

Gyógyszerhatóanyagok adszorpciós-deszorpciós folyamataira ható tényezők vizsgálata talajokban

-Doktori (PhD) értekezés-

Szabó Lili

Témavezetők:

Dr. Filep Tibor

Dr. Szalai Zoltán

Környezettudományi Doktori Iskola

Környezeti Földtudomány Program

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar



Budapest, 2022

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	4
1. Bevezetés.....	5
2. Szakirodalmi áttekintés	7
2.1. Mik azok a gyógyszerhatóanyagok?	7
2.2. Miként kerülhetnek gyógyszerhatóanyagok a környezetbe?	7
2.3. Gyógyszerhatóanyagok kölcsönhatása a talajokkal	15
2.4. Az adszorpció és a deszorpció folyamatainak jellemzése.....	19
2.5. Gyógyszerhatóanyagok megkötődésének és felszabadulásának vizsgálata talajokon ..	23
2.5.1. Adszorpciós vizsgálatok.....	23
2.5.2. Deszorpciós folyamatok vizsgálata talajokon	25
2.6. A gyógyszerhatóanyagok megkötődésére és ismételt felszabadulására ható tényezők	26
2.6.1. Környezeti tényezők hatása a szorpciós folyamatokra.....	27
2.6.2. A talajkomponensek tulajdonságainak a hatása a szorpciós folyamatokra.....	30
2.6.3. A gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak a hatása a szorpciós folyamatokra.....	32
3. Anyag és módszer	34
3.1. Talajmintavétel és előkészítés	34
3.2. Talajparaméterek meghatározása	35
3.3. A vizsgált gyógyszerhatóanyagok.....	36
3.4. Adszorpciós kísérletek	37
3.5. Szorpciós számítások, izoterma modellek	40
3.6. Statisztikai módszerek.....	42
4. Eredmények és értékelésük	44
4.1. Talajminták jellemzése.....	44
4.2. Gyógyszermolekulák adszorpciós és deszorpciós vizsgálatai.....	48
4.2.1. Eredmények.....	48

4.2.2. Az eredmények értékelése.....	62
4.3. Gyógyszerhatóanyagok megkötődését befolyásoló tényezők vizsgálata.....	69
4.3.1. Eredmények.....	69
4.3.2. Az eredmények értékelése.....	75
4.4. A talaj szerves anyag minőségének hatása az EE2 megkötődésére	79
4.4.1. Eredmények.....	79
4.4.2. Az eredmények értékelése.....	85
4.5. A gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak a hatása a szorpció folyamatokra.....	91
4.5.1. Eredmények.....	91
4.5.2. Eredmények értékelése.....	97
5. Következtetések	103
6. Összefoglalás.....	104
7. Summary	105
8. Köszönetnyilvánítás	106
9. Irodalomjegyzék.....	107

Rövidítésjegyzék

CBZ = Karbamazepin

CEC = Kationcsere kapacitás (Cation Exchange Capacity)

DFC = Diklofenák

EDC = Endokrin diszruptor

EE2 = 17 α -etinil-ösztadiol

E2 = 17 β -ösztadiol

E1 = Ösztron

FLD = Fluoreszcens detektor

GOE = Goethit

HI = Hiszterézis Index

HPLC = Nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography)

K_D = Megoszlási hányados

LAM = Lamotrigin

LID = Lidokain

LOD = Kimutatási határ (limit of detection)

LOQ = Meghatározhatósági határ (limit of quantification)

OXA = Oxazepam

PDA = Diódasoros detektor

PhACs = Gyógyszerhatóanyagok (Pharmaceutically Active Compounds)

SOM = Talaj szervesanyag (Soil Organic Matter)

SSA = Fajlagos felület (Specific Surface Area)

TRA = Tramadol

WWTP = Szennyvíztisztító telep (Wastewater Treatment Plant)

1. Bevezetés

Az orvostudomány és a modern orvoslás fejlődésével a gyógyszeres kezelések mértéke az elmúlt évtizedekben egyre gyorsuló ütemben növekszik, ezért ezek az anyagok a környezeti elemek szinte mindegyikében megjelentek. Napjainkra a gyógyszerhatóanyagok (Pharmaceutically Active Compounds, PhACs) környezeti rendszerekben való viselkedésének tanulmányozására általános társadalmi igény jelentkezett. A gyógyszermolekulák többféle módon juthatnak a környezetbe, de sokszor azok tényleges forrása, ill. eredete beazonosíthatatlan. A jelenlegi tudásunk szerint a kommunális szennyvíztisztítók nem alkalmasak a hatóanyagok teljes mértékű eltávolítására, így a kezelt vizek felszíni vízfolyásokba való visszavezetése jelentős szennyező forrás, ami nem csak az érintett víztömegre van hatással, hanem az egész ökoszisztémára. Ezen túl egyre elterjedtebbek az olyan öntözési megoldások, melyekkel a természetes felszíni vizeket (vízfolyások), valamint a tisztított szennyvizeket hasznosítják. Mindezek következtében ezek az anyagok nemcsak a természetes életközösségekre, de az emberi populációra is hatással lehetnek, mivel a szennyezők bekerülhetnek a táplálékláncba. Ezért rendkívül fontos, hogy modellezni tudjuk a gyógyszermolekulák környezetben való mozgását, mely által hosszú távú előrejelzéseket tudunk adni azok sorsáról.

A talajba került gyógyszermolekulák sorsát számos, egymással összefüggő folyamaton kontrollálja. A talaj szilárd fázisán megkötődve felhalmozódhatnak a talajban, majd a környezeti paraméterek változásával (pl. hőmérséklet, pH) újra felszabadulhatnak és a talaj mélyebb rétegeibe kerülhetnek. Általánosan azt mondhatjuk, hogy ezen szennyezők mozgását elsősorban a talajban lejátszódó szorpciós folyamatok (adszorpció és deszorpció) szabályozzák. Annak érdekében, hogy a szorpciós folyamatokra ható tényezőket vizsgálni tudjam, más-más paraméterekkel rendelkező talajtípusokat mintáztunk. A vizsgált talajminták alapvető jellemzőikben, mint a szerves anyag- vagy agyagásvány-tartalom, különböztek. A szerves anyag esetén nem csak mennyiségi, hanem minőségi különbségek is voltak, ugyanis a talajtípusok eltérő oxidációs körülmények között képződtek. Továbbá, a vizsgált talajminták olyan területről származnak, ahol azokat valamilyen módon hasznosítják, például termő területként vagy kaszálóként. Ahhoz, hogy a gyógyszerhatóanyagok viselkedésére általános becsléseket tudjak adni, kilenc különböző fizikai-kémiai paraméterű vegyülettel adszorpciós és deszorpciós vizsgálatokat végeztem.

A kutatásom során konkrétan arra kerestem választ, hogy i.) a talajparaméterek hogyan és milyen súllyal hatnak az egyensúlyi szorpciós folyamatokra, ii.) különös tekintettel arra, hogy

a talaj szerves anyagának a mennyisége és minősége miként befolyásolja a gyógyszerhatóanyagok megkötődését, iii.) valamint, hogy hogyan hatnak a hatóanyagok fizikokémiai tulajdonságai a megkötődésre. Ezen tényezők együttes vizsgálata lehetővé teszi a gyógyszermolekulák mozgásának pontosabb megértését különböző összetételű talajok esetében is.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Mik azok a gyógyszerhatóanyagok?

A gyógyszerhatóanyagok a szerves vegyületek egy olyan nagy és változatos csoportja, amelyet elsősorban a betegség megelőzésére, kezelésére vagy az élettani funkciók fenntartására és módosítására alkalmaznak humán és állati szervezetben ([1], Xie et al., 2015). A hatóanyagok listája rendkívül hosszú, egyaránt tartalmaz vénköteles és vén nélkül kapható hatóanyagokat úgy, mint az antibiotikumok, fájdalomcsillapítók, antidepresszánsok és fogamzásgátló szerek.

Ezen anyagokat többféleképpen lehet felosztani, például eredetük szerint (természetes, szintetikus, félszintetikus), hatástani funkciós csoportjuk alapján vagy a felhasználási módjuk szerint. A környezetidegen, nem természetes, ember által szintetizált vegyi anyagot nevezzük xenobiotikumoknak. A xenobiotikumok fogalma alá tartozó vegyületek nagyon változatosak lehetnek, sem fizikai-kémiai tulajdonságaikban, sem az egészségre gyakorolt hatásukban nem mutathatnak azonosságot. Általánosabb és szélesebb körű csoportja a gyógyszermolekuláknak az ún. gyógyszerészeti hatású anyagok (Pharmaceutically Active Compounds, PhACs), melyek mind a természetes, mind pedig a szintetikus molekulákat is jelenthetik (dolgozatomban a továbbiakban az általam használt gyógyszerhatóanyagokra is ezt a rövidítést használom). Ezen belül az endokrin rendszert károsító (Endocrine-disrupting Chemicals, EDCs) vegyületek is jelentősek (Sakaji et al., 2004). Az EDC-k (pl. *ösztrógenek*, *számos peszticid*), összetett tulajdonsággal rendelkeznek és az endokrinrendszert károsító hatásuk széleskörű és változatos (Shichong Wang et al., 2021), például az *ösztrógenek* már alacsony kitétségek esetén is maradandó élettani változásokat okozhatnak, különösen magzatokban (Shichong Wang et al., 2021).

2.2. Miként kerülhetnek gyógyszerhatóanyagok a környezetbe?

A gyógyszerhatóanyagok egy részét a szervezet nem képes feldolgozni, ezért ezek a szekréciót követően a szennyvízbe, majd a környezetbe kerülhetnek (Jones et al., 2005). A globális gyógyszerfogyasztási adatok alapján készített becslések szerint, mindez évenként legalább 100 000 tonna gyógyszerhatóanyag-terhelést jelent a környezetre, ahol ezek a perzisztens anyagok felhalmozódhatnak, kockázatot jelentve az ökoszisztémára és az emberi egészségre (GEPA 2014; Göbel et al., 2005; Patel et al., 2019). A gyógyszermolekulák többféle módon juthatnak a környezetbe: egyrészt a kezeletlen és tisztított szennyvízelvezetésből, másrészt a fel nem használt gyógyszerek helytelen elhelyezése és ártalmatlanítása révén (*1. ábra*) (Kusturica et al., 2017; Schlüsener & Bester, 2008). A környezetben való előfordulásuknak a fő oka mégis az,

hogy a kommunális szennyvíztisztítók nem alkalmasak a perzisztens mikroszennyezők teljes mértékű eltávolítására. Éppen ezért a városi térségekben alapvetően a hagyományos szennyvíztisztító telepeket tekintik a fő szennyező forrásnak (Valdés et al., 2014).

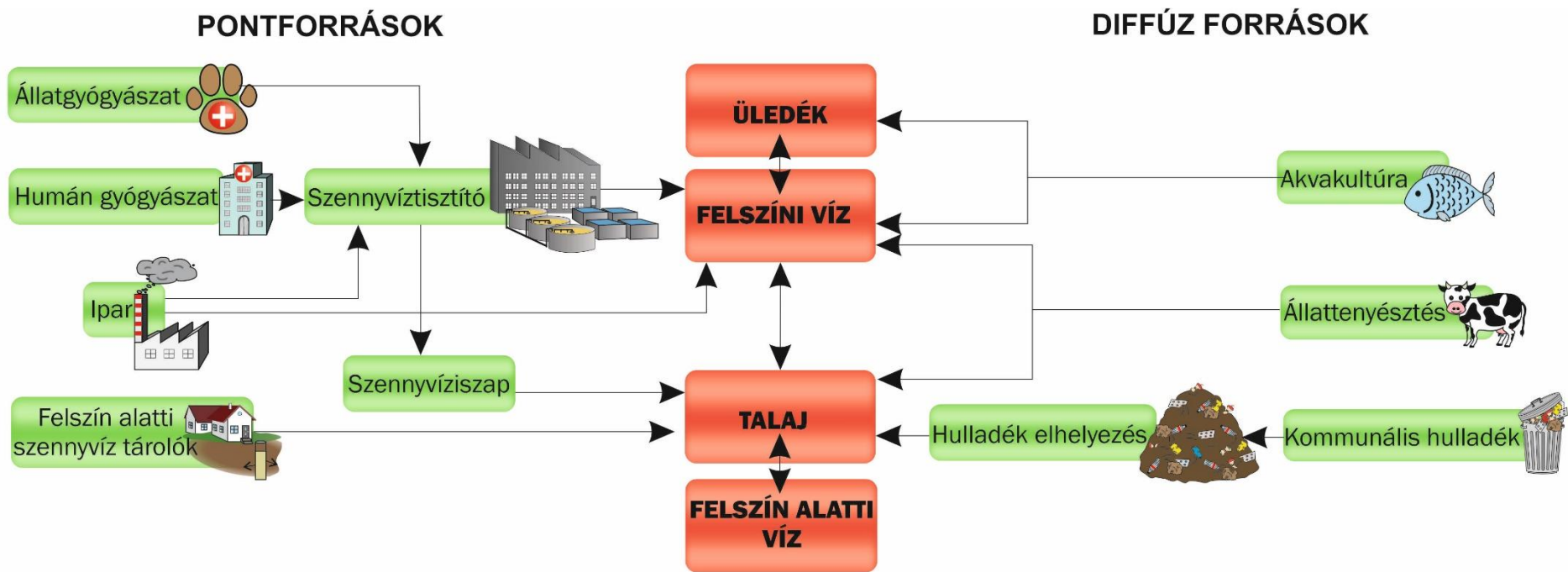
A szennyezés eredete lehet pontszerű vagy diffúz. A pontszerű források közé tartoznak az azonosítható források, mint például az ipari és kórházi szennyvíz, a kommunális szennyvíztisztítótelepek, az emésztőgödrök, a szikkasztók és a szeptikus tartályok. Ezzel szemben a diffúz alapú szennyezés esetében a forrás nehezen azonosítható, a szennyezés mértéke földrajzi léptékben mérhető. A diffúz alapú szennyezések fő forrásai a következők: a mezőgazdasági és állati hulladékokból és trágyából származó lefolyás, a háztartási hulladékokból való lefolyás, valamint a hulladékkezelő és különböző üzemi rendszerekből származó szivárgás (W. C. Li, 2014). A gyógyszer-szennyezéssel közvetve vagy közvetlenül befolyásolt területeket forró pontoknak azaz „hotspot”-oknak hívják. A hotspotokat három fő pontba sorolják: (1.) telítetlen talajzóna ; (2.) talajvíz és (3.) felszíni víz (Parra-Saldivar et al., 2021).

A pontszerű szennyezések közül, talán a legtöbbet vizsgált forrás a szennyvíztisztító telep (Wastewater Treatment Plant, WWTP). A hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai alapján ugyan lehet bizonyos következtetéseket tenni arra, hogy mely gyógyszer-származékok maradnak változatlanul a tisztított szennyvizekben, de a mérések alapján sorsuk és viselkedésük nem egyértelmű (Jones et al., 2005). Deblonde és mtsai. (2011) átfogó tanulmányukban 50 gyógyszer-maradványra vizsgálták meg a WWTP-k szűrési hatékonyságát és azt találták, hogy legkevésbé a gyulladáscsökkentők és béta-blokkolók közé tartozó hatóanyagokat távolítja el a szennyvíztisztítás, ugyanis az eltávolítási arány csak 30-40% között alakult. Lee és mtsai. (2019) vizsgálataiban évszakos változást figyeltek meg a tisztított szennyvizek gyógyszer-hatóanyag tartalmában. A gyulladáscsökkentők közül, az *acetaminofen* és a *diklofenák* télen magasabb koncentrációban volt kimutatható, míg az antiepileptikus hatású *karbamazepin* évszaktól függetlenül azonos koncentrációban volt jelen a szennyvízben. A gyulladáscsökkentők és fájdalomcsillapítók koncentrációjának évszakos ingadozásának oka a változó fogyasztás, a befolyó szennyvizek áramlási sebességének módosulása és a biológiai aktivitás változása. Az Európában alkalmazott tisztító rendszerek napi tömegterhelése ugyan összehasonlítható, de a lakossági fogyasztás miatt a gyógyszer-terhelés néha jelentős eltéréseket mutatott (Thiebault et al., 2017). Például egy Franciaországban végzett mérés sorozat alapján a *tramadol*, a *diklofenák* és az *atenolol* koncentrációja volt a legnagyobb a befolyó szennyvizekben. A szennyvíztisztító telep hatékonysága az *oxazepam*, a *karbamazepin* és a

diklofenák esetében volt a legkisebb (~30%), míg a *tramadol* eltávolítási hatékonysága a többi gyógyszerhatóanyaghoz képest mérsékelt volt. Loos és mtsai. (2013) egy mintavételi kampány során az európai szennyvíztisztítók (90 db) elfolyó vizeit vizsgálták 156 szerves mikroszennyezőre. Azt találták, hogy a hagyományos szennyvíztisztítók kevésbé tudták eltávolítani a mérsékelt perzisztens gyógyszerhatóanyagokat, mint például a *diklofenákot*, *naproxént* és egyéb béta-blokkolókat, hatékonyságuk csupán 20-80% között alakult. Külön kiemelendő, hogy a *karbamazepin* a szennyvízkezelést követően is szinte teljes mértékben a vízfázisban maradt. Romániában hasonló átfogó mérésorozatot végeztek a Maros folyón, aminek mentén számos (15 db) szennyvíztisztító üzem található. A tanulmány eredményei alapján, a Maros folyó gyógyszer-szennyezettségének elsődleges forrása a szennyvíztisztító telepek kezelt szennyvize. A legnagyobb mennyiségben *karbamazepint* és *ibuprofént* mutattak ki vízmintákból (Burcea et al., 2020). White és mtsai. (2019) a Temze folyó teljes hosszán vizsgálták a gyógyszerhatóanyagok előfordulását. A szennyvíztisztító telepek folyásirányában a gyógyszermolekulák koncentrációjának egyértelmű növekedését azonosították. A mérések során 41 gyógyszert mutattak ki, köztük a *diklofenákot* is. Phonsiri és mtsai. (2019) két kommunális szennyvíztisztító telep hatékonyságát vizsgálták antimikrobiális szerekre (pl. *timetoprim*, *eritromicin*). A másodlagos biológiai kezelés ellenére az eltávolítás hatékonysága meglehetősen alacsony volt, 46 és 63% között alakult.

A tisztított szennyvizek hazánkban is jelentős mennyiségben tartalmaznak gyógyszerhatóanyagokat, ami azt eredményezi, hogy mérhető mennyiségben kerülnek a természetes vízfolyásokba (Kondor et al., 2020; Krakkó et al., 2019). A környezetben (pl. folyóvizekben) mért mennyiségek elsősorban a lakossági fogyasztás és szennyvíztisztítási eljárások függvénye, ezért nem meglepő, hogy Magyarországon a gyógyszermolekulák abszolút mennyisége a nagyvárosi területeken a legnagyobb (Kondor et al., 2020). Kondor és mtsai. (2020) tanulmányukban 52 gyógyszerhatóanyagot mutattak ki a Dunából. A leggyakrabban előforduló hatóanyag körbe tartoztak az antidepresszánsok (pl. *citalopram*), az antiepileptikumok (pl. *karbamazepin*), a kardiovaszkuláris gyógyszerek (pl. *bisoprolol*) és a nem szteroid gyulladáscsökkentők (pl. *diklofenák*). A gyógyszerhatóanyagok nagy száma abból is adódhat, hogy a fővárosban a tisztított szennyvizet közvetlenül a Dunába vezetik vissza. Krakkó és mtsai. (2019) egy kisebb hazai szennyvíztisztító telep elfolyóvizéből, tíz gyakran alkalmazott hatóanyagból nyolcat mutattak ki, ami szintén alátámasztja a hagyományos szennyvízkezelés alacsony hatékonyságát a szerves mikroszennyezőkre nézve.

Azon településeken, ahol nincs kiépítve a szennyvízelvezetés, a háztartások emésztőgödörökbe, szikkasztókba vagy szeptikus tartályokba vezetik a keletkező szennyvizet. A szikkasztás során a szennyvízelhelyezés közvetlenül a talajban történik, míg az emésztőgödörnél egy talajban elhelyezett beton vagy acél tartályban. Vidéki térségekben elterjedt a szeptikus tartályok használata is, amik hasonlóan az emésztőgödörkhöz, talajban elhelyezett tartályokból állnak, viszont egyfajta autonóm tisztító rendszerként funkcionálnak. Ezeket a rendszereket a talajban, a felszíni és felszínalatti vizekben lévő szerves mikroszennyező anyagok egyik fő forrásának tekintik (Li, 2014; Ritter et al., 2002; Mezzacapo et al., 2020). Magyarországon a szennyvíz-csatornázottság nem teljes (72,4 %) [2], így komoly probléma lehet a gyógyszerhatóanyagokkal szennyezett szennyvizek elfolyása. De az Egyesült Államokban is az emésztőgödörök szivárogtatják ki a legnagyobb mennyiségű szennyvizet a környezetbe, így a tisztítatlan víz közvetlenül a felszínalatti vizekbe kerülhet (Schaidler et al., 2014). Továbbá a vidéki területeken alkalmazott ivóvíz kutak elszennyeződését is elsősorban a hibás emésztőrendszerek és az állati trágya elfolyása, kimosódása okozza (Ritter et al., 2002). A másik probléma az, hogy az emésztőgödörből származó vízszennyező anyag koncentrációja lényegesen nagyobb, mint a szennyvíz csatornába kerülő víztömegé. Ez egyrészt abból adódik, hogy az emésztőgödörös rendszert használó háztartásokban takarékosabból lényegesen kevesebb vizet használnak, így kisebb a hígulás, másrészt a tartályokban történő hosszú távú tárolás eredményeként koncentrálódhatnak a szennyezőanyagok (Bugajski et al., 2020). Godfrey és mtsai. (2007) 18 különböző gyógyszerhatóanyag típust mutattak ki a vizsgált emésztőgödörökből, melyek közül a leggyakoribb a *koffein* volt. Egy másik tanulmányban 20 gyakori gyógyszerhatóanyagot kerestek a családi házak emésztőiben: tíz szerves mikroszennyezőt mutattak ki sikeresen, például a *koffeint* és nem vényköteles gyulladáscsökkentőket (Conn et al., 2010). Skóciában a vidéki patakok nagy gyógyszermaradvány szennyezése egyértelműen az emésztők szivárgásához volt köthető. A kezeletlen szennyvizekhez hasonló koncentráció értékeket mértek a *paracetamol* és a *koffein* esetében ($1100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) (Ramage et al., 2019).



