**Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava**

*Odbor geochémie a špeciálnych laboratórií*

**Univerzita Komenského v Bratislave**

**Prírodovedecká fakulta**

*Katedra geochémie*

**Slovenská asociácia geochemikov**

**Ústav geotechniky SAV, v. v. i., Košice**

**EnviSlovakia, o.z.**

# GEOCHÉMIA 2026

## Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

**Kongresové centrum SAV ACADEMIA**
**Stará Lesná (Vysoké Tatry)**
**27. 4. - 29. 4. 2026**

**Editori**
**Ľ. Jurkovič – J. Kordík – C. Čičáková**

***Čestné predsedníctvo***
RNDr. Michal Klaučo, PhD. (ŠGÚDŠ Bratislava)
prof. RNDr. Peter Fedor, DrSc. (PriF UK Bratislava)
Ing. Dagmar Chropeňová (MŽP SR Bratislava)
Ing. Slavomír Hredzák, PhD. (ÚGt SAV, v.v.i. KOŠICE)

***Odborní garanti***
prof. Dr. Juraj Majzlan, PhD. (Friedrich Schiller University Jena)
prof. Mgr. Peter Koděra, PhD. (PriF UK Bratislava)
prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. (PřF UK Praha)
doc. RNDr. Martin Urík, PhD. (PriF UK Bratislava)
RNDr. Jozef Kordík, PhD. (ŠGÚDŠ)
MVDr. Daniel Kupka, PhD. (ÚGt SAV, v.v.i., Košice)
RNDr. Igor Slaninka, PhD. (JAVYS, a.s.)

***Organizačný výbor***
doc. RNDr. Ľubomír Jurkovič, PhD. (PriF UK)
RNDr. Michal Jankulár, PhD. (ŠGÚDŠ)
Mgr. Nina Beňová (PriF UK)
Mgr. Claudia Čičáková, PhD. (ÚGt SAV, v.v.i., Košice)
Mgr. Pavol Takáč (CENVIS s.r.o. Bratislava)

© Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava 2026
**ISBN 978-80-8174-083-1**

# ODSTRAŇOVANIE REZÍDUÍ LIEČIV Z VODNÝCH ROZTOKOV POMOCOU SORBENTOV NA BÁZE ŽELEZA A BIOCHARU

**Veronika Špirová[1], Andrea Vojs Staňová[2,3], Sofia Frišnicová[1], Hana Horváthová[1], Tomáš Faragó[1]**

*[1,2]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava*
*[1]Katedra geochémie, [2]Katedra analytickej chémie, veronika.spirova@uniba.sk*
*[3]Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, Výzkumný ústav rybářský a hydrobiologický, Laboratoř environmentální chemie a biochemie, Zátiší 728/II, 389 01 Vodňany, ČR*

## ÚVOD

Liečivá predstavujú rozmanitú skupinu mikropolutantov prítomnú vo vodných a pôdnych ekosystémoch. Aj pri relatívne nízkych koncentráciách (μg·L$^{-1}$, resp. μg·kg$^{-1}$) bol dokázaný ich negatívny vplyv na živé organizmy (Vinayagam et al., 2022). Do prostredia sa dostávajú najmä v dôsledku ich nedostatočného odstraňovania v čistiarňach odpadových vôd (Ihsanullah et al., 2022). V súčasnosti sa skúmajú viaceré pokročilé technológie vhodné na kvartérne dočisťovanie odpadových vôd, napr. ozonizácia, degradácia UV žiarením, reverzná osmóza alebo nanofiltrácia. Ide však o metódy, pri ktorých môžu vznikať vedľajšie, potenciálne toxické, produkty a ich implementácia a prevádzka bývajú často finančne/energeticky náročné (Vinayagam et al., 2022). Naproti tomu, sorpcia môže predstavovať účinné a v prípade použitia sorbentov na báze odpadových materiálov aj lacné a environmentálne prijateľné riešenie. Perspektívne sa javí najmä využitie sorbentov na báze biocharu, materiálov na báze železa (Fe(0), Fe(III)) a ich kompozity alebo kombinácie. Takisto je možná ich regenerácia a opakované použitie so zachovaním vysokej účinnosti (Mishra & Tiwari, 2025; Imreová et al., 2024; Islam et al., 2024; Ihsanullah et al., 2022).

