

# 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

## MOBILITA LÉČIV V PŮDNÍCH SYSTÉMECH

MOBILITY OF PHARMACEUTICALS IN SOIL SYSTEMS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kristína Slaninová

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

BRNO 2023

prof. Ing. Martina Klučáková,  
Ph.D.

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1776/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Kristína Slaninová**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Mobilita léčiv v půdních systémech

### Zadání bakalářské práce:

1. Seznámit se s problematikou výskytu a chování léčiv v půdách.
2. Seznámit se s možnostmi studia transportu léčiv v půdách.
3. Na základě poznatků získaných v předchozích bodech navrhnout a provést experimenty.
4. Zhodnotit výsledky experimentů a formulovat závěry.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

-----  
Kristína Slaninová  
studentka

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

V dôsledku nesprávnej likvidácie sú liečivá z domácností, priemyslu alebo nemocníc vypúšťané do životného prostredia. Ďalším zdrojom, ktorým sa liečivá dostávajú do životného prostredia je hnojenie pôdy organickými hnojivami, alebo inými prírodnými hnojivami obsahujúcimi živočíšne výkaly. Liečivá prenikajú do životného prostredia cez kanalizáciu, dostávajú sa do odpadových vôd, podzemných vôd, povrchových vôd, pitnej vody či pôdy a predstavujú environmentálnu hrozbu. Potenciálnym riešením problému výskytu liečiv v pôde by mohli byť chelatačné vlastnosti organickej časti pôdy, ktorá dokáže zabrániť migrácii daného liečiva. Do skupiny liečiv často detekovaných v životnom prostredí patrí sulfatiazol. Sulfatiazol je sulfónamidové antibiotikum, ktoré sa využíva najmä vo veterinárnej medicíne.

Cieľom tejto bakalárskej práce je stanoviť koncentračný profil sulfatiazolu v pôdnom stĺpci a určiť jeho difúzne koeficienty. Súčasťou práce je aj štúdium sorpcie a desorpcie sulfatiazolu na pôdu.

## **ABSTRACT**

As a result of improper disposal, pharmaceuticals from households, industry or hospitals are discharged into the environment. Another source through which pharmaceuticals enter the environment is the fertilization of the soil with organic fertilizers or other natural fertilizers containing animal excreta. Medications penetrate into the environment through sewage, entering wastewater, groundwater, surface water, drinking water, and soil, posing an environmental threat. Chelating properties of the organic component of soil could potentially be a solution to the problem of medication presence in soil by preventing migration of the medication. Sulfathiazole is among the group of medications frequently detected in the environment. Sulfathiazole is a sulfonamide antibiotic primarily used in veterinary medicine.

The aim of this bachelor's thesis is to determine the concentration profile of sulfathiazole in the soil column and to identify its diffusion coefficients. The thesis also includes a study of the sorption and desorption of sulfathiazole in soil.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

sulfatiazol, pôda, pôdna organická hmota, humínové látky, difúzny koeficient, sorpcia

## **KEYWORDS**

sulfathiazole, soil, soil organic matter, humic substances, diffusion coefficient, sorption

SLANINOVÁ, Kristína. *Mobilita léčiv v půdních systémech* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-01-18]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/148934>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí 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 poďakovala vedúcej mojej bakalárskej práce pani prof. Ing. Martine Klučákovej, Ph.D. za cenné rady pri písaní bakalárskej práce. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Petre Závodskej za jej pomoc, ochotu a trpezlivosť pri spracovávaní experimentálnej časti práce. V neposlednom rade patrí vďaka aj mojej rodine a priateľom za ich podporu počas celého môjho štúdia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>8</b>
2.1	Pôda .....	8
2.1.1	Pôdna organická hmota .....	8
2.1.2	Humínové látky .....	9
2.1.3	Charakterizácia pôdy .....	11
2.2	Liečivá .....	11
2.2.1	Distribúcia liečiv do životného prostredia .....	12
2.2.2	Metódy eliminácie liečiv .....	13
2.2.3	Sulfónamidové antibiotiká .....	14
2.2.4	Analytické metódy pre stanovenie liečiv .....	15
2.3	Difúzia .....	16
2.3.1	Prvý Fickov zákon .....	16
2.3.2	Druhý Fickov zákon .....	17
2.4	Súčasný stav riešenej problematiky .....	19
<b>3</b>	<b>PRAKTICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>22</b>
3.1	Použité chemikálie .....	22
3.2	Použité prístroje .....	22
3.3	Príprava roztokov .....	22
3.3.1	Roztok hexahydrátu chloridu horečnatého .....	22
3.3.2	Roztok sulfatiazolu .....	22
3.4	Difúzne experimenty .....	23
3.4.1	Prvá súprava vzoriek .....	23
3.4.2	Druhá súprava vzoriek .....	24
3.5	Sorpcie a desorpcie .....	25
3.6	FT-IR spektrometria .....	25
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY</b> .....	<b>26</b>
4.1	Charakteristika pôdy .....	26
4.2	Difúzne experimenty .....	27
4.2.1	Prvá súprava vzoriek .....	29
4.2.2	Druhá súprava vzoriek .....	30
4.3	Sorpcie a desorpcie .....	31
4.4	FT-IR spektrometria .....	35

<b>5</b>	<b>ZÁVER</b> .....	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b> .....	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK</b> .....	<b>42</b>
7.1	Použité symboly .....	42
7.2	Použité skratky .....	42
<b>8</b>	<b>ZOZNAM PRÍLOH</b> .....	<b>43</b>
<b>9</b>	<b>PRÍLOHY</b> .....	<b>44</b>

# 1 ÚVOD

Liečivá natívnej formy alebo ako aktívne či neaktívne metabolity sa cez kanalizáciu dostávajú do odpadových vôd, podzemných a povrchových vôd, ale aj do pitnej vody či pôdy. V posledných rokoch sa liečivá stávajú všadeprítomnými v životnom prostredí a sú dôležitou environmentálnou otázkou. Výmena živín, chemických látok, energie a uhlíka medzi organickou hmotou, pôdou, vodným ekosystémom a atmosférou je veľmi dôležitá pre poľnohospodárstvo, kvalitu vody, klímu a životné prostredie.

So zvyšujúcim pokrokom, najmä v analytickej chémii, sa otvárajú možnosti skúmať dopad liečiv a ich metabolitov na rôzne zložky ekosystému. Na základe rôznych štúdií je možné skúmať spávanie týchto mikropolutantov na ich ceste od užívateľa, čistiarne, až po nežiaduci vplyv na živočíchy a poľnohospodárstvo.

Podľa štúdií sú najviac rizikové najmä hormonálne, antibiotické a protizápalové liečivá. Do skupiny sulfónamidov (antibiotických liečiv), využívajúcich sa najmä vo veterinárnej medicíne, patrí aj sulfatiazol.

Cieľom tejto bakalárskej práce je sledovať transport sulfatiazolu v pôdnom stĺpci a určiť jeho difuzivitu. Súčasťou práce je štúdium sorpcie a desorpcie sulfatiazolu. Vzorky pôdy boli ďalej analyzované aj pomocou chromatografie a spektroskopickými metódami FT-IR.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Pôda

Pôda patrí medzi najnevyhnutnejšie prírodné zdroje pre existenciu života na zemi. Kvalita života ľudí a zvierat závisí od kvality pôdy a od druhu a kvality rastlín na nej pestovaných. Vedný odbor, ktorý sa zaoberá štúdiom pôdy, sa nazýva pedológia a proces tvorby pôdy sa označuje ako pedogenéza. Pôda je komplexný agregát anorganickej a organickej hmoty, ktorá pokrýva najvrchnejšiu vrstvu kontinentálnej kôry. Formuje sa z hornín. Obsahuje hmotu vo všetkých troch skupenstvách: tuhú, kvapalnú a plynnú. [1].

#### *Vlastnosti pôdy*

Pôda má mnoho vlastností, ale tie, ktoré sa bežne študujú, sú farba, textúra, minerálne a chemické zloženie, vlastnosti výmeny iónov a pH pôdneho roztoku, ako aj organický obsah pôdy a interakcie medzi zložkami pôdy [1].

#### *Prvky v pôde*

Hlavné prvky v pôde a ich pomerné zastúpenie je nasledovné:



Väčšina týchto prvkov pochádza z protolitu (pôvodnej materskej horniny). Vo väčšine pôd sú však podiely C, N a S oveľa vyššie. Je to spôsobené biologickou aktivitou. Prírodné živiny v pôde môžu byť prirodzene alebo umelo doplnené a pochádzajú z:

- a) atmosféry: dažďová voda, sneh, aerosóly, amoniak, oxidy dusíka, C, H, O
- b) pôdy: makronutrienty: N, P, K, Na, Ca, Mg, S  
mikroživiny: Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B, Cl.

Hlavná časť dusíka a síry pochádza z atmosféry. Väčšina živín v pôde je inak odvodená chemickou/biochemickou degradáciou hornín. Dochádza k recyklácii živín asimiláciou odumretých a rozložených rastlín a rastlinných materiálov. Mikrobiologická aktivita pomáha pri fixácii dusíka v pôde. Voda v pôde môže pridávať alebo odoberať živiny v závislosti od jej chémie a mobility [1].

#### 2.1.1 Pôdna organická hmota

Pôdna organická hmota sa skladá z odumretých organických látok rastlinného a živočíšneho pôvodu, ktoré sa nachádzajú v rôznom stupni rozkladu. Tento humusotvorný materiál podlieha premenám, ako je mineralizácia, humifikácia, karbonizácia a ulmifikácia (proces rašelinenia). Časť prechádza do sekundárnej novej humusovej látky tvoriacej humus, ktorý patrí k najkomplexnejším a najstabilnejším organickým zložkám pôdy. Humusových látok je však v pôde podstatne menej ako minerálnych, a tak je potrebné podieľať sa na ich navrátení späť do pôdy. Organická hmota vytvára organominerálne komplexy s neživou zložkou pôdy a svojimi vlastnosťami ovplyvňuje mnohé fyzikálne a chemické vlastnosti pôdy. Pôda spolu



s organickou hmotou potom slúži ako tzv. výkonná „biologická továreň“, pretože v pôde látky vznikajú, sú rozkladané a aj transformované [2].

Kvalitná organická hmota pozitívne ovplyvňuje štruktúru pôdy a súčasne tak má vplyv na retenčnú schopnosť pôdy, voda je v pôde zároveň filtrovaná a čistená. Organická hmota má vplyv aj na vzdušný a tepelný režim pôdy a v neposlednom rade detoxifikuje a viaže niektoré škodlivé látky [1].

### **2.1.2 Humínové látky**

Humínové látky sú najdôležitejším zdrojom organického uhlíka v suchozemskom aj vodnom prostredí. Prispievajú k rastu rastlín, sú zodpovedné za štruktúru a fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy a podieľajú sa na väčšine povrchových javov, ktoré sa vyskytujú v pôde. Rozpustnosť frakcií úzko súvisí s molekulovou hmotnosťou, zložitou štruktúrou vetvenia, molekulovou polaritou a ich chemickým zložením. Humínové látky vykazujú silnú tendenciu k interakcii s kationmi kovov v dôsledku ich koloidného charakteru a veľkým počtom povrchových funkčných skupín. Kvôli tomu hrajú dôležitú úlohu pri určovaní mobilizačného/imobilizačného správania kovov v životnom prostredí. Tiež vykazujú silné zadržiavanie atmosférických plynov ako kyslík, dusík a oxid uhličitý, vďaka čomu sú dostupné pre mikroorganizmy, rastliny a tiež na biomineralizáciu. Ďalšou z najvýraznejších vlastností humínových látok je ich schopnosť interagovať s toxickými polutantmi za vzniku vo vode rozpustných a nerozpustných komplexov. Majú potenciál odstraňovať toxické znečisťujúce látky z pôdy, ako aj z vodných systémov, čo by mohlo vyriešiť problém zhoršovania životného prostredia. Je teda zrejmé, že charakterizácia mikroštruktúrnych vlastností humínových látok je nevyhnutná na pochopenie procesov, ktoré prebiehajú v pôde. Mikroštruktúrne vlastnosti humínových látok boli študované pomocou mikroskopie, meraním rozptylu svetla a výpočtových techník [3], [34].

Redoxnou reakciou s anorganickými znečisťujúcimi látkami (striebro, chróm, ortuť, arzén) môžu humínové látky znížiť ich toxicitu a mobilitu v životnom prostredí. Stupeň a rýchlosť týchto reakcií je ovplyvnená koncentráciou a chemickým zložením humínových látok, kyslosťou prostredia, iónovou silou a ďalšími zložkami v pôde. Pokiaľ ide o organické znečisťujúce látky, humínové látky majú fotokatalytickú aktivitu a pod svetlom produkujú veľké množstvo reaktívnych foriem kyslíka, ktoré reagujú s organickými polutantmi, aby urýchlili degradáciu organických znečisťujúcich látok [29].

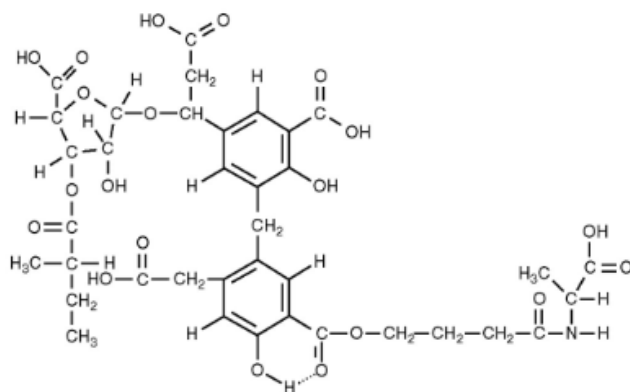
### **Rozdelenie**

Humínové látky možno rozdeliť na základe ich rozpustnosti na fulvokyseliny (FA), hnedé humínové kyseliny (BHA), sivé humínové kyseliny (GHA) a humíny (HU) pri rôznych hodnotách pH. FA sú rozpustné pri akomkoľvek pH, BHA a GHA sú rozpustné v pH 2 a pH 7, vyššie a HU sú nerozpustné pri akomkoľvek pH [3].

#### ***Fulvokyseliny***

Fulvokyseliny sú rozpustné vo vode nezávisle od pH. Sú najsvetlejšie z humínových látok, ich farba je svetložltá až žltohnedá. Okrem najmenej intenzívneho zafarbenia sa vyznačujú

najnižšou molekulárnou hmotnosťou a najnižším stupňom polymerizácie. Molekulovú hmotnosť majú do 2 kilodaltonov. Obsahujú vyšší podiel kyslíka (48 hm. %) ako uhlíka (45 hm. %). Oproti humínovým kyselinám a humínom obsahujú viac karboxylových, karbonylových a fenolických skupín, a zároveň majú menej aromatických kruhov [4].



