vzoriek po sorpcii prvého experimentu bol pozorovaný výrazný nárast v hodnotách vodivosti, najvýraznejšia zmena bola pozorovaná u koncentrácie $1 \cdot 10^3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. V druhom cykle experimentu bola použitá Milli-Q voda, u ktorej je predpokladaná hodnota vodivosti $1,7 \mu\text{S}/\text{cm}$ a teda po desorpcii bol pozorovaný nárast v hodnotách vodivosti. Zaznamenané hodnoty po desorpcii neboli vyššie ako hodnoty po sorpcii.

V druhom experimente bol rovnako po sorpcii a po desorpcii pozorovaný výrazný nárast v hodnotách vodivosti. Hodnoty vodivosti po desorpcii boli opäť nižšie ako pri sorpcii.

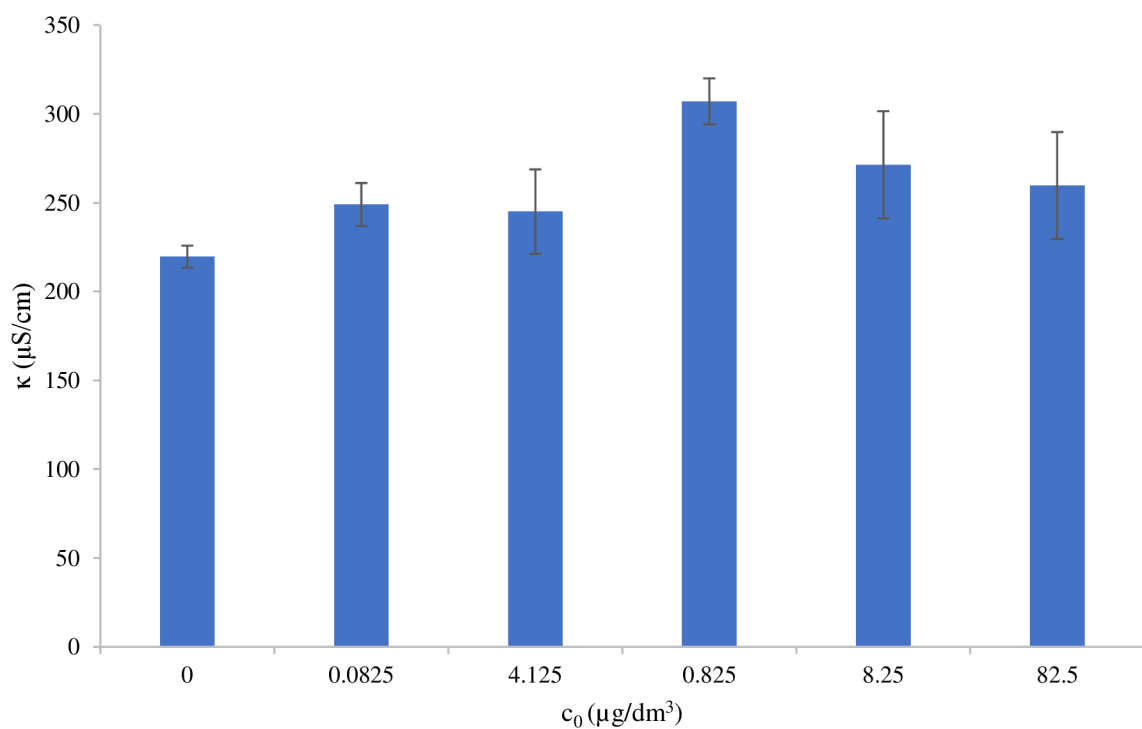
Rovnako ako pri hodnotách pH, porovnaním hodnôt vodivosti pre sorpciu a desorpciu, došlo pravdepodobne s ubúdajúcim množstvom k výraznému nárastu v hodnotách vodivosti. Naopak jeho postupnou desorpciou došlo síce k nárastu v hodnotách vodivosti, ale nie až tak výraznému.

Zároveň mohlo aj napriek centrifugácií a prefiltraniu supernatantu dôjsť k preniknutiu iónov z pôdy do roztoku, čo mohlo ovplyvniť hodnoty pH a vodivosti.