Príspevok sa zameriava na sorpciu troch liečiv, ktoré sú v životnom prostredí často detegované a vyznačujú sa odlišnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Na tento účel boli testované tri sorbenty na báze železa a dva typy biocharu.

## METODIKA

Na sorpčné experimenty boli použité analytické štandardy liečiv karbamazepín (*CBZ*), diklofenak (*DCF*) a fexofenadín (*FEX*). Účinnosť odstraňovania liečiv bola testovaná na troch Fe-sorbentoch (neupravený železitý kal Fe(III); *R*, železitý kal Fe(III) upravený $Ca(OH)_2$; *S* a železné piliny Fe(0); *CH*) a dvoch typoch biocharu (biochar z čistiarenského kalu pyrolyzovaný pri 550-600°C; *BSS* a biochar z tvrdého dreva pyrolyzovaný pri 650-800°C; *BHW*). Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti liečiv a sorbentov sú v tab. 1 a tab. 2.

***Tab. 1 Základné fyzikálno-chemické vlastnosti liečiv (Pubchem, 2025).***

| **Liečivo** | *CBZ* | *DCF* | *FEX* |
|---|---|---|---|
| ***M* (g·mol$^{-1}$)** | 236,27 | 296,15 | 501,7 |
| **Rozpustnosť vo vode (25°C)** | prakticky nerozpustný | 2,37 (mg·L$^{-1}$) | slabo rozpustný |
| ***LogK$_{ow}$*** | 2,45 | 4,51 | 2,81 |
| ***pK$_a$*** | 13,9 | 4,00 | 4,04; 9,01 |

***Tab. 2 Základné vlastnosti sorbentov.***

| **Sorbent** | *BHW* | *BSS* | *CH* | *R* | *S* |
|---|---|---|---|---|---|
| ***pH* ($H_2O$)** | 8,66 | 11,64 | 9,99 | 7,89 | 8,53 |
| ***EC* ($H_2O$) (mS·cm$^{-1}$)** | 2,21 | 2,96 | 0,03 | 6,46 | 2,95 |
| ***TOC* (%)** | 80 | 21* | - | - | - |
| ***Fe* (g·kg$^{-1}$)** | 2,2 | 24,4 | 818 | 216 | 18,5 |
| ***Ca* (g·kg$^{-1}$)** | 30,3 | 47,4 | 0,20 | 21,3 | 62,1 |

*Zarzsevszkij et al. (2025)

Do PP skúmaviek sa navážilo 0,75 g sorbentu a pridalo sa 30 mL vodného roztoku liečiva (individuálne alebo v zmesi), pričom jeho počiatočné koncentrácie zodpovedajú typickým hodnotám vo vyčistených odpadových vodách na Slovensku (tab. 3). Následne sa skúmavky premiešavali v tme na horizontálnej miešačke pri 200 rpm a laboratórnej teplote (~20°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 °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. 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.

***Tab. 3 Počiatočné koncentrácie liečiv $c_0$ (µg·L$^{-1}$)***

| **Forma aplikácie** | ***CBZ*** | ***DCF*** | ***FEX*** |
|---|---|---|---|
| Individuálne | 0,73 | 2,00 | 0,55 |
| V zmesi | 0,83 | 1,5 | 0,15 |