1. ábra Gyógyszerhatóanyagok forrásai és útjai a környezetben

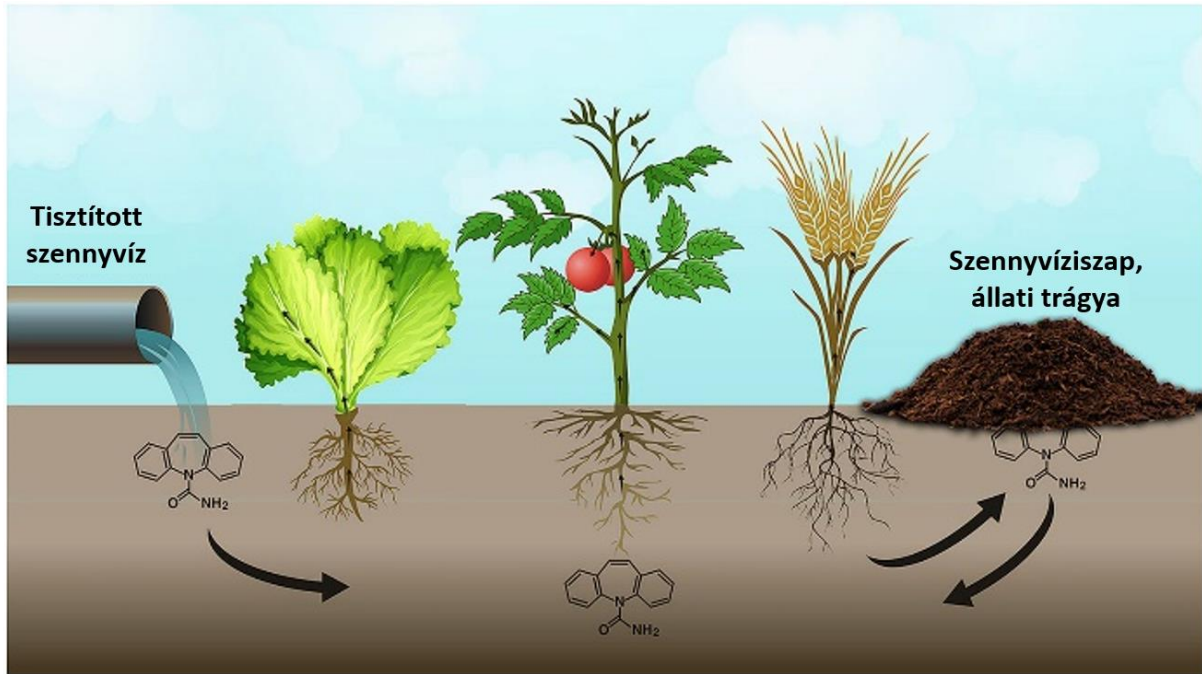
Tanulmányok bizonyították, hogy a mezőgazdasági eredetű források a legjelentősebb diffúz szennyezőforrások közé tartoznak. Az agrárterületekről lefolyó víz elsősorban *pesticidekkel* és *herbicidekkel*, valamint ezek bomlástermékeivel szennyezik a felszíni vizeket (Chen et al., 2019; Sanford & Prosser, 2020; Willis & McDowell, 1982). Mivel a globális vízhasználat legnagyobb részét a mezőgazdasági vízkivételek (öntözés) teszik ki, a növekvő kommunális vízigény és az aszályos időszakok gyakoriságának növekedése a mezőgazdasági vízkészleteket is megterheli (Panthi et al., 2019). Ennek kezeléseként egyre szélesebb körben alkalmaznak alternatív megoldásokat a termőföldek öntözésére. Ezek között természetes vizek (vízfolyások) és visszanyert vizek használata emelendő ki. Az öntözési szokások megváltozásával a szántóföldekről lefolyó (ill. a szántóföldek talajaiban mélybe szivárgó) víz már nem csak az alkalmazott gyomirtó- és növényvédőszeret tartalmazhatja, hanem humán és állati alkalmazású gyógyszerhatóanyagokat is (Xagorarakki & O'Brien, 2020). A döntően mezőgazdasági területhasználattal jellemezhető vízgyűjtők felszíni vizeiben található gyógyszermolekulák forrásait és útvonalait nehéz azonosítani, ugyanis a legtöbb állatgyógyászatban használt hatóanyagot a humán gyógyászatban is alkalmazzák. Ezek a vegyes felhasználású gyógyszermolekulák az állatokon keresztül többféle útvonalon kerülhetnek a környezetbe, egyrészt a kiválasztás során keletkezett végtermékekkel és azok lefolyásával, a trágya termőföldi kihelyezésével, továbbá a szabadon tartott állatok közvetlen szekréciójával (Jaffrézic et al., 2017). Jaffrézic és mtsai. (2017) állatgyógyászatban alkalmazott hatóanyagokat vizsgáltak mezőgazdasági vízgyűjtőkben. Ezeket a specifikus gyógyszerhatóanyagokat a mezőgazdasági területekhez közeli vízfolyásokban detektálták nagy számban, míg a vízgyűjtőkben általában vegyes felhasználású gyógyszermolekulák fordultak elő. Wöhler és mtsai. (2020) Németországra és Hollandiára vonatkoztatva határozták meg a „szürkevíz vízlábnymát” (grey water footprint, GWFs). E mérőszám a vízszennyezés mérőszáma, pontosabban a vízikörnyezetbe jutó gyógyszerhatóanyag terhelést (a különböző szennyezőforrások és utak súlyozásával együttesen) írja le. A legnagyobb GWFs értéket az emberi fogyasztásra szánt *etinilösztradiol (EE2)* és az állatgyógyászati felhasználású *amoxicilin* esetében találták. A kutatásuk alapján feltételezhető, hogy a felszíni lefolyás következtében a vízgyűjtőterületek humán és állatgyógyászati gyógyszerekkel egyaránt terheltek.

A tisztított szennyvízzel való öntözésen túl, a mezőgazdasági területek (beleértve a hozzájuk tartozó vízgyűjtők) gyógyszerhatóanyag szennyezésének másik diffúz forrása a szennyvíziszap termőföldi kihelyezése (Gworek et al., 2021). Az Amerikai Egyesült Államokban évente körülbelül 8 106 tonna szennyvíziszap keletkezik, aminek 50 %-át termőföldekre juttatják ki

(Parra-Saldivar et al., 2021). Hazánkban a helyzet ennél árnyaltabb, a szennyvíziszap kihelyezés jogszabályi szempontból jobban korlátozott, mivel a specifikusan kihelyezhető mennyiségeket a talajvédelmi hatóság állapítja meg [3]. A szennyvíziszap kihelyezés mellett, az állati trágya termőföldi alkalmazása is növekvő kockázatot jelenthet. Hill és mtsai. (2019) a mezőgazdasági területekre kihelyezett állati trágya gyógyszerzennyezettségét vizsgálták Amerikában. Mivel a haszonállatok folyamatos antibiotikum- és hormonkezelés alatt állnak, utóbbiak egy hányada az ürülékkel távozik. Vizsgálatuk során a trágyából a *flunixin* gyulladáscsökkentő gyógyszer oldódott ki a legnagyobb mértékben, ami így közvetlenül a művelt talajrétegbe került. Európán belül is hasonló eredmények születtek. Gros és mtsai. (2019) szintén a gyógyszerhatóanyag tartalmú trágyák környezeti hatását vizsgálták Spanyolországban. A trágyával kezelt mezőgazdasági talajok felszíni rétegeiben fájdalomcsillapítókat, gyulladáscsökkentőket és antibiotikumokat detektáltak 0,078 és 150 µg/kg közötti átlagos koncentrációkban. A hatóanyagok mobilitása a talajprofilban korlátozott volt, így azok potenciálisan felhalmozódhatnak a feltalajban.

A gyógyszerek sorsát és viselkedését a talajban, beleértve a mobilitásukat és a növények számára való elérhetőségüket, a talaj fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságai valamint a hatóanyag fiziko-kémiai paraméterei határozzák meg (Gworek et al., 2021; Xagorarakí & O'Brien, 2020). A talajba került gyógyszermolekulák egy részét a növények felvehetik, és különböző részeikben raktározhatják, ezáltal a gyógyszermolekulák bejutnak a táplálékláncba (2. ábra). Általában a legnagyobb felhalmozódási együtthatókat az alábbi növényi részekben mérték csökkenő sorrendben: gyökerek > levelek > szárak (Gworek et al., 2021). A gyógyszerhatóanyagok növények általi felvétele és a bioakkumulációja azok kémiai tulajdonságainak függvényében más mintázatot mutat: a hidrofób vegyületek, mint a *karbamazepin* a lipideket tartalmazó növényi szövetekben dúsulnak fel. Ennek köszönhetően ezeket a vegyületeket a gyökerek túlnyomórészt visszatartják, míg a hidrofíli vegyületek vízben oldódva a szállítószövetek által a hajtás különböző részeibe kerülnek (Bartrons & Peñuelas, 2017). Ezzel ellentétben a disszociált gyógyszerhatóanyagok nagyobb valószínűséggel akkumulálódnak a növények termésében. Gorovits és mtsai. (2020) tanulmányukban tisztított szennyvízzel öntözött paradicsom kultúrákat vizsgáltak. Kutatásukban arra kerestek választ, hogy a gyógyszermaradványok lehetnek-e a növényi stressz markerek kiváltói. A paradicsompalántákat az alábbi gyógyszerhatóanyag keverékkel öntözték: *karbamazepin*, *valporinsav*, *fenitoin*, *diazepám* és *lamotrigin*. A gyógyszeres kezelésnek alávetett paradicsom palánták stressz által kiváltott jellemző mintázatot mutattak. A növények stresszre adott válasza

a fehérjeépítő és nem fehérjeépítő aminosavak anyagcseréjének változásával jár. A fehérjékben detektált eltéréseket elsősorban a gyökerekben találták, a legerősebb választ pedig a *karbamazepinre* adták.



2. ábra A karbamazepin útja a mezőgazdasági talajokon keresztül a növényi szövetekbe (Mordechay et al., 2018)

Liu és mtsai. (2020) tizenegy gyógyszerhatóanyagot és azok metabolitjait vizsgálták talajokban és olyan növényekben, amik tisztított szennyvízzel öntözött területekről származtak. A hatóanyagok koncentrációja a tisztított szennyvízben 0,67-22,92 ng/L, míg az ezzel öntözött talajokban 0,029-28,13 µg/kg volt. A vizsgált növényekben <0,01-28,01 µg/kg hatóanyag koncentrációkat mértek. Az ökotoxikológiai vizsgálatok szerint a tisztított szennyvízzel kezelt területeken termesztett növények fogyasztása az emberi egészségre minimális kockázatot jelentenek, a gyógyszerhatóanyagok szinergikus hatásai azonban még nem ismertek.

2.3. Gyógyszerhatóanyagok kölcsönhatása a talajokkal

A talaj egy heterogén, több fázisú porózus rendszer, amely három komponensből áll: (1) a talaj szilárd fázisából (ásványos részecskék és szerves anyag), (2) a folyékony fázisból (vizes közegű talajoldat) és a (3) légneműfázisból (talajlevegő) (Stefanovits et al. 1999; Rai et al., 2018). A talajok ásványi komponensei talajtípustól függően a szilárd alkotórészek akár 90%-át is kitehetik. Az ásványi fázis (a talaj mállottságának függvényében) elsődleges (pl. piroxén, amfibol) és másodlagos ásványokból (pl. kaolinit, goethit) állnak és ennek a fázisnak a tulajdonságai (pl. méretük, felületük és töltésük) számos fontos egyensúlyi és kinetikus reakcióra hatnak (Sparks, 2003). Talaj szemcséinek átmérője a kolloid mérettartományba tartozó agyagásványoktól a nagyobb közettörmelék darabokig széles spektrumon változik. A fizikai-kémiai folyamatokban a talaj szerves anyagai (Soil Organic Matter, SOM) is jelentős szerepet játszanak. A SOM pontosan meghatározható kémiai szerkezettel nem rendelkezik és a képet tovább bonyolítják a SOM-nak a különböző talajásványokkal és szabad fémionokkal alkotott komplexei (Sparks, 2003).

A talaj szilárd fázisa és a gyógyszermolekulák között változatos fizikai-kémiai kölcsönhatások jöhetnek létre, aminek egyik oka a talaj agyag- és szerves frakciójának kolloid tulajdonsága. Jóllehet a kolloidok mérettartománya alapvetően 1-500 nm közötti tartományba esik, ám talajalkotó duzzadó agyagásványok esetében a részecskék akár 2 µm-es (2000 nm) méretig is kolloid tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Az anyagi minőségük alapján a talajkolloidok lehetnek ásványi és szerves kolloidok, ill. szerves-ásványi kolloidkomplexek. Ásványi kolloidok közé tartoznak például az agyagásványok, a vas-, alumínium-hidroxidok és oxihidroxidok, míg a szerves kolloidok alatt a huminsavakat és fulvosavakat értjük. Az ásványi és szerves kolloidok kapcsolódásakor pedig létrejöhetnek az organo-minerális kolloidkomplexek. A talajban alapvetően ezekkel a találkozzhatunk, ugyanis a humuszanyagok rendszerint beborítják, hol részben, hol teljesen az agyagásványok felszínét (Bohn et al., 1985; Gábris & Szabó, 2013; Filep, 1988). Az előbb említett komplexek összetétele illetve a komplexet összetartó kölcsönhatások típusa talajonként változik. A talaj kolloid részecskéi kémiai összetételüktől függő- és speciálisan a kolloid állapotból eredő tulajdonságokkal is rendelkeznek. Ilyen például, hogy a talajkolloid-részecskék fajlagos felülete nagy, ezáltal nagyszámú kémiai kötéseket létesítésére alkalmasak (Bohn et al., 1985).

A talajoldat és a kolloidrészecske határán szolvátréteg (határréteg) alakul ki. A szolvátréteg belsejében az oldószer molekulák és az ionok koncentrációja eltér a két fázisban lévő koncentrációtól (a talajoldatban és a kolloidrészecskében) (Filep, 1988).

A talajkolloidok felszíne többnyire negatív töltésű, de kis mennyiségben pozitív felszíni töltések is kialakulhatnak. Mivel a talajkolloidok inkább negatív töltéssel rendelkeznek, a szolvátrétegben főként kationok uralkodnak. Tehát a talajok reakcióképességét, lényegében az adszorpciós affinitását, a fajlagos felületen kívül még a felületi töltés határozza meg. A talaj mátrix rendelkezik állandó töltésekkel illetve pH-tól függő változó töltésekkel is (Strawn et al., 2020). A kialakult állandó felületi töltés, a szilíciumrétegben lejátszódó izomorf helyettesítésből ered (Filep, 1988). A folyamat során egy iont egy hasonló méretű ion helyettesít, aminek a töltése nem feltétlenül egyezik meg a helyettesített ion töltésével. Például, ha a rétegszilikátok rácsszerkezetében egy kisebb vegyértékű kation helyettesít egy nagyobbat (pl. $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$), az OH^- és O_2^- ionok negatív töltése kiegyensúlyozatlan marad, így a környezet kémhatásától független állandó negatív töltés alakul ki (Bohn et al., 1985). A talajkolloidok felületének anyagi minősége alapján három kategóriát határoztak meg: (1) sziloxán felületek, (2) hidratált oxid típusú felületek és (3) organikus felületek. A sziloxán felületek a 2:1 típusú agyagásványokra jellemző SiO_4^- tetraéderek. A (2) hidratált oxid típusú felületek közé a szilanol ($-\text{SiOH}$) vagy aluminol ($-\text{AlOH}$) csoportok tartoznak. Ezek a felületek egyaránt képesek protonleadásra és felvételre is, így (a környezet kémhatásának függvényében) negatív és pozitív töltéseket is ki tudnak alakítani. Az (3) organikus felületek a humuszanyagokra jellemzőek. Hasonlóan az oxid típusú felületekhez, proton felvételre és leadásra egyaránt hajlamos funkciós csoportokat tartalmaznak (pl. $-\text{COOH}$ (karboxil), $-\text{OH}$ (hidroxil), $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (fenol), $-\text{NH}_2$ (amino), $-\text{NH}$ (imino)) (Sparks, 2003; Filep, 1988). A kémhatástól függő változó töltések elsődleges forrásai az előbb felsorolt H^+ leadásra és felvételre képes funkciós csoportok. Tehát a pH-tól függő töltések száma elsősorban a talaj ionos környezetétől és a talajkolloidok összetételétől függ (Bohn et al., 1985).

A talaj szilárd/folyadék határfelületén a talajszemcsék és a gyógyszerhatóanyagok között számos reakció játszódhat le, melyek közül a két legfontosabb határfelületi reakció az adszorpció és annak ellentétje, a deszorpció. Az adszorpciós folyamat során egy anyag a határfelületen felhalmozódik. Ha a megkötődés oldatból történik, mindig cserefolyamatról beszélhetünk (exchange process). Ha egy semleges molekula a felszínen megkötődik, akkor azt az oldószer molekuláknak helyettesíteniük kell. Ezen túl az adszorbeálódó molekula leadja saját hidrát burkának egy részét is. Tehát a molekulák nem csak azért kötődhetnek meg, mert a

felületek vonzzák őket, hanem azért is, mert az oldat taszíthatja őket (pl. vízben lévő hidrofób anyagok). Ennek köszönhetően a talajoldatban jelen levő hidrofób anyagok a talajszemcsék felületein könnyen megkötődnek, de nem csak azért, mert az adszorbenssel erős kölcsönhatást tudnak létrehozni, hanem azért is, mert a vizes közeget taszítják (Butt et al., 2003).

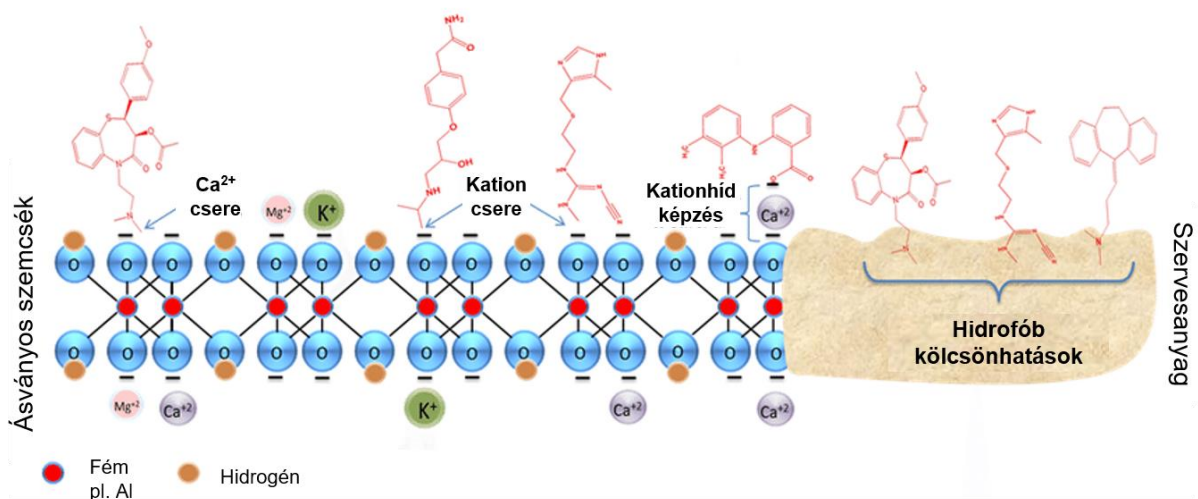
Az adszorpciót létrehozó kölcsönhatások mechanizmusa különböző lehet a talajokban (*1. táblázat*). A fizikai adszorpciót viszonylag gyengébb, kis és közepes hatótávolságú kötődés jellemzi, míg a kemisorpció során kémiai kötés jön létre az adszorbeátum és az adszorbens között, ami nagyobb adszorpciós energiát eredményez. A fiziszorpció során másodlagos kötések képződnek, azaz az elsőrendű kémiai kötésekkel ellentétben az itt kapcsolatba lépő atomok elektronszerkezete nem változik meg.

1. Táblázat A szilárd/folyékony határfelületeken lejátszódó kölcsönhatások típusai (Filep, 1988; László, 2011)

Szilárd/folyékony határfelületeken lejátszódó folyamatok		
	Fiziszorpció (nem specifikus, másodlagos kölcsönhatások)	Kemisorpció
	van der Waals-erők,	
Adszorpciós erők	Hidrogénkötés elektrosztatikus erők hidrofób kölcsönhatások	Koordinációs és más kémiai kötések
Szelektivitás	nem szelektív adszorpció	szelektív adszorpció
Adszorpciós felület	egy vagy több réteg	egy réteg
Adszorpciós sebesség	gyors	lassú
Adszorpciós energia	kisebb	nagyobb

A van der Waals-erők révén létrejövő fiziszorpció gyenge kölcsönhatás, ami egyes atomok elektromos töltéssűrűségének változásából ered. Ha az egyik atomban az elektromosan pozitív ingadozás alakul ki, akkor az a szomszédos atomban elektromosan negatív ingadozást vált ki. Az így kialakuló nettó vonzóerő a van der Waals-erő. Az ilyen típusú fizikai kölcsönhatás

semleges poláros és nem poláros molekulák esetében fordul elő, különösen azoknál, amelyek nagy molekulatömegűek. A hidrogénkötés alapvetően donor-akceptor kölcsönhatás, mely során két elektronegatív atom (O, N, F, Cl) összekapcsolódik egyetlen H^+ ionon keresztül. Az elektrosztatikus kölcsönhatás (Coulomb-erő) felelős az elektromos töltéssel rendelkező részecskék közötti kohézióért. A fizikai Coulomb-erő hatótávolsága lényegesen nagyobb, mint a kémiai kötéseké (Erbil 2006; Sparks, 2003). A hidrofób kölcsönhatás a hidrofób molekulák közötti erős vonzóerőt írja le. A hidrofób felületek apoláris tulajdonságuk miatt, a vizes közegben inkább közvetlenül egymással kapcsolódnak össze, hogy minimalizálják a vízmolekulákkal való kedvezőtlen kölcsönhatást (Petsev 2004). A kemiszorpció során elsőrendű kémiai kötések alakulhatnak ki. A gyógyszerhatóanyagok környezeti rendszerekben való megkötődésekor elsődlegesen a kovalens és az elektrosztatikus (ionos) kötések tartják érdemlegesnek. Az 1.táblázatban szintén a kemiszorpciót létrehozó erők közé soroltam a koordinációs kötések. Ezeknek a típusú kötéseknek elsősorban a komplexképzés során van szerepük. A talajban található fémkomplexekben például egy központi ionhoz (sztöchiometriai vegyértékét meghaladva) más ligandumok kapcsolódhatnak (ionok, molekulák) (Filep, 1988). A bemutatott fizi- és kemiszorpció erők a talajban lezajló folyamatokban összefonódhatnak, ezért nem lehet élesen elkülöníteni ezeket a kölcsönhatás típusokat (Butt et al., 2003; Filep 1988). A talaj felülete és a töltéssel rendelkező, valamint semleges molekulák közötti kötési mechanizmusokat a 4. ábrán foglaltam össze.