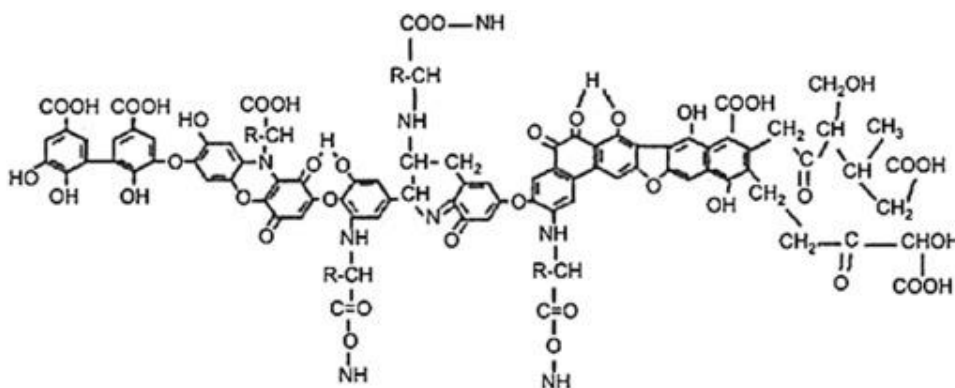
*Obr. 1: Predpokladaný vzorec fulvokyselín [5].*

### *Humíny*

Humíny sú vo vode úplne nerozpustné pri akomkoľvek pH a to vďaka pevným väzbám s anorganickou zložkou pôdy. Vyznačujú sa čiernou farbou, najvyšším stupňom polymerizácie, najvyššou molekulárnou hmotnosťou (radovo zhruba stokrát vyššou ako u fulvinových kyselín). Obsahujú tiež najviac uhlíka (62 hm. %) a najmenej kyslíka (30 hm. %) [4].

### *Humínové kyseliny*

Humínové kyseliny sú takmer nerozpustné vo vode s pH 2 a nižším, naopak pri vyššom pH sa rozpúšťajú. Typická farba je hnedá až hnedočierna. Majú väčšiu molekulovú hmotnosť. Sú menej reaktívne. Rozpúšťajú sa v alkalických roztokoch, nie sú rozpustné v kyslých a neutrálnych vodných roztokoch. Zlá rozpustnosť v kyslých roztokoch je daná zrážaním karboxylových skupín po protonácii. Humínové kyseliny môžu byť získané alkalickým lúhovaním vhodnej matrice a následným oxyslením výluhu [4].



*Obr. 2: Predpokladaný vzorec humínových kyselín [6].*

### 2.1.3 Charakterizácia pôdy

Dve najčastejšie metódy používané pre charakterizáciu pôdy sú FT-IR spektroskopia a TGA.

#### *FT-IR spektroskopia*

Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FT-IR spektroskopia) je forma vibračnej spektroskopie, používaná pre analýzu rôznych chemických procesov v pôde. V strednom infračervenom rozsahu vznikajú vibrácie z mnohých molekúl dôležitých pre životné prostredie ako sú napríklad organické kyseliny, organická hmota, pôda a iné. Je možné ju využiť ako kvantitatívnu analytickú metódu a tiež na stanovenie väzbových mechanizmov v pevných látkach a na povrchoch. Molekulové vibrácie môžu priamo súvisieť s molekulovou symetriou, a preto je často možné presne určiť ako sa molekula viaže na povrchy alebo ako zložku v pevnej fáze z jej infračerveného spektra [6].

#### *TGA*

Tepelná gravimetrická analýza (TGA) je metóda tepelnej analýzy, pri ktorej sa merajú zmeny fyzikálnych a chemických vlastností materiálov ako funkcia zvyšujúcej sa teploty (pri konštantnej rýchlosti ohrevu) alebo ako funkcia času (pri konštantnej teplote alebo konštantnej strate hmotnosti). TGA môže poskytnúť informácie o fyzikálnych a chemických javoch, ako sú fázové prechody druhého rádu vrátane odparovania, sublimácie, absorpcie a desorpcie alebo chemisorpcie, desolvatácie (najmä dehydratácie) a rozkladu. TGA sa bežne používa na charakteristiku materiálov, ktoré vykazujú buď stratu alebo nárast hmotnosti v dôsledku rozkladu, oxidácie alebo straty prchavých látok (vlhkosť) [7].

Najčastejšie aplikácie TGA sú:

- a) charakterizácia materiálu prostredníctvom analýzy charakteristických vzorcov rozkladu;
- b) štúdie degradačných mechanizmov a reakčnej kinetiky;
- c) stanovenie organického obsahu vo vzorke;
- d) stanovenie anorganického obsahu vo vzorke.

V krivke TGA je na osi y percento straty hmoty a na osi x je teplota (alebo čas a väčšinou rýchlosť priameho ohrevu) [7].

## 2.2 Liečivá

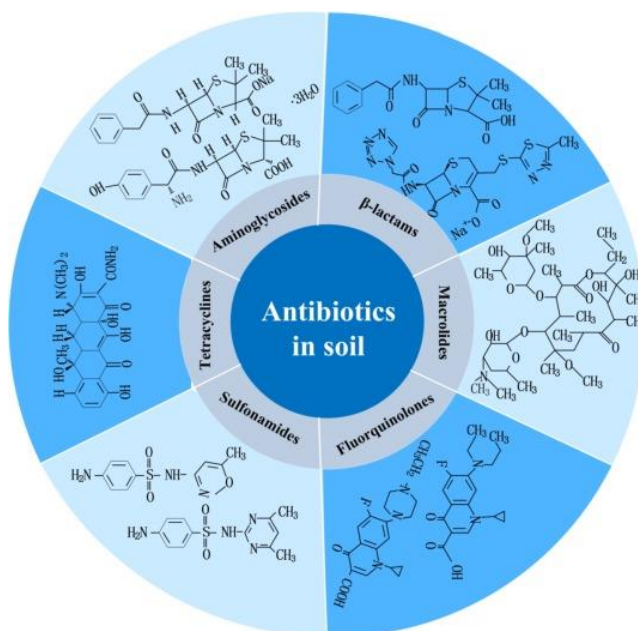
Liečivá sú biologicky aktívne látky používané v humánnej aj veterinárnej medicíne. Používajú sa predovšetkým na terapeutické a preventívne účely, ale nie výlučne, pretože sa široko používajú v chove zvierat a pri výrobe potravín a ako takzvané stimulatory rastu. V minulosti sa na šľachtiteľské účely bežne používali antibiotické rastové stimulanty, ktoré sú teraz zakázané a taktiež rôzne veterinárne lieky [8].

## 2.2.1 Distribúcia liečiv do životného prostredia

Poznáme viacero hlavných zdrojov uvoľňovania liečiv a ich metabolitov do životného prostredia. Hlavným zdrojom je farmaceutický priemysel, z ktorého sa uvoľňujú pri ich výrobe. V dôsledku nesprávnej likvidácie sú liečivá z domácností, priemyslu, nemocníc vypúšťané do životného prostredia. Ďalším zdrojom sú odpadové vody a splaškové kaly z komunálnych čistiarní odpadových vôd. Posledným hlavným zdrojom je hnojenie pôdy organickými hnojivami, alebo inými prírodnými hnojivami obsahujúcimi živočíšne výkaly. Odhadom je uvoľňovanie farmaceuticky účinných látok v dôsledku používania veterinárnych liekov mnohonásobne vyššie ako to, ktoré vyplýva z aplikácie humánnych liekov [8].

### Antibiotiká v pôde

Antibiotiká v pôde predstavujú riziko pre ľudské zdravie a pôdne ekosystémy. Aby sa predišlo týmto potenciálnym rizikám, je dôležité skúmať transport, adsorpciu, biodegradáciu a difúziu týchto liečiv v pôde. Hlavným spôsobom akým sa antibiotiká dostávajú do pôdy je vo forme hnoja, v ktorom nájdeme antibiotiká používané pre liečbu ľudských a zvieracích chorôb. Ďalej sa antibiotiká dostávajú do pôdy z odpadových vôd, poľnohospodárskym zavlažovaním a likvidáciou kalu. V pôdnom prostredí boli detekované rôzne druhy antibiotík, napríklad tetracyklíny, fluórchinolony, sulfónamidy, makrolidy, amfenikoly a ďalšie [10].



**Obr. 3:** Druhy antibiotík, ktoré sa najčastejšie vyskytujú v pôde [31].

Antibiotiká vyskytujúce sa v pôde môžu ohroziť bezpečnosť pestovaných poľnohospodárskych produktov, zapríčiniť šírenie baktérií rezistentných na antibiotiká a gény s antibiotickou rezistenciou. Prevencia kontaminácie pôdy je teda kľúčovým procesom [31].

## ***Adsorpcia a transport***

Adsorpcia a transport ovplyvňujú degradáciu a výskyt antibiotík v pôde.

Adsorpcia je schopnosť všetkých pevných látok priťahovať na svoj povrch molekuly plynov alebo roztokov, s ktorými sú v kontakte. Môže prebiehať aj na povrchu kvapalín a môže byť fyzikálnej alebo chemickej povahy. Fyzikálna adsorpcia pripomína kondenzáciu plynov na kvapaliny a závisí od fyzikálnych, Van der Waalsových síl, od sily príťažlivosti medzi pevným adsorbentom a molekulami adsorbátu. Pri chemickej adsorpcii sú plyny držané na pevnom povrchu chemickými silami, ktoré sú špecifické pre každý povrch a každý plyn. Chemická adsorpcia sa zvyčajne vyskytuje pri vyšších teplotách, ako sú teploty, pri ktorých dochádza k fyzikálnej adsorpcii; okrem toho je chemická adsorpcia zvyčajne pomalší proces ako fyzikálna adsorpcia a je potrebná aktivačná energia [11].

Faktory ovplyvňujúce adsorpciu antibiotík v pôde sú vlastnosti antibiotík (napr. molekulárna štruktúra, hydrofóbnosť, polarita, polarizovateľnosť a priestorová konfigurácia) a vlastnosti pôdy (napr. pôdny typ, pH pôdy, koexistujúce ióny a pôdna organická hmota). Antibiotiká môžu vykazovať rôzne adsorpčné vlastnosti v pôde, vďaka ich rôznym funkčným skupinám a substituentom na štruktúrach [10].

Antibiotiká môžu byť z pôdy transportované do kanalizácií, potokov, riek, podzemných vôd a ďalších. Ich transportné správanie je ovplyvnené vlastnosťami antibiotík a pôdy a klimatickými podmienkami. Koloidy hnojív v pôde majú významný vplyv na transportné správanie antibiotík, pretože suspendované mobilné koloidy môžu slúžiť ako nosiče pre iné rozpustené látky a častice na zvýšenie transportu kontaminantov [10], [31].

### **2.2.2 Metódy eliminácie liečiv**

#### ***Sorpcia antibiotík***

Mobilita a transport antibiotík v pôde závisí aj od ich sorpčného správania, ktoré môžeme určiť z experimentálne stanoveného distribučného koeficientu  $K_d$ . Sorpciu najviac ovplyvňujú vlastnosti pôdy, obsah organického uhlíka, iónová sila, textúra a pH, obsah ílu. Sorpcia antibiotika v pôde zníži jeho mobilitu a reaktivitu. Predpokladá sa, že k sorpcii dochádza prostredníctvom hydrofóbného rozdeľovania na pôdnej organickej hmote, čo neplatí pre antibiotiká s ionizovateľnými skupinami, kde sú významné elektrostatické interakcie a vodíkové väzby [11].

#### ***Biodegradácia antibiotík v pôde***

Hlavnou cestou degradácie antibiotík v pôde je aeróbná biodegradácia. Antibiotiká v pôde sa môžu stať časťou organizmu alebo môžu byť degradované na malé netoxické molekuly anorganických a organických látok. Biodegradácia je prirodzený proces, pri ktorom sa organické chemikálie v životnom prostredí premieňajú na jednoduchšie zlúčeniny, mineralizujú a redistribuuju prostredníctvom elementárnych cyklov, ako sú cykly uhlíka, dusíka a síry. Biodegradácia sa môže vyskytnúť iba v biosfére, pretože mikroorganizmy zohrávajú ústrednú úlohu v procese biodegradácie [10], [12].

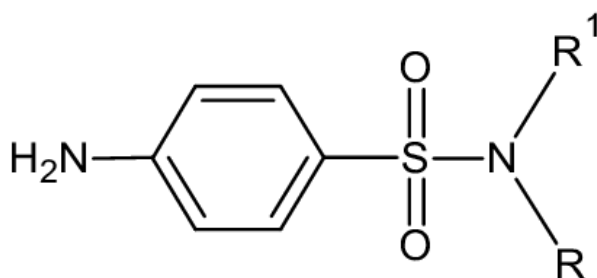
### 2.2.3 Sulfónamidové antibiotiká

Sulfónamidy alebo sulfanilamidy patria do triedy syntetických antimikrobiálnych liečiv, ktoré sa používajú na liečbu bakteriálnych infekcií ľudí a zvierat. Sulfónamidy prerušujú bakteriálnu syntézu kyseliny listovej, ktorá je nevyhnutná pre syntézu bakteriálnej DNA. Majú bakteriostatický účinok, obmedzujú rast baktérií [14], [15].

Sú to organické zlúčeniny síry obsahujúce sulfonamidovú skupinu a rôzne šesť alebo päťčlenné heterocyklické kruhy. Biologicky sa ťažko odbúravajú a spôsobujú choroby tráviaceho a dýchacieho traktu. Sulfonamidové antibiotiká sú veľmi efektívne proti grampozitívnym aj gramnegatívnym baktériám ako je Klebsiella, Salmonella, Esterichia coli, rôzne druhy rodu Enterobacter. Využívajú sa napríklad pri liečbe tonzilitídy, septikémie, meningokokovej meningitíde, bacilárnej dyzentérii a infekciách močových ciest. Medzi sulfónamidové antibiotiká patrí napríklad sulfametoxazol, sulfamerazín, sulfanilamid, sulfapyridín, sulfathiazol. Sulfametoxazol sa používa vo veterinárnej medicíne na liečbu chorôb hospodárskych zvierat, hlavne infekcie gastrointestinálneho traktu a dýchacích ciest. Ďalším využitím je jeho prísada do krmív na podporu rastu zvierat. Pri nadmernom používaní týchto antibiotík dochádza k antimikrobiálnej rezistencii a následne k ich uvoľňovaniu do životného prostredia, čo predstavuje potenciálnu hrozbu pre živočíchy a mikrobiálne spoločenstvá v pôde a vode [14].

#### *Štruktúra sulfónamidových antibiotík*

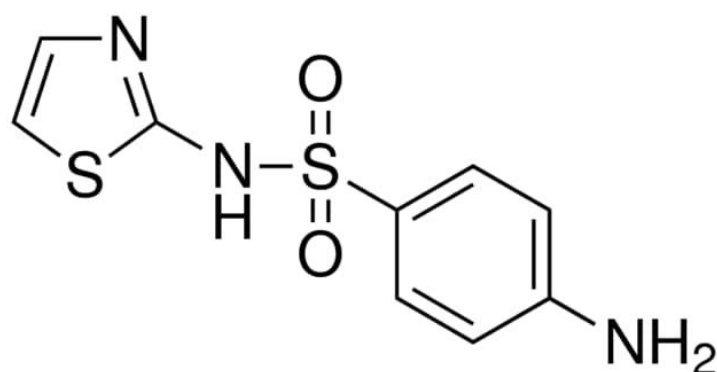
Typická štruktúra sulfónamidových antibiotík zahŕňa centrálny atóm síry, na ktorý sú dvojito väzbou naviazané 2 atómy kyslíka a jednoduchou väzbou atóm dusíka a anilínová skupina. Sulfónamidy vykazujú slabú adsorpciu v pôde, ktorá je zapríčinená dvomi ionizovateľnými skupinami na ich molekulách, 4-aminovým aromatickým a kyslým sulfónamidovým časťami.[10], [14].