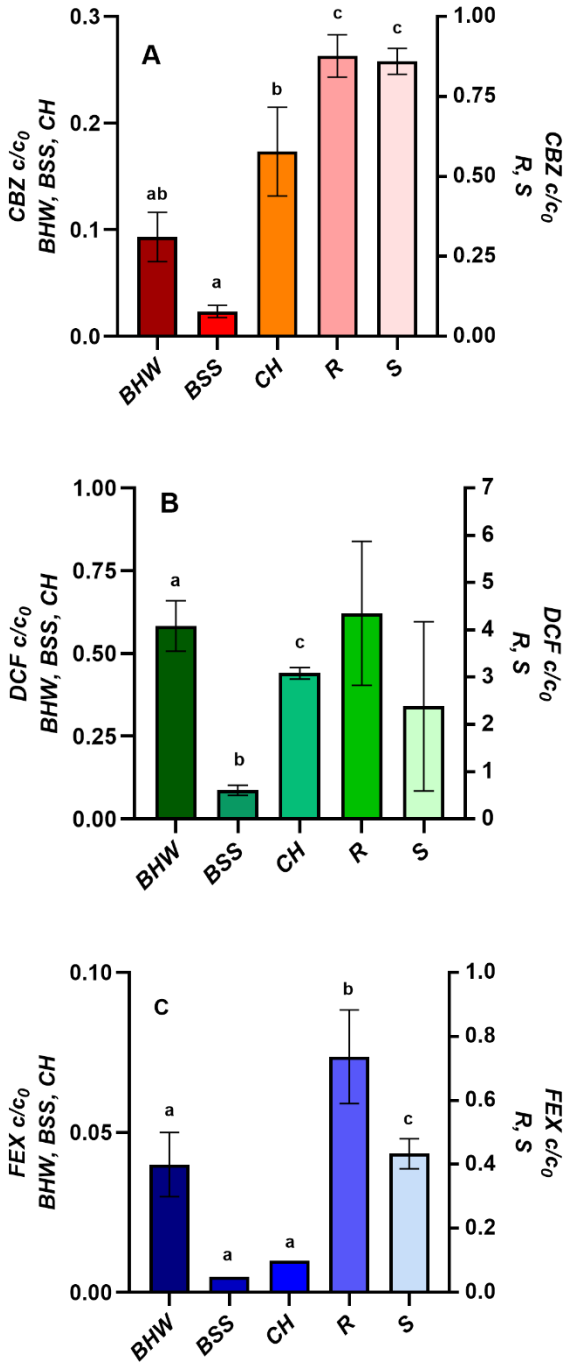
Sorpcia liečiv bola kvantifikovaná ako pomer $c/c_0$, kde $c$ (µg·L$^{-1}$) je koncentrácia liečiva v roztoku na konci sorpčných experimentov a $c_0$ (µg·L$^{-1}$) je počiatočná koncentrácia liečiva v roztoku stanovená v referenčných vzorkách. Percentuálna účinnosť odstránenia liečiva z roztoku bola vyjadrená ako $RE = (1\text{-}c/c_0) \times 100$. Na porovnanie účinnosti sorbentov bola použitá jednofaktorová ANOVA a Tukeyho post-hoc test. Vzťahy medzi *pH*, *EC* a $c/c_0$ boli analyzované prostredníctvom Spearmanovho korelačného koeficientu. Hodnoty vykazujúce zdanlivý nárast koncentrácie ($c/c_0 > 1$) boli z analýz vylúčené, nakoľko nepredstavujú sorpčné procesy, ale sú pravdepodobne ovplyvnené analytickými interferenciami súvisiacimi s matricou (Becker 2024). Pre odhalenie prípadného anomálneho vplyvu železitých kalov na variabilitu *pH*, *EC* a $c/c_0$, bola korelačná analýza realizovaná v dvoch variantoch: (i) so všetkými sorbentami, ale vyradenými hodnotami $c/c_0 > 1$, (ii) s vyradenými železitými kalmi. Výsledky štatistických analýz boli vyhodnotené ako významné pri $p < 0,05$.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Sorpcia liečiv – individuálna aplikácia

Sorpcia liečiv sa medzi jednotlivými sorbentami aj liečivami výrazne líšila, čo je možné pozorovať na rozdielnych hodnotách *RE* (tab. 4) ako aj pomeroch $c/c_0$ (obr. 1).

Vo všeobecnosti bola najvyššia účinnosť pozorovaná v prípade *BSS*, nasledoval *BHW* ≈ *CH*. Železité kaly (*R* a *S*) mali najnižšiu účinnosť. Pre *DCF* nebolo možné účinnosť sorpcie v prípade sorbentov *R* a *S* z dôvodu $c/c_0 > 1$, resp. $RE < 0$ spoľahlivo vyhodnotiť. Najvyššia účinnosť odstránenia bola všeobecne pozorovaná pri *FEX* vo všetkých sorbentoch, čo môže súvisieť s jeho acido-bázickým charakterom a tým aj s afinitou k rôznym typom sorpčných miest. Takisto nižšia počiatočná koncentrácia *FEX* v porovnaní s *CBZ* a *DCF* mohla prispieť k vyššej účinnosti odstránenia *FEX* z roztoku (Schmidtová et al., 2020).