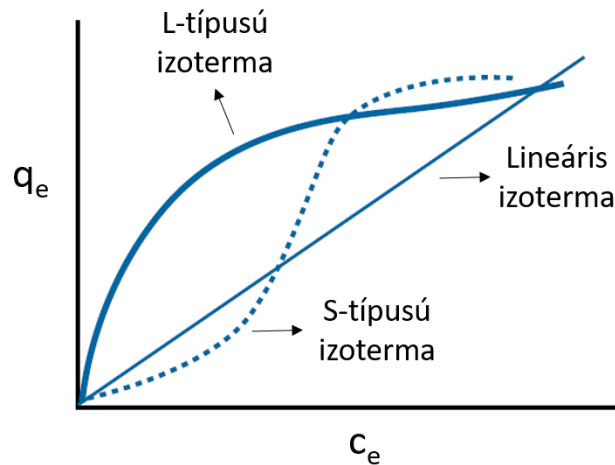


4.ábra Töltéssel rendelkező és töltéssel nem rendelkező szerves mikroszennyezők kölcsönhatás típusai Forrás: (Al-Khazrajy & Boxall, 2016)

2.4. Az adszorpció és a deszorpció folyamatainak jellemzése

Az adszorpciós izotermák alapvető fontosságúak annak leírásához, hogy a szennyező anyagok miként lépnek kölcsönhatásba az adszorbens felületével. Ez egyrészt hozzájárul a környezeti rendszerek jobb megértéséhez, másrészt hasznosak lehetnek az adszorpciós technikán alapuló víztisztító eljárások optimalizálásában (Gautam et al., 2016). Az adszorpciós izotermák alakjának az osztályozása tudományterületenként változik (pl. kolloidkémia, talajkémia), továbbá eltérő lefutású görbéket különböztetünk meg a gáz- és a folyadék-szorpciókor. A kolloid-kémiában általánosan hat görbét tartanak számon: lineáris, lépcsőzetes, L-típusú (Langmuir), F-típusú (Freundlich), H-típusú (nagy affinitású rendszerek) és S-típusú (Lyklema 1995). Ezzel szemben a talajkémiaiában négy különböző lefutású adszorpciós izotermát különböztetünk meg: L, S, H és C típusúakat (Filep, 1988; Strawn et al., 2020). Folyadék-adszorpció esetén a felvett izoterma x-tengelye az egyensúlyi koncentrációt (c_e), míg az y-tengely az adszorbeált tömeget (q_e) jelöli. Az L-alakú izoterma esetében a koncentráció növekedésével csökken a meredekség, mivel csökken a szabad adszorpciós helyek száma, ahogy az adszorbens egyre fedettebbé válik. Ilyen esetekben az adszorbens affinitása nagy az adszorptívum felé kis koncentráció tartományokban, viszont a koncentráció növekedésével ez az affinitás csökken (Sparks, 2003). Egyes tanulmányok szerint az ásványi felületeken végbemenő megkötődés során, az adszorpciós izoterma több L-típusú görbe kombinációja. Ez azt jelenti, hogy az adszorpció nem monomolekuláris, hanem többrétegű. Ezért többfelületű/rétegű adszorpciós modelleket dolgoztak ki (Multi-site adsorption models). Az S-típusú görbe egyes szakirodalmi források szerint az oldószer erős megkötődésére utal az adszorbeálandó molekulákkal szemben (Filep, 1988). Más megközelítés szerint, viszont ez a típusú görbe a többrétegű adszorpciót írja le (Strawn et al., 2020). A H-típusú izotermák erős adszorpciós kölcsönhatásokra utalnak az adszorptívum rendkívül nagy adszorpciós affinitása miatt. A C-típusú izoterma, közel lineáris az adszorbeálandó anyagok nem specifikus kötésekkel oszlanak meg a határfelületi- és a folyadék fázis között (Alaqarbeh, 2021; Sparks, 2003).

A talajokkal végzett adszorpciós kísérletekben leggyakrabban a lineáris (C-típus), az L- és az S-típusú izoterma fordul elő. A doktori kutatásom során is jellemzően ez a három típusú izoterma fordult elő (5.ábra).



5. ábra Adszorpciós izoterma típusok. A q_e = adszorbeált tömeg, c_e = egyensúlyi koncentráció.

Egy izoterma akkor lineáris, ha az adszorbeált mennyiség az oldatban lévő koncentrációval egyenes arányban növekszik. A nem-lineáris adszorpciós izotermák esetében (L, S), a felület adszorpciós affinitása az adszorptívummal szemben a koncentráció függvényében változik továbbá, az adszorbens adszorpciós kapacitása véges. Az S- és L-típusú izotermák adszorpciós viselkedésének a modellezéséhez a Langmuir- és Freundlich-féle modelleket szokták alkalmazni (6. ábra).

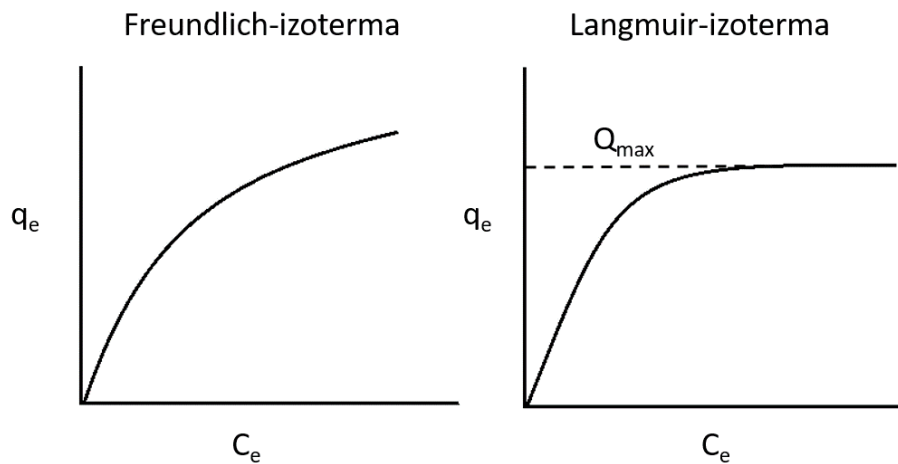
A Langmuir-modellt alapvetően gázok szilárd felületen történő adszorpciójára vezették le (3). A gázadszorpció során megkötődött mennyiséget elsősorban a molekulák parciális nyomása határozza meg, míg a szilárd-folyadék határfelületi megkötődéskor a koncentráció. A folyadék adszorpciót leíró egyenletben a parciális nyomás (P) paramétert az egyensúlyi koncentrációra cserélik (c_e), így kapjuk a szilárd-folyadék határfelületen lejátszódó adszorpcióra alkalmazható Langmuir-egyenletet (Butt et al., 2003):

$$(3) \quad q_e = Q_{\max} \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e}$$

Az egyenletben szereplő q_e paraméter az adszorbeátumok mennyiségét jelöli egységnyi adszorbensre kifejezve (g/kg), míg a c_e a már előbb említett egyensúlyi koncentráció, ami a folyadék fázisban maradt adszorptívumok egyensúlyi koncentrációját jelöli (g/dm³). A Q_{\max} és a K_L a Langmuir izotermából számolt paraméterek. A Q_{\max} (g/kg) jelöli az adszorbens maximális megkötő képességét (6. ábra), míg a K_L (dm³/g) a Langmuir-konstans, ami az adszorpciós energiával van összefüggésben.

A fenti izoterma alkalmazásának három feltétele van: 1.) az adszorbens homogén felületű és az adszorpciós energia állandó, 2.) az adszorpció a felület specifikus helyein történik és az

adszorbeátumok között nincs kölcsönhatás, 3.) a maximális adszorpciókor az adszorbens monomolekuláris rétegben fedett (Strawn et al., 2020). A Langmuir-izoterma előnye, hogy alkalmas a talajok adszorpciós kapacitásának a becslésére a modell Q_{\max} értéke által (6. ábra).



6. ábra A Freundlich- és Langmuir-izoterma lefutások közti különbség. A Q_{\max} = maximális adszorpciós kapacitása, q_e = adszorbeált tömeg, c_e = egyensúlyi koncentráció

A Freundlich-izoterma a Langmuir-illesztéshez hasonlóan általában jól reprezentálja az L-típusú görbékhez tartozó adszorpciós viselkedést, de a lineáris és a közel lineáris (C-típusú) izotermák értékelését is ezzel az egyenlettel szokták végezni (4) (Strawn et al., 2020; Filep, 1988).

$$(4) \quad q_e = K_F C_e^n$$

A modellben szereplő K_F a Freundlich-féle együttható $((g/kg)/(g/dm^3)^{1/n})$, amely a heterogén felületek adszorpciós kapacitásával összefüggő mérőszám, míg az n a dimenzió nélküli nemlinearitási tényező. A modell alapján az adszorpciós affinitás logaritmikusan csökken, ahogy az adszorbens felülete egyre fedettebbé válik az adszorbeátumok által. A SOM-ban gazdag talajok adszorpciós izotermái általában a Freundlich-görbét követik (Sander et al., 2005) (Xing & Pignatello, 2005). A Freundlich modellt általában a kémiai transzport modellekhez használják, hogy megbecsüljék az adszorpciós viselkedést a talajban. Ez az izoterma jól illeszkedik a hidrofób szerves molekulák megkötődéséből származó adatokra is. Ha a modell illesztése jó, az az adszorbens kötőhelyeinek energetikai heterogenitására utal (Carmo et al., 2000).

Az adszorpciós egyensúlyi vizsgálatokban szintén gyakran alkalmazzák a Polányi Mihály potenciálelméletén alapuló Dubinin-Radushkevich izoterma modellt (D-R izoterma, (5)).

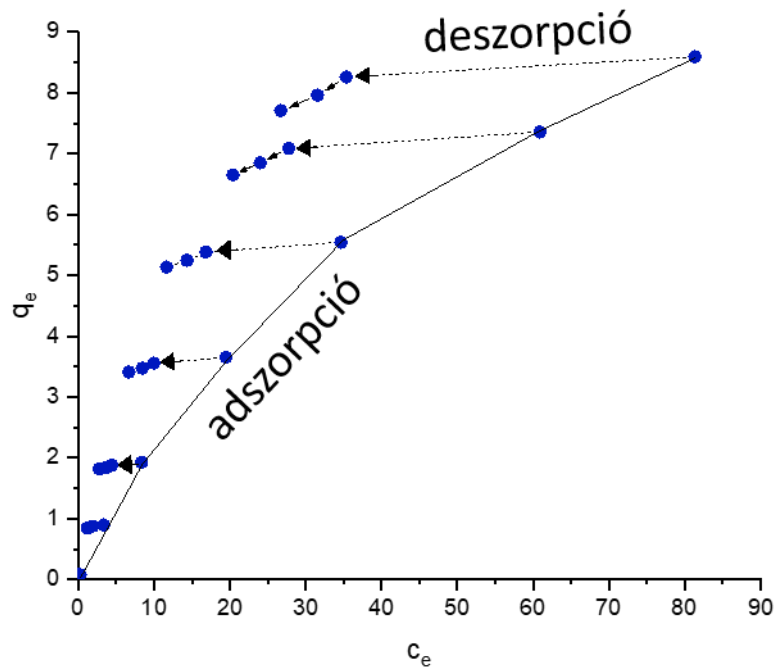
$$(5) \quad q_e = q_m e^{(-\beta \varepsilon^2)}$$

A modellben szereplő q_m az elméleti telítődési kapacitás (g/kg), a β a D-R izoterma-állandója (mol^2/kJ^2), az ε pedig a Polányi-potenciál. Az izoterma illesztésével becslést kaphatunk a megkötődés energiájára, ami segít meghatározni a szorpciós mechanizmusokat. Az egyenlet alapján az S-, L- és H-alakú izotermák értékelhetők. A D-R izoterma nagy előnye, hogy figyelembe veszi az adszorbensek porózus szerkezetét, tehát heterogén felületekre alkalmazható. A legtöbb adszorpciós izoterma a megkötődést, egy rétegződésként írja le a pórusfalakon, míg a D-R elmélet szerint az adszorpciós folyamat a mikropórusok térfogatának kitöltésével valósul meg (Q. Hu & Zhang, 2019).

A szakirodalom nagy része csak a megkötődés folyamatára helyezi a hangsúlyt, de a szennyezőanyagok által okozott környezeti kockázatok szempontjából a deszorpciós folyamatok ugyanilyen fontosak lehetnek. A deszorpció jelen esetben az ionok vagy molekulák talajszemcsék felszínéről történő felszabadulását jelenti a talajoldatba. A modell kísérletekben ezt az adszorbeátummal rendelkező adszorbensek ismétlődő, szakaszos átmosásával vagy az egyensúlyi oldat fokozatos hígításával idézhetjük elő. A talajban lejátszódó deszorpciós folyamatok hasonlóak az oldódási reakciókhoz, csak jellemzően sokkal gyorsabbak, így a talajoldatban lévő egyensúlyi koncentrációk fenntartásáért felelnek. Például amikor a növény gyökere ionokat vesz fel a talajoldatból, akkor a talajrészecskéken adszorbeált molekulák deszorbeálódnak, hogy fent tartsák az oldat és a szilárd fázis közötti egyensúlyt (Erbil, 2006; Filep, 1988; Strawn et al., 2020).

A deszorpciós izotermákat az adszorpciós izotermákhoz hasonlóan értékelik ki. Ehhez leggyakrabban alkalmazott modell a Freundlich-féle megközelítés (Barriuso et al., 1994; Gao & Jiang, 2010; Kaur et al., 2018). Az adszorpciós és deszorpciós izotermák lefutása közti különbség a deszorpciót gátló tényezők hatásától függ. Abban az esetben, ha a szorpciós ágak lefutásában eltérés van, hiszterézisről beszélünk (7. ábra). A gátló hatások mértékét a hiszterézis hurok szélessége mutatja meg, ugyanis minél nagyobb az izotermák közti különbség, annál jobban gátolt az adszorbeátumok felszabadulása (Filep, 1988). Ebben az esetben, a reakció nem ugyanazt az egyensúlyi állapotot éri el és a reakciósebesség megváltozik. A szennyezőanyagok deszorpciós hiszterézise három különböző folyamat miatt lehetséges a talajrendszerben: 1.) az adszorbeátum irreverzibilis kémiai megkötődése a talajaggregátumok bizonyos összetevőire pl. talaj szerves anyagához; 2.) az adszorbeátumok beékelődése a talaj aggregátumok szervesetlen összetevőinek a mezo- és mikropórusába; 3.) az adszorbeátumok beszorulása a SOM mátrixokba (Huang et al., 1998). A szerves szennyezőanyagok esetében megfigyelt hiszterézis jelenségek

igen fontosak ahhoz, hogy megbecsülhessük azok sorsát és transzportját a felszín alatti rendszerekben.



7. ábra A hiszterézis jelensége. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$].

2.5. Gyógyszerhatóanyagok megkötődésének és felszabadulásának vizsgálata talajokon

2.5.1. Adszorpciós vizsgálatok

Az oldatból történő adszorpciót általában szakaszos egyensúlyi (batch) vagy oszlopos (column) módszerrel szokták vizsgálni. Az egyensúlyi adszorpciós kísérlet során, ismert tömegű adszorbenst és meghatározott koncentrációjú és térfogatú oldatot kevertetünk. Az egyensúly beálltát követően, amikor az adszorbens már nem köt meg több oldott anyagot, a fázisokat szétválasztjuk. Az oldat elválasztása történhet szűréssel, centrifugálással vagy dekantálással (Loebenstein, 1962; H. Patel, 2021). A szakaszos egyensúlyi módszer előnye abban rejlik, hogy nem igényel nagyobb műszaki felszereltséget, miközben a szorpciós folyamatokkal kapcsolatos összes változót kísérletileg meg lehet határozni. A batch-kísérletek hátránya viszont, hogy a laboratóriumi körülmények között beállított szilárd-folyadék fázis arány eltérő lehet a terepen megfigyelt értékektől. Ugyanakkor a kísérletekből kapott adatokat adszorpciós izoterma

egyenletekkel lehet elemezni, így felhasználhatók például az adszorpciós mechanizmus megértéséhez vagy az adszorbens felületének jellemzéséhez (Patel, 2021; Wang et al., 2009). Az oszlopos kísérletekben az adszorptívumokat tartalmazó oldat meghatározott áramlási sebességgel folyik keresztül az adszorbenset tartalmazó állófázison, így az oldott anyag folyamatosan érintkezik az adszorbens felületével. Az oszlopos-módszer előnye, hogy jobban szimulálja a szennyezőanyagok transzportját a környezetben (pl. talajban szivárgó szennyezőanyagok). Természetesen az oszlop hossza, átmérője és egyéb kísérleti protokollból adódó körülmény csökkenti a módszer informatív előnyeit (Wang et al., 2009).

A szakirodalomban mindkét módszerrel elvégzett adszorpciós kísérlet fellelhető, pl. Kiecak és mtsai. (2019) töltéssel rendelkező gyógyszer-molekulák és üledékek között végbemenő adszorpciós kölcsönhatásokat vizsgáltak batch-kísérletben. A kísérleteket szobahőmérsékleten (20 ± 1 °C) és állandó pH-án végezték (7-7,5), így a választott gyógyszerhatóanyagok kémiai formáját pontosan meg tudták határozni (pl. *karbamazepin* nem-disszociált forma, *diklofenák* anionis forma, *atenolol* kationos forma). Előzetes vizsgálatokban meghatározták az optimális oldat/üledék arányt (5:1) és a reakció kinetikáját (adszorpció egyensúly ~4 nap). Srinivasan és mtsai. (2013) a *szulfonamidok* (antibiotikumok) adszorpciós folyamatait vizsgálták legelőként hasznosított talajokban batch- és oszlopos kísérleteken keresztül. A szakaszos kísérleteket üveg centrifugacsövekben végezték el (1:15 talaj/oldat aránnyal). A minták kémhatása 5-6 között változott. Az oszlopos kísérletekhez polivinilkloridból (PVC) készült talaj lizimétereket alkalmaztak (20 cm hosszú, átmérő 7,5 cm). A talajmintavételt követően szobahőmérsékleten szulfonamid tartalmú oldatot folytattak át a PVC csövekben lévő mintákon. A csurgalékvizet főzőpoharakban gyűjtötték össze a talajoszlop aljáról, amiből rendszeres időközönként (15-20 perc) mintát vettek. A tanulmányukban megállapították, hogy az antibiotikum-maradványok mozgása a talajszelvényen belül a későbbiekben akár a felszíni és a felszínalatti vizek szennyezését is okozhatja.

Az adszorpciós kísérletek módszerének különbözősége mellett, az adszorpciós adatok értékelését is sokféleképpen végezhetjük, de leggyakrabban a Freundlich-egyenletet és az empirikus Langmuir-modellt alkalmazzák. Estevez és mtsai. (2014) az *ibuprofén* megkötődését is ezekkel a modellekkel elemezték. Mindkét izoterma jól illeszkedett az adatokra. A Freundlich-féle modell esetében azt figyelték meg, hogy alacsonyabb egyensúlyi koncentrációk esetében jobban alkalmazható, míg a széles koncentráció tartományú kísérletek esetén romlik az illeszkedés. Az izotermák linearizált formájával is hasonló adszorpciós paramétereket kaptak. A kísérletekben alkalmazott kiindulási koncentrációk lényegesen nagyobbak voltak,

mint a környezetben előfordulók, viszont így meg tudták közelíteni az adott talajminta maximális adszorpciós kapacitását. Eredményeik igazolták, hogy a Langmuir-izoterma nagy koncentráció tartományokban is alkalmazható. Al-Khazrajy és Abdallah (2020) a *ranitidin* adszorpciós tulajdonságait elemezték három különböző modellel (lineáris, Freundlich, Langmuir). A vizsgált modellek szinte minden talajmintánál jól illeszkedtek, ugyanis a determinációs együttható $R^2 \sim 0,84$ körül volt. Egy talajmintánál azonban a Langmuir-modell determinációs együtthatója csak $R^2 = 0,51$ volt. Ez azt jelzi, hogy a modell nem volt alkalmas a ranitidin (specifikus hisztamin antagonist) megkötődésének leírására annál a talajmintánál, valószínűleg azért, mert ez a modell energetikailag homogén kötőhelyeket feltételez.

A *metformin* (antidiabetikus gyógyszer) és metabolitjának (*guanylurea*) szorpciós karakterisztikáját batch-kísérletekkel vizsgálták mezőgazdasági talajokon (Briones & Sarmah, 2019). Az adszorpciós adatokat nem csak a Freundlich és Langmuir izotermákkal értékelték, hanem azok hibrid modelljével is, továbbá a Polányi-féle D-R izotermával is. Az R^2 alapján a *metformin* teljes koncentráció tartományára a Freundlich-Langmuir (LF) hibrid modell illeszkedett a legjobban. Három talaj esetében a Langmuir-modell illeszkedése hasonlóan jó volt, ezt alátámasztja az LF modelltől kalkulált heterogenitási tényező ($n=1$, lineáris izoterma), ami alapján homogén megkötődést figyeltek meg, egyenletes szorpciós energia eloszlással. A másik három talaj esetében az LF-modell heterogén kötőhelyekre utal. Összességében a *guanylurea* adatait is a Langmuir-izotermára írta le jobban. Az izoterma lefutások közti különbségek eltérő szorpciós mechanizmusokra utalnak (Briones & Sarmah, 2019). Az *albendazol* (parazita féregfertőzések kezelésére szolgáló hatóanyag) megkötődését a talajokban a lineáris-modell írta le a legjobban ($R^2 > 0,9864$). A Freundlich-izoterma korrelációs együtthatója egy minta kivételével, minden talajnál $R^2 > 0,8797$ volt, míg a Langmuir-modell esetében csak $R^2 > 0,8065$. Tehát a Langmuir modell az *albendazol* esetében kevésbé jól írta le a szorpciós folyamatokat (Mutavdžić Pavlović et al., 2018).