*Obr. 4: Všeobecná štruktúra sulfónamidových antibiotík [16].*

#### **Sulfatiazol**

Sulfatiazol taktiež známy ako 2-sulfanilamidotiazol, je krátkodobo pôsobiaca zlúčenina s vysokou aktivitou. Sulfatiazol je biely kryštalický prášok, nerozpustný vo vode, rozpustný vo vodných roztokoch kyselín a zásad. Jeho používanie sa znížilo kvôli vysokému výskytu vedľajších účinkov a do značnej miery bolo nahradené menej toxickými alternatívami. Má úlohu antiinfekčného činidla, kontaminantu životného prostredia a xenobiotika. V kombinácii so sulfacetamidom a sulfabenzamidom sa používa na liečbu vaginálnych infekcií [17].



*Obr. 5: Štruktúra sulfatiazolu [17].*

*Tab. 1: Vlastnosti sulfatiazolu [17].*

<b>Molekulárny vzorec</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>Molárna hmotnosť</b>	255,32 g /mol
<b>Rozpustnosť v H<sub>2</sub>O</b>	<1 mg/ml
<b>Bod topenia</b>	189 °C

#### 2.2.4 Analytické metódy pre stanovenie liečiv

Pre presnú analýzu liečiv je potrebná vysoko citlivá a selektívna metóda.

##### *Chromatografia*

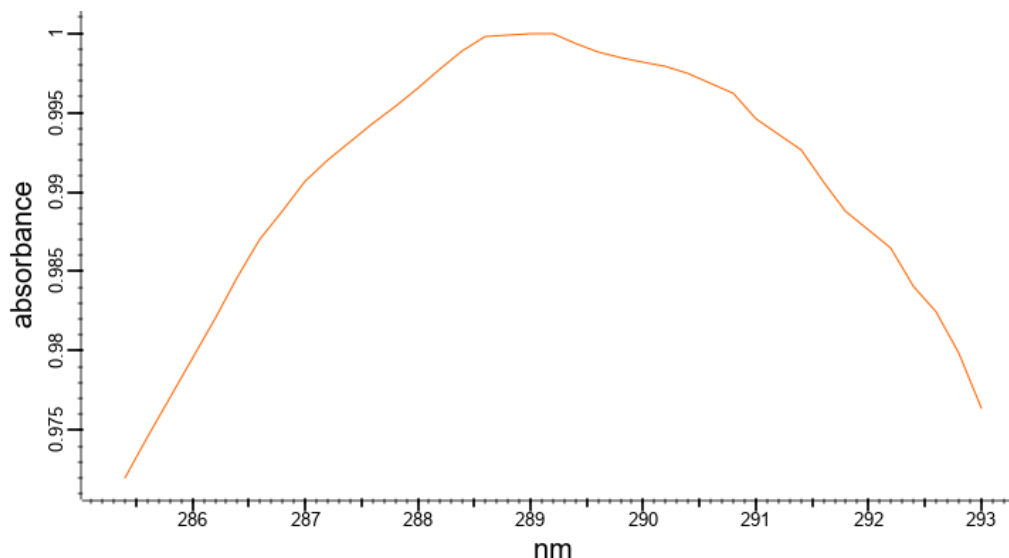
Dve základné metódy pre separáciu a detekciu liečiv pri nízkych koncentráciách sú plynová chromatografia (GC), kvapalinová chromatografia (LC) v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou (MS) alebo tandemovou hmotnostnou spektrometriou (LC-MS-MS). Nie vždy ale LC metóda stačí. Ako ionizátor sa vyžíva elektrosprej a chemická ionizácia za atmosférického tlaku. Tieto metódy sa potom často kombinujú s MS, aby nenastali problémy so zložením vzorku a zle rozlíšiteľným chromatografom. Pri zložitej matici dochádza ale k problémom a preto nahradzuje spojenie LC-MS analyzátor doby letu (TOF), ktorý odstraňuje interferenčný signál [19].

##### *UV-VIS spektrometria*

UV-VIS spektrometria je analytická metóda, ktorá meria vlnové dĺžky UV alebo viditeľného svetla, absorbovaného vzorkou prípadne prechádzajúceho vzorkou a porovnáva ich s referenčnou alebo slepou vzorkou. Absorpcia je ovplyvnená zložením vzorky, poskytuje informácie o tom, čo sa vo vzorke nachádza a v akej koncentrácii. Svetlo (žiarenie) má určité množstvo energie, ktoré je nepriamo úmerné jeho vlnovej dĺžke. Výsledkom spektrometrie

sú absorpčné spektrá, teda hodnoty absorpcie danej látky ako funkcia vlnovej dĺžky. V oblasti UV-VIS sa pohybujeme v rozmedzí vlnových dĺžok 200 – 800 nm [19].

Na *Obr. 6* je znázornené absorpčné spektrum sulfatiazolu.



*Obr. 6: Absorpčné spektrum sulfatiazolu [29].*

## 2.3 Difúzia

Difúzia je proces, pri ktorom dochádza k vyrovnávaniu koncentrácií v rôznych miestach v priestore. Hnacou silou difúzie je rozdiel chemických potenciálov v rôznych miestach. Čím je väčší polomer častice, tým je rýchlosť difúzie nižšia. Rýchlosť difúzie je pri analytických disperziách vyššia v porovnaní s koloidnými disperznými systémami a je nemerateľná v hrubých disperziách [20], [32].

Jednotka, opisujúca rýchlosť difúzie sa nazýva difúzny tok  $J_i$  a je definovaná ako látkové množstvo difundujúcej zložky  $n_i$ , ktoré prejde ja jednotku času jednotkovou plochou kolmou k smeru difúzie. Je taktiež priamo úmerný súčinu strednej rýchlosti toku častíc  $u_i$  a ich koncentrácií  $c_i$ :

$$J_i = \frac{d \cdot n_i}{A \cdot d\tau} = u_i \cdot c_i . \quad (1)$$

### 2.3.1 Prvý Fickov zákon

Rozdiely v koncentrácii látky sú príčinou jej toku. Hnacou silou je zmena koncentrácie zložky s polohou. Pre jednosmernú stacionárnu difúziu platí 1. Fickov zákon, ktorý hovorí, že difúzny tok, teda množstvo látky, ktoré prejde jednotkovou plochou, je priamo úmerné koncentračnému gradientu v danom mieste:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} . \quad (2)$$



Difúzny koeficient  $D_i$  závisí na vlastnostiach prostredia a difundujúcich častíc. Vyjadruje schopnosť danej látky difundovať v konkrétnom prostredí [20], [32].

### 2.3.2 Druhý Fickov zákon

Pri nestacionárnej difúzii dochádza k znižovaniu gradientu, pomer  $\frac{dc_i}{dx}$  sa s časom mení a difúzny tok sa mení s polohou. Difúzny koeficient nie je závislý na koncentrácii, preto zavádzame na opis difúzie 2. Fickov zákon, kde sa musí pridať podmienka hmotnej bilancie [20]:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = D_i \cdot \frac{d^2 c_i}{dx^2}. \quad (3)$$

Podmienka hmotnej bilancie nám hovorí, že množstvo látky sa zachováva ale mení rozloženie v priestore a čase. Keď je dodržaná podmienka, že v čase  $t = 0$  je  $x = 0$  a dochádza k jej šíreniu v priestore pri čase  $t > 0$  dostaneme vzťah [34]:

$$c = \frac{m}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right). \quad (4)$$

Po logaritmicácii tohto vzťahu získame konečnú rovnicu pre jednoduchý výpočet difúzneho koeficientu [34]:

$$\ln c = \ln \frac{m}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} - \frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}. \quad (5)$$

Keď látka v procese difúzie interaguje s inými látkami ako napríklad s humínovými kyselinami, stanovený difúzny koeficient považujeme za efektívny ( $D_{eff}$ ). Zahrňuje v sebe navyše aj interakcie častíc s okolitou maticou [36].

### Einsteinova rovnica

Einsteinova rovnica vyjadruje závislosť medzi difúznym koeficientom, koeficientom trenia a absolútnou teplotou. Keď zoberieme do úvahy len difúziu, zanedbáme vonkajšie sily vplývajúce na časticu v disperznej sústave, tak jediné sily, ktoré pôsobia na túto časticu je hybná sila difúzie a v opačnom smere brzdná sila prostredia. Ak dôjde k vyrovnaniu týchto síl nastane ustálený stav [20].

Gradient chemického potenciálu je hnacou silou difúzie  $F_i$ :

$$F_{dif} = -\frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{RT}{N_A} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x}\right)_{T,p}. \quad (6)$$

V zriedených roztokoch je možné považovať aktívne koeficienty za jednotkové:

$$F_{dif} = -\frac{RT}{N_A} \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{k_B T}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{T,p}. \quad (7)$$

Brzdná sila trenia je úmerná rýchlosti pohybu častice  $u_i$ :

$$F_{trenia} = u_i \cdot f_i, \quad (8)$$

kde  $f_i$  je koeficient trenia.

Keď nastane ustálený stav obe tieto sily sú vyrovnané  $F_{dif} = F_{trenia}$ :

$$-\frac{k_B T}{c_i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{T,p} = u_i \cdot f_i. \quad (9)$$

Vyjadrením rýchlosti dostaneme Einsteinovu rovnicu pre difúzny koeficient [20]:

$$D_i = -\frac{k_B \cdot T}{f_i}. \quad (10)$$

Difúzny koeficient potom môžeme vyjadriť Eistenovou-Stokesovou rovnicou, ktorá platí len pre guľovité častice [20]:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta_o \cdot r_i}. \quad (11)$$

## 2.4 Súčasný stav riešenej problematiky

Nakoľko sa antibiotiká v tráviacej sústave ľudí a zvierat zle vstrebávajú a nie sú úplne metabolizované, väčšia časť z nich sa z tela vylučuje do odpadovej vody a prostredníctvom kanalizácie sa ďalej dostávajú do čistiarne odpadových vôd. V súčasnosti čističky odpadových vôd nie sú schopné zabezpečiť ich likvidáciu prípadne elimináciu a antibiotiká sa dostávajú späť do životného prostredia v nezmenenej forme, zvyčajne stále biologicky aktívne. To môže spôsobiť vznik antibiotickej génovej rezistencie. Z tohto dôvodu sa vo vedeckých kruhoch rieši environmentálny osud antibiotík, ich eliminácia vo vodnom a suchozemskom prostredí a v neposlednom rade aj ich likvidácia [22].

V článku A. Spielmeyer a kol. [22] bola skúmaná sorpcia sulfometazínu, sulfatiazolu a tetracyklínu pomocou rôznych sorpčných experimentov v troch pôdach pri rôznych pH podmienkach. Zvýšenú sorpciu preukazovali sulfónamidy keď boli konvertované z aniónovej formy pri vyššom pH na neutrálnu/katiónovú formu pri nižšom pH. Výsledky ukazujú, že pre dané pôdy má sulfametazín nižšie hodnoty disociačnej konštanty ako sulfatiazol. Disociačná konštantapre sulfametazín bola 15, pre sulfatiazol 7 a pre tetracyklín sa rovnala 1500, z čoho vyplýva, že sulfónamidy sú v pôde mobilnejšie ako tetracyklíny a majú potenciál na prenos do podzemnej vody.

V ďalšej štúdií M. El-Gaby a kol. [24] bolo 9 sulfónamidov aplikovaných na rôzne typy pôdy prostredníctvom hnoja. Na základe analýz vzoriek hnoja a vzoriek zvyškov fermentácie vylúčili trvalý vstup sulfónamidov do pôdy a pozitívny nález musel byť spôsobený už aplikovanými antibiotikami. Dokázali, že pôdy hnojené maštalným hnojom môžu byť zdrojom prenosu antibiotík do podzemných vôd.

Cieľom štúdie Lenky Veselej a kol. [25] bolo preskúmať výskyt tetracyklínových a sulfónamidových antibiotík v 13 rôznych vzorkách pôdy. Okrem antibiotickej analýzy bolo určených aj 18 fyzikálno-chemických vlastností vzoriek pôdy pre spoľahlivosť použitej antibiotickej analýzy. Koncentrácie tetracyklínu boli vysoké, pričom koncentrácie sulfónamidov neboli zistené v žiadnej vzorke. Obsah organického uhlíka a výmena katiónov vo vzorkách pôdy vykazovali rozdiely. Výsledky analýzy preukázali, že hlavným faktorom, ktorý ovplyvnil rýchlosť regenerácie antibiotík bol obsah kovov. Napríklad výtlačnosť sulfónamidov bola pozitívne ovplyvnená množstvom vápnika a horčíka, pri tetracyklíne bolo ovplyvnená negatívne.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim adsorpciu antibiotík na pôdu boli účinky medi a hliníka. Antibiotiká použité v štúdií [26] boli sulfatiazol a tylozín. Boli skúmané pomocou dávkovej ekvilibračnej metódy. Výsledky ukázali, že pri pH menšom ako 5 med' potlačila adsorpciu sulfatiazolu na pôdu a to kvôli elektrostatickej konkurencii, naopak pri pH väčšom ako 5 med' sorpciu podporila a to tvorením komplexov so sulfatiazolom. Hliník znížil adsorpciu sulfatiazolu pri pH menšom ako 6 a pri pH väčšom ako 6 mierne adsorpciu podporil. Pri tylozíne med' aj hliník potlačili jeho adsorpciu v celom rozsahu pH.

Článok Kima YoungKeun [27] pojednáva o vplyvu pH pôdy a obsahu organickej hmoty v pôde na sorpčné správanie veterinárnych liečiv (oxytetracyklín, amoxicilín, sulfatiazol). Na experiment použili 2 typy pôdy a to bahno a piesčité hlíny. Vyhodnotili Langmuirovu a Freundlichovu sorpčnú izotermu. Ukázalo sa, že amoxicilín a sulfatiazol sú vysoko mobilné v pôde a preto sa môžu rýchlo transportovať do kanalizácie a následne sa dostať

do povrchových vôd. Sorpčné kapacity sa zvyšovali so znižujúcim sa pH a so zvyšujúcim sa obsahom organickej hmoty v pôde.