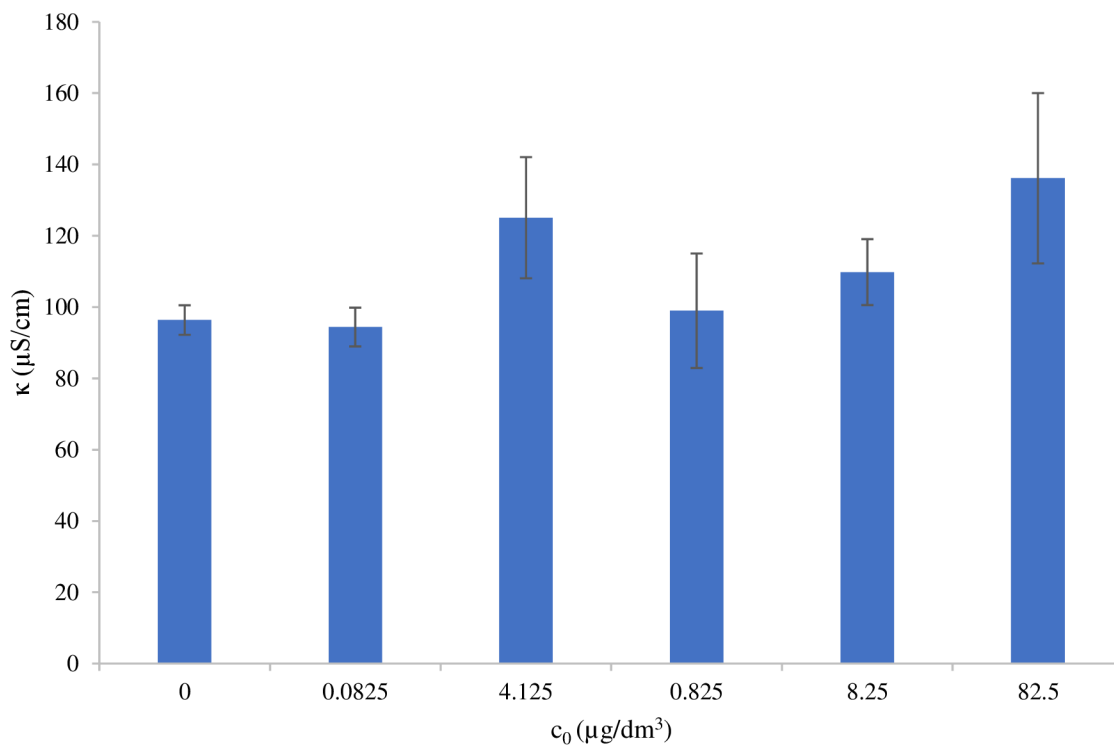
Jednotlivé zmeny, ktoré nastali sú zaznamenané v nasledujúcich grafoch.



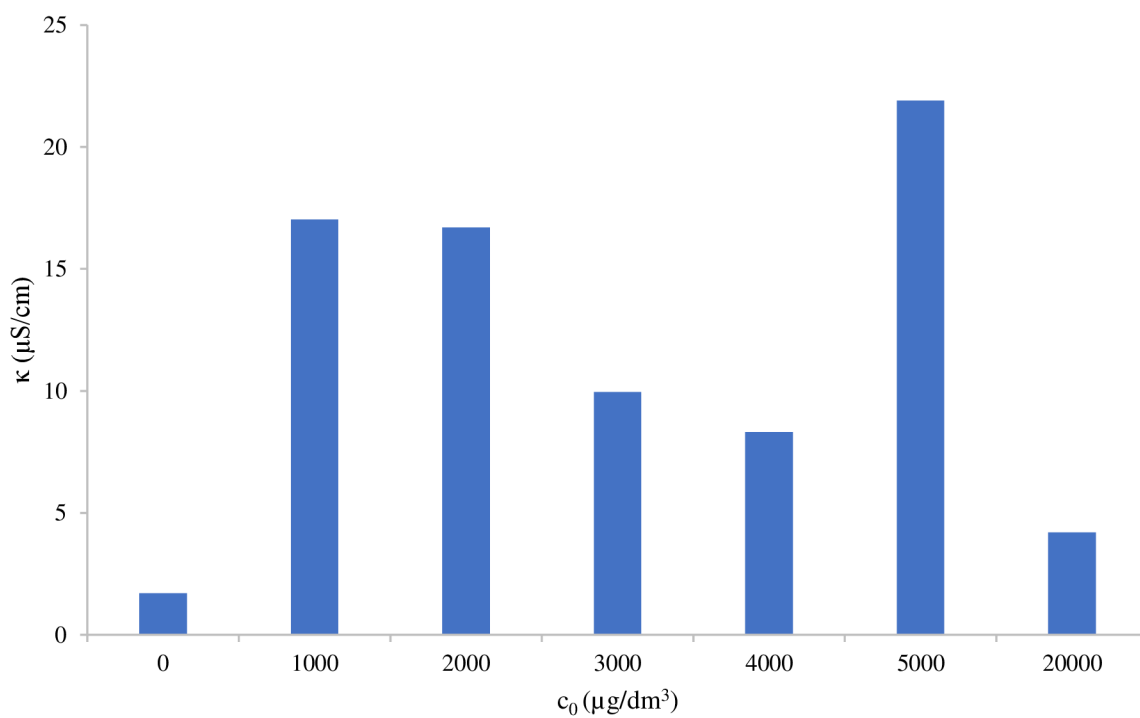
Graf č.17: Zaznamenané hodnoty vodivosti pôvodných roztokov v prvom experimente



