



Názov projektu: Podpora cirkulárnej ekonomiky využitím odpadových materiálov v inovatívnych remediačných technológiách zameraných na odstraňovanie mikropolutantov z pevných matric

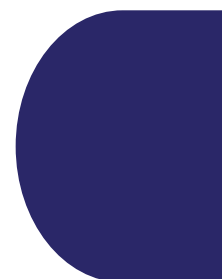
Kód projektu: 09I01-03-V04-00067

V2: Protokoly o realizácii experimentov

Veronika Špirová, Marcela Tlčíková, Tomáš Faragó

15.06.2026

Financované Európskou úniou z prostriedkov Plánu obnovy a odolnosti SR



Financovaný
Európskou úniou
NextGenerationEU

PLÁN [OBNOVY]



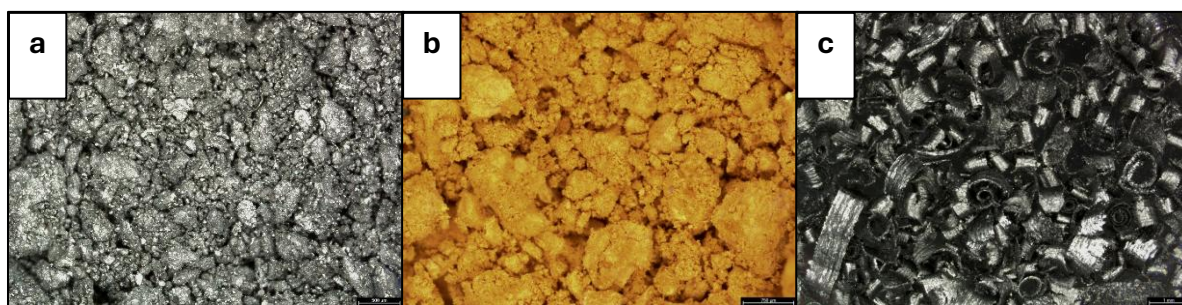
ÚRAD PODPREDSEDU VLÁDY
SLOVENSKEJ REPUBLIKY
PRE PLÁN OBNOVY
A ZNALOSTNÚ EKONOMIKU

 **VAIA**
VÝSKUMNÁ
A INOVÁCNA
AUTORITA

 **VÝSKUMNÁ
AGENTÚRA**

Stanovenie základných fyzikálno-chemických parametrov a koncentrácie liečiv v pevných matriciach a sorbentoch

Základné fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy a čistiarenskeho kalu boli stanovené nasledovne: TOC bol stanovený podľa Ľurinovej spektrofotometrickej metódy v Nikitinovej modifikácii (Tyurin, 1931; Nikitin, 1983); pH a EC pôdy boli stanovené v pomere pevná fáza : deionizovaná voda 1 : 2,5; WHC bola stanovená podľa Dugana et al. (2010); zrnitosť zloženie pôdy bolo analyzované hustomernou metódou podľa Cassagrande; obsah karbonátov v pôde bol stanovený objemovou metódou pomocou Scheiblerovho kalcimetra; a obsah vody v čistiarenskom kale bol stanovený gravimetrickou metódou. Rovnaké postupy pre stanovenie pH a EC boli použité aj pre sorbenty. Celkové obsahy prvkov v sorbentoch boli stanovené po mikrovlnnej digescii v zmesi koncentrovaných kyselín HNO_3 , HCl a HF (US EPA, 2007). Rozpustené koncentrácie hlavných prvkov a metaloidov boli stanovené pomocou optického emisného spektrometra s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 7000) a hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS; Thermo Scientific iCAP Q). Vybrané liečivá boli extrahované z čistiarenskeho kalu, pôdy a sorbentov podľa Golovko et al. (2016). Stručne, 2 g materiálu boli extrahované 4 mL zmesi acetonitril/voda (1:1, v/v, obsahujúcej 0,1 % kyseliny mravčej), po čom nasledovala ultrazvuková extrakcia počas 15 minút. Supernatant bol následne prefiltrovaný cez 0,45 μm striekačkový filter z regenerovanej celulózy do 10 mL vialiek. V druhom extrakčnom kroku bol postup zopakovaný s použitím 4 mL zmesi acetonitril/2-propanol/voda (3:3:4, v/v/v, s 0,1 % kyseliny mravčej). Extrakty boli analyzované pomocou LC-MS/MS. Stanovené parametre sú uvedené v Tabuľke 1 a v Tabuľke 2. Na Obrázku 1 sú znázornené mikroskopické snímky vybraných sorbentov.



Obrázok 1. Mikroskopické snímky vybraných sorbentov: (a) biochar z čistiarenskeho kalu (BSS), (b) nestabilizovaný železitý kal (R), (c) železné piliny (CH)

Tabuľka 1. Vybrané parametre pôdy, čistiarenskeho kalu a sorbentov

Parameter	Jednotka	Pôda	Čistiarenský kal	BHW	BSS	CH	R	S
Azitromycín	ng·g ⁻¹	< LOQ	140	-	-	-	-	-
Karbamazepín			13	-	-	-	-	-
Citalopram			81	-	-	-	-	-
Desmetylcitalopram			45	-	-	-	-	-
Diklofenak			35	-	-	-	<LOQ	<LOQ
Fexofenadin			71	-	-	-	-	-
Sertralin			98	-	-	-	-	-
Telmisartan			370	-	-	-	-	-
Tramadol			7,8	-	-	-	-	-
Valsartan			7,1	-	-	-	-	-
Venlafaxin			12	-	-	-	-	-
Verapamil			67	-	-	-	-	-
pH (H ₂ O)	-	9,15	7	8,66	11,6	9,99	7,89	8,53
EC (H ₂ O)	μS·cm ⁻¹	110	4210	2209	2955	25,3	6455	2945
Vlhkosť	%	-	81,4	-	-	-	-	-
Vododržná kapacita		49,3	-	-	-	-	-	-
Celkový organický uhlík		1,89	23,2	79	20,8	-	-	-
CaCO ₃		3,6	-	-	-	-	-	-
Zrnitosť (piesok, prach, íl)		66 18 16	-	-	-	-	-	-

BHW – biochar z tvrdého dreva, BSS – biochar z čistiarenskeho kalu, CH – železné piliny, R – nestabilizovaný železitý kal, S – železitý kal stabilizovaný Ca(OH)₂, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti

Tabuľka 2. Celkové obsahy vybraných prvkov v sorbentoch

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si
g·kg ⁻¹										
BHW	1,58	30,3	2,24	24,9	2,48	0,53	1,92	0,58	0,81	0,05
BSS	16,4	47,4	24,4	5,30	14,2	0,44	1,12	16,2	5,40	0,21
R	1,40	21,3	216	34,7	1,62	2,55	5,31	0,72	2,15	0,12
S	0,08	62,1	18,5	33,8	3,84	1,31	3,48	0,14	8,54	0,10
CH	0,10	0,20	818	0,07	0,08	7,37	0,27	0,02	0,07	0,95
	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo
mg·kg ⁻¹										
BHW	<LOQ	24,8	116	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,58	<LOQ	3,97
BSS	10,8	39,5	703	<LOQ	2,05	10,8	27,4	270	15,0	3,42
R	44,8	42,8	46,1	<LOQ	20,6	108	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
S	15,7	30,0	9,56	<LOQ	<LOQ	13,3	<LOQ	<LOQ	5,34	<LOQ
CH	<LOQ	57,9	<LOQ	<LOQ	61,3	72,5	186	1392	<LOQ	<LOQ
	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
mg·kg ⁻¹										
BHW	5,47	7,62	4,77	<LOQ	54,81	146	40,8	<LOQ	4,19	422
BSS	54,3	36,5	8,78	0,55	209	166	82,6	2,58	37,7	1606
R	28,2	5,63	<LOQ	<LOQ	119	412	4,95	4,87	<LOQ	54,7
S	9,31	2,63	<LOQ	<LOQ	99,1	1022	5,21	8,64	<LOQ	11,2
CH	1300	42,2	<LOQ	<LOQ	949	<LOQ	15,7	3,18	<LOQ	1226

BHW – biochar z tvrdého dreva, BSS – biochar z čistiarenskeho kalu, R – nestabilizovaný železitý kal, S – železitý kal stabilizovaný Ca(OH)₂, CH – železné piliny, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti

Statické experimenty s umelo kontaminovanými roztokmi na zistenie účinnosti sorbentov

1. Princíp metódy

Sorpčné experimenty boli realizované podľa OECD normy č. 106 (OECD, 2000) s menšími modifikáciami, prispôsobenými cieľu experimentov. Princípom metódy je zistiť rozdelenie sledovanej látky medzi kvapalnú a pevnú fázu po dosiahnutí rovnováhy.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje

Analytické váhy, 50 ml PP centrifugačné skúmavky, stojany na skúmavky, mechanické pipety, horizontálna trepačka, centrifúga, pH a EC meter, kalibračné roztoky, iný spotrebný materiál do laboratória.

3. Chemikálie, materiál

Analytické štandardy liečiv diklofenak, fexofenadín a karbamazepín s čistotou > 99 %, deionizovaná voda s $EC < 5 \mu S \cdot cm^{-1}$, 5 sorbentov - biochar z čistiarenského kalu, biochar z tvrdého dreva, železné piliny, železitý kal nestabilizovaný, železitý kal stabilizovaný s $Ca(OH)_2$ homogenizované a preosiate (< 1 mm).

4. Pracovný postup

Príprava zásobných roztokov liečiv s koncentráciou $1 \mu g \cdot L^{-1}$:

- Diklofenak: na analytických váhach navážime 1 mg diklofenaku, ktorý rozpustíme v 1 L deionizovanej vody. Z tohto roztoku odoberieme 1 mL do zásobnej banky a doplníme 999 mL deionizovanej vody, čím získame zásobný roztok s koncentráciou $1 \mu g \cdot L^{-1}$.
- Fexofenadín: postup ako v prípade diklofenaku.
- Karbamazepín: postup ako v prípade diklofenaku.
- Zmesný roztok diklofenaku, fexofenadínu a karbamazepínu: postup ako v prípade diklofenaku, ale všetky liečivá zmiešame v jednej zásobnej banke

Sorpčné experimenty:

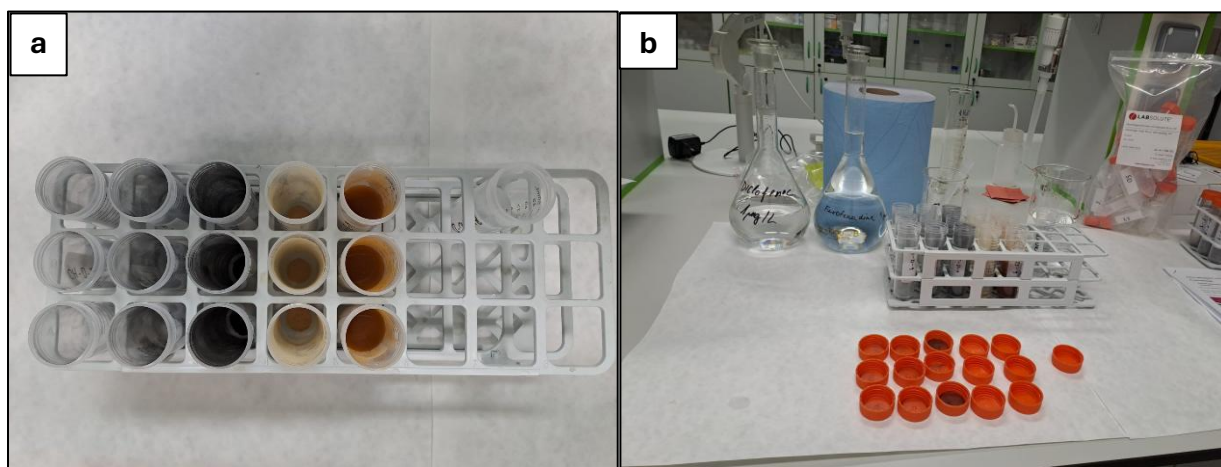
Do PP skúmaviek sa navážilo 0,75 g sorbentu a pridalo sa 30 mL vodného roztoku liečiva (individuálne alebo v zmesi). Následne sa skúmavky premiešavali v tme na horizontálnej miešačke pri 200 rpm a laboratórnej teplote ($23 \pm 2^\circ C$) počas 120 minút. Kvapalná fáza bola oddelená centrifugáciou (9 000 rpm), supernatant bol dekantovaný a následne sa stanovilo jeho pH a elektrická vodivosť (EC). Roztoky boli uchovávané pri teplote $-18^\circ C$ až do analýzy. Experimenty boli realizované v troch paralelných meraniach a do série boli zahrnuté aj kontrolné vzorky (sorbent + deionizovaná voda), referenčné vzorky (roztok liečiv bez sorbentu) a slepé vzorky (deionizovaná voda). Vzorky boli pred analýzou

rozmrazené a prefiltrované (0,22 μm , regenerovaná celulóza). Koncentrácia liečiv v roztokoch bola stanovená pomocou kvapalinovej chromatografie s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (LC-MS/MS) s ionizáciou elektrosprejom podľa Golovko et al. (2016). Na chromatografickú separáciu bola použitá kolóna Hypersil GOLD aQ (50 mm x 2,1 mm; 5 μm , Thermo Scientific) a gradientová elúcia mobilných fáz - voda a acetonitril, obe s prídavkom 0,1 % kyseliny mravčej. Dávkovaný objem vzorky bol 10 μl a celkový čas analýzy 12 minút. Podrobnosti k analytickému stanoveniu sú uvedené v Lindberg et al. (2014). Koncentrácie sledovaných liečiv, pH a EC roztokov po ukončení sorpčných experimentov uvádza Tabuľka 3. Fotodokumentácia z priebehu sorpčných experimentov je na Obrázku 2.

5. Kvantifikácia výsledkov

Sorpcia liečiv bola kvantifikovaná ako pomer c/c_0 , kde c ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) je koncentrácia liečiva v roztoku na konci sorpčných experimentov a c_0 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) je počiatočná koncentrácia liečiva v roztoku stanovená v referenčných vzorkách. Hodnota $c/c_0 < 1$ poukazuje na sorpciu, hodnota $c/c_0 > 1$ poukazuje na zdanlivý nárast koncentrácie liečiva a možné komplikácie s analytickým stanovením.