2.5.2. Deszorpciós folyamatok vizsgálata talajokon

Tekintettel a gyógyszermaradvány-szennyezés ökotoxikológiai következményeire, a deszorpciós vizsgálatok alapvető fontosságúak a szennyezőanyagok transzportjának a megértéséhez a környezeti rendszerekben (Costa Junior et al., 2021). A szerves mikroszennyezők vertikális mozgása a talajprofilban elsősorban a talaj adszorpciós affinitásának a függvénye. A megkötődés intenzitása befolyásolja a hatóanyagok talajban való perzisztenciáját és a biológiai hozzáférhetőségét (Gworek et al., 2021). A tisztított szennyvízzel kezelt talajok felszíni mintáiban (0-20 cm) nagy gyakorisággal és mennyiségben mutattak ki

különböző gyógyszerhatóanyagokat, mint például fájdalom- és gyulladáscsökkentőket, pszichiátriai gyógyszereket és antibiotikumokat (Brienza et al., 2021). Kinney és mtsai. (2006) szintén tisztított vízzel öntözött talajok hatóanyag tartalmát vizsgálták. A kutatásuk alapján a gyógyszermolekulák elsősorban a talajprofil felső 30 cm-ben halmozódnak fel, viszont a vízben oldhatóbb, mobilisabb gyógyszerek potenciálisan lemosódhatnak a mélyebb rétegekbe. Biel-Maeso és mtsai. (2019) viszont nagyobb tartományt határoltak be a talajprofilon belül, ugyanis méréseik alapján a hatóanyagok leggyakrabban a talaj 0-175 cm közötti részében fordultak elő. Ennek elsődleges oka, hogy a szennyezők öntözés vagy az esőzés hatására kimosódhatnak a feltalajból. A szerzők továbbá rámutattak arra is, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a szerves mikroszennyezők perzisztenciája nagyobb, mivel a maximális koncentrációkat a hidegebb hónapokban mérték. Ez az összefüggés rávilágít a talaj mikrobiális közösségének a szerepére a hatóanyagok transzportjában (Biel-Maeso et al., 2018). Ugyanez a szerzői kollektíva azt is megállapította, hogy ha a feltalajban adszorbeált molekulák a környezeti paraméterek változása miatt (pl. pH, hőmérséklet) deszorbeálódnak, a talajprofil alsóbb részeiben már sokkal kisebb mennyiségben tudnak újra kötésbe kerülni (Biel-Maeso et al., 2021).

Az adszorpciós görbékhez hasonlóan, a deszorpciós pontokra is lehet szorpciós-izotermákat illeszteni. Conde-Cid és mtsai. (2020) a *tetraciklinek* (antibiotikumok) szorpciós-folyamatait vizsgálták különböző talajmintákon. A batch-kísérletek adataira Freundlich-modellt illesztettek. Általánosan mindkét vizsgált antibiotikumnál irreverzibilis megkötődést tapasztaltak, ugyanis a deszorpció mindkét esetben 10%-nál alacsonyabb volt. Az adszorpciós K_F és a deszorpciós K_F paraméter összehasonlítása alapján, a *tetraciklinek* kisebb mértékben szabadultak fel azokról a talajokról, ahol alapvetően nagyobb mértékű volt az adszorpció. Ezt a korábban bemutatott szakirodalmi adatokhoz hasonlóan a talajok OC tartalma befolyásolta. Yang és mtsai. (2020) a deszorpciós hiszterézis értékeléséhez a Freundlich-egyenletet alkalmazták. Kísérletükben az állatgyógyászatban alkalmazott *ceftiofur* (antibiotikum) szorpciós viselkedését vizsgálták szintén mezőgazdasági talajokon. Az eredmények kismértékű, negatív hiszterézist mutattak, ezért a mintázott területeken a vizsgált antibiotikum könnyen kimosódhat, ezáltal veszélyeztetve a felszíni- és felszínalatti vizek minőségét.

2.6. A gyógyszerhatóanyagok megkötődésére és ismételt felszabadulására ható tényezők

A gyógyszerhatóanyagok megkötődésének és mobilizációjának mértéke széles skálán mozog, mivel a szorpciós folyamatokat számos paraméter befolyásolhatja, úgy, mint a pH, a

redoxpotenciál, talajban található fém-oxidok mennyisége, a szerves széntartalom, az ionerősség és a kationcsere-kapacitás (8. ábra) (Boxall, 2008). Ezenfelül más környezeti paramétereknek (pl. napfény, hőmérséklet) is nagy szerepe van a gyógyszermolekulák átalakulásában és lebomlásában (M. Patel et al., 2019).



8. ábra. A szerves mikroszennyezők megkötődését és felszabadulását befolyásoló tényezők. pKa = a savi disszociációs állandó, a logK_{OW} = n-oktanol/víz megoszlási hányados, a CEC = kationcsere kapacitás

2.6.1. Környezeti tényezők hatása a szorpciós folyamatokra

2.6.1.1. A kémhatás szerepe

A disszociált gyógyszerhatóanyagok funkciós csoportjainak töltését a talajoldat kémhatása határozza meg, ezért a pH-nak fontos szerepe van az adszorpciós mechanizmusok kialakításában (Xu et al., 2021). A talajoldat kémhatásának a változása gátolhatja, de egyúttal növelheti is a gyógyszermolekulák megkötődését. Ezt egyrészt a töltésük és ezen keresztül az adszorpciós mechanizmusok megváltoztatásával éri el. Klement és mtsai. (2018) három gyógyszerhatóanyag szorpciós viselkedését vizsgálták, melyek a talajoldat pH-értékétől függően négy különböző formában voltak jelen. Az *irbezartán* (magas vérnyomás kezelésére alkalmas gyógyszerhatóanyag) kationos, anionos és nem-disszociált formában, a *fexofenadin* (antihisztamin) kationos, ikerionos és anionos, a *citalopram* (antidepresszívum) pedig kationos vagy nem-disszociált formában is jelen lehetett az adott pH körülmények között. Az *ibezartán* és a *fexofenadin* szorpciós folyamatai hasonlóan bizonyultak, annak ellenére, hogy az *ibezartán* a vizsgálat ideje alatt főleg neutrális és anionos formában volt jelen, míg a *fexofenadin* zwitter-ionos állapotban. Az ikerionos szerkezetű *fexofenadin* pozitív töltései valószínűleg

növelték a megkötődést, mivel a pH növekedésével nőtt a negatív töltésű szorpciós helyek száma. Yu és mtsai. (2019) kutatásukban három savas jellegű gyógyszerhatóanyag megkötődését vizsgálták a környezeti paramétereiktől függően (pl. pH, ionerősség, hőmérséklet). Az adszorpciós maximumot a hatóanyagok pKa értékeihez közeli pH értékeken tapasztalták. Schaffer és mtsai. (2012) a gyógyszerhatóanyagok pH-függő transzportját vizsgálták oszlop-kísérletekben és azt találták, hogy az adszorbeált mennyiségek erősen függtek a kémhatástól, minden olyan hatóanyag esetében, amelynek a pKa értéke a vizsgált tartományban volt. Azonban a nem-disszociált *karbamazepin* esetében is gyenge pH-függést figyeltek meg, mivel a pH emelkedésével az üledék szerves anyagának funkciós csoportjai deprotonálódtak, ezért csökkentek az apoláris kölcsönhatások.

Összességében megállapítható tehát, hogy a gyógyszermolekula-talaj kölcsönhatásokban a kémhatásnak jelentős szerepe van. A talajoldat pH változása megváltoztatja a talaj töltés viszonyait, ezáltal befolyásolja azok szorpciós jellemzőit. Ugyanakkor, a gyógyszerhatóanyagok töltése is változhat abban az esetben, ha a funkciós csoport pKa értéke a talajoldat pH-tartományába esik: azok protonálódhatnak vagy deprotonálódhatnak a talajoldatban, így különböző formában lehetnek jelen pl. anionként, kationként vagy ikerionos szerkezettel (Pan et al., 2008, 2009).

2.6.1.2. Az ionerősség szerepe

A talajoldat ionerősségének a változása a megkötődés mértékét szintén befolyásolhatja. Az ionerősség adszorpciót befolyásoló hatásait három csoportba oszthatjuk: 1.) Az ionok és az ionos karakterű gyógyszerhatóanyagok közti verseny a szorpciós helyekért; 2.) Az elektromos kettős rétegre gyakorolt hatás; 3.) Változások a szerves anyag konformációjában (Xu et al., 2021).

Az 1.) hatásra épülnek a laboratóriumi deszorpciós vizsgálatok, ahol a CaCl_2 oldat segítségével, mint „háttér elektrolit”, a Ca^{2+} kationok elektrosztatikusan kötődnek talajrészecskék felszínéhez, ezzel helyettesítve a savas csoportok hidrogén ionjait (OECD 106, 2000). Egyes vizsgálatok szerint, ha az adszorpciós kísérletben az egyensúlyi oldat CaCl_2 -ot tartalmaz, az elősegíti a megkötődést, mivel a talajhoz kötött Ca^{2+} komplexet képezhet a gyógyszerhatóanyaggal. Továbbá kismértékben csökkentheti a talajoldat kémhatását (hidrogénionokat cserél le a talajkolloidokról), ezzel egyes disszociált hatóanyagok az adszorpció szempontjából kedvezőbb formába kerülhetnek (pl. anion \rightarrow nem-disszociált forma) (Xu et al., 2021). Az ionerősség változása kompetitív adszorpciónál is megfigyelhető, ahol több gyógyszerhatóanyag „versenyez” a kötőhelyekért. Kočárek és mtsai. (2016)

kísérletükben négy hatóanyag megkötődését vizsgálták: a *karbamazepint* (nem-disszociált), a *szulfametoxazolt* (részben negatív töltésű és nem-disszociált forma), az *atenololt* (pozitív töltésű forma) és a *trimetoprimet* (részben pozitív töltésű és nem-disszociált forma). A *szulfametoxazol* adszorbeált mennyisége növekedett, ami a negatív töltésű részek és a talajrészecskék felülete közötti taszítás megszűnésének tulajdonítható. Ennek oka, hogy a pozitív töltésű *atenolol* és a részben pozitív formájú *trimetoprim* kationadszorpcióval kötődött a talajfelszínen lévő negatív töltésű részekhez, ezáltal csökkent a talaj nettó negatív töltése. Kísérletük egyértelműen felhívja a figyelmet a szinergikus hatások fontosságára az adszorpciós vizsgálatokban.

A 2.) hatás során megváltozik az elektromos kettős réteg vastagsága a talaj töltött részecskéinek a felületén: ha a kettős réteg vastagsága csökken, az a negatív töltések csökkenését eredményezi, ezáltal csökkentve a pozitív töltések szorpcióját és az elektrosztatikus taszítást a negatív töltéssel rendelkező gyógyszerhatóanyagokkal szemben (Ter Laak et al., 2006; Xu et al., 2021). A 3.) hatás esetében a szerves anyag által bezárt pórustér csökkenését figyelték meg, ami a szorpciós helyek számának csökkenését eredményezte (Xu et al., 2021).

2.6.1.3. A hőmérséklet szerepe

A gyógyszerhatóanyagok adszorpciója a talajokon lehet endoterm vagy exoterm folyamat. Ha a megkötődés endoterm, akkor a hőmérséklet emelkedésével az adszorpció irányába tolódik el az egyensúly. Ezenfelül a hőmérséklet emelésével csökken a víz viszkozitása és növekszik a hatóanyagok diffúziós sebessége, ezáltal könnyebben jutnak be a talaj belső pórusaiba (Xu et al., 2021).

Három töltéssel rendelkező, poláros gyógyszerhatóanyag adszorpciójának hőmérséklet függését vizsgálták (Maszkowska et al., 2014). Úgy találták, hogy a kationos *propranolol* adszorpciója exoterm folyamat, mivel a *propranolol* talajon való megkötődése kedvezőbb alacsony hőmérsékleten. Az anionos *szulfafurazol* és a neutrális *szulfaguanidin* endotermikus adszorpciót mutattak. Az exoterm szorpciós folyamatok esetében a hőmérséklet emelkedése kedvezőtlenül hat a megkötődésre. Hiller és Šebesta (2017) mezőgazdasági talajon vizsgálták a hőmérséklet hatását az *ibuprofén* megkötődésére. A folyamat exoterm volt, ugyanis a hőmérséklet emelkedésével csökkent a szorpció mértéke. Más kutatók szintén exoterm reakciót figyeltek meg a *17 β -ösztadiol (E2)* adszorpciójának esetében (Tong et al., 2019). A hőmérséklet emelkedésének közvetett hatása is volt a megkötődésre: a nagyobb hőmérséklet növelte az E2 oldhatóságát, ami szintén negatívan hatott annak adszorpciójára.

2.6.2. A talajkomponensek tulajdonságainak a hatása a szorpciós folyamatokra

A talaj fajlagos felülete (specific surface area, SSA) alapvető talajtulajdonság, ami kifejezi a talaj egységnyi tömegére jutó felület nagyságát (mértékegysége: m^2/g). Az SSA alapvetően befolyásolja a talaj fizikai-kémiai tulajdonságait és fontos az olyan folyamatok szempontjából, mint a vízvisszatartás, az ioncsere-reakciók és a szennyező anyagok adszorpciója. A talajok eltérő ásványtani és szerves anyag összetétele, valamint az eltérő szemcseméret-eloszlás nagy különbségeket okozhat a fajlagos felület nagyságában.

Az agyagban és szervesanyagban gazdag talajok SSA-értékei ($840 \text{ m}^2/\text{kg}$) nyolcszor akkora lehetnek, mint a homokos talajok értékei ($103 \text{ m}^2/\text{kg}$) (Knadel et al., 2018). Az agyagrészecskék fajlagos felülete lényegesen nagyobb, mint a homok és iszap szemcse frakcióba tartozó részecskéké, ezért a talajok agyagtartalma járul hozzá legnagyobb mértékben a talajok fajlagos felületéhez (2. táblázat) (Strawn et al., 2020).

2. táblázat Szemcse frakciókhoz tartozó fajlagos felület értékek USDA rendszer alapján (SSA- agyag % : fajlagos felület százalékos aránya az agyagméret-frakciótól függően) (Bleam, 2011)

Textúra	Homok (%, m/m)	Iszap (%, m/m)	Agyag (%, m/m)	Fajlagos felület (SSA) (m^2/g)	SSA (agyag, %)
Agyag	20	20	60	0,70	96,7
Vályog	40	40	20	0,27	82,9
Iszap	20	70	10	0,19	58,6
Homokos vályog	70	20	10	0,14	81,8

Az alacsony agyag-, de magas SOM-tartalmú talajok esetében a SOM bevonhatja az ásványi szemcséket és növeli az SSA-t. A magas agyag tartalmú talajoknál azonban a SOM bevonat az ásványi felszíneken csökkentheti az SSA-t (Knadel et al., 2018). Számos vizsgálat azt mutatta, hogy az SSA a talajok szervesanyag-tartalmával fordítottan arányos, ugyanis, a szerves anyag eltávolítása növelte a talaj SSA értékét (Kaiser és Guggenberger 2003). Lertpaitoonpan és mtsai., (2009) vizsgálataiban a talajminták SSA értéke, a szervesanyag-tartalma és a kicserélhető kationcsere kapacitása (CEC) erősen korrelált. Tehát a talajminták SOM-tartalmának a növekedésével fajlagos felületük is arányosan nőtt, ezért nem meglepő, hogy a *szulfametazin* (antibiotikum) adszorpciós affinitása is az előbb említett paraméterekkel

arányosan emelkedett. Bi és mtsai., (2006) adszorpciós oszlop kísérleteiben is hasonló összefüggéseket figyeltek meg. A kísérletben adszorbensként alkalmazott talaj magas agyagtartalma miatt, nagy fajlagos felülettel rendelkezett, ami magyarázta a nagyobb adszorbeáló képességét a többi mintához viszonyítva.

A talajrendszerben lejátszódó szorpciós folyamatoknak tehát akkor van jelentős szerepük, ha a talajrészecskék felület-térfogat aránya rendkívül nagy. Ez a feltétel általában ott teljesül, ahol az agyag méretű ásványi részecskék és a természetes szerves anyagok jelentős mennyiségben vannak jelen (Bleam, 2011). A SOM nagy fajlagos felületű és változó negatív töltésekkel rendelkezik, így rendkívül reaktív a pozitív töltésű ionokkal és a szerves mikroszennyezőkkel szemben. A SOM hidrofób részei erős affinitást mutatnak a hidrofób jellegű szennyezőanyagokkal (például egyes gyógyszerhatóanyagokra és peszticidekre), amik megkötődhetnek és így a talajban maradnak (Strawn et al., 2020).

A magas szervesanyag-tartalmú talajok nagy adszorpciós kapacitással bírnak, amivel kapcsolatban széles körű tudományos konszenzus van. Drillia és mtsai. (2005) adszorpciós vizsgálataiban egy alacsony szervesanyag-, de nagy agyagásvány-tartalmú és egy nagy szervesanyag-, de alacsony agyagásvány-tartalmú talajt hasonlítottak össze. A nagyobb SOM tartalmú talaj szignifikánsan nagyobb mennyiségben kötötte meg a vizsgált mikroszennyezőket. A kutatásukban rávilágítottak arra, hogy bár mindkét talajnál irreverzibilisen kötődtek meg a hatóanyagok, de a szerves matriks pórusaiba szorult molekulák deszorpciója korlátozott. Al-Khazraj és Boxall (2016) munkájuk során különböző szervesanyag-tartalmú üledékek adszorpciós affinitását hasonlították össze. Az *amitriptilin* (antidepresszívum) esetében a legnagyobb megkötődést a legnagyobb SOM tartalmú üledékben figyelték meg, míg a legkisebbet a legkisebb szervesanyag-tartalmúban.

A talaj ásványi összetevői közül (hazánk környezeti viszonyai között) az agyagásványok legreaktívabb talajalkotók. Ezek az ásványok SOM-hoz hasonlóan töltött felülettel rendelkeznek, amelyek elektrosztatikus felületi potenciált hoznak létre a felszín és az oldatban lévő ionok között, mely irányítja az anion- és kationadszorpciós reakciókat. Azok a talajok, amelyek nagy mennyiségű állandó töltéssel rendelkező agyagásványt tartalmaznak, egyúttal nagy kationcserélő kapacitással (CEC) is rendelkeznek (Strawn et al., 2020). A kationcsere kapacitás (cation exchange capacity, CEC) minden pozitív töltésű ion kicserélhető módon történő megkötődését jellemzi. Értéke függ a talaj kolloidok típusától, a talaj szöveti sajátosságaitól, a talajkörnyezet pH-értékétől, agyagásvány- és szervesanyag-tartalmától (Wan et al., 2020). Biel-Maeso és mtsai., (2018) adszorpciós kísérleteiben a vizsgált talajok

kationcsere kapacitása 47,6 cmol+/kg (agyagásvány tartalom: 26,3 %, m/m) és 38,5 cmol+/kg (agyagásvány tartalom: 3,6 %) volt. Az alacsony logK_{ow} értékű (0,81) *nadolol* (bétablokkoló) nagymértékű megkötődését a talaj CEC-értékével hozták összefüggésbe, ugyanis a kísérleti körülmények között a *nadolol* kationos formában volt jelen, így kölcsönhatásba léphet az agyagok negatív töltésű felületével. Mroziak és Stefańska (2014) hasonló eredményeket kapott. A legnagyobb szorpciós affinitású talaj szerves anyagban gazdag volt és a legnagyobb agyagfrakcióval és CEC-értékkel rendelkezett. Yamamoto és mtsai. (2018) kísérletükben különböző poláros gyógyszerhatóanyagok szorpciós paramétereit vizsgálták különböző üledék- és talajmintákon, valamint modell adszorbenseken pl. montmorilloniton és kaoliniten. Az amino-csoportokkal rendelkező gyógyszerhatóanyagok és az agyagásványok között nagy szorpciós affinitást találtak, ami elsősorban elektrosztatikus kölcsönhatásokra utal. Továbbá arra is rámutattak, hogy az általuk vizsgált iszapos vályog szövetű talaj esetében a szerves összetevők (agyagásványok) a maximálisan megkötött mennyiség nagy részéért felelősek. Ezzel szemben egy homokos folyami üledékek esetében az adszorbeált mennyiség több, mint 90%-ért a szerves anyagok voltak felelősek. Van Emmerick és mtsai. (2003) az *E2* megkötődését vizsgálták goethiten és agyagásványokon (kaolinit, illit, montmorillonit). A megkötődés mértéke az alábbi sorrendben csökkent: montmorillonit >> kaolinit > illit ≥ goethit. A szorpciós folyamat a goethitnél volt a leggyorsabb (néhány másodperc), míg az agyagásványok esetében lényegesen lassabb volt (3 nap). A deszorpciós folyamat a goethit, az illit és a kaolinit esetében gyors volt, az *E2* nagy része felszabadult.

2.6.3. A gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak a hatása a szorpciós folyamatokra

A gyógyszerhatóanyagok megkötődésére saját fizikai-kémiai tulajdonságaik is hatással vannak. Általánosságban elmondható, hogy a bázikus jellegű (amino-csoportokat tartalmazó) gyógyszermolekulák nagyobb szorpciós affinitással rendelkeznek, mint a nem-disszociált és/vagy a savas (karboxil csoportokat tartalmazó) jellegűek. Az is látható a vizsgálatokból, hogy a hidrofób, nagy molekula tömegű molekulák nagyobb mértékben adszorbeálódnak a talajban és az üledékben, míg a hidrofil tulajdonságúak inkább a vízfázisban maradnak (M. Patel et al., 2019). Azonban Hari és mtsai. (2005) tanulmányukban rávilágítottak arra, hogy csupán a gyógyszerhatóanyagok hidrofobicitását jellemző paraméterek (logK_{ow}, logP, alacsony oldhatóság) önállóan nem képesek megjósolni azok szorpciós viselkedését a környezeti rendszerekben. A logK_{ow} jelzi, hogy egy adott gyógyszermolekula mennyire hidrofób tulajdonságú, míg a pK_a érték azt a pH-t jelöli, ahol az adott vegyület disszociálódik. Fontos

kiemelni, hogy egy adott vegyület $\log K_{ow}$ és pK_a értéke összefügg, hiszen a hatóanyag disszociációjával hidrofílebb tulajdonságú lesz (kisebb lesz a $\log K_{ow}$ érték).