Skúmaná bola aj sorpcia sulfatiazolu na ílové minerály (montmorillont, illit) a ferrihydrit pri rôznych pH podmienkach a dvoch časoch: 1 deň a 14 dní. Výsledky porovnali so sorpciou na organické sorbenty. Sorpcia sulfatiazolu na anorganické sorbenty vykazovala vysokú závislosť od pH. Veľkú rolu hrali pri sorpcii na ílové minerály sulfatiazolové katióny. Ferrihydrit vykazoval špecifickú sorpciu len pri pH medzi 5,5 – 7. Nezávisle od času a pH bola sorpcia na anorganické sorbenty rádovo nižšia ako na organické sorbenty [28].

V Nemecku v poľnohospodárskej oblasti v Dolnom Sasku sledovali obsah jedenástich sulfónamidových antibiotík, vrátane sulfatiazolu a tetracyklínu vo vzorkách pôdy odoberaných počas 18 rokov. Sulfónamidy a tetracyklín boli fixované hlavne vo vrchnej vrstve pôdy. Pod hĺbkou 30 cm obsah antibiotík klesal. Najvyššiu pohyblivosť vykazoval sulfametazín s koncentraciami do 65 ng/l. Vzorky pôdy boli analyzované pomocou LC-MS/MS metódy. Najvyšší výskyt vo všetkých vzorkách pôdy predstavovali 4 zlúčeniny a to sulfadiazín, 4-OH-sulfadiazín, sulfaguanidín a sulfametazín. Tieto antibiotiká sú v Nemecku najpoužívanejšími sulfónamidmi vo veterinárnej medicíne. V štúdiu taktiež dospeli k záveru, že niektoré liečivá sú ešte perzistentnejšie než sa očakávalo a vyskytujú sa v pôde aj desiatky rokov po ich aplikácii [33].

V štúdiu Huaijun Xie [37] bol vyvinutý spoľahlivý prístup k odberu vzoriek založený na difúzných gradientoch v tenkých vrstvách (DGT). Meranie DGT môže poskytnúť časovo váženú priemernú koncentráciu znečisťujúcich látok. Bol vybraný vhodný spojivový materiál s vysokou adsorpčnou kapacitou pre antibiotiká, ktorý odoláva pH a iónovej sile morskej vody. Výsledkom boli difúzne koeficienty pre rôzne antibiotiká v morskej vode. Na porovnanie vyhodnotili aj difúzne koeficienty týchto antibiotík v sladkej vode. Hodnoty  $D$  pri 25°C sa pohybujú od 0,13 – 0,56 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s. Vo všeobecnosti organické molekuly s veľkou molekulovou hmotnosťou majú nízke hodnoty  $D$ . Výsledné hodnoty  $D$  sulfónamidov a chloramfenikolov boli vyššie ako hodnoty fluorochinolónov a makrolidov. Difúzny koeficient sulfatiazolu pre morskú vodu činí hodnotu 3,83 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s a pre sladkú vodu 4,61 · 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s.

Súčasťou výskumnej úlohy v článku [38] bolo skúmanie kinetiky adsorpčného čistenia vody, odstraňovanie farmaceutických látok z trvalého a obmedzeného objemu vody aktívnym uhlím, stanovenie rýchlosti práce z kapacity sorbentov a výpočet koeficientov hmotnostnej výmeny pre stanovenie racionálne podmienky čistenia vody farmaceuticky. Pre výskum boli použité liečivá rôznej chemickej povahy ako sulfanilamid, sulfatiazol, levamizol, novokain a kofeín. Medzi výsledkami experimentov boli difúzne koeficienty týchto liečiv vo vode. Pre sulfatiazol činili difúzne koeficienty hodnoty  $D_{m1} = 5,4 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s a  $D_{m2} = 3,57 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Prvá hodnota difúzneho koeficientu bola vypočítaná podľa rovnice Wilke Chang [39]:

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\emptyset M_2)^{0,5} \cdot T}{\mu \cdot V_1^{0,6}}, \quad (12)$$

kde  $D$  je difúzny koeficient,  $\mu$  je viskozita rozpúšťadla,  $\emptyset$  je asociačný faktor rozpúšťadla,  $T$  je teplota,  $M_2$  je molekulová hmotnosť rozpúšťadla a  $V_1$  je kritický objem rozpustenej látky.

Druhá hodnota difúzneho koeficientu bola vypočítaná podľa Stokes-Einsteinovej rovnice, rovnica číslo 11.

Difúzny koeficient sulfatiazolu v agározovom géle bol experimentálne určený v štúdiu [40]. Vzorky z čistiarní odpadových vôd v Spojenom kráľovstve boli analyzované metódou LC-MS/MS na 40 cieľových antibiotík. Difúzne koeficienty boli vypočítané pomocou rovnice:

$$\log D_T = \frac{1,37023(T-25)+8,36 \cdot 10^{-4}(T-25)^2}{109+T} + \log \frac{D_{25}(273+T)}{298}, \quad (13)$$

kde  $T$  je teplota a  $D_{25}$  je difúzny koeficient pri teplote 25 °C. Difúzny koeficient sulfatiazolu bol stanovený na  $4,61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## 3 PRAKTICKÁ ČASŤ

### 3.1 Použité chemikálie

Pracovalo sa s nasledovnými chemikáliami:

- Sulfatiazol SIGMA-ALDRICH S9876-100G
- Roztok hexahydrátu chloridu horečnatého, PENTA

### 3.2 Použité prístroje

Pracovalo sa s nasledovnými prístrojmi a pomôckami:

- Analytické váhy, SCALTECH SBC 31
- Mikrofiltre na striekačky, nylon 0,45  $\mu\text{m}$  a 0,22  $\mu\text{m}$
- UV-VIS spektrometer, HITACHI U-3900H
- Laboratórna trepačka Heidolph VIBRAMAX 100
- Bežné laboratórne vybavenie
- Kvapalinový chromatograf, Agilent 1290 Infinity
- FT-IR spektrometer, NICOLET iS50

### 3.3 Príprava roztokov

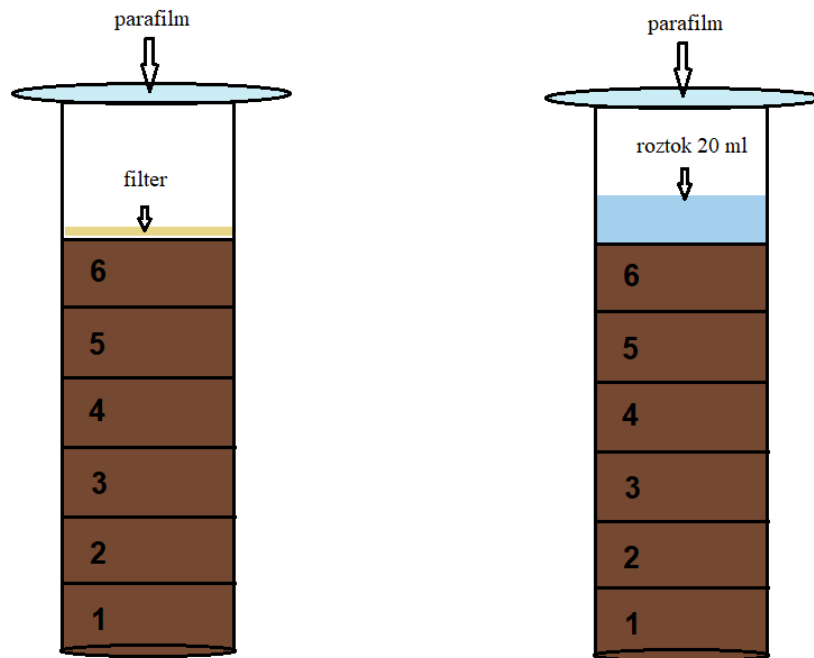
#### 3.3.1 Roztok hexahydrátu chloridu horečnatého

Pre prípravu roztoku hexahydrátu chloridu horečnatého o koncentrácii 1 mol/l a objeme 1,5 litra bolo na analytických váhach navážených 304,965 g hexahydrátu chloridu horečnatého. Táto navážka bola následne rozpustená v 1,5 litra destilovanej vody. Takto pripravený roztok bol ďalej používaný pri lúhovaní pôdy a meraní kalibračnej krivky.

#### 3.3.2 Roztok sulfatiazolu

Pre prípravu roztoku sulfatiazolu o koncentrácii 1 mmol/l a objeme 250 ml bolo na analytických váhach navážených 0,0643 g sulfatiazolu. Toto množstvo bolo následne rozpustené v 250 ml destilovanej vody. Pripravený roztok bol použitý pre zostavenie kalibračných kriviek. Postup pri zostavení kalibračných kriviek spočíval v príprave 6 rozdielne koncentrovaných roztokov. Objemy sulfatiazolu boli pomocou pipety prevedené do odmernej banky a banka bola doplnená kohútikovou vodou, destilovanou vodou a roztokom chloridu horečnatého. Roztoky z odmerných bánk o rôznych koncentráciách boli namerané na UV-VIS spektrometre a z nameraných hodnôt boli zostrojené 3 kalibračné krivky.

### 3.4 Difúzne experimenty



*Obr. 7: Pôdny stĺpec s číslami jednotlivých vrstiev odberu pôdy.*

#### 3.4.1 Prvá súprava vzoriek

##### *Postup práce*

Do pôdy bolo vsadených 11 striekačiek s objemom 150 ml so zrezaným koncom, čo vytvorilo potrebné izolované pôdne stĺpce. Do striekačiek bol pomocou pinzety vložený filtračný papier, predtým namočený v pripravenom 1 mmol/l roztoku sulfatiazolu. Vrch striekačiek bol prikrytý parafilmom. Bol zapísaný čas vloženia striekačiek. Striekačky boli následne odoberané po časových úsekoch: 24 hodín, 48 hodín, 72 hodín, 4 dni, 7 dní a po 11, 14, 15, 16, 17 dňoch. Jedna striekačka odobratá po 17 dňoch slúžila iba ako blank, bez zdroja liečiva. Odobrané striekačky boli približne po 20 ml rozdelené do šiestich vrstiev pôdy a vysušené pri laboratórnej teplote. Z pôdy boli odobrané nečistoty a pomocou hmoždiara bola pôda rozmelená. Následne bolo z každej vrstvy navážených trikrát 5 gramov do 3 plastových fľaštičiek. Do prvej fľaštičky bolo k pôde pridaných 25 ml kohútikovej vody, do druhej 25 ml destilovanej vody a do tretej 25 ml roztoku chloridu horečnatého o koncentrácii 1 mol/l. Takto bola každá vrstva pôdy v roztokoch lúhovaná 48 hodín a následne prefiltrovaná pomocou striekačiek s mikrofiltrom o veľkosti pórov 0,45  $\mu\text{m}$ . Výluhy boli premerané na UV-VIS spektrometre. Zo získanej absorpcie a kalibračných kriviek boli vypočítané koncentračné profily liečiva v pôdnom stĺpci a na ich základe difúzne koeficienty.



*Obr. 8: Striekačky v pôde s filtračným papierom prikryté parafilmom.*

Kvôli výpočtu koľko liečiva z roztoku mohol absorbovať samotný filter použitý pri 1. súprave vzoriek, bolo dodatočne 9 filtrov namočených do roztoku sulfatiazolu o rovnakej koncentrácii. Následne boli 3 filtre vložené do 25 ml destilovanej vody, 3 do 25 ml kohútikovej vody a 3 do 25 ml roztoku chloridu horečnatého. V roztokoch boli filtre lúhované 48 hodín a následne boli odstránené a roztoky boli premerané na UV-VIS spektrometre a bol vypočítaný obsah liečiva vo filtračnom papieri.

### **3.4.2 Druhá súprava vzoriek**

#### ***Pracovný postup***

Postup práce bol obdobný ako v prvej súprave vzoriek s tým rozdielom, že namiesto filtra namočeného v roztoku sulfatiazolu a umiestneného do striekačky bolo do striekačiek priamo naliatych 20 ml roztoku sulfatiazolu.

#### ***Príprava vzoriek na chromatografiu***

Prefiltrované vzorky použité pri difúzných experimentoch z prvej aj druhej sady, ktoré boli odobrané v časových úsekoch 3, 7, 14 dní a blank, boli prefiltrované pomocou striekačiek s mikrofiltrom (0,22  $\mu\text{m}$ ) do vialiek (objem 2 ml). Vzorky z druhej sady bolo potrebné zriediť v pomere 1:1. Následne boli vzorky zmerané na chromatografe.



### **3.5 Sorpcie a desorpcie**

#### ***Pracovný postup***

Pre sorpcie bolo navážených z blanku z druhej súpravy vzoriek z každej vrstvy 6 krát 1 gram pôdy do centrifugačných nádob. Následne bolo k pôde pridaných 5 ml roztoku sulfatiazolu o rovnakej koncentrácii ako pri predošlých vzorkách a vzorky boli ponechané na trepačke 48 hodín. Po 48 hodinách boli vzorky odstredenú na centrifúge po dobu 20 minút pri 4800 RPM. Roztok bol prefiltrovaný cez striekačkový mikrofilter o veľkosti pórov 0,22  $\mu\text{m}$  a zmeraný na UV-VIS spektrometre. Sediment bol prenesený na Petriho misku a bol sušený pri laboratórnej teplote. Po usušení sa pôda zvažila a bola prenesená do skúmavky. Do skúmaviek bol pridaný roztok chloridu horečnatého, destilovaná voda a kohútiková voda. Skúmavky boli ponechané 48 hodín na trepačke, roztok bol znova filtrovaný cez mikrofiltre a zmeraný na UV-VIS spektrometre.