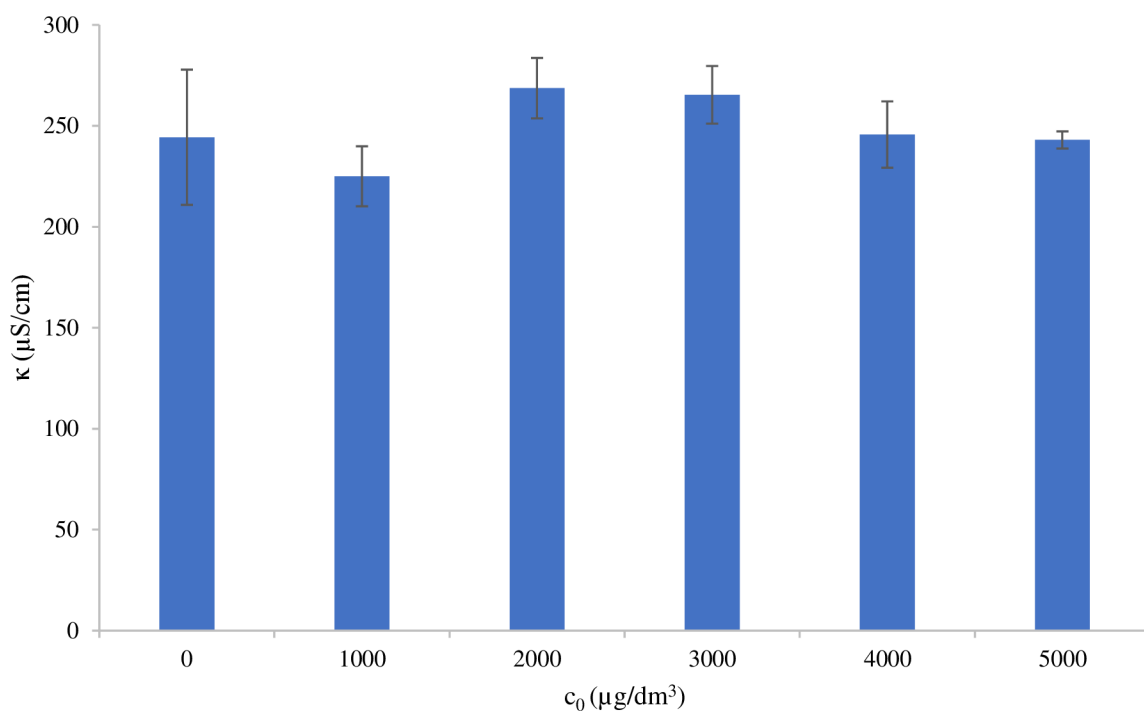
Graf č.18: Zaznamenané hodnoty vodivosti vzoriek po sorpcii v prvom experimente