Percentuálna účinnosť odstránenia liečiva z roztoku bola vyjadrená ako $\text{RE} = (1 - c/c_0) \times 100$.



Obrázok 2. Fotodokumentácia z priebehu sorpčných experimentov: (a) navážené sorbenty, (b) po ukončení sorpčných experimentov

Tabuľka 3. Parametre pH, EC a koncentrácie liečiv v roztokoch po skončení sorpčných experimentov

P. č.	Sorbent	Liečivo	pH	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	CBZ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	DCF ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	FEX ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	BHW	DCF	9,63	351	< LOQ	1300	< LOQ
2	BHW	DCF	9,64	320	< LOQ	1200	< LOQ
3	BHW	DCF	9,64	330	< LOQ	1000	< LOQ
4	BHW	FEX	9,47	318	< LOQ	43	27
5	BHW	FEX	9,62	289	< LOQ	72	24
6	BHW	FEX	9,6	332	< LOQ	28	17
7	BHW	CBZ	9,59	318	61	11	< LOQ
8	BHW	CBZ	9,61	315	91	20	< LOQ
9	BHW	CBZ	9,63	321	60	19	< LOQ
10	BHW	DCF+FEX+ CBZ	9,64	284	140	410	6,6
11	BHW	DCF+FEX+ CBZ	9,43	344	110	340	9,8
12	BHW	DCF+FEX+ CBZ	9,62	314	95	390	7,5
13	BSS	DCF	11,1	528	< LOQ	130	< LOQ
14	BSS	DCF	11,1	532	< LOQ	200	< LOQ
15	BSS	DCF	11,0	506	< LOQ	180	< LOQ
16	BSS	FEX	11,0	515	< LOQ	< LOQ	< LOQ
17	BSS	FEX	11,0	526	< LOQ	< LOQ	< LOQ
18	BSS	FEX	11,0	503	< LOQ	< LOQ	< LOQ
19	BSS	CBZ	11,2	530	18	< LOQ	< LOQ
20	BSS	CBZ	11,1	502	20	< LOQ	< LOQ
21	BSS	CBZ	11,1	522	18	< LOQ	< LOQ
22	BSS	DCF+FEX+ CBZ	11,1	504	49	58	3,8
23	BSS	DCF+FEX+ CBZ	11,0	518	60	99	8,3
24	BSS	DCF+FEX+ CBZ	11,0	458	58	65	3,2
25	CH	DCF	9,10	7	< LOQ	840	< 3,2
26	CH	DCF	8,90	5,75	< LOQ	900	< LOQ
27	CH	DCF	8,82	5,73	< LOQ	900	< LOQ
28	CH	FEX	9,14	6,85	< LOQ	< LOQ	5,7
29	CH	FEX	8,85	5,96	< LOQ	< LOQ	4,6
30	CH	FEX	8,59	7,86	< LOQ	< LOQ	5,6
31	CH	CBZ	8,57	5,46	120	< LOQ	< LOQ
32	CH	CBZ	9,09	5,97	160	< LOQ	< LOQ
33	CH	CBZ	8,74	5,3	100	< LOQ	< LOQ
34	CH	DCF+FEX+ CBZ	8,74	541	76	64	< LOQ
35	CH	DCF+FEX+ CBZ	9,21	780	140	83	< LOQ
36	CH	DCF+FEX+ CBZ	9,02	4,77	99	130	< LOQ
37	R	DCF	8,01	1158	< LOQ	8100	33
38	R	DCF	8,04	1149	< LOQ	12000	29
39	R	DCF	8,02	1133	< LOQ	6000	26
40	R	FEX	7,92	1159	< LOQ	92	320
41	R	FEX	8,00	1146	< LOQ	41	480
42	R	FEX	7,95	1130	< LOQ	32	420
43	R	CBZ	8,13	1140	690	50	13
44	R	CBZ	8,18	1110	630	36	9,6
45	R	CBZ	8,08	1138	600	94	12

Pokračovanie Tabuľky 3

P. č.	Sorbent	Liečivo	pH	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	CBZ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	DCF ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	FEX ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
47	R	DCF+FEX+ CBZ	8,06	1080	1600	1400	130
48	R	DCF+FEX+ CBZ	8,02	1131	1400	1900	140
49	S	DCF	9,12	391	<LOQ	2500	19
50	S	DCF	9,17	388	<LOQ	8900	22
51	S	DCF	9,23	367	< LOQ	2900	27
52	S	FEX	9,11	397	< LOQ	110	250
53	S	FEX	9,13	376	< LOQ	75	210
54	S	FEX	9,15	417	< LOQ	73	260
55	S	CBZ	9,16	363	630	43	9,7
56	S	CBZ	9,21	339	660	43	10
57	S	CBZ	9,15	377	600	73	13
58	S	DCF+FEX+ CBZ	9,15	376	1000	3400	98
59	S	DCF+FEX+ CBZ	9,14	720	670	960	110
60	S	DCF+FEX+ CBZ	9,18	359	810	4200	86
61	-	DCF	7,67	4,76	< LOQ	2000	< LOQ
62	-	FEX	6,00	27,5	< LOQ	< LOQ	550
63	-	CBZ	5,95	11,0	730	< LOQ	< LOQ
64	-	DCF+FEX+ CBZ	6,13	112	830	1500	150
65	-	H ₂ O	5,92	9,65	< LOQ	45	210
66	BHW	H ₂ O	9,65	299	< LOQ	< LOQ	< LOQ
67	BSS	H ₂ O	11,2	583	< LOQ	< LOQ	< LOQ
68	CH	H ₂ O	8,74	5,07	< LOQ	< LOQ	< LOQ
69	R	H ₂ O	8,15	1146	< LOQ	< LOQ	120
70	S	H ₂ O	9,08	455	< LOQ	< LOQ	82
71*	R	DCF	8,00	1008	-	960	-
72*	R	DCF	8,05	1003	-	940	-
73*	R	DCF	8,00	987	-	970	-
74*	-	DCF	5,84	10,4	-	84	-

CBZ – karbamazepín, DCF – diklofenak, FEX – fexofenadín, BHW – biochar z tvrdého dreva, BSS – biochar z čistiarenskeho kalu, CH – železné piliny, R – nestabilizovaný železitý kal, S – železitý kal stabilizovaný Ca(OH)₂, H₂O – deionizovaná voda, <LOQ – pod limitom stanoviteľnosti, * - opakované merania

Imobilizačné a extrakčné experimenty v umelo kontaminovanej pôde s pridanými činidlami (biochar z čistiarenského kalu - BSS a železné piliny - CH)

1. Princíp metódy

Princíp imobilizačných experimentov je založený na schopnosti rôznych činidiel znižovať pohyblivosť znečisťujúcich látok v pevných matriciach, napr. v pôdach. Po aplikácii činidiel do pôdy dochádza k zníženiu mobility znečisťujúcich látok z dôvodu ich (ad)sorpcie, zmeny oxidačno-redukčného stavu alebo (ko)precipitácie.