### **3.6 FT-IR spektrometria**

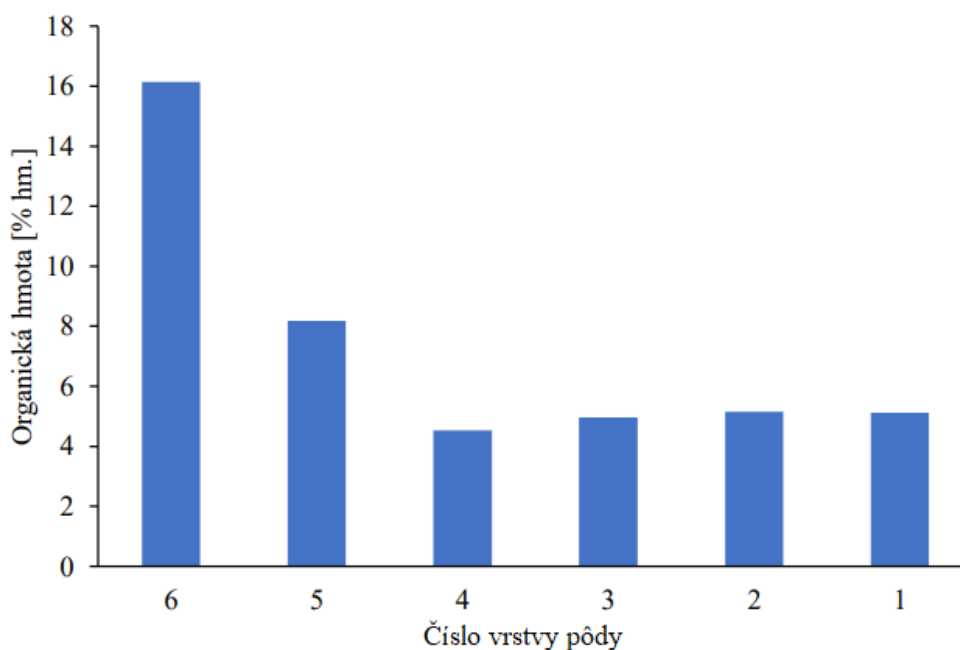
#### ***Príprava vzoriek***

Pre infračervenú spektrometriu s Fourierovou transformáciou bola použitá pôda z druhej sady striekačiek, odobratá po 17 dňoch, kde sa nalievalo 20 ml roztoku sulfatiazolu. Pôda z každej vrstvy pôdneho stĺpca bola rozdelená a vzorky boli merané v rozsahu spektra 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4 VÝSLEDKY

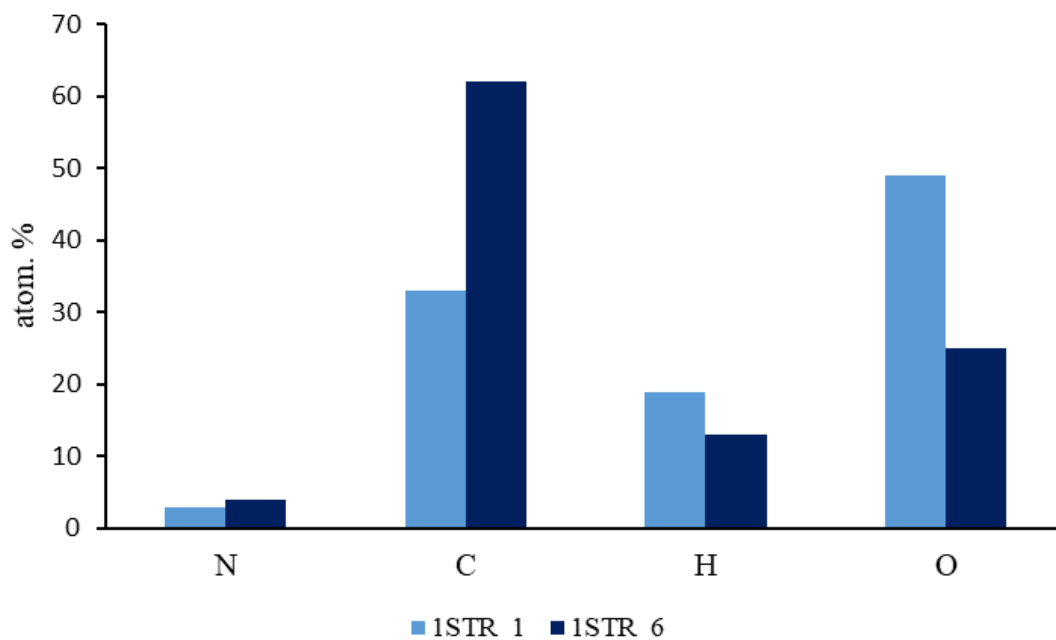
### 4.1 Charakteristika pôdy

Z výsledkov TGA v bakalárskej práci [41], kde boli odobrané vzorky pôdy z prvej striekačky ako pri difúznych experimentoch, vyplýva, že podiel organickej hmoty v pôdnom stĺpci bol vyšší vo vrchnej vrstve pôdy v porovnaní so spodnou vrstvou. V spodnej vrstve pôdy, bol pozorovaný väčší úbytok hmotnosti než pri vrchnej, čo je spôsobené práve vyšším organickým podielom, ktorý nie je možné pri tepelnej gravimetrickej analýze spáliť. Obsah organického podielu vo vrstvách striekačiek je znázornený na **Obr. 9**, kde vrstva 6 je vrchná vrstva:



**Obr. 9:** Graf obsahu organického podielu pôdy v striekačke.

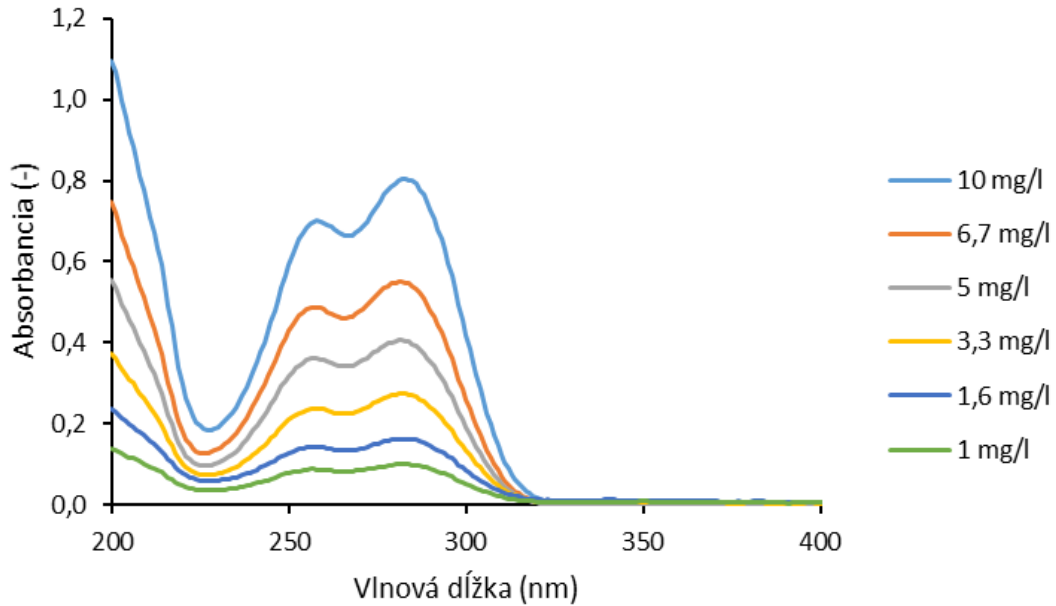
Ďalej bola pôda v práci [41] z vrchnej a spodnej vrstvy prvej striekačky podrobená elementárnej analýze. Zastúpenie dusíka, uhlíka, vodíka a kyslíka v jednotlivých vrstvách je znázornený v **Obr. 10**. V šiestej, vrchnej vrstve je podiel uhlíka vyšší ako v spodnej vrstve, podiel dusíka a vodíka je podobný v oboch vrstvách a podiel kyslíka je vyšší v prvej vrstve.



**Obr. 10:** Graf elementárneho zastúpenie prvkov v prvej (spodnej) a šiestej (vrchnej) vrstve striekačky odobranej po 24 hodinách.

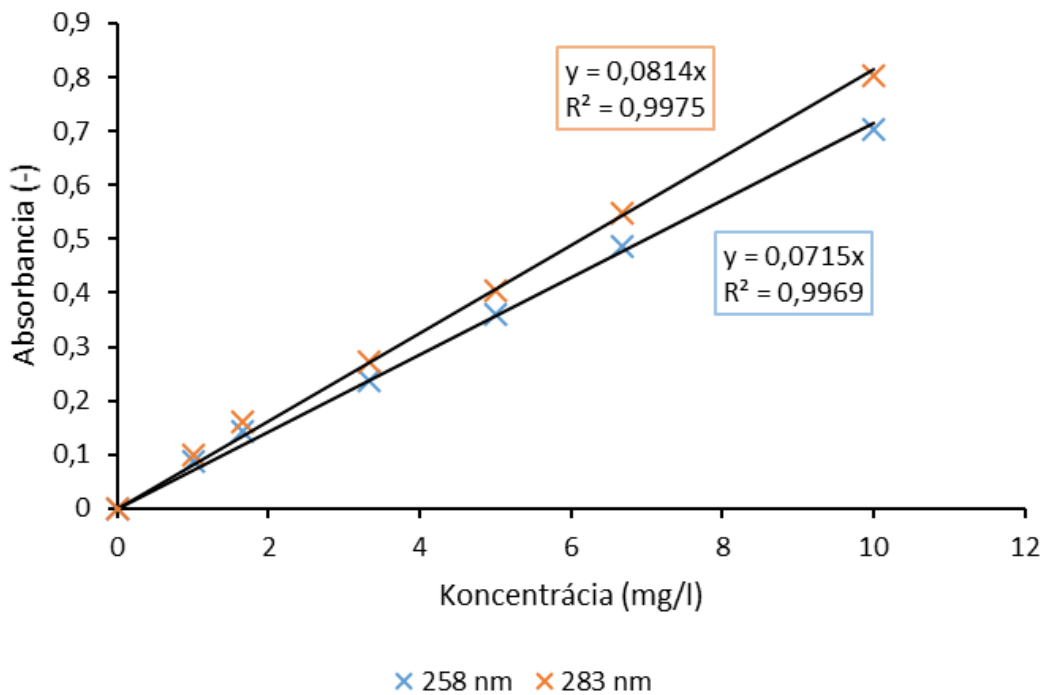
## 4.2 Difúzne experimenty

Pre vzorky z prvej a druhej súpravy bola použitá analýza UV-VIS pri vlnovej dĺžke 200 – 600 nm. Prvým krokom bolo zostrojenie kalibračných kriviek pre kalibračné roztoky. Z kalibračných kriviek bolo zistené, že sulfatiazol absorbuje najviac pri vlnovej dĺžke 258 a 283 nm. Z daných absorbancií boli zostrojené kalibračné krivky pre destilovanú vodu, kohútikovú vodu a roztok chloridu horečnatého, teda pre roztoky použité pri lúhovaní. Kalibračné krivky boli zostrojené po premeraní všetkých kalibračných radov.



**Obr. 11:** Absorpčné spektrum sulfatiazolu pre destilovanú vodu

Na **Obr. 11** je zaznamenané absorpčné spektrum sulfatiazolu pre destilovanú vodu. Na **Obr. 12** je kalibračná krivka pre destilovanú vodu. Kalibračná krivka pre kohútikový vodu a roztok chloridu horečnatého je priložená v prílohách.



**Obr. 12:** Kalibračné krivky pre destilovanú vodu.

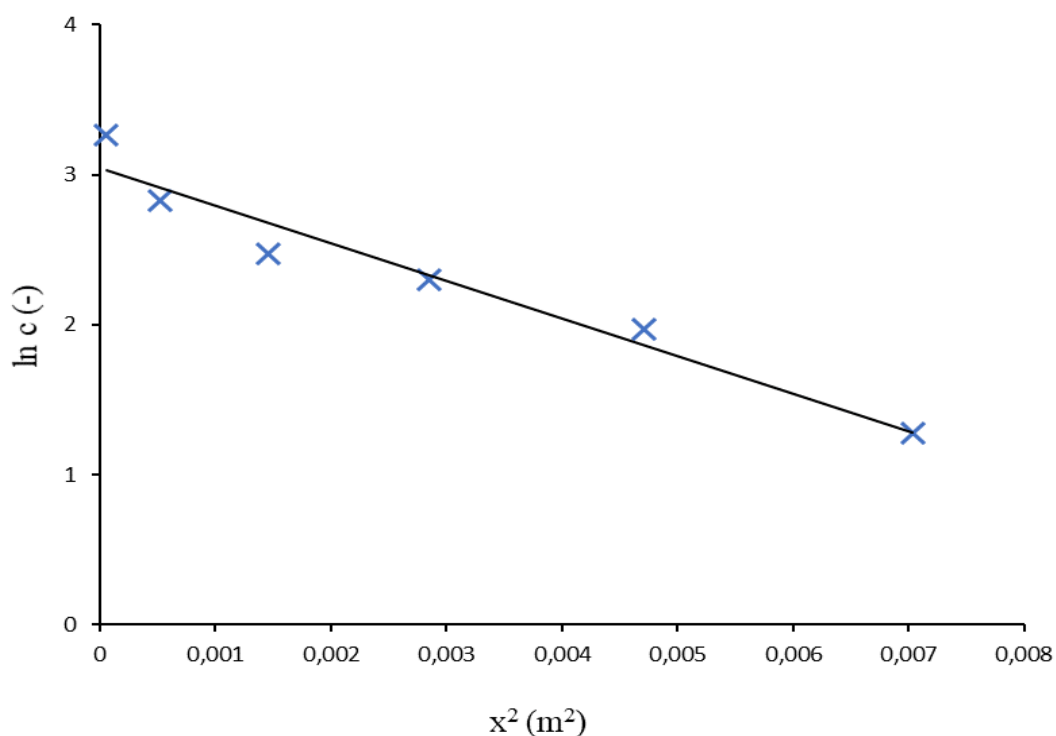
#### 4.2.1 Prvá súprava vzoriek

Do grafu bola vynesená závislosť  $\ln c$  na  $x^2$ . Dosadením smernice zo závislosti do rovnice 5 bol dopočítaný efektívny difúzny koeficient pre sulfatiazol. V **Tab. 2** sú uvedené priemerné hodnoty efektívnych difúznych koeficientov pre použité lúhovacie činidlá a ich chyby stanovenia.

**Tab. 2:** Priemerné hodnoty difúznych koeficientov pre prvú sadu vzoriek.

	$\bar{D}_{\text{eff}} [\text{m}^2/\text{s}]$	chyba stanovenia $[\text{m}^2/\text{s}]$
destilovaná voda	$6,12 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,92 \cdot 10^{-11}$
kohútiková voda	$4,02 \cdot 10^{-10}$	$\pm 1,49 \cdot 10^{-11}$
roztok chloridu horečnatého (1 M)	$7,20 \cdot 10^{-10}$	$\pm 4,08 \cdot 10^{-11}$

Na **Obr. 13** je zobrazená závislosť  $\ln c$  na  $x^2$  pre pôdu lúhovanú v kohútikovej vode, odobratej po 16 dňoch. Pomocou smernice bola vypočítaná hodnota difúzneho koeficientu.