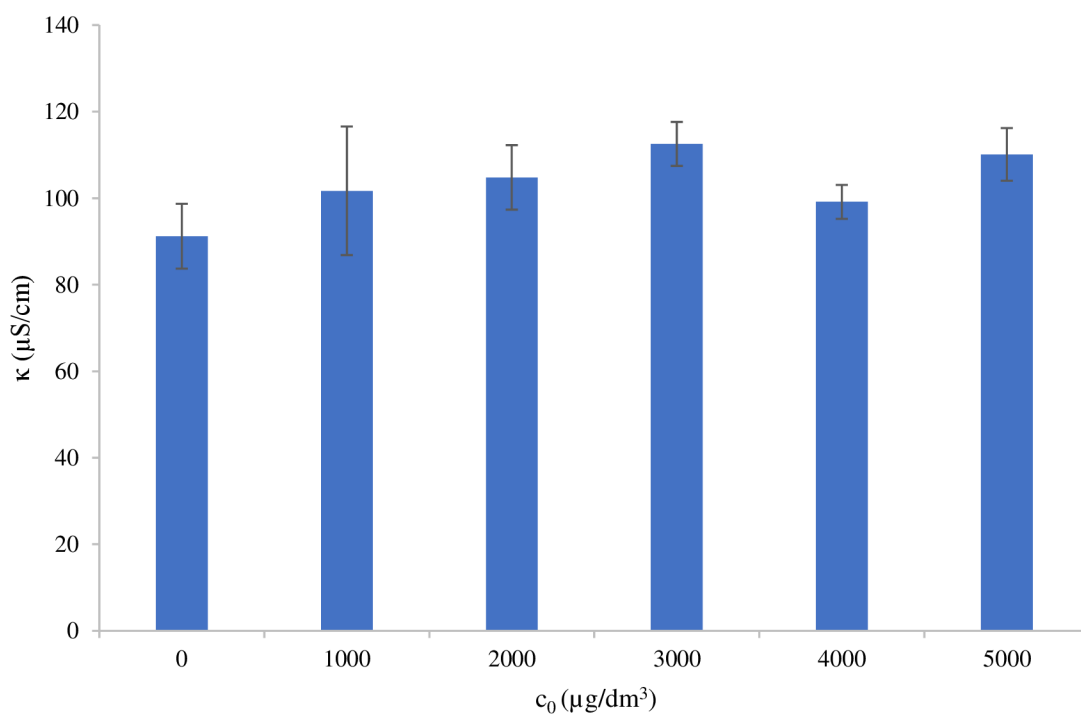
Graf č.19: Zaznamenané hodnoty vodivosti vzoriek po desorpcii v prvom experimente



Graf č.20: Zaznamenané hodnoty vodivosti vzoriek po sorpcii v prvom experimente



Graf č.21: Zaznamenané hodnoty vodivosti vzoriek po sorpcii v druhom experimente



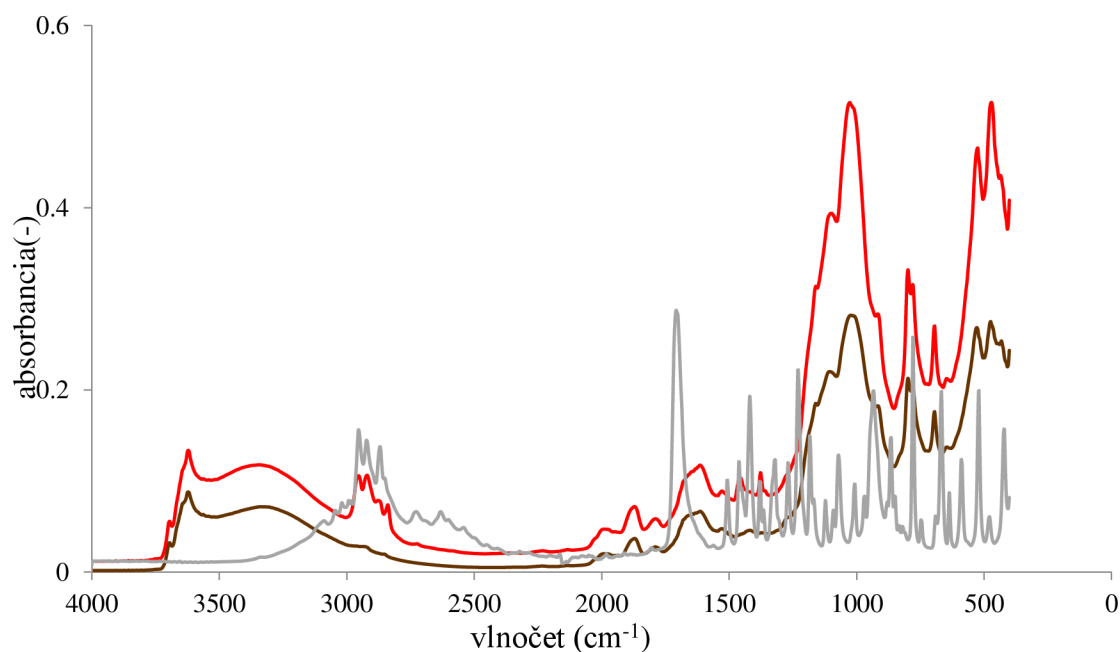
Graf č.22: Zaznamenané hodnoty vodivosti vzoriek po desorpcii v druhom experimente