Použitím rozličných extrakčných činidiel vieme identifikovať jednotlivé frakcie liečiv a ich náchylnosť na mobilizáciu. Najrizikovejšou z hľadiska mobility a bioprístupnosti je vodou rozpustná frakcia.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje

Predvažovačky, analytické váhy, 400 ml sklenené kadičky, mechanické pipety, digestor, horizontálna trepačka, centrifúga, pH a EC meter, kalibračné roztoky, 50 mL PP skúmavky, iný spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Chemikálie, materiál

Analytické štandardy liečiv diklofenak, fexofenadín a karbamazepín s čistotou > 99 %, deionizovaná voda s $EC < 5 \mu S \cdot cm^{-1}$, metanol, vzorka nekontaminovanej pôdy, 2 sorbenty, ktoré boli najúčinnnejšie pri sorpčných experimentoch - biochar z čistiarenského kalu, železné piliny homogenizované a preosiate (< 1 mm).

4. Pracovný postup

Príprava zmesného zásobného roztoku liečiv s koncentráciou $50 mg \cdot L^{-1}$:

Na analytických váhach sa navážilo a následne v metanole rozpustilo po 5 mg z každého liečiva do celkového objemu 100 mL.

Imobilizačné experimenty:

Do 400 mL sklenených kadičiek sa navážilo 98 g pôdy a pridali sa 2 g sorbentu. Obsah sa dôkladne premiešal sklenenou tyčinkou. Následne sa do kadičiek pridali 2 mL zásobného roztoku liečiv v metanole. Metanol sa nechal odpariť v digestore za premiešavania sklenenou tyčinkou. Takto sa dosiahla počiatočná koncentrácia liečiv v pôde $1 mg \cdot kg^{-1}$. Potom sa pridalo 25 mL deionizovanej vody, čo zodpovedá približne 50 % maximálnej vododržnej kapacity pôdy. Kadičky boli odvážené, zakryté filtračným papierom a inkubované v tme 30 dní pri laboratórnej teplote $23 \pm 2^{\circ}C$. Odparená voda bola dopĺňaná v štvordňových intervaloch. Po 30 dňoch bol obsah kadičiek kvantitatívne premiestnený

do 2000 mL sklenených reagenčných fliaš. Pridalo sa toľko deionizovanej vody, aby bol jej celkový objem 1000 mL (zohľadnil sa objem vody prítomný v pôde počas inkubácie). Na horizontálnej trepačke sa obsah fliaš premiešaval 60 minút pri 200 rpm v tme, následne sa kvapalná fáza oddelila centrifugáciou pri 9000 rpm, časť supernatantu sa dekantovala do 50 mL PP skúmaviek na stanovenie vodorozpustnej frakcie liečiv a časť do 50 mL PP skúmaviek na stanovenie vodorozpustnej frakcie nutrientov. Zmeralo sa pH a EC supernatantov a až do analýzy boli vzorky uchované pri -18 °C. Experimenty boli realizované v triplikátoch a do série boli zaradené aj kontrolné (pôda + deionizovaná voda; pôda + roztok liečiv), referenčné (roztok liečiv) a slepé vzorky (deionizovaná voda). Fotodokumentácia z priebehu imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou je na Obrázku 3. Po ukončení extrakčných experimentov boli vzorky pôdy s aplikovanými činidlami vysušené pri laboratórnej teplote ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) a následne pozorované pomocou optického mikroskopu (Obrázok 4).

5. Kvantifikácia výsledkov

Percentuálna účinnosť imobilizácie/mobilizácie (E) bola vypočítaná podľa vzorca:

$$E = \left(\frac{c_{treat} - c_{ctrl}}{c_{ctrl}} \right) \times 100 \quad (1)$$

kde c_{treat} je koncentrácia liečiva vo vodnej fáze na konci imobilizačných experimentov v pôdach s pridanými činidlami a c_{ctrl} je koncentrácia liečiva v príslušnej spikovanej kontrole bez pridaných činidiel, pričom $E > 0$ indikuje mobilizáciu a $E < 0$ poukazuje na imobilizáciu.

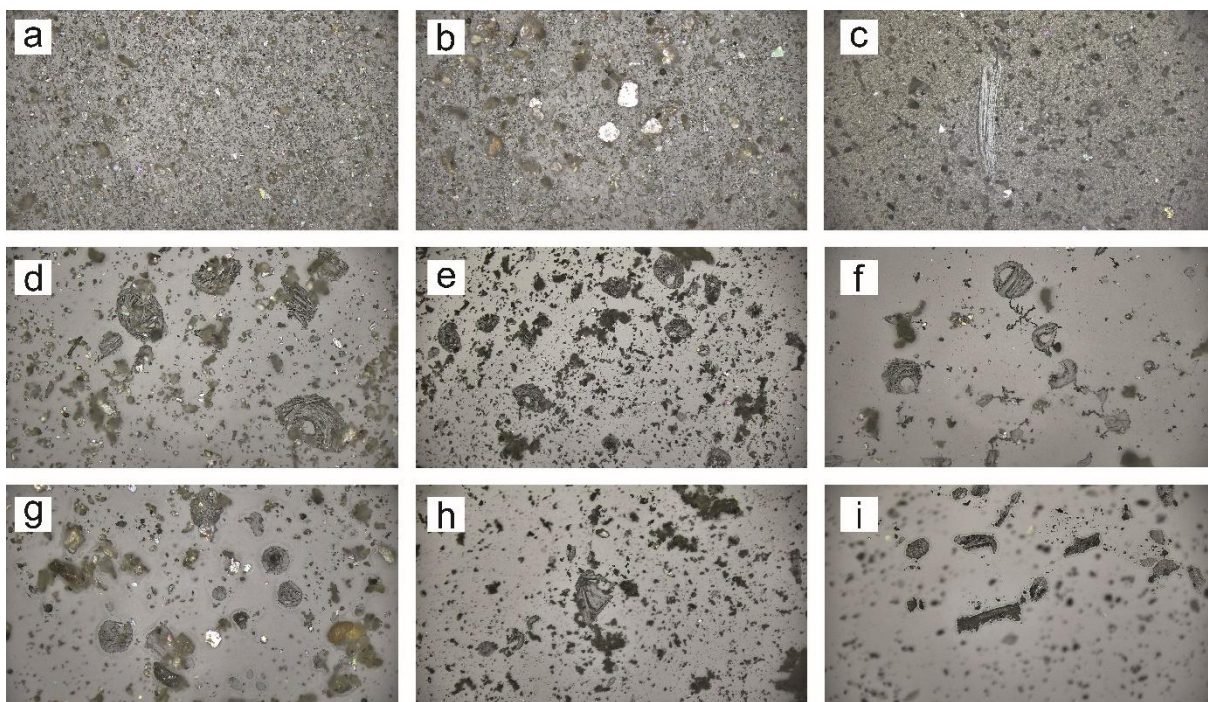
Percento uvoľneného spike-u (SR) bolo vypočítané podľa vzorca:

$$SR = \left(\frac{m_{aq}}{m_{spike}} \right) \times 100 \quad (2)$$

kde m_{aq} je hmotnosť liečiva vo vodnej fáze na konci imobilizačných experimentov a m_{spike} je hmotnosť aplikovaného spike-u liečiva.