Wei Zhang és mtsai. (2021) sertéstrágyával kezelt és kezeletlen mezőgazdasági talajmintákon vizsgálták a *szulfadiazin*, az *atenolol* és a *koffein* szorpciós viselkedését, és azt találták, hogy az adott körülmények között a *szulfadiazin* talaj kémhatásától függően anionos vagy neutrális formában volt jelen. Az anionos forma és a talajfelület negatív töltései között elektrosztatikus taszító erők lépnek fel, ezért ez az ionos állapot nem kedvez a szorpciós folyamatoknak. Ezzel szemben az *atenolol* és a *koffein* kationos formában volt a vizsgált talajok esetében, így elektrosztatikus vonzóerők léptek fel közöttük, ami a nagy adszorpciós affinitásban mutatkozott meg. Tehát a tanulmány szerint a pozitív töltésű gyógyszerhatóanyagok szignifikánsan nagyobb mennyiségben kötődtek meg talajokon, mint a negatív töltésű vagy a nem-disszociált formában jelenlévő.

A gyógyszermolekulák szorpciós viselkedése magyarázható volt azok fizikai-kémiai tulajdonságával egy másik tanulmányban is, melyben a hatóanyagok előfordulását vizsgálták kommunális szennyvíztisztítóban keletkező szennyvíziszapban (Silva et al., 2021). A paraméterek közül az oktanol/víz megoszlási hányados ($\log K_{ow}$) és a savi disszociációs állandó (pK_a) bizonyultak a leginkább meghatározó faktoroknak a megkötődés szempontjából. A vizsgált 24 gyógyszerhatóanyag nagy része hidrofób karakterű volt semleges kémhatáson, melyek a talajokon nagymértékben megkötődhetnek, emiatt kisebb mobilitással jellemezhetőek. A vegyületek közül 5 nagy $\log K_{ow}$ hányadossal rendelkezett és alacsony oldhatósággal (pl. *E2, diklofenák*), ezért ezek bár kevésbé mobilisak de a növények számára könnyebben felvehetőek. Savas környezetben ($pH \approx 5$) a legtöbb hatóanyag disszociált formában volt jelen (95-100%). Három olyan vegyület volt, ami egyszerre mutatott disszociált és nem-disszociált formát is: a *naproxén* 87,6 %-ban disszociált, 12,4%-ban nem-disszociált formában volt jelen. Az *ibuprofén* 33,4 %-ban disszociált és 66,6% százalékban nem-, míg ugyanez a *diklofenák* esetében 87,7%-12,4%-os arány volt megfigyelhető.

Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy a talaj és a gyógyszerhatóanyagok paraméterei együttesen befolyásolhatják a szorpciós folyamatokat. A talaj pH, például, hatással van az ionizálható hatóanyagok töltésére, ami meghatározza, hogy milyen típusú adszorpciós kölcsönhatásokat képes kialakítani (Durán-álvarez et al., 2012).

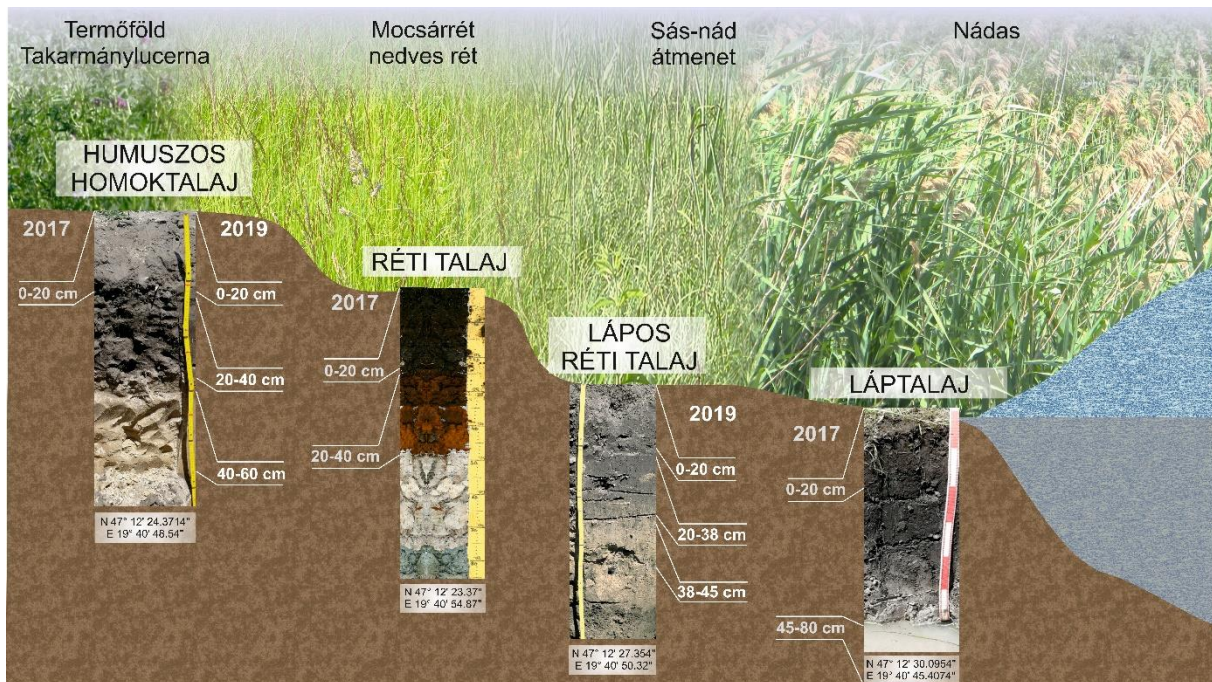
3. Anyag és módszer

3.1. Talajmintavétel és előkészítés

A doktori kutatásom során három különböző környezet típust (klímazonális, mocsári, lápi), valamint két különböző területhasználatot (szántó, kaszálórét) reprezentáló területről gyűjtöttünk talajmintákat. A talajmintavételre Ceglédbercel külterületén, a Duna-Tisza közti homokhátság északi peremén, magasabb homokbucka (szántóföldi területhasználat) és mély fekvésű laposok (kaszálórét mocsári és lápi viszonyok között) toposzekvenciája mentén került sor. A mintázott talajokat a nemzetközi World Reference Base for Soil Resources (WRB) (2014) talajosztályozási rendszer és a Magyar Talajosztályozási Rendszer (Stefanovits et al., 1999) szerint is besoroltuk. A Magyar Talajosztályozási Rendszer alapján az alábbi talajtípusokból szintjeiből gyűjtöttünk mintákat: *karbonátos humuszos homoktalaj*; *karbonátos öntés réti talaj*; *típusos lápos réti talaj*; *felszíntől karbonátos kotus láptalaj*. A WRB (2014) talajosztályozási rendszer szerint ezek a talajok az alábbiak szerint sorolhatók be: *Calcaric Arenosol(Humic)*, *Mollic Oxygleyic Calcic Gleysol (Epiloamic, Endoarenic)*, *Calcaric Calcic Histic Gleysol (Endoarenic, Epiloamic)* és *Calcic Histosol (Calcaric, Fluvic)*. A kísérlethez választott talajok vízhatás tekintetében különböző körülmények között képződtek (aerob, anaerob). Mivel a vízhatás a talajképződés folyamatát az összes éghajlati övezetben alapvetően meghatározza, így a talajok fizikai-kémiai tulajdonságaik tekintetében jelentős különbségeket mutatnak. Az adszorpciós kísérletekhez kétszeri mintavételezésre volt szükség további talajanyag beszerzése okán (2017-ben és 2019-ben) (9. ábra). A 2017-ben vett mintákat az alábbiak szerint jelöltem: A_20 (Humuszos homoktalaj, A szint, 0-20 cm), G_20 (Réti talaj, A szint (0-20 cm), G_40 (réti talaj B szint, 20-40 cm), H_20 (láptalaj, H szint, 0-20 cm), H_80 (láptalaj, C szint, 45-80). A kísérleteim másik szakaszában a humuszos homoktalajból és a lápos réti talaj szelvényiből gyűjtött mintákat vizsgáltam. A mintavételkor Ezeket a mintákat az alábbiak szerint jelöltem: A020 (humuszos homoktalaj, A szint 0-20 cm); A2040 (humuszos homoktalaj A szint, 20-40 cm); A4060 (humuszos homoktalaj, C szint, 40-60 cm), H020 (lápos réti talaj, A szint, 0-20 cm), H2038 (lápos réti talaj, B szint, 20-38 cm), H3845 (lápos réti talaj, C szint, 38-45 cm).

A talajmintákat Eijkelkamp Pürckhauer típusú talajfúróval gyűjtöttük be. A mintavételezés során kompozit mintavételezés történt, így egy adott talajmintát több azonos térfogatú és tömegű minta homogenizálásával állítottunk elő. A talajmintákat homogenizálást követően, szobahőmérsékleten állandó tömegre szárítottam. A 2017-es mintákat <250 µm átmérőjű szitán

engedtem át, hogy minimalizáljam a talajok textúrája közötti különbségek hatását a szorpciós folyamatokra. A 2019-ben vett mintákat viszont a szárítást követően csak <2mm-es szitán engedtem át.



9. ábra A talajprofilok és azok elhelyezkedése

3.2. Talajparaméterek meghatározása

A 2017-ben mintavételezett talajok jellemzésére terepi redoxpotenciál méréseket végeztünk. A kísérlethez szükséges kombinált Ponsell Ag/AgCl-elektrodok helyét mind három mintavételi helyen egy Pürckhauer-féle szűrőbottal alakítottuk ki. Az Eh és pH méréseket az első fagyig kilenc hónapon keresztül egy óránként rögzítettük. A 2017-ben mintavételezett talajok szerves szén és nitrogén tartalmát egy CNS elemanalizátorral határozták meg a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont (CSFK) Földtani és Geokémiai Kutatóintézetében (Thermo Scientific Flashsmart) (Matejovic, 1997). A 2019-ben vett talajminták szén-, hidrogén-, nitrogén- és kén-tartalmát Dumas elven működő CHNS elemanalizátorral határozták meg a CSFK Földrajztudományi Intézetében (Elementar varioMacro cube). A CaCO_3 tartalmat Scheibler-féle kalciméterrel határoztuk meg (Loeppert & Suaret, 1996). A talajok pH meghatározását Thomas (1996) módszere szerint végeztük. Az összes vastartalmat röntgenfluoreszcens spektroszkópiával (XRF) határozták meg a CSFK Földtani és Geokémiai Kutatóintézetében (Voglar & Lestan, 2013). A fajlagos felület (SSA) értékét a MOTIM ZRt. Laboratóriumában (Mosonmagyaróvár) Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszerrel vizsgálták N_2 adszorpciós izotermával 77 K hőmérsékleten (Petersen et al., 1996). A röntgen-

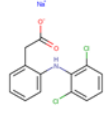
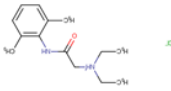
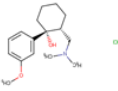
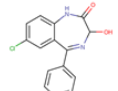
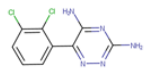
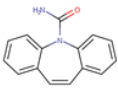
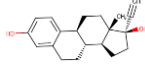
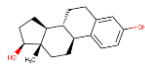
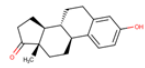
pordiffrakciós (XRD) mérések a Magyar Bányászati és Földtani Hivatal Geológiai és Geoinformatikai Osztályán egy Bruker D2 Phaser diffraktométerrel (CuK α sugárzás, 30 kV, 10 mA) készültek, <63 μm szemcseméretű talajmintákon. A talajok szemcseméret-eloszlásának mérése lézerdiffrakciós technikával valósult meg (Malvern Mastersizer 3000, RI=1,54, 0,1 i) (Varga et al., 2019).

A szerves anyag minőségének vizsgálatához, a talajokból huminsavat preparáltunk az International Humic Substances Society sztenderd módszerével (Swift, 1996). Ehhez 5g talajmintát 0,1 M HCl-dal rázattuk a CaCO₃ eltávolítása érdekében. A már karbonátmentes talajmintákból 0,1 M NaOH-dal 24 órán keresztül extraháltuk ki a humuszanyagokat. A centrifugálást követően a felülúszót eltávolítottuk és lesavanyítottuk (pH 1-2), majd a mintákat 24 órán keresztül pihentettük. A kicsapódott huminsavat (HA) átmostuk, majd dialízissel tisztítottuk. A preparált huminsav frakció minőségét Fourier-transzformációs (FTIR) infravörös spektrométerrel jellemeztük. A HA méréseket egy Bruker Vertex 70 spektrométerhez csatlakoztatott gyémánt kristályos ATR-egységgel végeztük el. A Hu frakciókon végzett méréseket szintén Bruker Vertex 70 spektrométerrel végeztük, diffúz reflexiós technikával (DRIFT). Mindkét esetben a méréseknél 64 szkennelést végeztünk, 4 cm⁻¹ felbontással, 400-4000 cm⁻¹ közötti spektrális tartományban. Az értékelés előtt, a spektrumokat a következő előkezelésnek vettem alá: 17 pontos Savitzky-Golay simítás, vektor normalizálás (SNV) és alapvonal-korrektúra. A relatív abszorbanciát (rA) úgy számoltuk ki, hogy a csúcsmagasságot elosztottuk az alábbi elnyelési sávokban (1050, 1270, 1370, 1450, 1510, 1630, 1630, 1730, 2850, 2920, 3070 cm⁻¹) megjelent csúcsok magasságának az összegével és megszoroztuk 100-zal.

3.3. A vizsgált gyógyszerhatóanyagok

A kutatómunkám során kilenc gyógyszerhatóanyag szorpciós folyamatait tanulmányoztam. A választott vegyületek eltérő fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeztek (3. táblázat). Az analitikai tisztaságú ($\geq 99\%$) hatóanyagokat a Sigma-Aldrich-től rendeltük, kivéve a Tramadol-HCl-t és az Oxazepamot, ami a Lipomed GmbH-től származik. Az oldat készítéséhez a laboratóriumunkban előállított ultratiszta vizet használtam (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$, LaboStar® PRO TWF).

3. táblázat A vizsgált gyógyszerhatóanyagok jellemzése

Név	Kémiai szerkezet	Molekula tömeg (g/mol)	Oldhatóság vízben (g/dm ³)	Megoszlási hányados (logP)	Savi disszociációs állandó (pKa)
Diklofenák-nátrium (DFC)		318,13	2,37 ^b	0,70 ^a	4,15 ^b
Lidokain-hidroklorid (LID)		270,80	4100 ^b	4,51 ^b	8,01 ^b
Tramadol-hidroklorid (TRA)		299,83	>20 000 ^d	1,90 ^c	9,41 ^{bd}
Oxazepam (OXA)		286,71	179 ^{ab}	2,44 ^{bg}	1,55-10,9 ^a
Lamotrigin (LAM)		256,09	170 ^{ab}	1,34 ^{bd}	8,53 ^a
Karbamazepin (CBZ)		236,27	18 ^a	2,24 ^{ab}	5,70 ^b
17 α -etinilösztadiol (EE2)		296,41	9,70 ^e	2,57 ^a	13,09 ^a
17 β -ösztadiol (E2)		272,40	11,30 ^{ab}	1,93 ^b	-3,80-15-96 ^b
Ösztron (E1)		270,40	9,20 ^e	1,51 ^c	10,40 ^e

^a [4]

^b [5]

^c (Scheytt et al., 2005)

^d (Smyj et al., 2013)

^e (Shareef et al., 2006)

^f (Sifeng Wang et al., 2013)

3.4. Adszorpció kísérletek

Az 3. táblázatban bemutatott 9 gyógyszermolekula megkötődését a 2017-ben vett talajmintákon konstans hőmérsékleten (20 \pm 1 $^{\circ}$ C), sötétben (inkubátorban elhelyezve, ILW 240 STD) szakaszos egyensúlyi módszer alkalmazásával vizsgáltuk (továbbiakban batch-kísérlet). A kísérleti beállításokat az OECD nemzetközi szabvány szerint végeztük (OECD 106, 2000). A talajmintákat 15 ml-es Falcon csövekbe mértük be és a talaj:oldat arányt 1:12-re állítottuk be, hogy elegendő mennyiségű (10 ml) felúszót kapjunk az üvegszűrő telítéséhez. Előzetes

kísérletek alapján, az adszorpció 2 órán belül eléri az egyensúlyi állapotot, tehát a talajoldatokat 2 órán keresztül rázattuk mechanikus rázógépen. A szorpciót követően a Falcon-csőket 5200 fordulat/perc sebességgel 15 percig centrifugáltuk (MPW-352RH), majd egy 0,45 mm-es üvegszűrőn átszűrtük (Chromafil® GF/PET-45/25). Minden gyógyszerhatóanyagból 10 mg/dm³ koncentrációjú törzsoldatot készítettem metanolban, borszilikát Erlenmeyer lombikban. A hígításokat ultra tiszta vízzel készítettem el az alábbi koncentrációkban: 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 és 5 mg/dm³. A méréseket koncentrációnként háromszoros ismétléssel végeztem. A gyógyszer hatóanyagok esetleges mikrobiális degradációját nátrium-azidot hozzáadásával akadályoztam meg.

A 2019-vett talajminták szorpciós vizsgálataihoz, három különböző fizikai-kémiai tulajdonságú gyógyszerhatóanyagot választottunk: CBZ, DFC és EE2. A kísérleti körülményeken változtattunk, ugyanis az adszorpciót követően 3 napig deszorpciós vizsgálatokat is végeztünk. A méréseket sötétben, 4±1 °C-os inkubátorban végeztük, a mikrobiológiai lebomlás csökkentése érdekében. A talaj:oldat arány szintén 1:12 volt, viszont az adszorpció időtartamát 24 órára állítottuk. A kiindulási koncentrációk az alábbiak voltak: 0,01; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 és 1 mg/dm³. A méréseket koncentrációnként háromszoros ismétléssel végeztem. A centrifugálást követően, mintát vettünk a felülúszóból, majd a maradék vizes fázist a lehető legnagyobb mértékben eltávolítottuk a talajról. Az eltávolított oldat térfogatával egyenlő mennyiségű 0,01 mol/dm³ koncentrációjú kalcium-klorid oldatot mértünk a talajokra. Ezt követően szintén 24 óráig rázattuk a talajmintákat, majd a folyadékfázist a méréshez leszűrtük. Ezt a folyamatot még kétszer ismételtük meg, tehát összesen három napig végeztünk deszorpciós méréseket.

A gyógyszerhatóanyagok koncentrációját fluoreszcens (FLD) és diódasoros detektorral (PDA) kapcsolt HPLC-vel mértük (Shimadzu Prominace LC-20AR). Az elválasztáshoz SunShell C18; 2,6 µm-os oszlopot használtunk. A műszerre vonatkozó kimutatási határt (LOD) és meghatározási határt (LOQ) a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat HPLC mérési paraméterek

	Áramlási sebesség (ml/perc)	Víz/ Acetonitril (%)	Oszlop hőmérséklet (°C)	Kapacitási tényező (k')	UV λ (nm)	Fluoreszcens λ (nm)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
EE2	0,6	50/50	40	2,9	-	Ex: 280 Em: 310	2,27	6,89
E2	0,7	50/50	40	2,6	-	Ex: 280 Em: 310	1,4	4,3
E1	0,7	50/50	40	2,7	-	Ex: 280 Em: 310	1,6	4,9
TRA	0,8	28/72	22	2,1	-	Ex: 280 Em: 310	1,76	5,32
LID	0,6	80/20	30	2,2	210	-	11,1	33,5
LAM	0,9	77/23	40	1,9	230	-	14,3	43,3
CBZ	1	50/50	40	2,1	285	-	6,7	20,4
DFC	1	40/60	40	2,4	276	-	25,1	76,1
OXA	1	50/50	30	2,0	229	-	5,8	17,5

3.5. Szorpciós számítások, izoterma modellek

Az adszorbeált gyógyszerhatóanyagok mennyisége az alábbi összefüggéssel írható le (OECD 106, 2000):

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]

C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]

V : oldat térfogat [dm^3]

m : talaj tömege [g]

Megoszlási hányados (K_D) (OECD 106, 2000):

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]

Langmuir-izoterma az alábbi összefüggéssel írható le (Saadi et al., 2015):

$$q_e = Q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]

Q_{\max} : a talaj maximális adszorpciós kapacitása [$\mu\text{g/g}$]

K_L : Langmuir-konstans [$\text{dm}^3/\mu\text{g}$]

Freundlich-izoterma az alábbi összefüggéssel adható meg (Araújo et al., 2018):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]

K_F : Freundlich-adszorpciós együttható [$(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^{1/n}$]

n : nemlinearitási tényező

A Polányi-alapú Dubinin-Radushkevich izoterma az alábbi egyenletekkel adható meg (Kara & Tuncel, 2011):

$$q_e = q_m e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad (5)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

q_m : elméleti telítődési kapacitás [$\mu\text{g/g}$]

β : izoterma-állandó [mol^2/kJ^2]

ε : Polányi-potenciál

A Polányi-potenciál az alábbi egyenlettel fejezhető ki (Kara & Tuncel, 2011):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (6)$$

ahol R : gázállandó [$8,314 \text{ kJ/mol}$]

T : abszolút hőmérséklet [K]

c_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/ dm}^3$]

A deszorbeált gyógyszerhatóanyagok mennyisége az alábbi összefüggéssel írható le (OECD 106, 2000):

$$q_{des} = q_{ads} - \left(c_e \frac{V}{m} \right) \quad (7)$$

ahol q_{des} : a deszorpciót követően továbbra is adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

$q_{ads} = q_e$: az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

c_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/ dm}^3$]

V : oldat térfogat [dm^3]

m : talaj tömege [g]

A hiszterézis mértékét kétféle számítási módszerrel határoztam meg. Egyrészt a Freundlich-izoterma n paraméterén alapuló hiszterézis-index (HI_n) segítségével: amely a nemlinearitási tényezőn keresztül határozza meg az adszorpció irreverzibilitását (Barriuso et al., 1994):

$$HI_n = \frac{n_{des}}{n_{ads}} \quad (8)$$

ahol n_{des} : a deszorpció izotermillesztésből meghatározott Freundlich-féle nemlinearitási tényező

$n_{ads} = n$: nemlinearitási tényező

Másrészt, az adszorbeált és deszorbeált anyag mennyiségének arányán alapuló hiszterézis index (HI_q) felhasználásával (Martínez-Hernández et al., 2014):

$$HI_q = \frac{q_{des}}{q_{ads}} \quad (9)$$

ahol q_{des} : a deszorpciót követően továbbra is adszorbeált hatóanyagok mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

$q_{ads} = q_e$: az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]

A szerves széntartalommal normalizált együtthatók az alábbi összefüggésekkel írhatók le:

$$K_{OC} = \frac{(K_F \times 100)}{SOC} \quad (10)$$

ahol K_{OC} : szerves szén normalizált szorpció koefficiens K_F

SOC: szervesszén tartalom [%]

$$Q_{OC} = \frac{(Q_{max} \times 100)}{SOC} \quad (11)$$

ahol Q_{OC} : szerves szén normalizált szorpció koefficiens Q_{max}

SOC: szervesszén tartalom [%]

3.6. Statisztikai módszerek

Az izoterma paramétereit nemlineáris-illesztéssel, a legkisebb négyzetek módszerével becsültük meg, Origin Pro 2020 program használatával.