1.14 FT-IR spektroskopia

Pomocou FT-IR spektrometru Nicolet iS50 použitím metódy DRIFT boli zaznamenané spektrá pôdy (hnedá), IBF (červená), a pôdy s IBF po desorpcii (sivá), ktoré sú zobrazené v *Grafe č.23*. Široké pásmo zaznamenané pri hodnote 3 400 až 3 300 cm^{-1} je u všetkých spektier primárne pripisované prítomným OH skupinám, ktoré sú naviazané vodíkovými mostíkmi. Zároveň sa na ňom podieľa aj väzba N-H z rôznych funkčných skupín.

V spektre pôdy je pri hodnotách v rozmedzí 2 935 cm^{-1} až 2 925 cm^{-1} a 2 850 cm^{-1} pás a rameno, ktoré sú pripisované asymetrickej a symetrickej C-H väzbe u CH_2 skupín. Jemný pás s dvoma píkmi v rozmedzí hodnôt 1 650 cm^{-1} až 1 620 cm^{-1} je pripisovaný aromatickým vibráciám C=C.

Po naviazaní IBF na pôdu boli zaznamenané nasledujúce zmeny v porovnaní so spektrami IBF a pôdy. Široké pásmo v oblasti hodnôt 3 400 cm^{-1} až 3 300 cm^{-1} nie je prítomné, namiesto toho je pozorovaný postupný nárast v hodnotách absorpcie. V oblasti v rozmedzí hodnôt 3 000 až 2 800 cm^{-1} sú zaznamenané výraznejšie vibrácie väzieb C-H, C-H₂ a C-H₃ než v spektre IBF. Tieto vibrácie pravdepodobne pochádzajú z IBF alebo aj z pôdy. Následne po naviazaní IBF na pôdu sú pozorované v rozmedzí hodnôt 1 750 cm^{-1} až 450 cm^{-1} viaceré píky. Najvýraznejší pík je zaznamenaný v hodnote 1 700 cm^{-1} . V tejto hodnote je v spektre pôdy, konkrétne v rozmedzí hodnôt 1 715 cm^{-1} až 1 710 cm^{-1} , viditeľný pás, dôsledkom C=O napínaním COOH skupiny.



Graf č.23: FT-IR spektrum Ibuprofénu s pôdou

ZÁVER

V tejto bakalárskej práci je riešená problematika prítomnosti liečiv a hormónov v pôde a ich následná interakcia s pôdnou organickou hmotou. Táto téma je v súčasnosti vážnym problémom, keďže dochádza k neustálemu transportu týchto látok do pôdy a následne v závislosti od ich vlastností môžu putovať ďalej do vodného ekosystému. V takýchto prípadoch môžu teda negatívne ovplyvňovať nielen organizmy žijúce v pôde, ale aj vo vode. Podrobnejšie boli popísané liečivá a hormóny, ktoré sa vyskytujú najčastejšie v pôde a proces interakcie bol zaznamenaný u protizápalového nesteroidného lieku – Ibuprofenu .

V rámci experimentu boli použité lužné pôdy (čiernice) zo sedimentu rieky Bečva z oblasti Jablůnka. Daná pôda slúžila ako matrica na sorpciu a desorpciu konkrétnych látok. Vo vykonaných experimentoch bol pozorovaný priebeh sorpcie a desorpcie protizápalového nesteroidného lieku – Ibuprofenu.

Experimenty boli vykonané v dvoch cykloch, kde v prvom bola pozorovaná sorpcia liečiva na pôdu a v druhom jeho následná desorpcia. Po ukončení jednotlivých procesov boli zaznamenané zmeny v pH, vodivosti a absorbancii. Finálna analýza kvapalinovou chromatografiou s hmotnostne spektrometrickou detekciou poslúžila na upresnenie zmien, ktoré nastali v koncentráciách jednotlivých roztokov.