Obrázok 3. Fotodokumentácia z priebehu imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou: (a) naváženie zeminy a činidiel, (b) aplikácia zásobného roztoku liečiv v metanole, (c) premiešavanie obsahu sklenenou tyčinkou do odparenia metanolu, (d) nasýtenie deionizovanou vodou na 50 % WHC a odváženie, (e) uloženie na tmavé miesto, (f) inkubácia v tme, (g) extrakcia vodou rozpustnej frakcie liečiv, (h) centrifugácia, (i) meranie pH a EC supernatantov



Obrázok 4. Mikrofotografie vzoriek pôdy po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov pozorovaných optickým mikroskopom v odrazenom svetle: (a) matrix kontrolnej pôdnej vzorky s dominanciou slúd, kremeňa a živcov, (b) matrix kontrolnej pôdnej vzorky s agregátmi slúd, (c) fragment organického materiálu v kontrolnej pôdnej vzorke, (d, e) matrix pôdnej vzorky s BSS s výskytom čiernych guľovitých útvarov, (f) agregáty v matrixe pôdnej vzorky s BSS tvoriace rôzne zhľuky, (g) matrix pôdnej vzorky s CH, (h) matrix pôdnej vzorky s CH s hranatými agregátmi železných pilín, (i) detail hranatých agregátov železných pilín

Analytické stanovenie liečiv vo vodnej fáze po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou použitím LC-MS/MS

1. Princíp metódy

Princíp metódy spočíva v predkoncentracii analytov z vodnej vzorky na sorpčnom materiáli, ich následnej chromatografickej separácii pomocou kvapalinovej chromatografie a citlivej a selektívnej detekcii pomocou tandemovej hmotnostnej spektrometrie po ionizácii elektrosprejom.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje

Pre-koncentračná kolóna Hypersil GOLD aQ (20 mm x 2,1 mm; 12 µm), chromatografická kolóna (Hypersil GOLD aQ, 50 mm x 2,1 mm, 5 µm), trojitý kvadrupólový hmotnostný spektrometer TSQ Quantiva (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA), LC pumpa Accela 1250 (Thermo Fisher Scientific), autosampler HTS XT-CTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Švajčiarsko), zdroj (in-line SPE-LC-HESI-MS/MS), striekačkové filtre, spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Chemikálie, materiál

Ultračistá voda, acetonitril, kyselina mravčia, izotopicky označené interné štandardy.

4. Pracovný postup

Vzorky vodných extraktov boli pred analýzou rozmrazené, homogenizované a prefiltrované (regenerovaná celulóza, 0,22 µm). Koncentrácia liečiv v roztokoch bola stanovená pomocou kvapalinovej chromatografie s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (LC-MS/MS) s ionizáciou elektrosprejom podľa Golovko et al. (2016). Na chromatografickú separáciu bola použitá kolóna Hypersil GOLD aQ (50 mm x 2,1 mm; 5 µm, Thermo Scientific) a gradientová elúcia mobilných fáz - voda a acetonitril, obe s prídavkom 0,1 % kyseliny mravčej. Dávkovaný objem vzorky bol 10 µl a celkový čas analýzy 12 minút. Podrobnosti k analytickému stanoveniu sú uvedené v Lindberg et al. (2014). Koncentrácie sledovaných liečiv, pH a EC roztokov po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou uvádza Tabuľka 4.

Tabuľka 4. Parametre pH, EC a koncentrácie liečiv v supernatantoch po skončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou

P. č.	Matrica + činidlo	Liečivo	pH	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	CBZ	DCF	FEX	Dihydro CBZ	Epoxy CBZ	Trans-dihydro-dihydroxy CBZ
								($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)		
1	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,46	132,8	11000	1200	3000	37	90	4,6
2	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,54	136,5	9700	1000	3300	28	92	4,3
3	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,71	134,6	12000	1300	2900	38	89	4,5
4	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,87	95	13000	1500	3300	40	73	29
5	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,9	98,2	12000	1300	3400	38	91	23
6	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,72	96,9	11000	1100	3400	33	75	21
7	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,64	99,5	24000	1900	11000	74	410	8,6
8	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,58	95,1	26000	1600	9400	82	310	16
9	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,6	99,2	23000	1600	8400	74	470	7,2
10	Zemina	H ₂ O	8,6	110,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
11	Zemina	H ₂ O	8,48	107,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
12	Zemina	H ₂ O	8,24	105,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
13	-	DCF+FEX+CBZ	5,43	10,03	980000	1100000	1000000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
14	-	H ₂ O	5,68	9,03	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

CBZ – karbamazepín, DCF – diklofenak, FEX – fexofenadín, BSS – biochar z čistiarenského kalu, CH – železné piliny, H₂O – deionizovaná voda, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti

Analytické stanovenie nutrientov vo vodnej fáze (spektrofotometricky, titračne a výpočtom) po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou

1. Princíp metódy

Princíp spektrofotometrického stanovenia anorganických iónov K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ a $P-PO_4^{3-}$ spočíva v tom, že stanovovaný ión reaguje s vhodným činidlom za vzniku farebného produktu, ktorého intenzita sfarbenia je úmerná koncentrácii analytu v roztoku.

Princíp titračného stanovenia vápnika vo vodnom roztoku spočíva v komplexometrickej titrácii iónov Ca^{2+} roztokom EDTA za vzniku stabilného komplexu. Bod ekvivalencie sa stanoví pomocou farebného indikátora zmenou sfarbenia roztoku.

Výpočet $P-HPO_4^{2-}$ a $P-H_2PO_4^-$ je založený na rovnovážnej distribúcii jednotlivých fosforečnanových foriem v závislosti od pH roztoku a disociačných konštánt kyseliny fosforečnej.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje, chemikálie

Spektrofotometer, titračná aparatura, mechanické pipety, kyvetové testy pre príslušné ióny a koncentrácie, EDTA, murexid, hydroxid sodný, spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Pracovný postup a kvantifikácia výsledkov

Pred analýzou boli všetky vzorky rozmrazené, temperované na laboratórnu teplotu a homogenizované za účelom zabezpečenia konzistentnosti. Koncentrácie K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ a $P-PO_4^{3-}$ boli stanovené pomocou kyvetových testov, vybraných podľa príslušných koncentračných rozsahov. V prípade potreby boli vzorky riedené destilovanou vodou. Analytický postup prebiehal podľa protokolu výrobcu a zahŕňal prídanie špecifických reagensií k definovanému objemu vzorky. Po predpísanom reakčnom čase boli koncentrácie analytov kvantifikované spektrofotometricky na základe intenzity vzniknutého sfarbenia. Koncentrácia Ca^{2+} bola stanovená komplexometrickou titráciou štandardizovaným roztokom kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA) s použitím murexidu ako indikátora. Koncový bod titrácie bol identifikovaný zreteľnou zmenou farby z ružovej na fialovú. Koncentrácie vápnika boli vypočítané z objemu spotrebovaného titrantu a jeho známej koncentrácie s využitím príslušných stechiometrických vzťahov a molárnych hmotností. Koncentrácie $P-HPO_4^{2-}$ a $P-H_2PO_4^-$ boli vypočítané pomocou rovníc disociačnej rovnováhy na základe nameraného pH vzorky a celkovej koncentrácie $P-PO_4^{3-}$. Koncentrácie nutrientov, pH a EC roztokov po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou uvádza Tabuľka 5.