A gyógyszerhatóanyag megkötődésében és deszorpciójában lévő különbségeket egy-tényezős varianciaanalízissel mutattuk ki (One-way ANOVA), ahol a faktor-tényezők a gyógyszerhatóanyagok illetve a talajok voltak. A varianciaanalízist követően, a többszörös

összehasonlítást lehetővé tevő Duncan post hoc tesztet alkalmaztam 5%-os szignifikancia szinten ($p < 0,05$).

A talajváltozók adszorpcióra illetve deszorpcióra gyakorolt hatásának értékeléséhez főkomponensregressziót (PCR) végeztünk, azaz a főkomponens-érték vektorokat, mint független változókat alkalmaztuk a lineáris többváltozós modellben.

Az adszorpciós paraméterek és a gyógyszerhatóanyagok fiziko-kémiai tulajdonságai közötti komplex kapcsolat feltárásához redundancia analízist (RDA) alkalmaztunk. A függőváltozók az adszorpciós paraméterek (Q_{\max} , K_L , K_F , n), míg a magyarázó változók a hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai voltak (logD, hidrogénkötésre alkalmas akceptorok és donoratomok száma (nHBa, nHBd), hatóanyagok disszociált formái (α_- , α_+) és a π energia¹). A függő- és magyarázó változókat egyaránt standardizáltuk ter Braak és Smilauer (2012) módszere alapján. A multikollinearitást a variancia infláló faktor (VIF) segítségével ellenőriztük és a további elemzésekhez olyan változókat használtunk, amelyeknél a $VIF < 20$ volt. A VIF-érték alapján a kilenc változóból hatot használtunk fel az RDA analízisben: logD, hidrogénkötésre alkalmas akceptorok és donoratomok száma (nHBa, nHBd), hatóanyagok disszociált formái (α_- , α_+) és a π energia. A gyógyszermolekulák fizikai-kémiai paramétereit (pl. logD, π -energia, aromaticitás stb., 4.5 fejezet) a ChemAxon (Budapest, Magyarország) MarvinSketch és Instant JChem programjaival határoztam meg.

¹ A gyógyszer hatóanyagok fiziko-kémiai paramétereit a 4.5 fejezet 30. táblázatában közlöm

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Talajminták jellemzése

A kísérlethez választott talajok fizikai-kémiai tulajdonságaik tekintetében jelentős különbségeket mutatnak, mivel eltérő körülmények között képződtek. Jelentős eltéréseket mértünk a minták szervesanyag-, Fe-oxid- és CaCO_3 -tartalmában (5. és 6. táblázat).

A 2017-es mintasor humuszos homoktalaj jelentősen aerob körülmények között képződött talaj, ebből következik, hogy feltalajának (A_20, 0-20 cm) szervesanyag-tartalma igen csekély. A terület folyamatos talajművelése tovább csökkenthette a szerves szén mennyiségét. A terület homok textúrája ellenére nagy mennyiségű kalcium-karbonátot tartalmaz (>10%). A homoktalajjal szemben a réti talaj (G_20, G_40) mintavételi területe időszakosan vízzel borított. Ennek tudható be, hogy jelentős szerves anyag felhalmozódás történt a feltalajban (G_20; SOC= 14,6 %), míg a B szintet (G_40) vas-oxi-hidroxid ásványok nagy mennyisége jellemezte (goethit= 36 %). A láptalaj minták (H_20, H_80) az év nagy részében vízzel telítettek voltak, tehát a H szint (H_20) szerves anyagban gazdag volt (SOC= 20,18%). Magas mésztartalom is jellemezte ezt a szintet, mivel nagy mennyiségű kagylóhéjtöredéket tartalmazott (CaCO_3 = 55,4 %).

A talajminták kémhatása 7,3-8,4 között változott, a nagyobb szerves anyag tartalmú talajok esetében a pH kisebb volt (G_20, H_20). Ennek alapvetően két oka van, egyrészt a szerves anyag mikrobiális lebontása protontermelő folyamatokon megy keresztül, másrészt, maga a szerves anyag sok savas jellegű funkciós csoportot tartalmaz, mint pl. a karboxil-csoport.

A minták fajlagos felület értékeiben is nagy különbségek voltak. A legnagyobb fajlagos felületű minta a réti talaj vasfelhalmozódási szintjéből származott (G_40, SSA-N_2 = 93,6 m^2/g). A kiemelkedő SSA érték feltételezhetően a nagy szmektit-tartalomnak (21%) volt köszönhető. A legkisebb fajlagos felületű minta az alacsony szervesanyag-tartalmú, de nagy kvarc és karbonát tartalmú homoktalaj volt (SSA-N_2 = 4,9 m^2/g). Érdekes módon a láptalaj C-szintjéből származó szemcsék fajlagos felülete nagyobb volt, mint a H-szintből származó mintáé (34,7 m^2/g > 5,6 m^2/g). Bár a feltalaj szerveszén tartalma kiemelkedően nagy volt (20,18%), de a H-szint nagy mennyiségben tartalmazott duzzadó agyagásványokat is (szmektit = 21%).

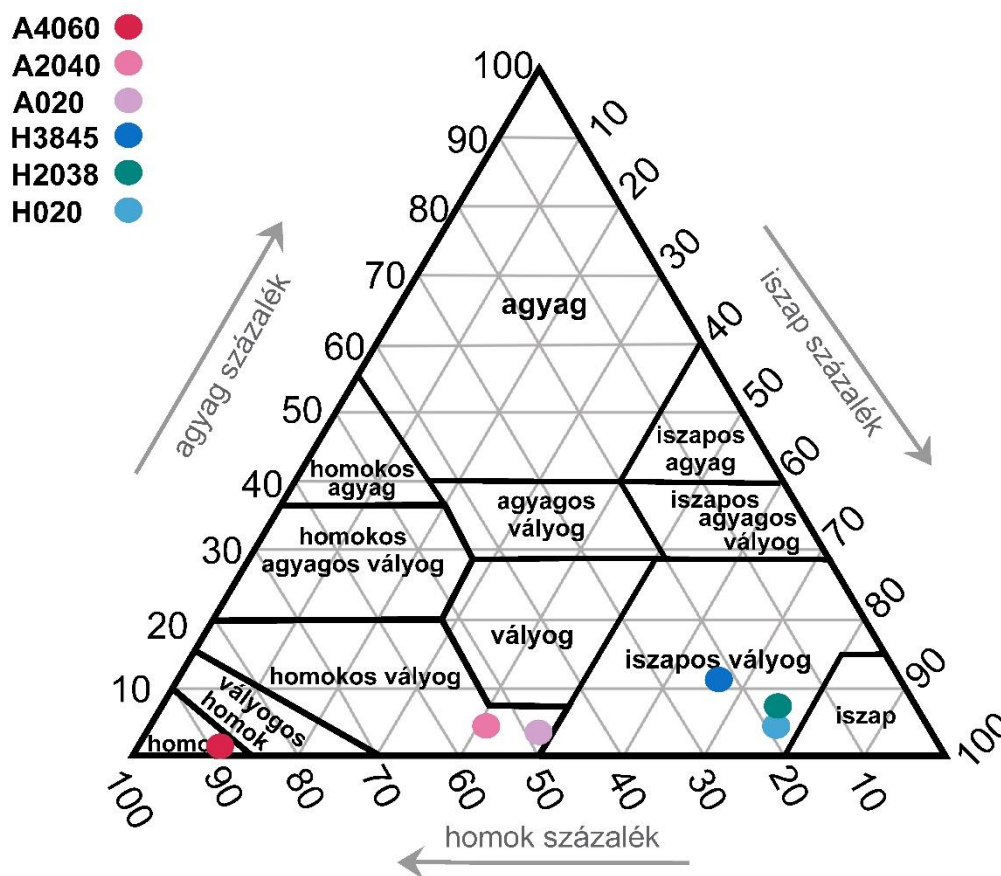
A talajminták mellett ásványi sztenderdet is alkalmaztunk az adszorpciós kísérletekben. A goethit kémhatása savanyúbb, mint a talajmintáké, fajlagos felülete pedig a réti talaj felső szintjének értékével összehasonlítható (19,6 m^2/g).

5. Táblázat A 2017-ben mintázott talajok fizikai-kémiai tulajdonságai

	Talajminták (2017)					
	A_20	G_20	G_40	H_20	H_80	GOE
pH (H ₂ O)	7,9	7,3	7,5	7,5	8,4	4,7
pH (KCl)	7,8	7,2	7,3	7,2	8,1	
SOC (%)	1,8	14,6	2,9	20,18	0,25	
C/N	9,3	8,9	10,3	8	-	
CaCO ₃ (%)	11,3	36	7,2	55,4	7,5	
Fe (%)	0,9	3	37,2	1,2	1,4	30-63
SSA-N ₂ (m ² /g)	4,9	12,4	93,6	5,6	34,7	19,2
Anoxikus/év(%) (Eh<0mV, 7,5 pH)	0	30	65	85	100	
Ásványos összetétel (%)	szmektit	13	15	21	6	21
	csillám	5	8	11	6	5
	kaolinit	1	1	3	1	0,1
	klorit	2	7	-	4	4
	kvarc	52	13	15	12	54
	káliföldpát	2	3	5	-	5
	plagioklász	7	5	-	4	5
	kalcit	11	43	6	61	4
	Mg mol % kalcitban	-	2	-	2	3
	dolomit	6	-	3	-	-
	goethit	1	3	36	4	2
	amfibol	-	-	-	-	-
	gipsz	-	-	-	-	-
	amorf	-	2	21	2	-

A 2019-es mintavételnél a homoktalaj és a lápos réti talaj egész talajprofiljából vettünk mintákat (6. táblázat). A humuszos homok szintjei homokos vályog és homok, a lápos réti talaj szintjei iszapos vályog szövetűek voltak (10. ábra). A homoktalaj A-szintje (A020, A2040) és a világos színű C-szintje (A4060) közötti határvonal diffúz volt. A nagy kalcium-karbonát-tartalom (8,5-25,6 %) egyenletesen oszlott el az egész talajprofilban. A szervesszén tartalom

(SOC%) a felső 20 cm-ben volt a legnagyobb (1,47%) a mélységgel pedig csökkent (A2040= 0,71%; A4060= 0,26%). Ezzel párhuzamosan megfigyelhető volt a pH emelkedése (7,7→8,7). A humuszos homoktalaj A-szintjének 20-40 cm közötti részéből vett mintának volt a legjelentősebb szmektit+vermikulit tartalma és ezzel együtt a legnagyobb fajlagos felülete (5,07 m²/g). A lápos réti talaj egész talajprofilja nagyobb szerves anyag és szmektit tartalommal jellemezhető, mint a homoktalaj. Ez a fajlagos felület értékekben is visszaköszön: a legnagyobb érték az C-szinthez tartozik (H3845=14,44 %), ahol a szmektit+vermikulit mennyisége 17% volt. Általánosan elmondható, hogy a mélységgel csökken az SOC érték (9,26%→1,78%), az SSA érték pedig nő (6,33→14,44 m²/g).



10. ábra Fontosabb szemcsefrakciók egymáshoz viszonyított aránya térfogat %-ban kifejezve. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm

6. Táblázat Talajminták fizikai-kémiai tulajdonságai (2019)

	Talajminták (2019)						
	A020	A2040	A4060	H020	H2038	H3845	
pH (H ₂ O)	7,7	8,1	8,7	7,3	7,7	7,9	
pH (KCl)	7,5	8,0	8,6	7,3	7,6	7,8	
SOC (%)	1,47	0,71	0,26	9,26	3,26	1,78	
C/N	11,1	8,5	25,6	8,5	10,0	10,9	
CaCO ₃ (%)	5,70	10,06	6,68	53,22	50,76	48,99	
SSA-N ₂ (m ² /g)	3,37	5,07	3,50	6,33	7,09	14,44	
Ásványos összetétel (%)	szmektit + vermikulit	6	7	2	11	12	17
	csillám	9	14	4	-	-	-
	kaolinit	0,1	0,1	-	-	-	-
	klorit	3	6	3	1	1	1
	kvarc	42	25	49	8	12	9
	kálicföldpát	8	6	2	1	4	2
	plagioklász	13	9	12	6	8	6
	kalcit	-	-	18	69	57	59
	kalcit+Mg- kalcit	14	25	-	-	-	-
	dolomit	4	6	8	0,1	1	0,1
	aragonit	-	-	-	4	5	6
	amfibol	1	0,1	2	-	-	-
	amorf	-	2	-	-	-	-

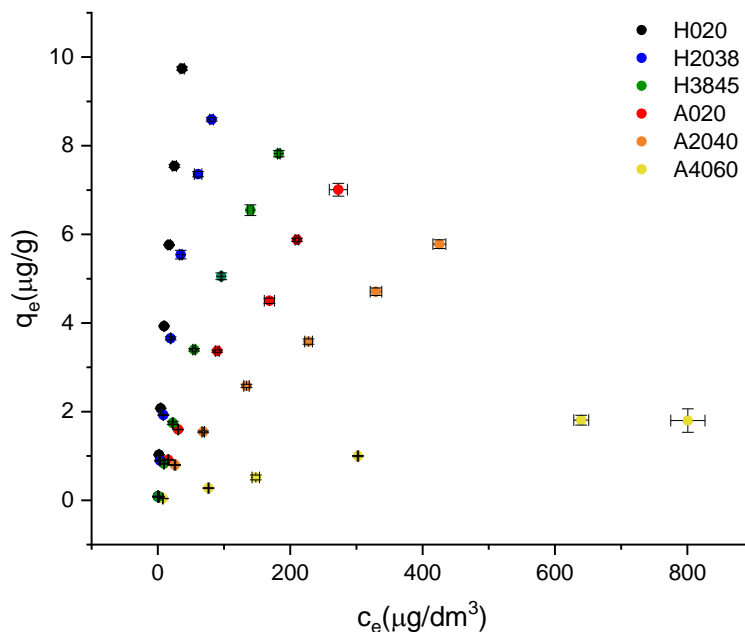
4.2. Gyógyszermolekulák adszorpció és deszorpció vizsgálatai

4.2.1. Eredmények

4.2.1.1. A gyógyszerhatóanyagok adszorpciója és megoszlási hányadosa

Szakaszos egyensúlyi módszer alkalmazásával vizsgáltam három gyógyszerhatóanyag adszorpció és deszorpció folyamatát. A kísérletben alkalmazott hatóanyagok a következők voltak: *17 α -etinilösztadiol* (EE2), *karbamazepin* (CBZ), *diklofenák-nátrium* (DFC). Adsorbensként két eltérő talaj mélységi profiljából vett mintáit használtam fel: Humuszos homoktalaj 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm (A020, A2040, A4060) és lápos réti talaj 0-20 cm, 20-38 cm, 38-45 cm (H020, H20-38, H3845).

Az 11. ábrán az EE2 adszorpció eredményeit láthatjuk, a megkötődött hatóanyag mennyiségének ábrázolásával (q_e [$\mu\text{g/g}$]) a vizes fázis egyensúlyi koncentrációjának függvényében (c_e [$\mu\text{g/dm}^3$]). Az EE2 megkötődésének mértéke az alábbi sorrendben csökkent: H020 > H2038 > H3845 > A020 > A2040 > A4060.



11. ábra Az *17 α -etinilösztadiol* (EE2) adszorpciója a vizsgált talajmintákon. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]; q_e = megkötődött hatóanyag az adsorbens tömegére kifejezve [$\mu\text{g/g}$]. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm

Az adszorpciót legegyszerűbben a megoszlási hányadossal, ($K_D \text{ dm}^3/\text{g}$), jellemezhetjük, amely lineáris kapcsolatot feltételez az oldatbeli koncentráció és a megkötött mennyiség között (3.5. fejezet, 2. egyenlet). A K_D a gyógyszerhatóanyag és a talaj közötti kapcsolat mértékét írja le, tehát minél nagyobb a hányados értéke, annál erősebben adszorbeálódik a molekula az adszorbenshez. Ezt a paramétert három különböző egyensúlyi értéknél számoltam ki: 100, 400 és 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Mindkét talaj típus esetében elmondható, hogy az EE2 megoszlási hányadosai feltalaj felől az altalaj irányában csökken (7. táblázat). A legkisebb egyensúlyi értéktől (100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) a legnagyobbig (1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) szintén csökkenés figyelhető meg. Ez a trend jól igazodik az adszorpció izotermák telítési görbe jellegéhez, ami a talajok csökkenő megkötési kapacitását jelzi magasabb gyógyszerhatóanyag koncentrációknál. A legmagasabb megoszlási hányados értékeket a lápos réti talaj A-szintjében (0-20 cm) tapasztaltuk ($55,67-26,63 \cdot 10^{-2}$). A legalacsonyabb K_D értékek a homoktalaj C-szintjéből (40-60 cm) gyűjtött mintákon mértük ($0,23-0,36 \cdot 10^{-2}$). A 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ koncentráció alkalmazása mellett a K_D tekintetében összességében, több mint százszoros különbségeket tapasztaltunk: 0,36 (homoktalaj C-szint 40-60) és 55,67 (lápos réti talaj A-szint 0-20).

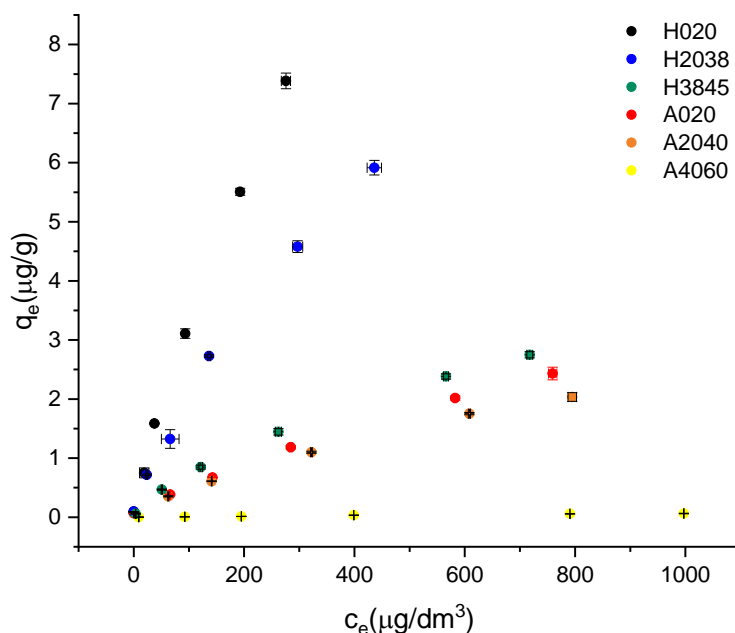
7. táblázat A 17 α -etinilösztadiol (EE2) adszorpciójának megoszlási hányados értékei

Talaj típus	Mélység (cm)	$K_D (10^{-2}) [\text{dm}^3/\text{g}]$		
		100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	400 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Humuszos homoktalaj	0-20	5,78 c	3,75 bc	2,58 bc
	20-40	3,08 b	1,93 ab	1,36 ab
	40-60	0,36 a	0,33 a	0,23 a
Lápos réti talaj	0-20	55,67 f	40,84 e	26,63 e
	20-38	26,86 e	18,73 d	10,58 d
	38-45	8,85 d	6,18 c	4,28 c

a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopban belül

Az EE2 adszorpciójához hasonlóan a *karbamazepin* (CBZ) megkötődése is az EE2 esetében leírt trendet mutatja: H020 > H2038 > H3845 > A020 > A2040 > A4060 (12. ábra.) A H3845, A020 és A2040 minták izotermáinak a lefutása között igen kicsi különbség tapasztalható, ami a K_D értékekben megmutatkozott (8. táblázat). Az EE2-vel ellentétben a különböző talajmintákon mért a CBZ megoszlási hányados értékei között sokkal kisebb különbségek voltak megfigyelhetők. A 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es tartományban, csak a H020 és a H2038 K_D értékei különböztek szignifikánsan a többi értéktől. A 400 és 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es koncentrációknál viszont már nagyobb eltéréseket tapasztaltunk. A legkisebb megoszlási együttható értékek mindkét esetben a homoktalaj C-szintjéből (40-60 cm) vett mintánál voltak ($0,009-0,006 \cdot 10^{-2}$). A 100

és $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es értékeknél a legnagyobb mennyiségben a H020 minta kötötte meg az CBZ-t ($4,606-2,679 \cdot 10^{-2}$). A kiindulási koncentráció növekedésével a K_D érték csökkent. Ennek oka, hogy a kötőhelyek feltöltődésével egyre kevesebb adszorptívum tudott megkötődni az oldatbeli koncentrációhoz viszonyítva.