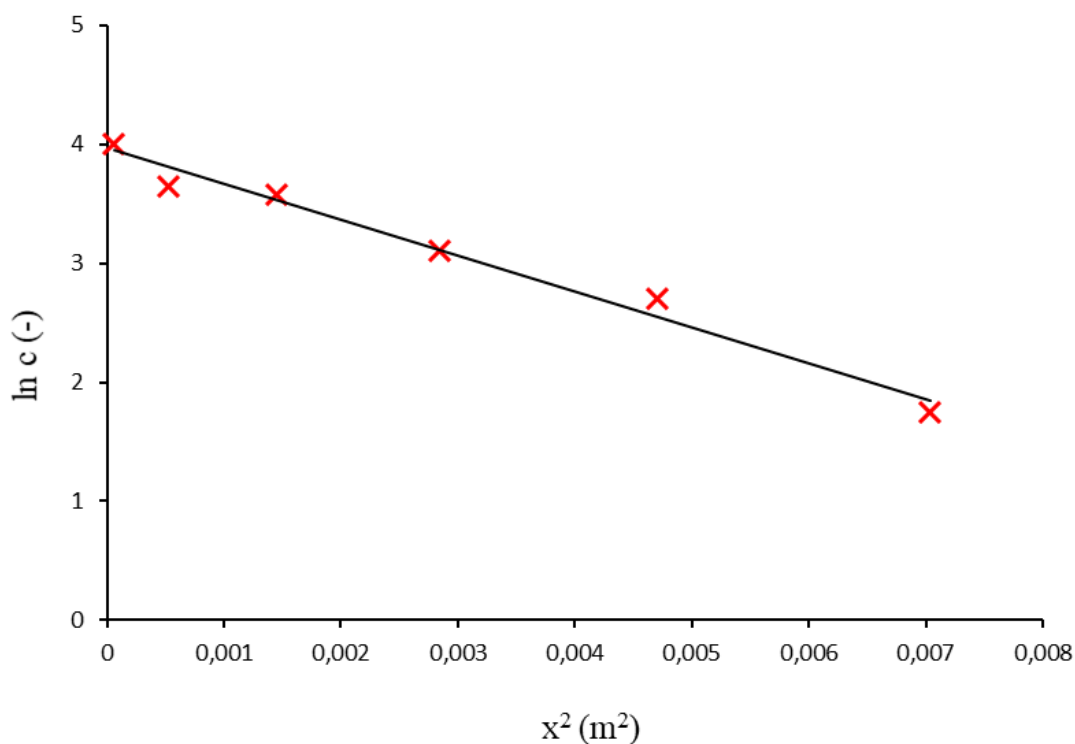
**Obr. 13:** Graf závislosti  $\ln c$  na  $x^2$  pre kohútikovú vodu, 9. striekačka (odber po 16 dňoch).

## 4.2.2 Druhá súprava vzoriek

Postup pre vyhodnotenie efektívnych difúzných koeficientov v druhej súprave vzoriek bol rovnaký ako pri prvej súprave vzoriek. V **Tab. 3** sú uvedené priemerné hodnoty efektívnych difúzných koeficientov pre rôzne lúhovacie činidlá a ich chyby stanovenia.

**Tab. 3:** Priemerné hodnoty difúzných koeficientov pre druhú sadu vzoriek.

	$\bar{\varnothing} D_{\text{eff}} [\text{m}^2/\text{s}]$	chyba stanovenia $[\text{m}^2/\text{s}]$
destilovaná voda	$5,69 \cdot 10^{-10}$	$\pm 1,43 \cdot 10^{-11}$
kohútiková voda	$3,92 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,46 \cdot 10^{-11}$
roztok chloridu horečnatého (1 M)	$7,25 \cdot 10^{-10}$	$\pm 1,10 \cdot 10^{-11}$



**Obr. 14:** Graf závislosti  $\ln c$  na  $x^2$  pre destilovanú vodu, 7. striekačka (odber po 14 dňoch).

Na **Obr. 14** je znázornená závislosť  $\ln c$  na  $x^2$  pre striekačku vytiahnutú z pôdy po 7 dňoch. Ako lúhovacie činidlo bola použitá destilovaná voda.

Vzorky z difúzných experimentov boli pre porovnanie premerané na kvapalinovom chromatografe Agilent 1290 Infinity (kolona: Luna® Omega Polar C18 Phenomenex, (100 x 2.1 mm; 1.6 µm), hmotnostný spektrometr BRUKER EVOQ LC-T, generátor dusíku a vzduchu, Peak Scientific – Genius 3045). Z nameraných koncentrácií boli vypočítané difúzne koeficienty.

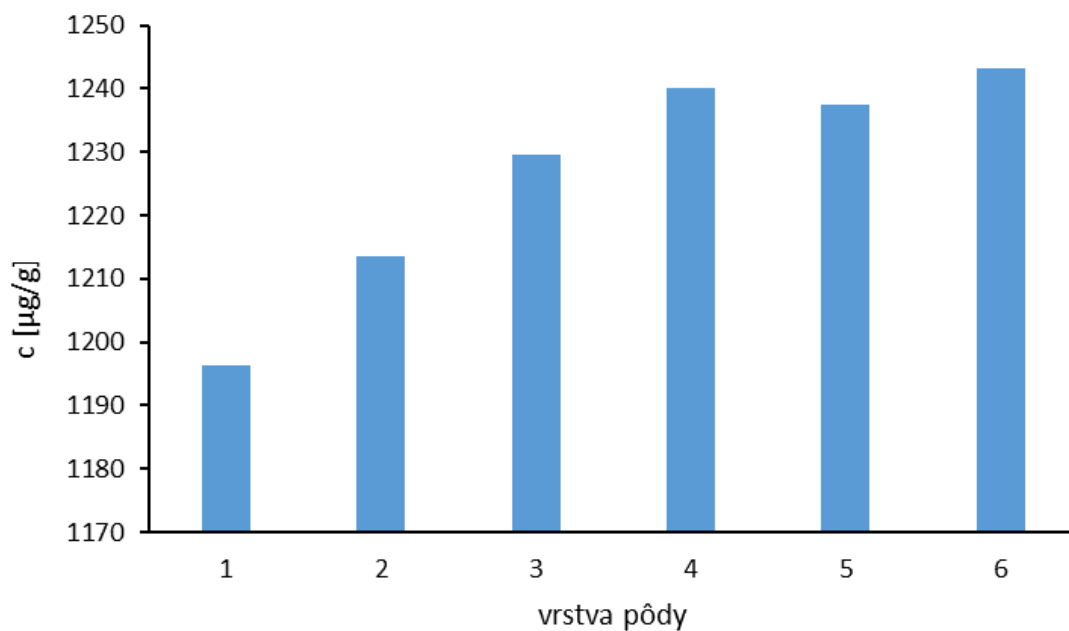
**Tab. 4:** *Výsledky difúzných koeficientov z chromatografie pre druhú sadu vzoriek.*

	$\varnothing D_{\text{eff}} [\text{m}^2/\text{s}]$	chyba stanovenia $[\text{m}^2/\text{s}]$
<b>destilovaná voda</b>	$4,50 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,32 \cdot 10^{-11}$
<b>kohútiková voda</b>	$5,68 \cdot 10^{-10}$	$\pm 4,59 \cdot 10^{-11}$
<b>roztok chloridu horečnatého (1 M)</b>	$7,42 \cdot 10^{-10}$	$\pm 5,91 \cdot 10^{-11}$

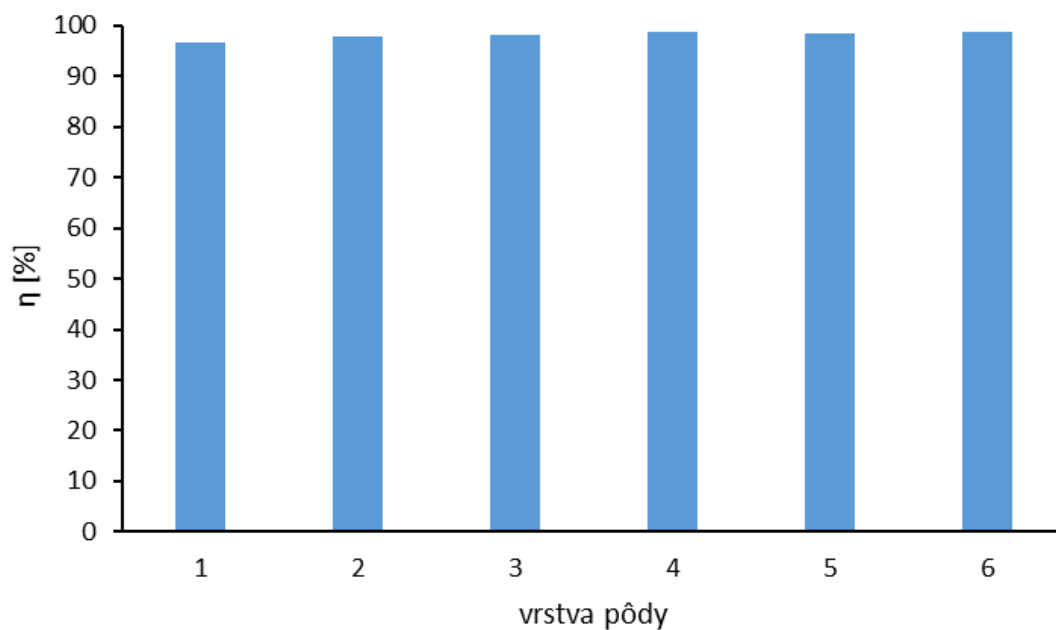
Výsledky difúzných koeficientov z prvej súpravy vzoriek boli celkovo pre všetky 3 lúhovacie činidlá nižšie ako výsledky difúzných koeficientov z druhej sady vzoriek. Najvyššiu hodnotu difúzneho koeficientu v oboch prípadoch predstavoval difúzny koeficient pre roztok chloridu horečnatého, čo je spôsobené schopnosťou chloridu horečnatého naviazať sa namiesto liečiva a vyviazať ho tak z pôdy. Naopak najnižšie hodnoty difúzneho koeficientu vyšli pre kohútikovú vodu. V porovnaní s hodnotami difúzných koeficientov zo štúdií [37], [38], [39], kde sa skúmal difúzny koeficient sulfatiazolu v morskej vode, sladkej vode a agarózovom géle sa hodnoty difúzneho koeficientu sulfatiazolu v pôde pomerne nelíšia a je medzi nimi len nízka odchýlka. Hodnota difúzneho koeficientu sulfatiazolu v agarózovom géle, kde ovplyvňuje difuzivitu sulfatiazolu jeho pórovitosť, je najbližšie ku hodnote difúzneho koeficientu pre kohútikovú vodu.

### 4.3 Sorpcie a desorpcie

Na *Obr. 15* je znázornené množstvo nasorbovaného sulfatiazolu na gram pôdy. Vrstva číslo 1 je vrstva spodná a vrstva číslo 6 je vrstva na povrchu.



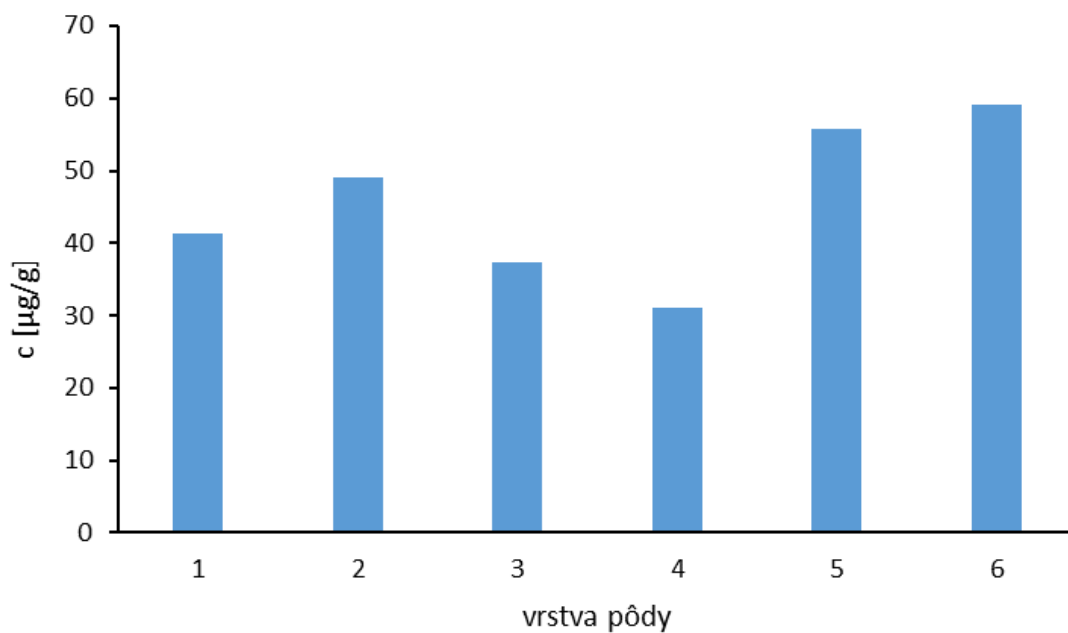
**Obr. 15:** Množstvo nasorbovaného sulfatiazolu vo vrstvách pôdy.



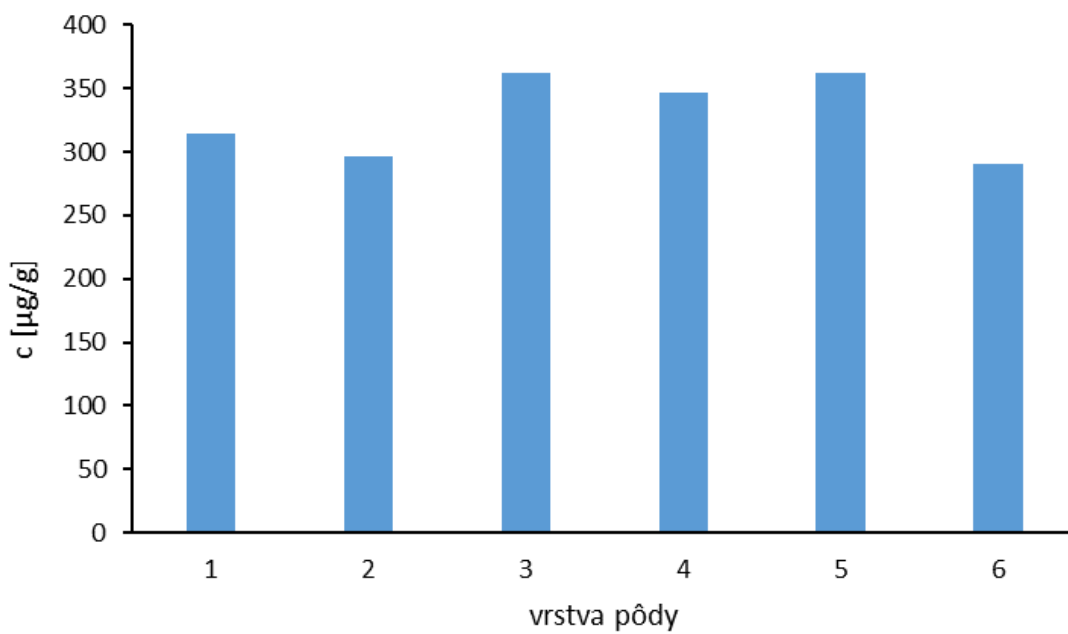
**Obr. 16:** Účinnosť sorpcie sulfatiazolu na jednotlivé vrstvy pôdy.

Účinnosť sorpcie sulfatiazolu na jednotlivé vrstvy pôdy bola takmer stopercentná a pre všetkých 6 vrstiev skoro rovnaká. Množstvo nasorbovaného sulfatiazolu sa pohybovalo v rozpätí 1213 – 1243 µg na gram pôdy.