Celkovo boli vykonané dva experimenty s IBF, dôvodom bola nutnosť optimalizácie metódy, keďže HPLC/MS nedokázala poskytnúť informáciu o danej zmene, ktorá nastala po sorpcii a desorpcii. Upravené boli podmienky analýzy na HPLC/MS a spoločne s nimi aj postup prípravy roztokov IBF.

Z grafov je možné pozorovať výrazný nárast v hodnotách účinnosti sorpcie a teda nárast v množstve IBF, ktorý sa naviazal na pôdu. Naopak v hodnotách účinnosti desorpcie bol tiež zaznamenaný nárast, ale nie až tak výrazný. Z tohto pozorovania vyplýva, že väčšina IBF sa vyskytovala v naviazanej podobe.

Ak by sme tieto výsledky aplikovali v realite, znamenal by nárast v koncentráciách IBF v pôde jeho nižší výskyt v mobilnej podobe. Vo väčšine prípadov sa IBF vyskytuje v prírode v nižších koncentráciách a teda sa zvyšuje riziko jeho transportu do podzemných vôd a prostredníctvom nich by mohol ďalej postupovať do životného prostredia.

Proces sorpcie a desorpcie sú tiež výrazne ovplyvňované rôznymi faktormi. Nasledovať by mali ďalšie experimenty, kde použitím danej metódy by mal byť zaznamenaný priebeh sorpcie a desorpcie jednotlivých hormónov a liečiv často sa vyskytujúcich v pôde. Zároveň je potrebné zohľadniť aj pôsobenie faktorov ako je zmena pH, iónovej sily, teploty a iných na sorpciu, ale najmä na desorpciu. Keďže možné vplyvy, ktoré môžu ovplyvňovať desorpciu sú málo preštudované.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] AL-FARSI, Rayal. a kol. Assessing the Presence of Pharmaceuticals in Soil and Plants Irrigated with Treated Wastewater in Oman. *Int J Recycl Org Waste Agricult* [online]. 2018, **7**(4), 1-12 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1007/s40093-018-0202-1. ISSN 2251-7715. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40093-018-0202-1>
- [2] KUSTER, Marina, Maria JOSÉ LÓPEZ DE ALDA a Damiá BARCELÓ. Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2004, **23**(10-11), 790-798. DOI: 10.1021/ac015717z Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604030390>
- [3] MONTEIRO, Sara C. a Alistair BOXALL. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. WHITACRE, David M. *Reviews of environmental contamination and toxicology* [online]. 202. New York: Springer, New York, NY, 2010, s. 53-154 [cit. 2019-05-19]. ISBN 978-1-4419-1157-5. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/38075660_Occurrence_and_Fate_of_Human_Pharmaceuticals_in_the_Environment
- [4] ADEEL, Muhammad, Dennis FRANCIS a Xiaoming SONG. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*. 2017, **2017**(99), 107-119. DOI: 10.1016/j.envint.2016.12.010 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016304494>
- [5] SHRESTHA, Suman, Francis CASEY a Heldur HAKK. Fate and Transformation of an Estrogen Conjugate and Its Metabolites in Agricultural Soils. *Environmental Science and Technology*. 2012, **46**(20), 11047-11053. DOI: 10.1021/es3021765. ISSN 1520-5851 Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es3021765>
- [6] SHERR, Frank. *Sorption, degradation and transport of estrogens and estrogen sulphates in agricultural soils*. Lincoln University Faculty of Agricultural and Life Science Soil and Physical Science Group, 2009. Dizertačná práca. University of Bayreuth.
- [7] SCHERR, Frank a Ajit SARMAH. Simultaneous analysis of free and sulfo-conjugated steroid estrogens in artificial urine solution and agricultural soils by high-performance liquid chromatography. *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*. 2011, **46**(8), 763-72. DOI: 10.1080/03601234.2012.597702. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601234.2012.597702?journalCode=le sb20>
- [8] GEOPPERT, Nadine, Ishai DROR a Brian BERKOWITZ. Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil. *Chemosphere*. 2014, **95**(1), 336-345. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.039 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513012794?via%3Dihub>