Tabuľka 5. Parametre pH, EC a koncentrácie nutrientov v supernatantoch po skončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou

P. č.	Matrica + činidlo	Liečivo	pH	EC	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ⁴⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
				(μS·cm ⁻¹)									
1	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,68	132,7	11,5	10,02	3	0,022	2,36	29,5	1,17	1,13	0,04
2	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,58	131,3	13,3	8,77	3,23	0,035	2,63	33,6	1,39	1,33	0,06
3	Zemina + BSS	DCF+FEX+CBZ	8,84	134,7	14,8	11,07	2,95	0,023	2,03	31,7	1,13	1,10	0,03
4	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,97	98,2	13,8	7,01	1,76	0,038	0,448	9,26	0,21	0,21	0,00
5	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,93	103,6	14,1	8,02	1,83	0,039	0,261	13,9	0,15	0,15	0,00
6	Zemina + CH	DCF+FEX+CBZ	8,95	96,7	13,1	7,01	1,6	0,032	0,278	10,5	0,14	0,14	0,00
7	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,5	101,3	9,98	7,63	1,7	0,037	1,74	19,2	1,53	1,46	0,07
8	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,47	92,3	8,65	7,82	1,5	0,024	1,58	13,6	1,33	1,26	0,07
9	Zemina	DCF+FEX+CBZ	8,5	100,4	13,1	6,51	2,02	0,037	2,16	14,7	1,66	1,58	0,08
10	Zemina	H ₂ O	8,44	110,8	11,4	9,62	2,05	0,023	3,77	20,4	1,48	1,40	0,08
11	Zemina	H ₂ O	8,62	107,8	9,07	6,33	1,48	0,024	2,12	16,9	1,43	1,38	0,05
12	Zemina	H ₂ O	8,57	106,8	15,6	7,38	2,02	0,025	3,03	17,4	1,55	1,49	0,06
13	-	DCF+FEX+CBZ	5,41	9,5	ND	ND	ND	ND	< LOQ	ND	< LOQ	0,00	0,00
14	-	H ₂ O	5,68	6,31	< LOQ	ND	ND	< LOQ	< LOQ	ND	ND	ND	ND

BSS – biochar z čistiarenského kalu, CH – železné piliny, DCF – diklofenak, FEX - fexofenadin, CBZ – karbamazepín, H₂O – deionizovaná voda, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti, ND – pod detekčným limitom

Imobilizačné a extrakčné experimenty v prirodzene kontaminovanom čistiarenskom kale s pridanými činidlami (biochar z čistiarenského kalu a železné piliny)

1. Princíp metódy

Princíp imobilizačných experimentov je založený na schopnosti rôznych činidiel znižovať pohyblivosť znečisťujúcich látok v pevných matriciach, napr. v čistiarenských kaloch. Po aplikácii činidiel do čistiarenského kalu dochádza k zníženiu mobility znečisťujúcich látok z dôvodu ich (ad)sorpcie, zmeny oxidačno-redukčného stavu alebo (ko)precipitácie.

Použitím rozličných extrakčných činidiel vieme identifikovať jednotlivé frakcie liečiv a ich náchylnosť na mobilizáciu. Najrizikovejšou z hľadiska mobility a bioprístupnosti je vodou rozpustná frakcia.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje

Analytické váhy, 250 ml erlenmeyerove banky, mechanické pipety, digestor, horizontálna trepačka, centrifúga, pH a EC meter, kalibračné roztoky, 50 mL PP skúmavky, parafilm, iný spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Chemikálie, materiál

Analytické štandardy liečiv diklofenak, fexofenadín a karbamazepín s čistotou > 99 %, deionizovaná voda s $EC < 5 \mu S \cdot cm^{-1}$, metanol, azid sodný, vzorka čistiarenského kalu, 2 sorbenty, ktoré boli najúčinnnejšie pri sorpčných experimentoch - biochar z čistiarenského kalu, železné piliny homogenizované a preosiate ($< 1 mm$).

4. Pracovný postup

Príprava zmesného zásobného roztoku liečiv s koncentráciou $50 mg \cdot L^{-1}$:

Na analytických váhach sa navážilo a následne v metanole rozpustilo po 5 mg z každého liečiva do celkového objemu 100 mL.

Imobilizačné experimenty:

Do 250 mL sklenených kadičiek sa navážilo 4,9 g vysušeného (24 h, $t=70^\circ C$), homogenizovaného a preosiateho ($< 2 mm$) čistiarenského kalu a pridalo sa 0,1 g sorbentu ($< 1 mm$). Obsah sa dôkladne premiešal sklenenou tyčinkou. Nakoľko zistené koncentrácie sledovaných liečiv v čistiarenskom kale boli relatívne nízke (diklofenak $35 ng \cdot g^{-1}$, fexofenadín $71 ng \cdot g^{-1}$, karbamazepín $13 ng \cdot g^{-1}$), kontaminácia bola umelo navýšená. Do kadičiek sa pridalo 100 μL zásobného roztoku liečiv v metanole. Metanol sa nechal odpariť v digestore za premiešavania sklenenou tyčinkou. Takto sa dosiahla počiatočná koncentrácia liečiv v čistiarenskom kale $\sim 1 mg \cdot kg^{-1}$. Potom sa pridalo 150 mL

deionizovanej vody s NaN_3 v koncentrácii $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ktorý bránil mikrobiálnej aktivite. Erlenmeyerove banky boli zakryté parafilmom a premiešavané v tme na horizontálnej trepačke 7 dní pri 100 rpm a laboratórnej teplote $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Po 7 dňoch bola kvapalná fáza od pevnej oddelená centrifugáciou pri 9000 rpm, časť supernatantu sa dekantovala do 50 mL PP skúmaviek na stanovenie vodorozpustnej frakcie liečiv a časť do 50 mL PP skúmaviek na stanovenie vodorozpustnej frakcie nutrientov. Zmeralo sa pH a EC supernatantov a až do analýzy boli vzorky uchované pri -18°C . Experimenty boli realizované v triplikátoch a do série boli zaradené aj kontrolné (čistiarenský kal + deionizovaná voda), referenčné (čistiarenský kal + roztok liečiva) a slepé vzorky (deionizovaná voda). Fotodokumentácia z priebehu imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom je na Obrázku 5.