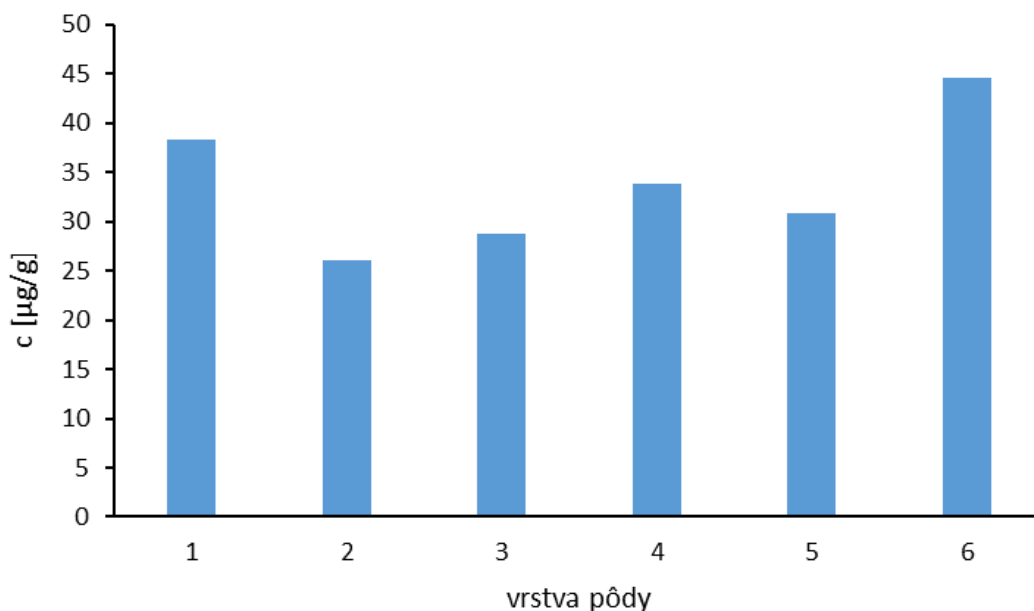




**Obr. 17:** Množstvo desorbovaného sulfamiazolu z pôdy do kohútikovej vody pre jednotlivé vrstvy.

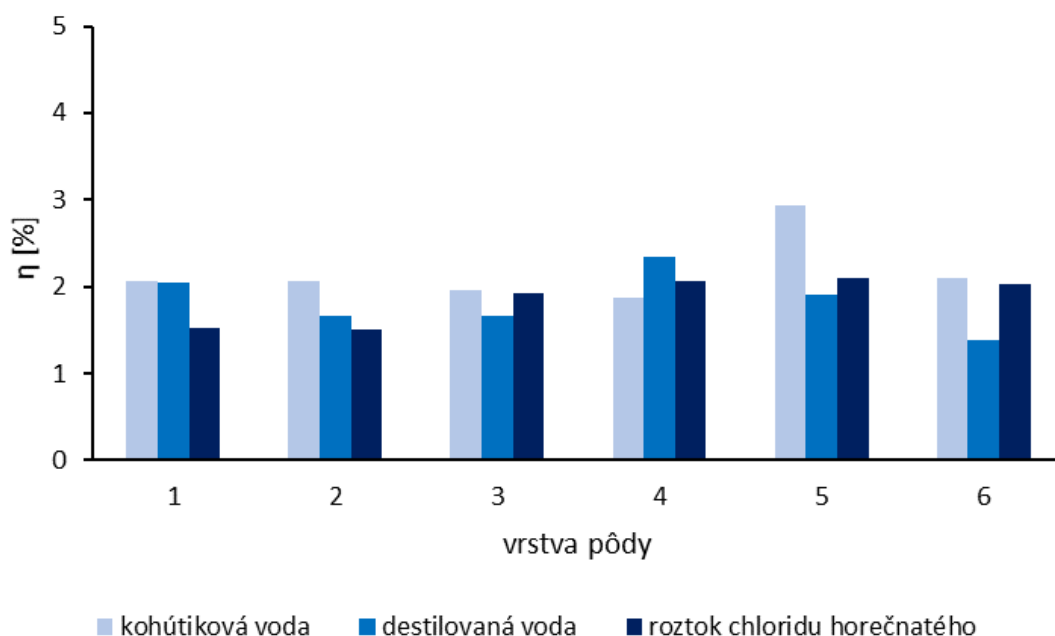


**Obr. 18:** Množstvo desorbovaného sulfamiazolu z pôdy do destilovanej vody pre jednotlivé vrstvy.



**Obr. 19:** Množstvo desorbovaného sulfatiazolu z pôdy do roztoku chloridu horečnatého pre jednotlivé vrstvy.

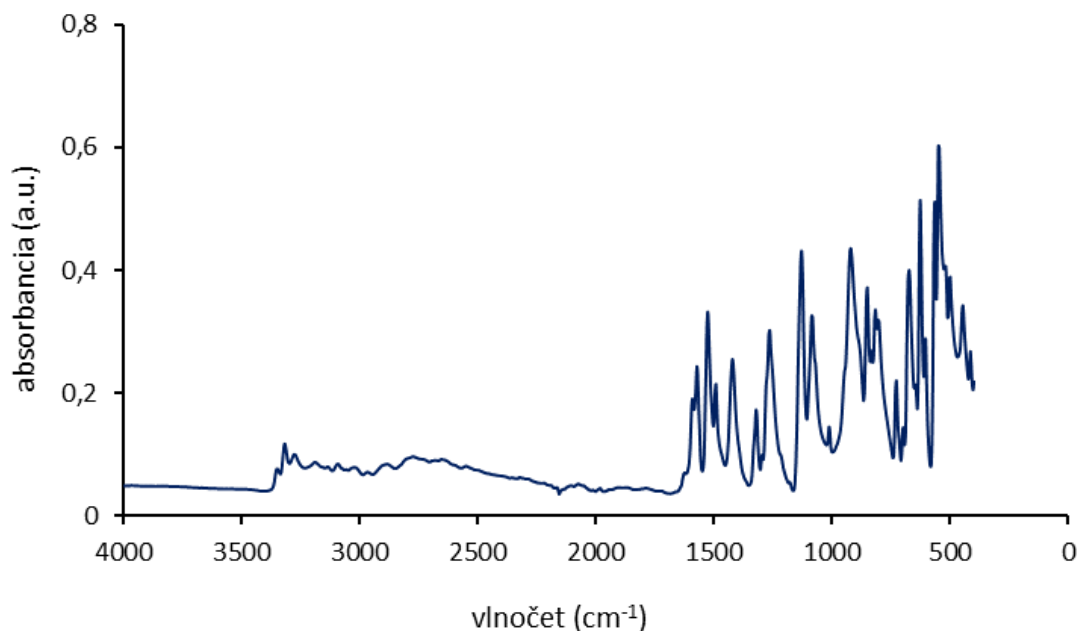
Na **Obr. 17**, **Obr. 18** a **Obr. 19** je znázornené množstvo desorbovaného sulfatiazolu, ktorý sa po absorpcii do pôdy uvoľnil do lúhovacích roztokov. Sulfatiazol, desorbovaný z pôdy predstavuje labilné formy tohto liečiva, pričom stabilný sulfatiazol, ktorý ostal sorbovaný v pôde je imobilizovaný. Množstvo desorbovaného sulfatiazolu oproti sulfatiazolu absorbovaného do pôdy bolo nízke. Najvyššie množstvo sulfatiazolu bolo pri lúhovaní uvoľnené do destilovanej vody. Účinnosť desorpcie, ktorej hodnoty sú v rozmedzí 1,38 – 2,93 % pre jednotlivé roztoky, je v percentách znázornená na **Obr. 20**:



**Obr. 20:** Účinnosť desorpcie sulfatiazolu pre jednotlivé lúhovacie činidlá a vrstvy pôdy.

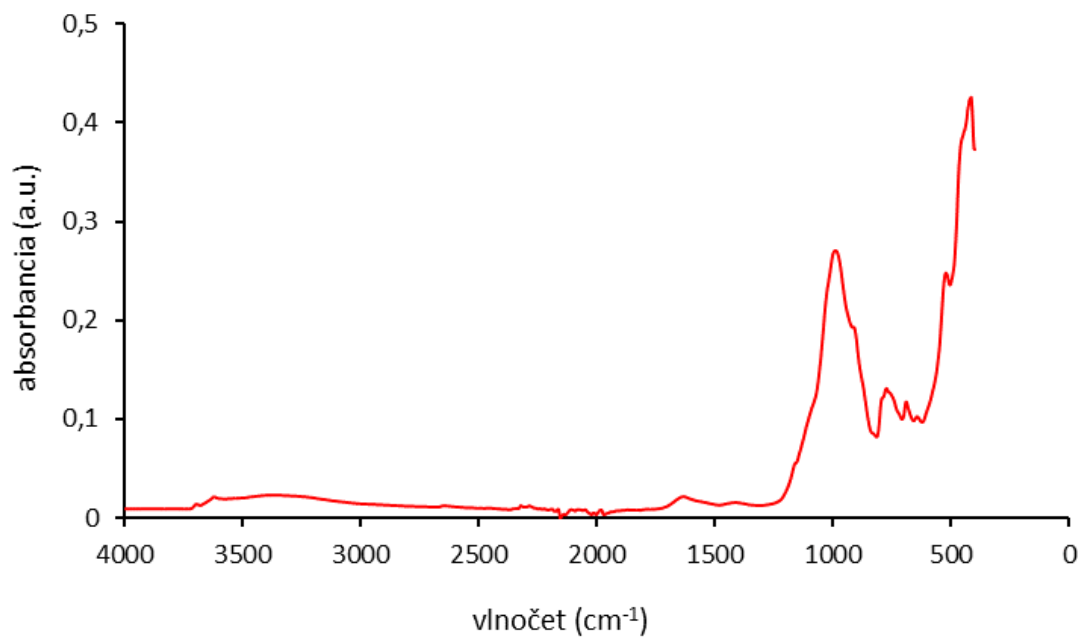
#### 4.4 FT-IR spektrometria

Na **Obr. 21** môžeme vidieť množstvo intenzívnych pásov na FT-IR spektre sulfatiazolu. Intenzívny pás v rozmedzí 1300 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  predstavuje prítomnosť funkčnej skupiny C–O. Stredne intenzívne pásy pri vlnočte cca 3400  $\text{cm}^{-1}$  sú charakteristické pre funkčnú skupinu N–H a ostrý pík pri 1650  $\text{cm}^{-1}$  pre dvojitú väzbu C=C, čo potvrdzuje aj slabý ostrý pík pri 2150  $\text{cm}^{-1}$ . Pre funkčnú skupinu =C–H môžeme vidieť slabý pík pri 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

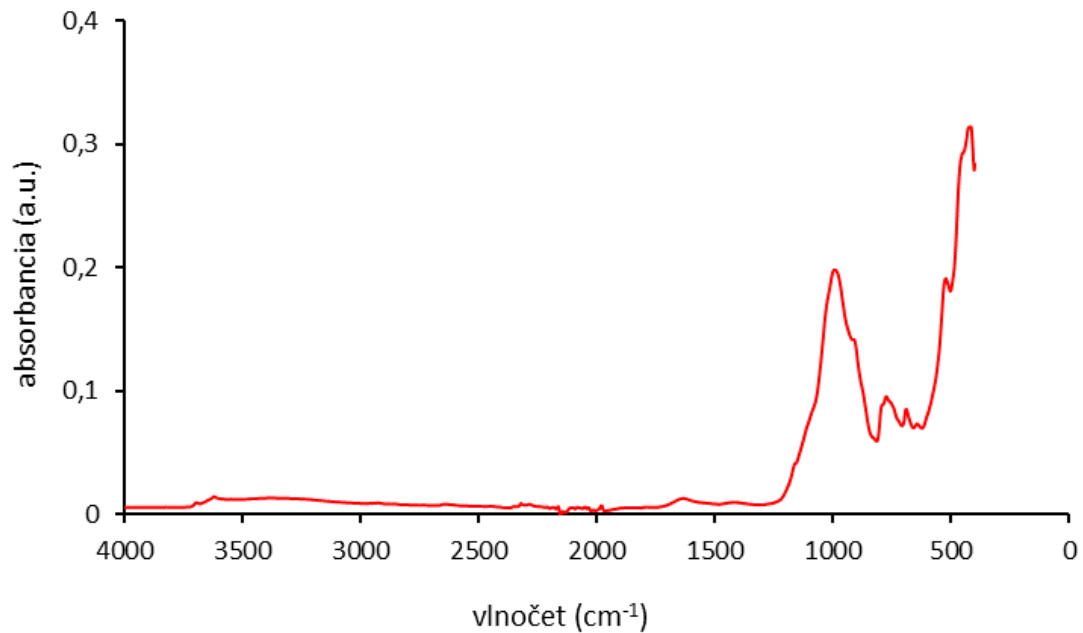


**Obr. 21:** FT-IR spektrum sulfatiazolu.

Na **Obr. 22** je znázornené FT-IR spektrum pôdy spolu s naviazaným sulfatiazolom a na **Obr. 23** je znázornené spektrum vzorku pôdy bez obsahu sulfatiazolu, čiže blanku. Na obidvoch spektrách sa pri vlnočte 1000  $\text{cm}^{-1}$  nachádza ostrý pík, ktorý odpovedá deformáciám C–H v skupinách –CH=CH<sub>2</sub>. Slabý pík pri cca 1600  $\text{cm}^{-1}$  priradzujeme deformáciám spôsobených funkčnou skupinou –NH<sub>2</sub> v skupine –CO–NH<sub>2</sub>. Deformačné pásy v oblasti 820 – 760  $\text{cm}^{-1}$  sú charakteristické pre skupinu C–H, nachádzajúcu sa na aromátoch, ktorá sa ale na IR nepreukázala.



**Obr. 22:** FT-IR spektrum spodnej prvej vrstvy pôdy + sulfatiazol.



**Obr. 23:** FT-IR spektrum spodnej prvej vrstvy pôdy bez sulfatiazolu.

## 5 ZÁVER

Sulfatiazol patrí do skupiny sulfónamidových antibiotík vyskytujúcich sa často v životnom prostredí. Cez kanalizáciu preniká do odpadových vôd a taktiež aj do pôdy. Predpokladá sa, že organická zložka pôdy má chelatačné vlastnosti a vďaka sorpcii má schopnosť zabrániť migrácii liečiva.

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo určiť difúzne koeficienty sulfatiazolu v pôdnom stĺpci. Boli prevedené difúzne experimenty, kde boli použité 2 spôsoby transportu liečiva. Pri prvom experimente boli použité filtračné papieriky spolu s nasiaknutým roztokom sulfatiazolu a pri druhom experimente bol roztok sulfatiazolu priamo naliaty do pôdneho stĺpca. Vzorky pôdy sa následne lúhovali v kohútikovej vode, destilovanej vode a v roztoku chloridu horečnatého. Na vyhodnotenie boli použité 2 metódy: UV-VIS spektrometria a chromatografia. V roztoku chloridu horečnatého sulfatiazol pri oboch metódach vykazoval najvyššie hodnoty difúzných koeficientov, čo je spôsobené vlastnosťou chloridu horečnatého, ktorý dokáže liečivo vyviazať z povrchu pôdy a naviazať sa miesto neho. Difúzne koeficienty boli porovnané s hodnotami difúzných koeficientov uvedených v článkoch [37], [38], [39].