- [9] MA, Rui, Tian C. ZHANG a Shannon L. BARTELT-HUNT. Influence of Soil Properties and Test Conditions on Sorption and Desorption of Testosterone. *Journal of Environmental Engineering*. 2015, **141**(7). DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000937. ISSN 0733-9372 Dostupné z: <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000937>
- [10] KUSTER, Marina, Maria JOSÉ LÓPEZ DE ALDA a Damiá BARCELÓ. Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2004, **23**(10-11), 790-798. DOI: 10.1016/j.trac.2004.08.007 ISSN 01659936 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993604030390>
- [11] SPOTREBA HUMÁNNYCH LIEKOV A ZDRAVOTNÍCKYCH POMÔCOK V SR 2016. *Národné centrum zdravotníckych informácií* [online]. 2017 [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.nczisk.sk/Aktuality/Pages/Spotreba-humannych-liekov-a-zdravotnickych-pomocok-v-SR-2016.aspx>
- [12] ROSA, Ján. *Nakládání s odpady v lékárně se zaměřením na zpětný odběr a likvidaci léčiv*. Čelákovice, 2015. Diplomová práce. Vyšší odborná škola, střední škola, jazyková škola správnem státní jazykové zkoušky a základní škola MILLS, s.r.o.
- [13] KUMAR, Kuidip, Yogesh CHANDER, Satish C. GUPTA a Ashok SINGH. Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment. *Advances in Agronom*. 2005, **87**(1), 1-54. DOI: 10.1016/S0065-2113(05)87001-4. ISSN 0065-2113 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065211305870014>
- [14] DÍAZ-CRUZ, M.Silvia a Maríaj. LÓPEZ DE ALDA. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludg. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2003, **22**(6), 340-351. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)00603-4 ISSN 0165-9936 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993603006034>
- [15] LUBICK, Naomi. Drugs in the Environment: Do Pharmaceutical Take-Back Programs Make a Difference?. *Environ Health Perspective*. 2010, **118**(5), A210-A214. DOI: 10.1289/ehp.118-a210 Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2866706/>
- [16] Prošlé léky často končí v odpadu. Víte, co se s nimi stane?. *Česká televize* [online]. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <http://www.ceskatelevize.cz/ct24/domaci/1507638-prosle-leky-casto-konci-v-odpadu-vite-co-se-s-nimi-stane>
- [17] Kilogramy nepoužitých léčiv putují ke každoroční likvidaci. *Alphega lékárna* [online]. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.alphega-lekarna.cz/kilogramy-nepouzitych-leciv>
- [18] GRASSI, M., L. RIZZO a A. FARINA. Endocrine disruptors compounds, pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater: implications for agricultural reuse and their removal by adsorption proces. *Environmental science and pollution research international*. 2013, **20**(6). DOI: 10.1007/s11356-013-1636-7. ISSN

- 1614-7499 Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-013-1636-7>
- [19] MA, Rui, Tian C. ZHANG a Shannon L. BARTELT-HUNT. Influence of Soil Properties and Test Conditions on Sorption and Desorption of Testosterone. *Journal of Environmental Engineering*. 2015, **141**(7). DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000937. Dostupné z: <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000937>
- [20] YING, Guang-Guo a Rai S KOOKANA. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*. 2002, **28**(6), 545-551. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00075-2 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412002000752>
- [21] KOZAREK, J.L. a M.L. WOLFE. Sorption of estrogen to three agricultural soils from virginia, USA. *Soil & Water Division*. 2008, **51**(5), 1591-1597. DOI: 10.13031/2013.25316. Dostupné z: <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/48199>
- [22] BONIN, Julie L. a Myrna J. SIMPSON. Sorption of steroid estrogens to soil and soil constituents in single- and multi-sorbate systems. *Environmental Chemistry*. 2009, **26**(12), 2604-2610. DOI: 10.1897/07-118.1 Dostupné z: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1897/07-118.1>
- [23] LAI, K. M. a K. L. JOHNSON. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine System. *Environmental Science and Technology*. 2000, **34**(18), 3890-3894. DOI: 10.1021/es9912729. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9912729>
- [24] D'ALESSIO, Matteo a Dharni VASUDEVAN. Fate and transport of selected estrogen compounds in Hawaii soils: Effect of soil type and macropores. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2014, **166**(1), 1-10. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2014.07.006 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772214001144>
- [25] STUMPE, Britta a Bernd MARSCHNER. Long-term sewage sludge application and wastewater irrigation on the mineralization and sorption of 17 β -estradiol and testosterone in soils. *Science of the Environment*. 2007, **374**(2-3), 282-291. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.025 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969706009557?via%3Dihub>
- [26] MASHTARE, Michael L. a Bushra KHAN. Evaluating stereoselective sorption by soils of 17 α -estradiol and 17 β -estradiol. *Chemosphere*. 2011, **82**(6), 847-852. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.021 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510013032>
- [27] HILDEBRAND, Cindy a Kathleen L. LONDRY. Sorption and Desorption of Three Endocrine Disrupters in Soils. *Journal of Environmental Science and Health*. 2006, **41**(6), 907-921. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001001 Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03601230600806020>