5. Kvantifikácia výsledkov

Percentuálna účinnosť imobilizácie/mobilizácie (E) bola vypočítaná podľa vzorca:

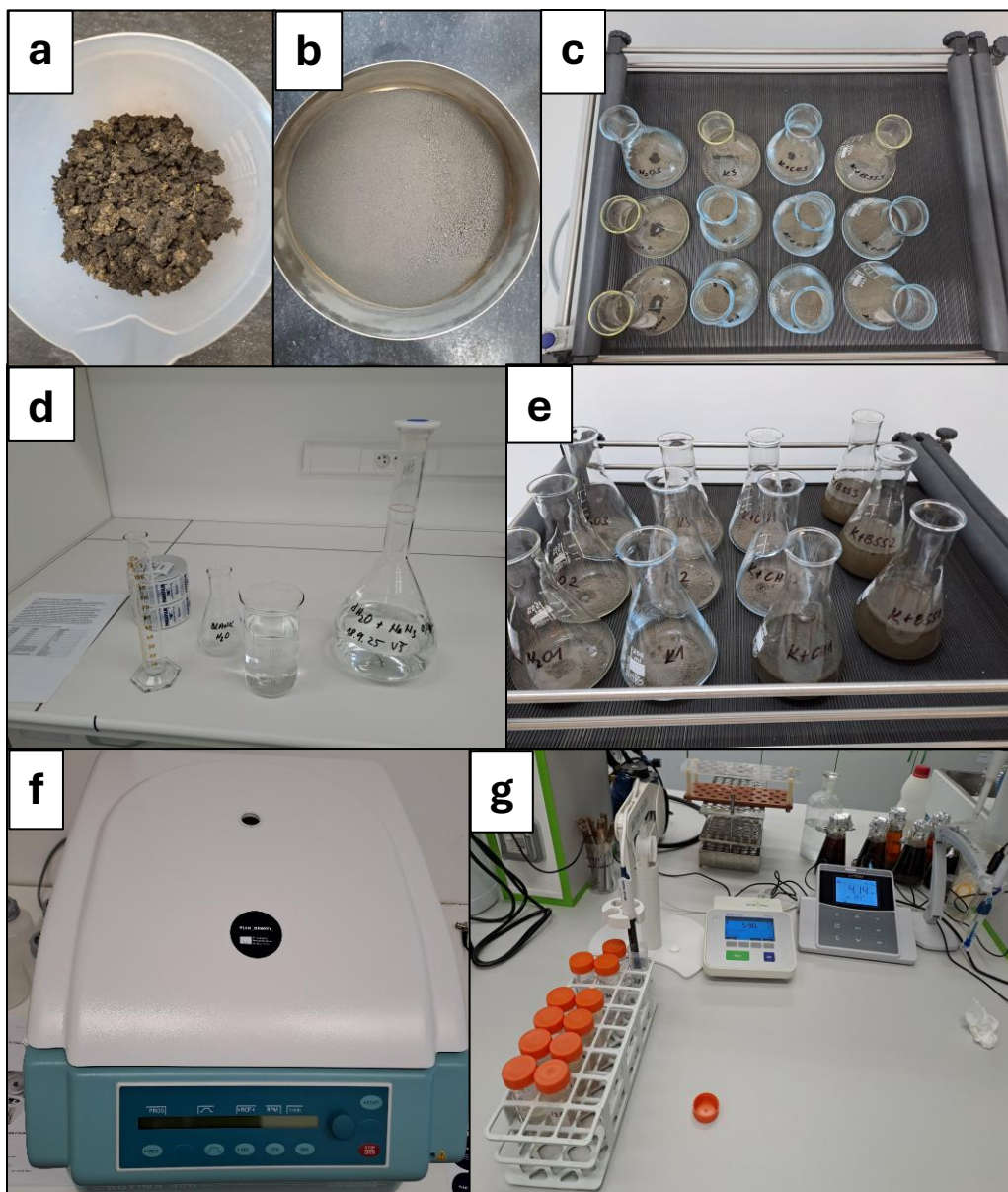
$$E = \left(\frac{c_{\text{treat}} - c_{\text{ctrl}}}{c_{\text{ctrl}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

kde c_{treat} je koncentrácia liečiva vo vodnej fáze na konci imobilizačných experimentov v čistiarenskom kale s pridanými činidlami a c_{ctrl} je koncentrácia liečiva v príslušnej spikovanej kontrole bez pridaných činidiel, pričom $E > 0$ indikuje mobilizáciu a $E < 0$ poukazuje na imobilizáciu.

Percento uvoľneného spike-u (SR) bolo vypočítané podľa vzorca:

$$SR = \left(\frac{m_{\text{aq}}}{m_{\text{spike}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

kde m_{aq} je hmotnosť liečiva vo vodnej fáze na konci imobilizačných experimentov a m_{spike} je hmotnosť aplikovaného spike-u liečiva.



Obrázok 5. Fotodokumentácia z priebehu imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom: (a) nehomogenizovaný čistiarenský kal, (b) homogenizovaný čistiarenský kal (c) naváženie čistiarenskeho kalu a činidiel, aplikácia zásobného roztoku liečiv v metanole, (d) vodný roztok NaN_3 , (e) zalatie deionizovanou vodou po odparení metanolu a miešanie, (f) centrifugácia, (g) meranie pH a EC supernatantov

Analytické stanovenie liečiv vo vodnej fáze po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom použitím LC-MS/MS

1. Princíp metódy

Princíp metódy spočíva v predkoncentracii analytov z vodnej vzorky na sorpčnom materiáli, ich následnej chromatografickej separácii pomocou kvapalinovej chromatografie a citlivej a selektívnej detekcii pomocou tandemovej hmotnostnej spektrometrie po ionizácii elektrosprejom.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje

Pre-koncentračná kolóna Hypersil GOLD aQ (20 mm x 2,1 mm; 12 µm), chromatografická kolóna (Hypersil GOLD aQ, 50 mm x 2,1 mm, 5 µm), trojitý kvadrupólový hmotnostný spektrometer TSQ Quantiva (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA), LC pumpa Accela 1250 (Thermo Fisher Scientific), autosampler HTS XT-CTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Švajčiarsko), zdroj (in-line SPE-LC-HESI-MS/MS), striekačkové filtre, spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Chemikálie, materiál

Ultračistá voda, acetonitril, kyselina mravčia, izotopicky označené interné štandardy.

4. Pracovný postup

Vzorky vodných extraktov boli pred analýzou rozmrazené, homogenizované a prefiltrované (regenerovaná celulóza, 0,22 µm). Koncentrácia liečiv v roztokoch bola stanovená pomocou kvapalinovej chromatografie s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (LC-MS/MS) s ionizáciou elektrosprejom podľa Golovko et al. (2016). Na chromatografickú separáciu bola použitá kolóna Hypersil GOLD aQ (50 mm x 2,1 mm; 5 µm, Thermo Scientific) a gradientová elúcia mobilných fáz - voda a acetonitril, obe s prídavkom 0,1 % kyseliny mravčej. Dávkovaný objem vzorky bol 10 µl a celkový čas analýzy 12 minút. Podrobnosti k analytickému stanoveniu sú uvedené v Lindberg et al. (2014). Koncentrácie sledovaných liečiv, pH a EC roztokov po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom uvádza Tabuľka 6.