Súčasťou práce bolo aj štúdium sorpcie a desorpcie sulfatiazolu na pôdu. Pomocou UV-VIS spektrometrie bolo zistené množstvo nasorbovaného sulfatiazolu na pôdu a množstvo desorbovaného sulfatiazolu z pôdy do lúhovacieho roztoku. Sulfatiazol, ktorý bol uvoľnený do lúhovacieho roztoku predstavoval labilné formy tohto liečiva.

## 6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] DEB, Mihir a S.C. SARKAR, 2017. Soil: An Essential but Somewhat Neglected Natural Resource: In: Minerals and Allied Natural Resources and their Sustainable Development. In: *Springer Geology* [online]. Singapore: Springer [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-4564-6\_7
- [2] JEŘÁBKOVÁ, Julie: Proč je důležitá organická hmota v půdě. *Biom.cz* [online]. 2019-05-16 [cit. 2023-03-21]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/proc-je-dulezita-organicka-hmota-v-pude>>. ISSN: 1801-2655.
- [3] ALVAREZ-PUEBLA, R.A., P.J.G. GOULET a J.J. GARRIDO, 2005. Characterization of the porous structure of different humic fractions: A: Physicochemical and Engineering Aspects. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, (256), 129-135 [cit. 2023-05-17]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.062>
- [4] ALVAREZ-PUEBLA, R.A., P.J.G. GOULET a J.J. GARRIDO, 2005. Characterization of the porous structure of different humic fractions: A: Physicochemical and Engineering Aspects. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, (256), 129-135 [cit. 2023-05-17]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.12.062>
- [5] GOULET, P.J.G., M. EL-GABY, M. I.H. EL-QALIEI, M. F. HUSSEIN a F. A. FARAGHALLY, 2020. Sulfonamides: Synthesis and the recent applications in Medicinal Chemistry. *Egyptian Journal of Chemistry* [online]. (63(12), 5289-5327 [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: doi:10.21608/ejchem.2020.33860.270
- [6] SHI, Y., L. GAO a W. LI, 2012. Investigation of Fluoroquinolones: Sulfonamides and Macrolides in Long-Term Wastewater Irrigation Soil in Tianjin. *Bull Environ Contam Toxicol* [online]. China: Bull Environ Contam Toxicol, (89), 857-861 [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s00128-012-0761-1>
- [7] PEAK, D., 2005. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY: Sulfonamides and Macrolides in Long-Term Wastewater Irrigation Soil in Tianjin. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Elsevier, s. 80-85. ISBN 9780123485304. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s00128-012-0761-1>
- [8] NASROLLAHZADEH, Mahmoud, Monireh ATAROD, Mohaddeseh SAJJADI, S. Mohammad SAJJADI a Zahra ISSAABADI, 2019. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications: Sulfonamides and Macrolides in Long-Term Wastewater Irrigation Soil in Tianjin. In: *Interface Science and Technology*. 28. Elsevier, s. 199-322. ISBN 9780128135860. ISSN 1573-4285. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>
- [9] GWOREK, B., M. KIJENSKA, Zahra ISSAABADI a J. WRZOSEK, 2021. Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment: a Review. *Water Air Soil Pollut.* 28. (232). ISBN 9780128135860. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04954-8>

- [10] Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment: a Review, 2022. In: Encyklopédia Britannica [online]. [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s11270-020-04954-8>
- [11] HODZIC, A. 12 - Re-use, recycling and degradation of composites, Editor(s): Caroline Bailli: In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Green Composites. Woodhead Publishing, 2004, 252-271. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-85573-739-6.50015-4>
- [12] TOM, Justin. 2021. *UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications* [online]. [cit. 2023-3-14].
- [13] GOMES DE MELO, Bruna Alice, Fernanda Lopes MOTTA a Maria Helena ANDRADE SANTANA. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering* [online]. 2016 (62), 967-974 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- [14] OVUNG, A a J BHATTACHARYYA. Sulfonamide drugs: structure, antibacterial property, toxicity, and biophysical interactions. *Biophys Rev.* [online]. 2016(13), 259-272 [cit. 2023-05-18]. ISSN 3393-6318. Dostupné z: doi:[10.1007/s12551-021-00795-9](https://doi.org/10.1007/s12551-021-00795-9)
- [15] CARACCIOLO, Anna Barra, Edward TOPP a Paola GRENNI. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* [online]. 2015(106), 25-36 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0731-7085. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>.
- [16] TOPP, Edward, S.R., WEGST-UHRICH, a L. ZIMMERMAN. Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides. *Chemistry Central Journal* 8 [online]. 2014(5) [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-5>
- [17] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 5340,Sulfathiazole; [cit. 2023-01-25]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfathiazole>
- [18] Sulfathiazole. Merck [online]. Germany, 2021 [cit. 2023-01-25]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/s9876>
- [19] TOPP, Edward, Somar KHASKA a Corinne Le Gal LA SALLE. Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides: Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022(426) [cit. 2023-05-18]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128104>
- [20] TOM, Justin. 2021. *UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications* [online]. [cit. 2023-03-14].

- [21] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ, 2005. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. In: . 5th ed. Praha : VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-579-X. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 4, 1370–1376 Publication Date: January 20, 2007, <https://doi.org/10.1021/jf060612o>
- [22] *J. Agric. Food Chem* [online], 2007. 2007(55,4), 1370–1376 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1021/jf060612o](https://doi.org/10.1021/jf060612o)
- [23] SPIELMEYER, Astrid, Heinrich HÖPER a Gerd HAMSCHER. Long-term monitoring of sulfonamide leaching from manure amended soil into groundwater. *Chemosphere* [online]. 2017(177), 232-238 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.020](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.020).
- [24] EL-GABY, M., Y. A. AMMAR, M. EL-QALIEI., M. F. HUSSEIN a F. A. FARAGHALLY. Sulfonamides: Synthesis and the recent applications in Medicinal Chemistry. *Egyptian Journal of Chemistry* [online]. (63), 5289-5327 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: [doi:10.21608/ejchem.2020.33860.2707](https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.33860.2707)
- [25] VESELÁ, Lenka, KUBAL Martin, KOZLER, Josef a Petra INNEMANOVÁ. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* 99, 711-717 (2005)
- [26] PEI, Zhiguo, Shuang YANG, Lingyun LI, Chunmei LI, Shuzhen ZHANG, Xiao-quan SHAN, Bei WEN a Baoyuan GUO. Effects of copper and aluminum on the adsorption of sulfathiazole and tylosin on peat and soil. *Environmental Pollution* [online]. 2014(184), 579-585 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0269-7491. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.038](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.038).
- [27] KIM, YoungKeun, SungJin LIM, ManHye HAN a JaeYoung CHO. Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types,. *Geoderma* [online]. 2012(185-186), 97-101 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0016-7061. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.016](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.016)
- [28] KAHLE, Maren a Christian STAMM. Time and pH-dependent sorption of the veterinary antimicrobial sulfathiazole to clay minerals and ferrihydrite. *Chemosphere* [online]. 2007(68), 1224-1231 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.061](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.061)
- [29] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 5340, Sulfathiazole; [cit. 2023-03-22]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfathiazole>
- [30] PENG, Xiong-Xin, Shuang GAI, Kui Cheng a Fan Yang. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022(435) [cit. 2023-05-18]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129070)
- [31] ZHI, Dan, Danxing YANG, Yongxin ZHENG, Yuan YANG, Yangzhuo HE, Lin LUO a Yaoyu ZHOU. Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of



- antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019(251) [cit. 2023-05-18]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109598>
- [32] MALIJEVSKÝ, Anatol, Stanislav LABÍK, Josef NOVÁK a Ivona MALIJEVSKÁ. *Breviář z fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko technologická, 2000, 280 s. ISBN 80-7080-403-3.
- [33] YANG, Danxing, Yongxin SPIELMEYER, Madeleine S. PETRI, Heinrich HÖPER a Gerd LUO. Long-term monitoring of sulfonamides and tetracyclines in manure amended soils and leachate samples - A follow-up study. *Heliyon* [online]. 2020(6) [cit. 2023-05-18]. ISSN 2405-8440. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04656>
- [34] YANG, Danxing, Trevisan C., Francioso O. a Quaggiotti S. Humic substances biological activity at the plant-soil interface: from environmental aspects to molecular factors. *Plant Signal Behav* [online]. 2010, 635-643 [cit. 2023-05-18]. ISSN 2049-5384. Dostupné z: doi:[10.4161/psb.5.6.11211](https://doi.org/10.1016/j.psb.5.6.11211)
- [35] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [36] KLUČÁKOVÁ, Martina a Michal KALINA. Diffusivity of Cu(II) ions in humic gels – influence of reactive functional groups of humic acids. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* [online]. Elsevier B.V, 2015, 483, 162-170 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:[10.1016/j.colsurfa.2015.05.041](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.041)
- [37] XIE, Huaijun, Jingwen CHEN, Qining CHEN, Juan DU, Feng TAN a Chengzhi ZHOU. Development and evaluation of diffusive gradients in thin films technique for measuring antibiotics in seawater. *Science of The Total Environment* [online]. 2018(618), 1605-1612 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.330>
- [38] E.A. KORZH a S.K. SMOLIN. Kinetics of adsorption of pharmaceutical substances from aqueous solutions on activated carbons. *J. Water Chem. Technol.* [online]. 2016(38), 187–193 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3103/S1063455X16040019>
- [39] WILKE, C. R. a Pin CHANG. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AICHE J* [online]. 1955(1), 264-270 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: doi:[10.1002/aic.690010222](https://doi.org/10.1002/aic.690010222)
- [40] *Environ. Sci. Technol.* [online]. 2013(47,23), 13587–13593 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/es402662g>
- [41] JANEBOVÁ, Denisa. *Transport léčiv v půdních systémech* [online]. Brno, 2022 [cit. 2023-05-13]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/206990>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

### 7.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
J	difúzny tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D	difúzny koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
c	koncentrácia	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
x	priestorová súradnica	m
t	čas difúzie	s
m	hmotnosť látky	mg
$\pi$	ludolfovo číslo	-
$D_{\text{eff}}$	efektívny difúzny koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
R	molárna plynová konštanta	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$N_A$	Avogadrova konštanta	$\text{mol}^{-1}$

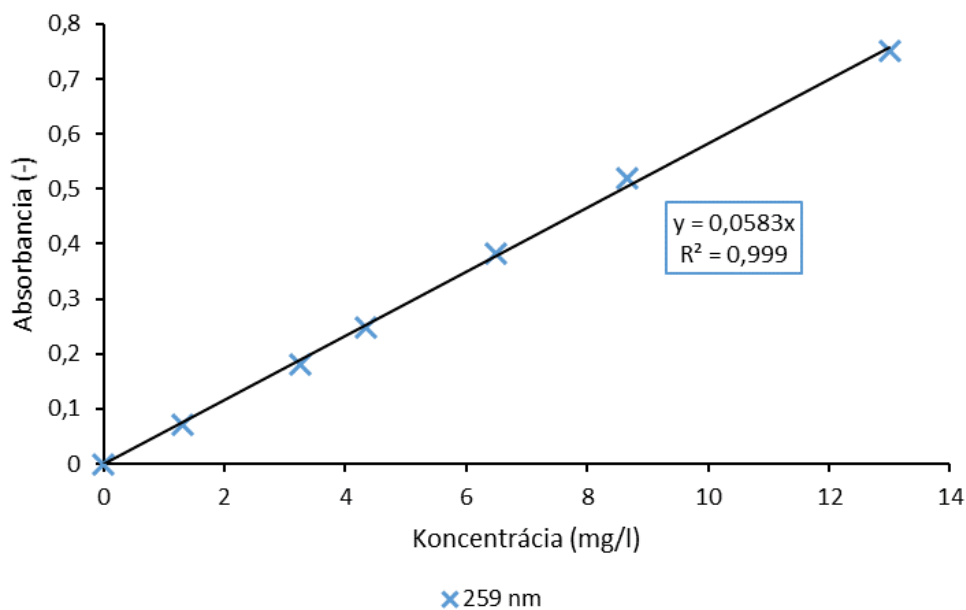
### 7.2 Použité skratky

Skratka	Význam skratky
UV	časť ultrafialového svetla elektromagnetického žiarenia
VIS	viditeľná časť svetla elektromagnetického žiarenia
FT-IR	infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
TGA	tepelná gravimetrická analýza
MS	hmotnostný spektrometer
GC	plynová chromatografia
LC	kvapalinová chromatografia
TOF	analyzátor doby letu

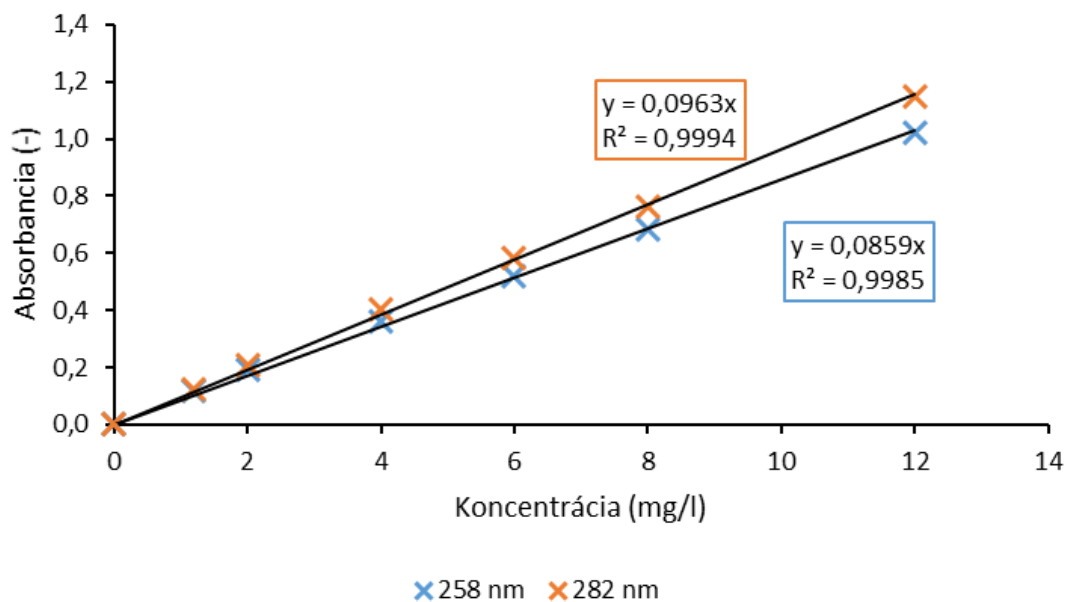
## 8 ZOZNAM PRÍLOH

<b>Príloha 1:</b> Kalibračná krivka pre kohútikový vodu.....	44
<b>Príloha 2:</b> Kalibračné krivky pre roztok chloridu horečnatého.....	44

## 9 PRÍLOHY



*Príloha 1: Kalibračná krivka pre kohútikový vodu.*



*Príloha 2: Kalibračné krivky pre roztok chloridu horečnatého.*