12. ábra A CBZ adszorpciója a vizsgált talajokon. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm

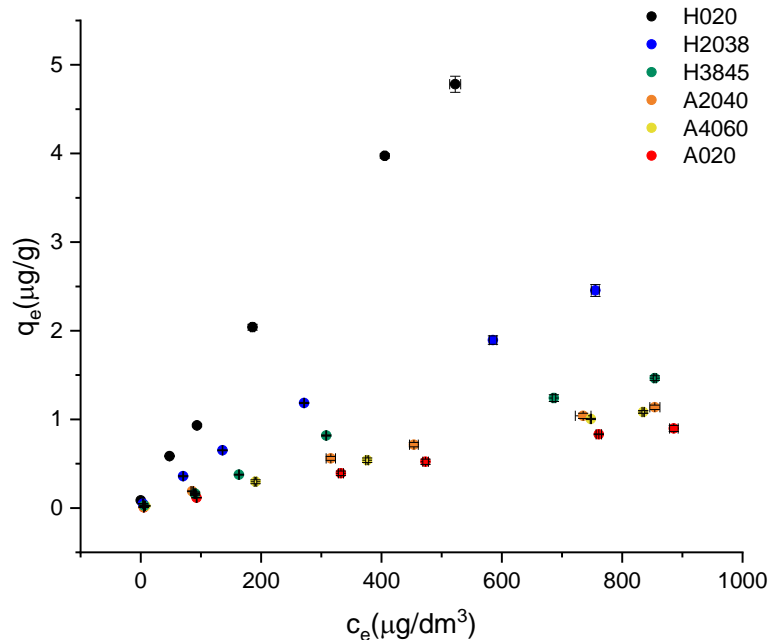
8. táblázat A karbamazepin (CBZ) megoszlási hányados értékei

Talaj típus	Mélység (cm)	$K_D (10^{-2}) [\text{dm}^3/\text{g}]$		
		$100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$400 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Humuszos homoktalaj	0-20	0,581 a	0,417 c	0,320 bc
	20-40	0,564 a	0,342 b	0,256 b
	40-60	0,007 a	0,009 a	0,006 a
Lápos réti talaj	0-20	4,606 c	0,662 e	2,679 e
	20-38	3,061 b	1,997 f	1,358 d
	38-45	0,918 a	0,552 d	0,383 c

a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopban belül

Az előző két gyógyszerhatóanyaghoz viszonyítva a diklofenák (DFC) adszorpció pontjai közül csak a lápos réti talaj A- és B-szintjéből származó minta (H020 és H2038) különül el a többi

mérési ponttól (13. ábra). A DFC megkötődése az alábbi sorrendben változott: H020 >> H2038 >> H3845 > A2040 \approx A4060 > A020.



13. ábra A diklofenák adszorpciója talajokon. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm

A megoszlási hányados értékeiben is hasonlóan alakult a trend, azaz a H020 és a H2038 értékei kiemelkednek a többi érték közül (9. táblázat). Minden koncentráció tartományban a legkisebb érték a humuszos homoktalaj (A020) feltalajához tartozott ($0,126 - 0,093 \times 10^{-2}$), azaz ez a minta kötötte meg a legkevésbé ezt a gyógyszerhatóanyagot. Az előző két hatóanyagtól eltérően a DFC-hez tartozó K_D értékek csak a lápos réti talaj szintjeiben csökkentek a feltalaj felől az altalaj irányában.

9. táblázat A diklofenák (DFC) megoszlási hányados értékei

Talaj típus	Mélység (cm)	$K_D (10^{-2}) [dm^3/g]$		
		$100 \mu g/dm^3$	$400 \mu g/dm^3$	$1000 \mu g/dm^3$
Humuszos homoktalaj	0-20	0,126 <i>a</i>	0,110 <i>a</i>	0,093 <i>a</i>
	20-40	0,221 <i>c</i>	0,158 <i>b</i>	0,133 <i>b</i>
	40-60	0,181 <i>b</i>	0,144 <i>ab</i>	0,130 <i>b</i>
Lápos réti talaj	0-20	1,219 <i>e</i>	1,098 <i>e</i>	0,916 <i>e</i>
	20-38	0,509 <i>d</i>	0,437 <i>d</i>	0,325 <i>d</i>
	38-45	0,181 <i>b</i>	0,265 <i>c</i>	0,172 <i>c</i>

a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopon belül

4.2.1.2. Az adszorpció értékelése Langmuir, Freundlich és Dubinin-Radushkevich izotermákkal

Az adszorpció mérések pontjaira (14. ábra, 15. ábra, 16. ábra) Langmuir, Freundlich és Dubinin-Radushkevich izotermákat (3.5. fejezet; 3., 4. és 5. egyenlet) illesztettem. A Langmuir-izoterma modell elsősorban az monomolekuláris rétegekre vonatkozóan ad információt a felület telítettségéről és feltételezi, hogy az adszorpció során a felületet energetikailag homogén (Saadi et al., 2015). A modell szerint, egy felületi helyet csak egyetlen gyógyszermolekula foglalhat el. Az egyenletből számított Q_{max} érték az adszorbens teljes adszorpció kapacitását fejezi ki. A Langmuir-konstans (K_L) a gyógyszerhatóanyag adszorpció affinitását jellemzi: minél nagyobb a konstans értéke, annál erősebb kölcsönhatást ír le a talaj és a gyógyszerhatóanyag között (Saadi et al., 2015). A Langmuir izotermával ellentétben a Freundlich-egyenlet a heterogén felületeken lejátszódó adszorpció folyamatokat írja le. Ez elsősorban az aktív kötőhelyek relatív adszorpció kapacitását (K_F) és a kötés energia eloszlását adja meg (n) (Araújo et al., 2018). A Freundlich izoterma feltételezi, hogy az adszorbeátum számához képest közel végtelen számú adszorpció hely áll rendelkezésre és ezek az anyagok végtelen számban felhalmozódhatnak az adszorbens heterogén felületén (Doretto et al., 2014). A Dubinin-Radushkevich izoterma modell Polányi adszorpció elméletének alkalmazása, amelyben a molekulák több rétegű adszorpciója is megengedett és a modell segítségével kiszámítható az adszorpció energiája. Kara és Tuncel (2011) szerint $8 < E < 16$ kJ/mol tartományban kemisorpció, $E > 16$ kJ/mol-nál pedig ion csere történik. Az eredmények értelmezésénél az utóbbit alkalmaztam.

Az EE2-t legnagyobb mennyiségben a lápos réti talaj A-szintjéből vett minta (0-20 cm) (24,5 $\mu g/g$), a legkisebb mennyiségben pedig a homoktalaj altalaja (40-60 cm) kötötte meg (5,19 $\mu g/g$; 10. táblázat). A statisztikai értékelés szerint az A020, A2040 és a H2038 minta között nem volt szignifikáns különbség. A humuszos homoktalajnál a mélységgel együtt csökkent a

Q_{\max} értéke is. A lápos réti talaj esetében a Q_{\max} nem követte a mélységgel csökkenő trendet: H0-20 > H38-45 > H20-38. A legerősebb kölcsönhatást a lápos réti talaj A-szintjéből származó minta K_L értékei mutatták ($24,09 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$), a legkisebbet pedig a homoktalaj C-szintje (40-60 cm) ($0,82 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$). Az A020, A2040, A4060 és H3845 minták K_L értékei között nem volt szignifikáns különbség. A Langmuir-konstans (alapján pedig feltételezhető, hogy a mélységgel az adszorpciós kölcsönhatás erőssége is csökkent: A020 > A2040 > A4060, H020 > H2038 > H3845).

10. Táblázat A 17 α -etinilösztadiol (EE2) adszorpciós izoterma paraméterei

Talaj típus	Mélység (cm)	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich
		Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10^{-3}) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	K_F ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^n$)	n_{ads}	E (kJ/mol)
Humuszos homoktalaj	0-20	14,7 <i>b</i>	3,17 <i>a</i>	0,139 <i>c</i>	0,70 <i>b</i>	1,56 <i>c</i>
	20-40	13,0 <i>b</i>	1,80 <i>a</i>	0,075 <i>b</i>	0,72 <i>bc</i>	1,02 <i>b</i>
	40-60	5,2 <i>a</i>	0,82 <i>a</i>	0,012 <i>a</i>	0,77 <i>d</i>	0,33 <i>a</i>
Lápos réti talaj	0-20	24,5 <i>d</i>	24,09 <i>c</i>	0,702 <i>f</i>	0,74 <i>cd</i>	10,63 <i>f</i>
	20-38	14,4 <i>b</i>	18,10 <i>b</i>	0,559 <i>e</i>	0,63 <i>a</i>	6,46 <i>e</i>
	38-45	17,1 <i>c</i>	4,51 <i>a</i>	0,191 <i>d</i>	0,71 <i>bc</i>	2,51 <i>d</i>

a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségeen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopon belül

A K_F értékei az összes talajminta esetében szignifikáns eltérést mutatott a minták között és az alábbi sorrendben változtak: H020 > H2038 > H3845 > A020 > A2040 > A4060 (10. táblázat). Az értékek változása egyezik az adszorpciós izotermáknál felállított sorrenddel (11. ábra) és a megoszlási hányados mélység szerinti változásával. Kísérletemben az adszorpciós n értékek 0,6 és 0,7 között változtak. A legkisebb értéket a lápos réti talaj B-szintjéből vett mintánál számítottam (0,63), így ennél a talajkomponens összetételnél feltételezhető a legnagyobb adszorpciós energia. A többi talaj esetében 0,7 körüli értékek voltak megfigyelhetők. Összességében az EE2-vel folytatott kísérletek során nem lehetett lényeges különbséget tenni az adszorpciós energiák között.

A legnagyobb adszorpciós energiát (E) a lápos réti talaj feltalajánál számoltam (10,63 kJ/mol; 10. táblázat), tehát a megkötődés kemisorpciós jellegű volt. A többi mintánál az energia 0,33-6,46 kJ/mol között változott, ezekben az esetekben fizikai megkötődésről beszélhetünk. A Dubinin-Radushkevich modell által számolt szabad energia változása megegyezik a K_D , K_L és a K_F paraméterek értékeinek változásával: (A020 > A2040 > A4060, H020 > H2038 > H3845).

A Langmuir egyenletből számolt Q_{\max} értékek a karbamazepin estében követték az EE2-nél tapasztalt mintázatot (11. táblázat). A legnagyobb adszorpciós kapacitással a lápos réti talaj feltalajmintája (H020) rendelkezett (19,51 $\mu\text{g/g}$), a legkisebbel pedig az homoktalaj C-szintjéből (A4060) származó minta (0,24 $\mu\text{g/g}$). A K_L értékek 0,46-2,13*10⁻³ dm³/μg között változtak. A legerősebb kölcsönhatás szintén a H020 minta esetében volt, a leggyengébb pedig az A40-60 talajmintánál. A relatív adszorpciós kapacitás (K_F) követte a Q_{\max} értékek sorrendjét: H020 > H2038 > H3845 > A020 > A2040 > A4060. Az adszorpciós energiát becsülő Freundlich n paraméter 0,66 és 0,85 között változott. Eszerint a legnagyobb adszorpciós affinitás a H38-45-ös minta esetében volt, amit viszont a Dubinin-Raduskevich izotermából számolt szabad energia nem támaszt alá (0,54 kJ/mol). A legkisebb adszorpciós energia érték a humuszos homok altalajánál volt (0,25 kJ/mol), amit a Freundlich n érték is igazol (0,85). A CBZ eredményiben hasonló tendencia figyelhető meg, mint az EE2-nél: az adott talaj típus egyre mélyebb szintjeiről vett mintákban az adszorpciós kapacitás, intenzitás és az adszorpciós energia egyaránt csökkent.

11. Táblázat A karbamazepin (CBZ) adszorpciós paraméterei

Talaj típus	Mélység (cm)	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich
		Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10 ⁻³) (dm ³ /μg)	K_F ((μg/g)/(μg/dm ³) ⁿ)	n_{ads}	E (kJ/mol)
Humuszos homoktalaj	0-20	6,36 c	0,87 b	0,0167 b	0,76 b	0,41 a
	20-40	4,30 b	1,16 b	0,0202 b	0,69 ab	0,44 a
	40-60	0,24 a	0,46 a	0,0002 a	0,85 c	0,25 a
Lápos réti talaj	0-20	19,51 e	2,13 d	0,1004 e	0,76 b	1,45 b
	20-38	13,27 d	1,85 cd	0,0738 d	0,72 ab	1,09 b
	38-45	5,12 bc	1,59 c	0,0360 c	0,66 a	0,54 a

a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségeen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopon belül

A DFC adszorpciós paraméterei már sokkal kevésbé különültek el talajonként, mint az EE2 és a CBZ esetében (12. táblázat). A lápos réti feltalaj (0-20 cm) maximális adszorpciós kapacitása (20,72 $\mu\text{g/g}$) és adszorpciós energiája (1,45 kJ/mol) kiemelkedően nagynak bizonyult, míg a többi talajminta értékei között nincs szignifikáns különbség (2,93-5,98 $\mu\text{g/g}$; 0,26-0,37 kJ/mol). Az n értékek 0,75-0,88 között változtak, nem figyelhető meg egyértelmű trend a mélységgel, ami azt mutatja, hogy az adszorpció erősségében nincs lényeges különbség talajminták között.

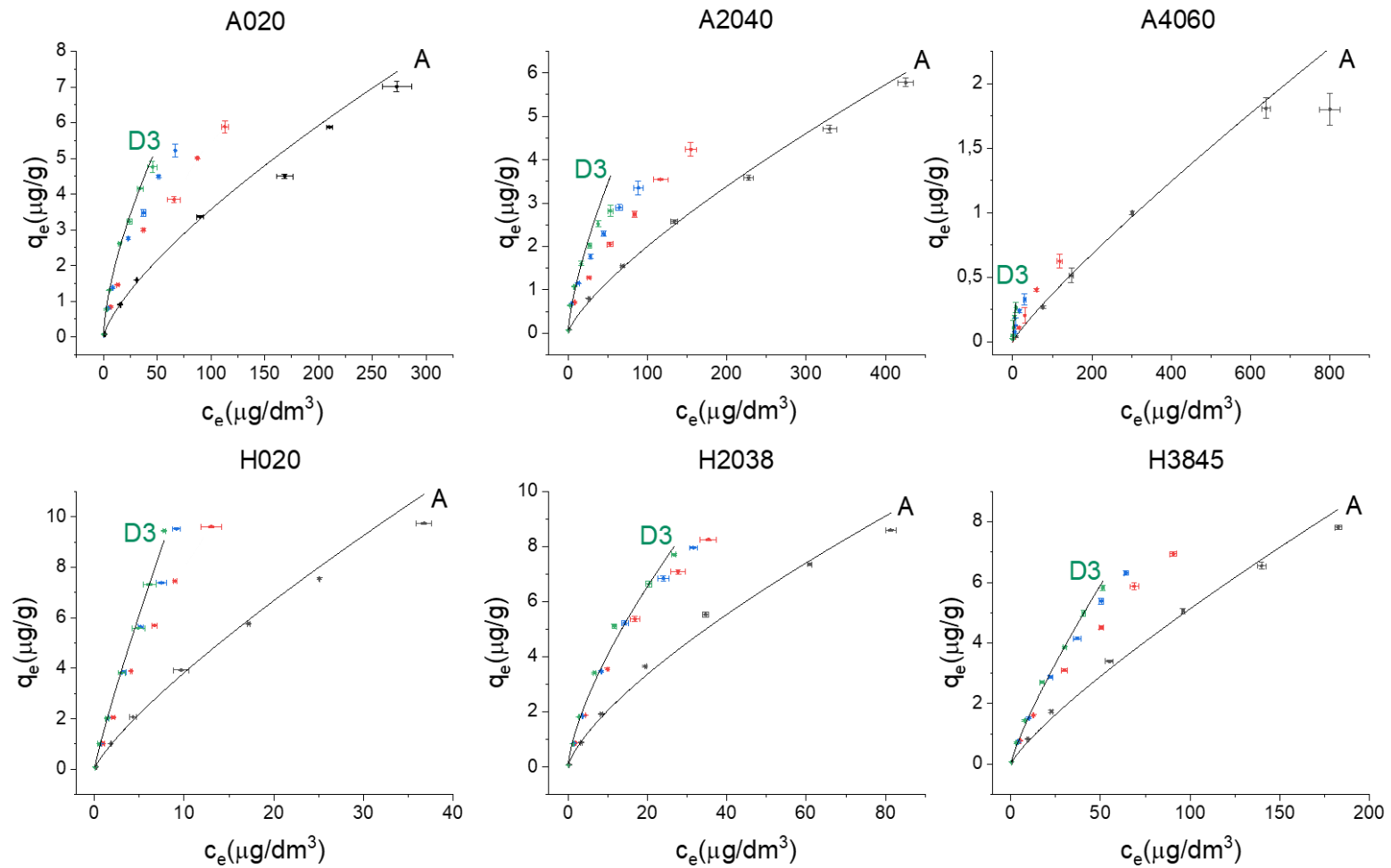
12. Táblázat A diklofenák (DFC) adszorpció paraméterei

Talaj típus	Mélység (cm)	Langmuir		Freundlich		Dubinin-Radushkevich
		Q_{\max} (µg/g)	K_L (10^{-3}) (dm ³ /µg)	K_F ((µg/g)/(µg/dm ³) ⁿ)	n_{ads}	E (kJ/mol)
Humuszos homoktalaj	0-20	2,9 a	0,547 ab	0,0039 a	0,80 ab	0,28 a
	20-40	3,1 a	0,719 ab	0,0075 a	0,75 a	0,32 a
	40-60	4,5 a	0,448 a	0,0033 a	0,88 b	0,29 a
Lápos réti talaj	0-20	20,7 b	0,619 ab	0,0202 b	0,88 b	1,45 b
	20-38	6,0 a	0,890 b	0,0163 b	0,75 a	0,37 a
	38-45	3,5 a	0,849 b	0,0085 a	0,77 a	0,26 a

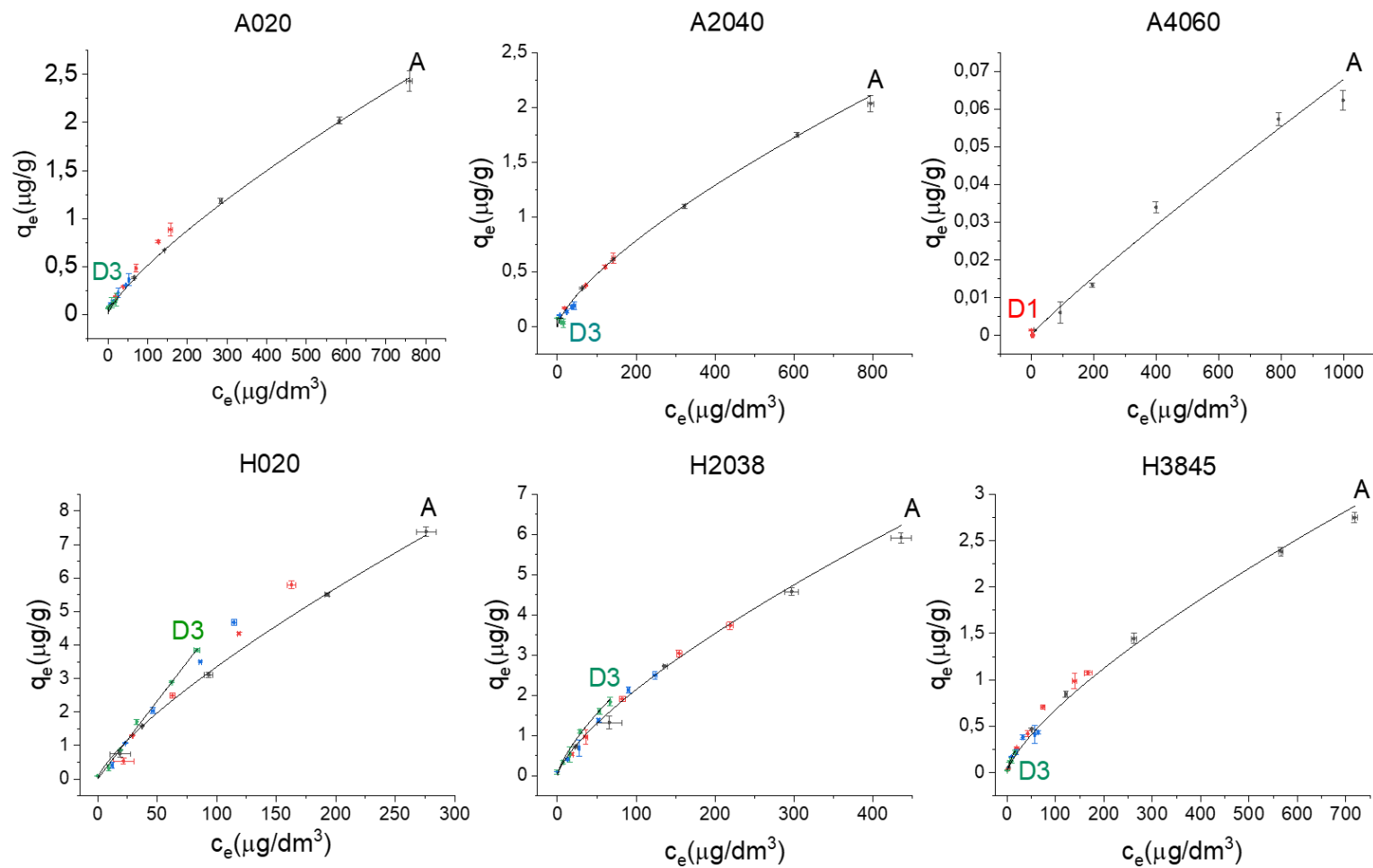
a-f betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hibavalószínűségen a talajminták között Duncan post hoc teszt szerint az adott oszlopon belül