- [28] VAN EMMERIK, T., B.B. JOHNSON a J.D. WELLS. Sorption of 17beta-estradiol onto selected soil minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, **266**(1), 33-39. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00597-6. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703005976>
- [29] OH, Sanghwa, Won Sik SHIN a Hong Tae KIM. Effects of pH, dissolved organic matter, and salinity on ibuprofen sorption on sediment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, **23**(22). DOI: 10.1007/s11356-016-7503-6. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-7503-6>
- [30] HILLER, Edgar a Martin ŠEBESTA. Effect of temperature and Soil pH on the sorption of ibuprofen in agricultural soil. *Soil and Water Research*. 2017, **12**(2). DOI: 10.17221/6/2016-SWR. Dostupné z: https://www.agriculturejournals.cz/web/swr.htm?type=article&id=6_2016-SWR
- [31] ZHANG, Jie. a spol. Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils. *Journal of Environmental Science*. 2009, **21**(1), 632-640. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62318-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074208623189>
- [32] ZHANG, Ya-Lei. Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: Effect of soil type, dissolved organic matter, and pH. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, **21**(9). DOI: 10.1007/s11356-014-2493-8. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-2493-8>
- [33] CHEFETZ, B. Characterization of Organic Matter in Soils by Thermochemolysis Using Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH). *Soil Society of America Journal*. 2000, **64**(2). DOI: 10.2136/sssaj2000.642583x. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-organic-matter-in-soils-by-Chefetz-Chen/8ca26aa69506b0d4295b17e7d952b962f1d7e408>
- [34] ZHANG, Ying. Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil. *Chemosphere*. 2017, **174**(1), 628-637. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.027. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517302059?via%3Dihub>
- [35] ZHU, Dongqiang, Joseph J. PIGNATELLO, Seunghun HYUND a Linda LEE. Evidence for π - π Electron Donor-Acceptor Interactions between π -Donor Aromatic Compounds and π -Acceptor Sites in Soil Organic Matter through pH Effects on Sorption. *Environmental Science and Technology*. 2004, **38**(16), 4361-4368. DOI: 10.1021/es035379e. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es035379e>
- [36] CHEFETZ, Benny, Tamar MUALEM a Julius BEN-ARI. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*. 2008, **73**(8), 1335-1343. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.070. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508008643>

- [37] DRILLIA, Panagiota, Katerina STAMATELATOU a Gerasimos LYBERATOS. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*. 2005, **60**(8), 1034-1044. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.032 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505001748?via%3Dihub>
- [38] NOVÁKOVÁ, Šárka. *Stabilita půdní organické hmoty a huminových látek*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [39] JASIM, Hadi H. a Nehad K. ASBED. Determination of Ibuprofen in Aqueous Solutions and Pharmaceutical Preparations by UV-VIS Spectrophotometric. *Journal of Al-Nahrain University*. 2015, **18**(2), 1-9. ISSN 26635461.

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

17 β E2	17 β -estradiol
17 α E2	17 α -estradiol
DCF	Diklofenak
DW	Suchá hmotnosť
E3	Estriol
E1	Estrón
E2	Estradiol
EE2	Etynelestradiol
EDC	Zlúčeniny narúšajúce endokrinný systém
FT-IR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
HA	Humínová kyselina
HPLC	Vysokoučinná kvapalinová chromatografia
HST	Hormonálna substitučná liečba
IBF	Ibuprofén
K _d	Sorpčný koeficient
K _{ow}	Rozdeľovací koeficient n-oktanol/voda
KTF	Ketofrén
LSC	Adsorpčná chromatografia
M	Molekulová hmotnosť
MeEE2	Mestranol
MS	Hmotnostný spektrometer
NOR	Norfloxacín
NPX	Naproxén
OM	Organická hmota
pK _a	Disociačná konštanta acidity
PPCP	Liečivá a výrobky osobnej starostlivosti
SPE	Extrakcia tuhou fázou