***Obr. 1 Priemerné koncentrácie liečiv (± SD; n = 3) v roztokoch na konci sorpčných experimentov po individuálnej aplikácii. Odlišné malé písmená označujú štatisticky významné rozdiely (p < 0,05) medzi sorbentami.***

***Tab. 4 Priemerná účinnosť odstránenia liečiv (n = 3) z roztokov RE (%) po individuálnej aplikácii vybraného liečiva.***

| | ***CBZ*** | ***DCF*** | ***FEX*** |
|---|---|---|---|
| ***BHW*** | 90 | 42 | 96 |
| ***BSS*** | 97 | 92 | 99 |
| ***CH*** | 83 | 56 | 99 |
| ***R*** | 12 | NA | 26 |
| ***S*** | 14 | NA | 56 |

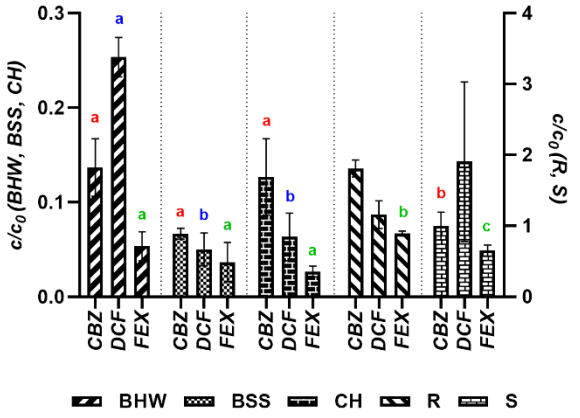
Všeobecne vysoká účinnosť *BSS* je pravdepodobne spôsobená jednak jeho aromatickou uhlíkovou časťou, ktorá poskytuje sorpčné miesta pre neutrálne a hydrofóbne liečivá (*CBZ*), a zároveň, vyšším podielom anorganických zložiek, ktoré môžu vytvárať ďalšie aktívne miesta a podporovať interakcie aj s ionizovateľnými liečivami (*DCF*, *FEX*) (Mishra et al., 2025; Ihsanullah et al., 2022). Výraznejší podiel na sorpcii aniónových foriem DCF a FEX môže mať tvorba katiónových mostíkov, ako uvádza (Favre et al., 2022). Naproti tomu *BHW*, pozostávajúci prevažne z aromatickej uhlíkovej frakcie mal všeobecne nižšiu účinnosť, a to najmä v prípade *DCF*, ktorý sa v alkalickom *pH* nachádza prevažne v aniónovej forme (Favre et al. 2022). Železné piliny (*CH*) mali najvyššiu účinnosť v prípade *FEX*, čo je pravdepodobne spôsobené viacerými možnosťami jeho sorpcie v porovnaní s *DCF* a *CBZ*. Najnižšia účinnosť železitých kalov môže byť spôsobená ich polárnym charakterom a teda nedostatkom vhodných sorpčných miest pre *CBZ* a tiež prevažne záporným povrchovým nábojom Fe-oxidov, ktoré odpudzujú aniónové formy *FEX* a *DCF*.

### Sorpcia liečiv – aplikácia v zmesi

Podobne ako v prípade individuálnej aplikácie liečiv, aj pri aplikácii liečiv v zmesi boli pozorované výrazné odlišnosti medzi jednotlivými sorbentmi (tab. 5, obr. 2). Účinnosť sorpcie nebolo možné spoľahlivo vyhodnotiť v železitých kaloch pre *DCF* a v jednom prípade pre *CBZ*. Všeobecne najvyššia účinnosť bola rovnako ako pri individuálnej aplikácii pozorovaná pri *BSS*. Nasledovali *CH* > *BHW*. Účinnosť odstránenia *CBZ* bola pri *BSS* aj *BHW* nižšia v porovnaní s individuálnou aplikáciou, čo naznačuje kompetitívne správanie liečiv o rovnaké sorpčné miesta (Favre et al., 2022, Ihsannulah et al., 2022). Naopak, podobné alebo vyššie hodnoty *RE* boli pozorované pre *DCF* pri sorpcii na *BHW* a *CH*. Na železné piliny sa účinnejšie sorboval aj *CBZ*. Výrazne sa zvýšila aj účinnosť odstránenia *FEX* železitými kalmi. Nárast v sorpcii pravdepodobne indikuje kooperatívnu sorpciu medzi liečivami (Schmidtová et al., 2020).