Tabuľka 6. Parametre pH, EC a koncentrácie liečiv v supernatantoch po skončení imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom

P. č.	Matrica + činidlo	Liečivo	pH	EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	CBZ	DCF	FEX	Dihydro CBZ	Epoxy CBZ	Trans-dihydro-dihydroxy CBZ
1	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,43	3280	17000	12000	19000	33	70	62
2	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,48	3230	18000	14000	25000	39	75	64
3	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,45	3160	17000	16000	19000	38	73	59
4	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,41	3600	17000	15000	19000	34	53	66
5	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,52	3540	15000	12000	20000	35	53	55
6	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,55	3590	13000	14000	14000	29	50	49
7	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,43	3200	16000	10000	12000	35	69	62
8	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,33	3290	16000	12000	19000	35	68	57
9	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,42	3180	16000	12000	25000	36	71	63
10	Čistiarenský kal	H ₂ O	6,31	3300	1800	2200	3300	< LOQ	67	65
11	Čistiarenský kal	H ₂ O	6,42	3250	1600	2800	3000	< LOQ	67	66
12	Čistiarenský kal	H ₂ O	6,34	3,27	1400	2400	2600	< LOQ	57	65
13	-	DCF+FEX+CBZ	6,72	356	990000	1100000	1000000	< LOQ	< LOQ	< LOQ
14	-	H ₂ O	6,66	361	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

CBZ – karbamazepín, DCF – diklofenak, FEX – fexofenadín, BSS – biochar z čistiarenského kalu, CH – železné piliny, H₂O – deionizovaná voda

Analytické stanovenie nutrientov vo vodnej fáze (spektrofotometricky, titračne a výpočtom) po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom

1. Princíp metódy

Princíp spektrofotometrického stanovenia anorganických iónov K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ a $P-PO_4^{3-}$ spočíva v tom, že stanovovaný ión reaguje s vhodným činidlom za vzniku farebného produktu, ktorého intenzita sfarbenia je úmerná koncentrácii analytu v roztoku.

Princíp titračného stanovenia vápnika vo vodnom roztoku spočíva v komplexometrickej titracii iónov Ca^{2+} roztokom EDTA za vzniku stabilného komplexu. Bod ekvivalencie sa stanoví pomocou farebného indikátora zmenou sfarbenia roztoku.

Výpočet $P-HPO_4^{2-}$ a $P-H_2PO_4^-$ je založený na rovnovážnej distribúcii jednotlivých fosforečnanových foriem v závislosti od pH roztoku a disociačných konštánt kyseliny fosforečnej.

2. Laboratórne vybavenie, prístroje, chemikálie

Spektrofotometer, titračná aparatura, mechanické pipety, kyvetové testy pre príslušné ióny a koncentrácie, EDTA, murexid, hydroxid sodný, spotrebný materiál do laboratória a laboratórne sklo.

3. Pracovný postup a kvantifikácia výsledkov

Pred analýzou boli všetky vzorky rozmrazené, temperované na laboratórnu teplotu a homogenizované za účelom zabezpečenia konzistentnosti. Koncentrácie K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$ a $P-PO_4^{3-}$ boli stanovené pomocou kyvetových testov, vybraných podľa príslušných koncentračných rozsahov. V prípade potreby boli vzorky riedené destilovanou vodou. Analytický postup prebiehal podľa protokolu výrobcu a zahŕňal pridanie špecifických reagensií k definovanému objemu vzorky. Po predpísanom reakčnom čase boli koncentrácie analytov kvantifikované spektrofotometricky na základe intenzity vzniknutého sfarbenia. Koncentrácia Ca^{2+} bola stanovená komplexometrickou titraciou štandardizovaným roztokom kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA) s použitím murexidu ako indikátora. Koncový bod titrácie bol identifikovaný zreteľnou zmenou farby z ružovej na fialovú. Koncentrácie vápnika boli vypočítané z objemu spotrebovaného titrantu a jeho známej koncentrácie s využitím príslušných stechiometrických vzťahov a molárnych hmotností. Koncentrácie $P-HPO_4^{2-}$ a $P-H_2PO_4^-$ boli vypočítané pomocou rovníc disociačnej rovnováhy na základe nameraného pH vzorky a celkovej koncentrácie $P-PO_4^{3-}$. Koncentrácie nutrientov, pH a EC roztokov po ukončení imobilizačných a extrakčných experimentov s čistiarenským kalom uvádza Tabuľka 7.

Tabuľka 7. Parametre pH, EC a koncentrácie nutričov v supernatantoch po skončení imobilizačných a extrakčných experimentov s pôdou

P. č.	Matrica + činidlo	Liečivo	pH	EC	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
				(μS·cm ⁻¹)									
1	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,43	3300	64,40	82,77	33,50	2,93	5,93	208,00	9,34	1,33	8,01
2	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,5	3250	91,40	75,15	31,20	7,92	5,86	190,60	7,96	1,30	6,66
3	Čistiarenský kal + BSS	DCF+FEX+CBZ	6,44	3220	74,60	81,56	32,70	6,73	5,69	216,00	8,26	1,20	7,06
4	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,47	3580	99,80	88,18	33,80	8,38	5,07	218,00	8,16	1,26	6,90
5	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,59	3550	89,20	65,52	30,00	7,92	5,71	206,00	8,14	1,57	6,57
6	Čistiarenský kal + CH	DCF+FEX+CBZ	6,53	3570	145,20	62,87	32,70	8,15	5,78	226,00	10,16	1,76	8,40
7	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,43	3240	95,40	67,88	29,70	7,78	6,00	212,00	9,18	1,31	7,87
8	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,29	3290	86,60	84,17	33,10	6,80	5,96	214,00	8,84	0,95	7,89
9	Čistiarenský kal	DCF+FEX+CBZ	6,42	3180	110,80	80,93	31,40	9,49	6,14	210,00	7,66	1,07	6,59
10	Čistiarenský kal	H ₂ O ^f	6,34	3250	86,80	88,41	32,50	5,70	5,97	204,00	8,70	1,03	7,67
11	Čistiarenský kal	H ₂ O	6,43	3270	92,20	68,14	32,70	6,70	6,23	228,00	7,38	1,05	6,33
12	Čistiarenský kal	H ₂ O	6,35	3290	101,60	72,14	32,60	8,41	5,61	206,00	8,52	1,03	7,49
13	-	DCF+FEX+CBZ	6,7	347	< LOQ	ND	< LOQ	< LOQ	ND	< LOQ	ND	ND	ND
14	-	H ₂ O	6,75	365	< LOQ	ND	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01	0,04

BSS – biochar z čistiarenskeho kalu, CH – železné piliny, DCF – diklofenak, FEX - fexofenadin, CBZ – karbamazepín, H₂O – deionizovaná voda, < LOQ – pod limitom stanoviteľnosti, ND – pod detekčným limitom

Literatúra

- Dugan, E., Verhoef, A., Robinson, S., Sohi, S. (2010). Bio-char from sawdust, maize stover and charcoal: Impact on water holding capacities (WHC) of three soils from Ghana. In Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for A Changing World. 1-6 August 2010, Brisbane, Australia, Published on DVD.
- Golovko, O., Koba, O., Kodešová, R., Fedorova, G., Kumar, V., Grabic, R. (2016). Development of fast and robust multiresidual LC-MS/MS method for determination of pharmaceuticals in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14068-14077. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6487-6>.
- Lindberg, R. H., Östman, M., Olofsson, U., Grabic, R., Fick, J. (2014). Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system. *Water Research*, 58, 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.076>.
- Nikitin, B. A. (1983). Refinement to the method of determination of humus in the soil. *Agrokhimya*, 8, 18-26.
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). (2000). Test No. 106: Adsorption–Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264069602-en>.
- Tyurin I. V. (1931). A new modification of the volumetric method for determining humus using chromic acid. *Eurasian Soil Science*, 6, 36-47.