***Tab. 5 Priemerná účinnosť odstránenia liečiv (n = 3) z roztokov RE (%) po aplikácii v zmesi.***

| | *CBZ* | *DCF* | *FEX* |
|---|---|---|---|
| ***BHW*** | 86 | 54 | 99 |
| ***BSS*** | 93 | 91 | 99 |
| ***CH*** | 87 | 89 | 99 |
| ***R*** | NA | NA | 84 |
| ***S*** | 0,4 | NA | 88 |




***Obr. 2 Priemerné koncentrácie liečiv (± SD; n = 3) v roztokoch na konci sorpčných experimentov po aplikácii v zmesi. Odlišné malé písmená označujú štatisticky významné rozdiely (p < 0,05) medzi sorbentmi v rámci jednotlivých liečiv (CBZ – červená, DCF – modrá, FEX – zelená).***

Koncentrácie niektorých liečiv ($c/c_0$) medzi sebou vzájomne štatisticky významne korelovali (*CBZ–DCF*: $r_S$ = 0,75; $p$ < 0,05 a *DCF–FEX*: $r_S$ = 0,85; $p$ < 0,01). Tieto vzťahy môžu naznačovať, že liečivá zdieľajú rovnaké dominantné sorpčné mechanizmy a sú riadené rovnakými kľúčovými vlastnosťami sorbentov (Schmidtová et al. 2020). Citlivostná korelačná analýza však po vyradení problematických železitých sorbentov *R* a *S* odhalila iba jeden štatisticky významný vzťah (*DCF-FEX*: $r_S$ = 0,73; $p$ < 0,01), čo naznačuje, že pozorované korelácie neboli univerzálne pre všetky sorbenty a boli čiastočne podmienené správaním železitých kalov.

### Vplyv *pH* a *EC* na sorpciu liečiv

Spearmanove korelačné koeficienty medzi *pH, EC* a $c/c_0$ pre jednotlivé liečivá a varianty sú uvedené v tab. 6. V experimentoch s individuálnou aplikáciou liečiv bola pri *CBZ* a *FEX* pozorovaná štatisticky významná negatívna korelácia medzi výsledným *pH* a $c/c_0$, čo môže naznačovať, že viac alkalizujúce sorbenty sa vyznačovali účinnejšou sorpciou týchto liečiv. Pri *DCF* sa podobný trend nepotvrdil. V experimentoch so zmesovou aplikáciou liečiv zostal významný vzťah s *pH* už len pre *FEX*, čo môže poukazovať na to, že v podmienkach zmesi je vplyv *pH* slabší alebo je prekrytý konkurenciou medzi liečivami a špecifickými vlastnosťami sorbentov. Po úplnom vylúčení železitých kalov z analýzy pretrvával významný vzťah s *pH*, resp. *EC* iba pre *CBZ*, čo naznačuje, že niektoré pôvodne pozorované korelácie mohli byť ovplyvnené správaním železitých kalov a že *pH* ani *EC* nemusia byť všeobecne platné pre študované sorbenty a liečivá.

***Tab. 6 Štatisticky významné vzťahy medzi pH, EC a sorpciou liečiv ($c/c_0$).***

| Aplikácia a variant | Vzťah | $r_S$ |
|---|---|---|
| Individuálna, bez $c/c_0 > 1$ | *pH-CBZ* | -0,77** |
| | *pH-FEX* | -0,71** |
| Zmes, bez $c/c_0 > 1$ | *pH-FEX* | -0,55* |
| Individuálna, bez železitých sorbentov (*R* a *S*) | *pH-CBZ*<br>*EC-CBZ* | -0,92** |

* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$

## ZÁVER

Sorpčné experimenty ukázali, že účinnosť odstránenia *CBZ*, *DCF* a *FEX* sa medzi jednotlivými sorbentmi výrazne líšila a bola ovplyvnená aj spôsobom aplikácie (individuálna vs. v zmesi). Vo všeobecnosti bola najvyššia účinnosť pozorovaná v prípade *BSS* ($\bar{x}$ = 96 %; $n$ = 6), nasledoval *CH* ($\bar{x}$ = 85 %; $n$ = 6) a *BHW* ($\bar{x}$ = 77 %; $n$ = 6). Železité kaly (*R*, *S*) vykazovali najnižšiu účinnosť a pre *DCF* ju nebolo možné spoľahlivo vyhodnotiť. Pri aplikácii liečiv v zmesi sa v porovnaní s individuálnou aplikáciou prejavili zmeny v účinnosti sorpcie, čo naznačuje kompetitívne aj kooperatívne správanie liečiv v závislosti od typu sorbentu. Korelačné analýzy naznačili, že vzťahy medzi $c/c_0$ a *pH/EC* ani medzi jednotlivými liečivami neboli univerzálne naprieč všetkými sorbentmi a po vylúčení železitých kalov sa významné vzťahy obmedzili najmä na *CBZ*. Výsledky poukazujú na potrebu zohľadniť pri hodnotení sorbentov nielen ich vlastnosti, ale aj zloženie zmesi liečiv a podmienky prostredia, ktoré môžu ovplyvňovať pozorovanú účinnosť.

***Poďakovanie:*** *Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I01-03-V04-00067.*

## POUŽITÁ LITERATÚRA

***Becker, G., 2024: Matrix Effects and Ion Suppression in LC-MS: Essential Strategies for Research.*** *Journal of Chromatography & Separation Techniques, 15, 593.*

***Favre, F., Slijepcevic, A., Piantini, U., Frey, U. Abiven, S., Schmidt, H.-P., Charlet, L., 2022:*** *Real wastewater micropollutant removal by wood waste biomass biochars: A mechanistic interpretation related to various biochar physico-chemical properties. Bioresource Technology Reports, 17, 100966.*

***Ihsanullah, I., Khan, M.T., Zubair, M., Bilal, M., Sajid, M., 2022:*** *Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. Chemosphere, 289, 133196.*

***Imreová, Z., Vojs Staňová, A., Zažímal, F., Debnárová, S., Vrána, L., Petrovičová, N., Tulipánová, A., Lukáč, T., Végh, D., Stýskalík, A., Mackuľak, T., Homola, T., 2024****: Low-cost carbon-based sorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewaters. Journal of Water Process Engineering, 61, 105181.*

***Islam, Md.A., Nazal, M.K., Angove, M.J., Morton, D.W., Hoque K.A., Reaz,A.H., Islam, M.T., Karim, S.M.A., Chowdhury, A.-N., 2024:*** *Emerging iron-based mesoporous materials for adsorptive removal of pollutants: Mechanism, optimization, challenges, and future perspective. Chemosphere, 349, 140846.*

***Mishra, S., Tiwari, M.K., 2025:*** *Adsorptive removal of diclofenac on nanoporous anoxic sewage sludge biochar: Investigating the influence of carbonization temperature, residence time and specific Fe(III) infusion. Separation and Purification Technology, 354, 129322.*

***Pubchem, 2025:*** *PubChem Compound Database, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine. Dostupné na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ (citované: 5.1.2026)*

***Schmidtová, Z., Kodešová, R., Grabicová, R., Kočárek, M., Fér, M., Švecová, M., Klement, A., Nikodem, A., Grabic, R., 2020****: Competitive and synergic sorption of carbamazepine, citalopram, clindamycin, fexofenadine, irbesartan and sulfamethoxazole in seven soils. Journal of Contaminant Hydrology, 234, 103680.*

***Vinayagam, V., Murugan, S., Kumaresan, R., Narayanan, M., Sillanpää, M., Vo, D.V.N, Kushawa, O.S., Jenis, P., Potdar, P., Gadiya, S., 2022:*** *Sustainable adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A review. Chemosphere, 300, 134597.*

***Zarzsevszkij, S., Vítková, M., Špirová, V., Faragó, T., Jurkovič, Ľ., 2025:*** *Impact of organic and inorganic waste-derived amendments on metal(loid) availability in soils contaminated by industry, mining and metallurgy. Journal of Environmental Chemical Engineering, 13, 117762.*