4.2.1.3. A vizsgált gyógyszer-molekulák deszorpciója, hiszterézise

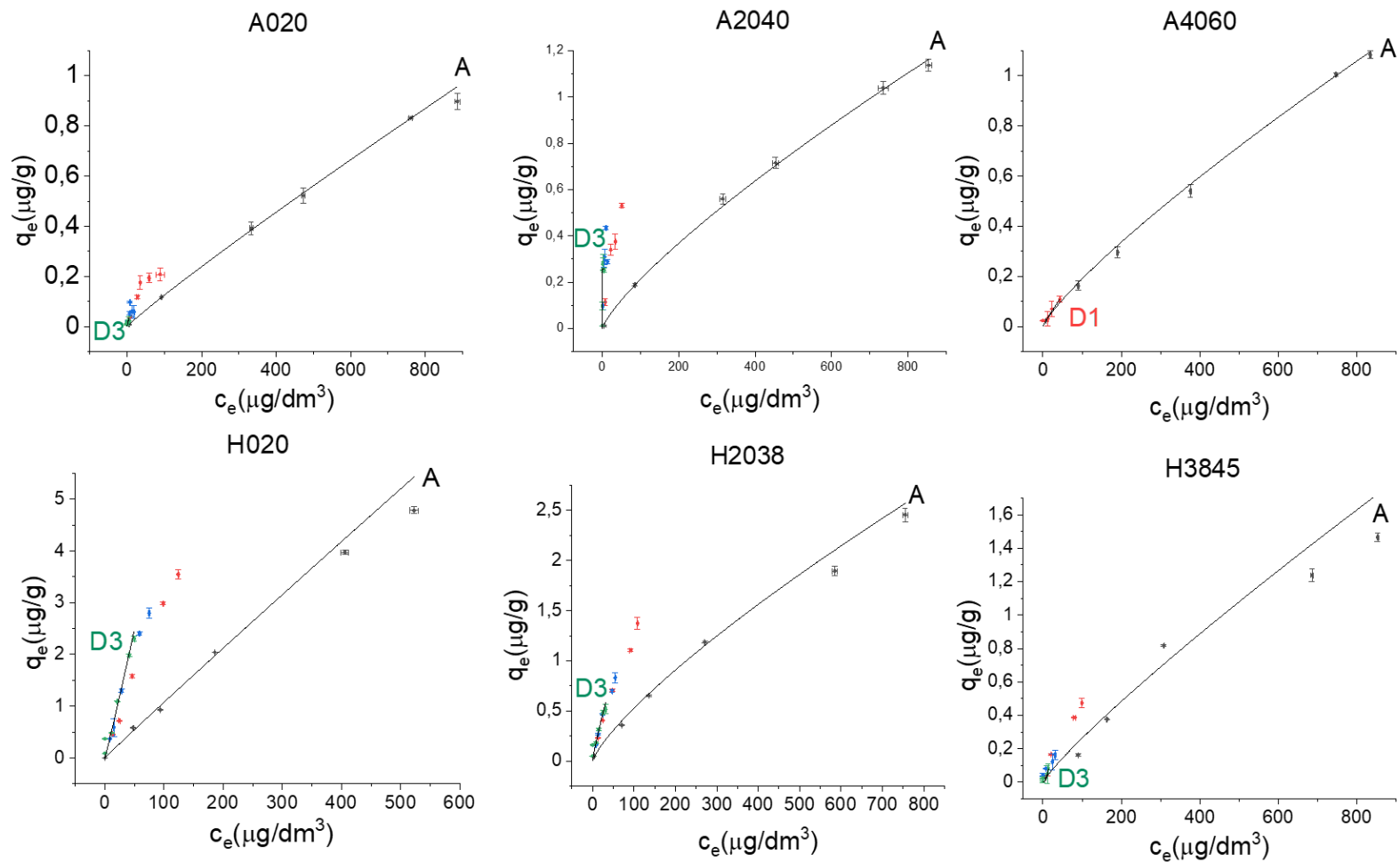
A 3. napi idő-függő deszorpció izotermákat a 14., 15. és 16. ábra mutatja be, ahol mind az adszorpció, mind a deszorpció pontokra Freundlich-izotermát illesztettem. A vizsgált gyógyszerhatóanyagok az eltérő talajmintákról (másként fogalmazva a talajok eltérő szintjeiben) különböző mértékben deszorbeálódtak. A megkötött hatóanyagból felszabadult mennyiséget, százalékos formában fejeztem ki a deszorpció kísérlet harmadik napján (13. táblázat). Megállapítható, hogy az értékek széles tartományban mozogtak a kiindulási koncentrációtól (c_0) függően.



14. ábra A 17α -etinilösztadiol adszorpciós és deszorpciós izotermái Freundlich illesztéssel (D3 = deszorpció 3. nap, A= adszorpciós pontok). A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm



15. ábra A karbamazepin adszorpciós és deszorpciós izotermák Freundlich illesztéssel (D3 = deszorpció 3. nap, D1 = deszorpció 1. nap, A = adszorpciós pontok). A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm



16. ábra A diklofenák adszorpciós és deszorpciós izotermái Freundlich illesztéssel (D3 = deszorpció 3. nap, D1 = deszorpció 1. nap, A = adszorpciós pontok). A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g/g}$]. Az A020= humusos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humusos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humusos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm

13. táblázat A deszorbeált gyógyszerek mennyisége az adszorbeált mennyiség százalékában (3. napi kumulált értékek)

Talaj típus	Mélység (cm)	Deszorpció* (%)		
		EE2	CBZ	DFC
Humuszos homoktalaj	0-20	28-62	79-94	81-98
	20-40	12-51	78-98	15-21
	40-60	79-86	100	100
Lápos réti talaj	0-20	2-3	44-57	36-52
	20-38	3-10	54-69	55-78
	38-45	11-26	59-95	71-99

*A deszorpció mértéke koncentráció függő volt, ezért a százalékos értékeket tartományban adtam meg (koncentráció tartomány: 0,01-1 mg/dm³).

Az EE2 deszorpciója számos mintán meglehetősen korlátozott volt, mint pl. a lápos réti talaj összes mintáján illetve a homoktalaj szántott réteg alatti szintjében (A2040). Ezzel szemben a homoktalaj C-szintjénél (40-60 cm) nagymértékű deszorpciót mértem. A CBZ esetében a legnagyobb mértékű deszorpciót a homok altalajnál (A4060) tapasztaltam, míg legkisebb mértékben a lápos réti talaj feltalajáról (H020) lehetett leoldani a CBZ-t. A DFC, hasonlóan az összes vizsgált gyógyszermolekulához, a humuszos homok altalaj-mintáján mutatta a legnagyobb deszorpciót, míg legkevésbé ugyanezen talaj 20-40 cm rétegéből oldható le.

Az adszorpciós-deszorpciós folyamatok hiszterézisét kétféleképpen számoltam: az első hiszterézis index (HI_n) esetében az adszorpciós és a deszorpciós izotermák Freundlich-exponenseinek aránya (n_{des}/n_{ads}), míg a másik index (HI_q) esetében az adszorpciós és deszorpciós görbe közötti maximális távolságot határoztam meg a maximális deszorpciós egyensúlyi értéknél (3.5. fejezet, 8. és 9. egyenlet) (Barriuso et al., 1994; Martínez-Hernández et al., 2014). Ha a HI_n = 1 akkor nincs hiszterézis, ha HI_n < 1, akkor un. pozitív hiszterézisről beszélhetünk. Ebben az esetben az adszorbensek mezopórusos szerkezete miatt alakul ki a hiszterézis, mivel a molekulák egyfajta kinetikai késéssel deszorbeálnak onnan. Negatív a hiszterézis, amennyiben HI_n > 1, ami a deszorpció fokozódására utal. Gyakorlatban, ha a HI értéke 0,7-1 közé esik, nem beszélhetünk hiszterézisről, azaz a deszorpció folyamata reverzibilis (Barriuso et al., 1994). A HI_q index esetében, minél nagyobb annak értéke, annál nagyobb a különbség a maxq_{des} és az ahhoz viszonyított q_{ads} között, tehát annál nagyobb a hiszterézis. A hiszterézis értékeit mindig csak a deszorpció harmadik napjára számoltam, mivel a deszorpció egyensúlyi folyamat.

Az EE2 deszorpciójából számolt HI_n értékek alapján a humuszos homoktalajminták (A020, A2040, A4060) és a H2038 esetében nem beszélhetünk hiszterézisről, hiszen a 0,7-1,0 tartományba esnek az értékek (14. táblázat). Sőt, erősen reverzibilis folyamatra utalva, a hiszterézis negatív volt a lápos réti talaj A- és C-szintjénél (H020, H3845).

14. táblázat Hiszterézis indexek összehasonlítása a vizsgált talajokon (EE2)

Talaj típus	Mélység (cm)	HI_n	HI_q
Humuszos homoktalaj	0-20	0,87 <i>b</i>	1,41 <i>ab</i>
	20-40	0,71 <i>a</i>	1,18 <i>ab</i>
	40-60	0,89 <i>bc</i>	2,90 <i>c</i>
Lápos réti talaj	0-20	1,23 <i>d</i>	1,89 <i>b</i>
	20-38	0,98 <i>bc</i>	0,76 <i>a</i>
	38-45	1,03 <i>c</i>	0,83 <i>a</i>

a-d betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hiba-
valószínűségen a talajminták között Duncan post-hoc
teszt alapján az adott oszlopon belül

A HI_q esetében, erősen eltérve a HI_n indexnél tapasztaltaktól, a következő sorrendben növekedtek az értékek: H2038<H3845<A2040<A020<H020<A4060. Figyelembe véve, hogy a két index értékei ellentétes értelműek, azaz a HI_n esetében, minél kisebb az érték annál nagyobb a hiszterézis, míg a HI_q-nál ez éppen fordítva van, a sorrend eltérő volta nem meglepő.

A humuszos homoktalaj HI_n index értékei a mélységgel változnak a CBZ deszorpciójánál (15. táblázat). A feltalajban (A020) a hiszterézis pozitív volt, tehát az itt megkötődő CBZ egy része nem képes deszorbeálódni a talajról. A szántott réteg alatti szintben (A2040) viszont a HI_n 0,7-1 közé esett, ami alapvetően azt jelenti, hogy a deszorpciós folyamatoknál nem figyelhető meg hiszterézis. Ezzel szemben az altalajmintáról (A4060) a CBZ már az első napon maradéktalanul felszabadult, tehát a deszorpciós folyamat nagymértékben reverzibilis volt (15. ábra). Ez azt jelenti, hogy ahogyan a mélységgel változik a talajszemcsék összetétele, egyre kevésbé képesek tartósan megkötni a CBZ-t. A láptalaj esetében erősen reverzibilis deszorpciós folyamatok feltételezhetők a HI_n alapján, ugyanis az A- és B-szintből vett mintáknál (H020, H2038) a hiszterézis negatív volt (1,31-1,04). A láptalaj C-szintjében (H3845) a hiszterézis pozitív volt (0,55).

15. táblázat Hiszterézis indexek összehasonlítása a vizsgált talajokon (CBZ)

Talaj típus	Mélység (cm)	HI_n	HI_q
Humuszos homoktalaj	0-20	0,58 <i>a</i>	0,20 <i>b</i>
	20-40	0,75 <i>b</i>	-0,52 <i>a</i>
	40-60	-	-
Lápos réti talaj	0-20	1,31 <i>d</i>	0,36 <i>b</i>
	20-38	1,04 <i>c</i>	0,19 <i>b</i>
	38-45	0,55 <i>a</i>	-0,46 <i>a</i>

a-e betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hiba-
valószínűségen a talajminták között Duncan post-hoc
teszt szerint az adott oszlopon belül

A HI_q értékek az alábbi sorrendben növekedtek a CBZ esetében: A2040<H3845<H2038<A020<H020, azaz, a mélységgel egyre inkább reverzibilis a megkötődés. A homoktalajnál is megfigyelhető a mélységgel való változás, viszont a 40-60 cm-ből vett mintánál már az első nap után a teljes megkötött CBZ mennyiség felszabadult.

A diklofenák (DFC) legnagyobb hányada már az első napon deszorbeálódott a homoktalaj C-szintjéről (A4060) (16. táblázat). A hiszterézis mértéke HI_n index alapján a H3845-ös talajmintánál volt a legnagyobb, míg az A2040, H020 és H2038-as minták esetén a legkisebb.

16. táblázat Hiszterézis indexek összehasonlítása a vizsgált talajokon (DFC)

Talaj típus	Mélység (cm)	HI_n	HI_q
Humuszos homoktalaj	0-20	0,74 <i>b</i>	5,55 <i>c</i>
	20-40	1,07 <i>c</i>	24,56 <i>d</i>
	40-60	-	-
Lápos réti talaj	0-20	1,09 <i>c</i>	2,81 <i>ab</i>
	20-38	1,02 <i>c</i>	1,37 <i>a</i>
	38-45	0,29 <i>a</i>	4,15 <i>bc</i>

a-d betűk a szignifikáns differenciát jelölik 5 %-os hiba-
valószínűségen a talajminták között Duncan post-hoc
teszt szerint az adott oszlopon belül

A HI_q alapján a következő sorrendet állíthatjuk fel: H2038≤H020<H3845≤A020<A2040. A HI_q értékek szerint nincs szignifikáns különbség a homoktalaj A-szintje (A020) és a lápos réti

talaj B-szintje (H2038) között, amit a szorpciós izotermák vizuális értékelése is alátámaszt. A homoktalaj szántott réteg alatti szintjében (A2040) a HI_q értéke kiugróan magas.

4.2.2. Az eredmények értékelése

4.2.2.1. A gyógyszer hatóanyagok megkötődése a talajokon

Vizsgálataim megmutatták, hogy a szorpciós folyamatok során különböző mértékben adszorbeálódtak a gyógyszerhatóanyagok (17. táblázat). Általánosságban elmondható, hogy arányaiban kevesebb gyógyszermolekula kötődött meg a kisebb koncentrációk esetében, mint a nagyobbaknál. A lápos réti talajminták nagyobb százalékban kötötték meg a hatóanyagokat, mint a homoktalajminták. A mélységgel párhuzamosan mindkét talajtípus kevesebb gyógyszermolekulát adszorbeált. Legnagyobb mértékben az EE2 kötődött meg minden talajminta esetében (15-81 %). A legkisebb mennyiségben pedig a DFC-t kötötték meg a talajok, egy mintát kivéve, ahol a CBZ-t (A40-60 0,5-1,2 %). Az EE2 adszorpciós affinitása mindkét talaj esetében szignifikánsan nagyobb, mint másik két hatóanyagé.

17. Táblázat Az adszorbeált gyógyszerhatóanyagok mértéke százalékos mennyiségben kifejezve

Talaj típus	Mélység (cm)	Adszorpció* (%)		
		EE2	CBZ	DFC
Humuszos homoktalaj	0-20	60-72	25-37	8-11
	20-40	48-69	20-36	10-16
	40-60	15-28	0,5-1,2	10-19
Lápos réti talaj	0-20	80-81	60-66	39-46
	20-38	72-80	48-63	20-28
	38-45	66-77	23-40	12-18

*A megkötődés mértéke koncentráció függő volt, ezért a százalékos értékeket tartományban adtam meg (koncentráció tartomány: 0,01-1 mg/dm³).

Eredményeim tehát rávilágítanak, hogy a különböző eredetű és tulajdonságú talajminták jelentősen eltérő mennyiségben kötik meg a molekulákat. Ez összefügghet azzal, hogy a talajmintáknak nem csak a szervesanyag-tartalma, hanem az ásványi összetétele is eltérő lehet. Az agyagásványok alapvetően nagy adszorpciós kapacitással rendelkeznek, viszont kötőhelyein a megkötődés sokkal lassabb folyamat (Shareef et al., 2006). Ying és Kookana (2005) az EDC-k adszorpciós tulajdonságait vizsgálták különböző talajokon, beleértve az EE2-t. A vizsgált hormonhatású anyagok közül az EE2-nek volt a legerősebb adszorpciós hajlama. Ennek legfőbb oka az, hogy az EE2 hidrofób vegyület ($\log_{\text{KOW}} \sim 3,67$), ezért nagy a talajhoz való affinitása (Y. Hu & Yang, 2018).

A karbamazepint - az EE2-hez hasonlóan - a láptalaj nagyobb mennyiségben kötötte meg (26-66%), mint a homoktalaj (0,5-37%). A megkötődés mértéke ebben az esetben is a feltalajtól csökkenő tendenciát mutatott. A talaj szervesanyag-tartalma ugyan a CBZ hosszútávú megkötődésében igen fontos szerepet játszik, de nem az egyetlen olyan talaj tulajdonság, amely ennek a vegyületnek a szorpciós folyamatot szabályozza (Filipović et al., 2020).

A szakirodalomban a DFC adszorpcióját alapvetően elhanyagolhatónak találják, mivel igen kis mértékben kötődik meg a talajokon. Az eredményeim megerősítik a szakirodalmi megfigyeléseket, ugyanis a homoktalaj minták átlagosan csak 8-19 % hatóanyagot kötöttek meg. A láptalaj esetében, viszont, már nagyobb mértékű megkötődés volt megfigyelhető (12-46%), ami a talajkomponensek összetételével függ össze. A DFC megkötésében a szervesanyag-tartalom és minőség, továbbá az ásványi fázis is domináns szerepet játszik (C. Yu & Bi, 2019).

Az adszorbensek jellemzésére szolgáló izoterma paraméterekben is visszaköszön a talajminták között megfigyelt különbségek. A Q_{max} érték egyöntetűen a feltalajokban volt a legnagyobb (14,7-24,09 $\mu\text{g/g}$) az EE2 esetében, a mélységgel pedig csökkenő tendenciát mutatott (10. táblázat), mivel összefüggés van a talajok adszorpciós kapacitása és a talaj szervesanyag-tartalma között (Guo et al., 2020). Az EE2-hez hasonlóan, a CBZ Q_{max} értékei is a feltalajtól az altalajig csökkentek. Egy tanulmányban ennek ellenkezőjét figyelték meg, ugyanis a CBZ az altalaj mintában nagyobb mennyiségben kötődött meg, mint a feltalajban (Durán-álvarez et al., 2012). A szerzők szerint ennek oka az altalaj nagy agyagásvány-tartalma volt. Bár a CBZ megkötődésében az ásványi fázis csak másodlagos szerepet játszik, alacsony szervesanyag-tartalom esetén jelenléte hangsúlyossá válik. A DFC adszorpciója az ásványi fázison erősen függ a környezeti faktoroktól, mint pl. a talaj pH-tól (Zhao et al., 2017), ennek tulajdonítható, hogy a humuszos homok talaj esetében a sorrend megfordult a DFC-nél, a feltalajtól az altalajig növekszik a Q_{max} , bár szignifikáns különbség nincs a értékek között ($2,93 < 3,13 < 4,54 \mu\text{g/g}$). Bár szoros összefüggés van a talajok adszorpciós kapacitása és a talaj szervesanyag-tartalma között (Guo et al., 2020), nem csak a szervesanyag-tartalom, hanem az ásványi összetétele is meghatározó lehet a molekulák megkötődésében.

A talajok relatív adszorpciós kapacitását mérő K_F paraméter hasonló mintázatot mutatott, mint a Q_{max} érték. Hildebrand és mtsai. (2006) az EE2 adszorpcióját négy különböző talajtípuson vizsgálva 0,028-0,121 ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^n$) közötti K_F értékeket határoztak meg: a magasabb értékeket a nagy szervesanyag- és agyagásvány-tartalmú talajok esetében kapták. Az általam végzett kísérletben, az EE2-re vonatkoztatott K_F érték a szerves feltalaj szintben (H020) 0,702

$((\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^n)$ volt a legnagyobb. Ez lényegesen nagyobb, mint a Hildebrand és mtsai. (2006) által közöltekénél, ami valószínűleg az eltérő szerves anyag tartalomra és az eltérő ásványi összetételre vezethető vissza. A legalacsonyabb K_F érték $0,012 ((\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^n)$ körül alakult, ami viszont a szakirodalmi adatokkal lényegében megegyezik. A CBZ esetében is azt találtam, hogy a relatív adszorpciós kapacitás értékei mind a lápos réti talaj, mind a humuszos homoktalaj minták szerves anyagban gazdagabb feltalajainál volt a legnagyobb (11. táblázat). A DFC esetén a K_F érték a mélységgel, vagyis a szervesanyag-tartalommal csökkent. Drillia és mtsai. (2005) kísérletében hasonló összefüggést figyeltek meg a DFC K_F értékeiben: a szerves anyag mennyiségével szignifikánsan nőtt a K_F paraméter ($0,44 \pm 0,05 \rightarrow 172 \pm 7$). Az adszorpciós energiákkal összefüggő izoterma paraméterek (n , K_L , E) tekintetében szintén jelentős eltéréseket tapasztaltam az EE2 adszorpciójánál (10. táblázat). A Freundlich n értékek $0,63-0,77$ között változtak, ami hasonló a Hu és mtsai. (2018) által kapott eredményekhez: $0,66-0,77$. Ez a paraméter az izotermák nem-linearitását fejezi ki a talajokban, és mivel az EE2 esetében az izotermák telítési görbe jellegűek, ezért az n értéke kisebb, mint 1. Ez annak a következménye lehet, hogy az EE2 molekulák először a nagy energiájú kötőhelyeket foglalták el, majd az alacsonyabb energiájú helyeken történő adszorpció következett (Hu et al., 2018). Ezzel szemben a vályog szövetű talajoknál az n értékek $0,96-1,27$ között változtak (Guo et al., 2020). A D-R izotermából számolt adszorpciós energia értékei (E) $0,33$ és $10,63$ kJ/mol között változtak az EE2-talaj rendszerben. Ezek az értékek más vizsgálatokban, mint pl. Kumar és Mohan (2011) kísérletében, $0-1,3$ kJ/mol között voltak. Feltételezésük szerint a folyamat során csak fiziszorpció történt, ugyanis viszonylag alacsony értékeket kaptak. Az általam végzett vizsgálatokban ennél jóval nagyobb értékeket tapasztaltam, amiből feltételezhető, hogy az EE2 és a talaj részecskék között nem csak gyenge van der Waals jellegű kötőerők hatnak. A két talajtípus mintáinál kapott adszorpciós energia értékek szignifikánsan különböznek. A lápos réti talaj esetében az értékek $2,51-10,63$ kJ/mol között alakultak, míg a homoktalajnál csak $0,33-1,56$ kJ/mol között. Az adszorpciós energiákban lévő nagy különbségek miatt feltételezhető, hogy más kötési mechanizmusok jelentkezhettek a talajok eltérő összetétele miatt.

Y. Yu és mtsai. (2013) három különböző típusú feltalaj mintán vizsgálták a CBZ megkötődését (homok, agyagos és vályog talaj) és a kapott eredményeket Freundlich-izotermával értékelték. Azt találták, hogy az n értékek $0,70-0,78$ között változtak, amelyek beleillenek az általam kapott eredmények tartományába ($0,66-0,85$). Khazri és mtsai. (2017) agyagásványokon végzett szorpciós kísérletek során, a CBZ adszorpciós energiájaként $0,54$ kJ/mol értéket határoztak

meg. Ez az érték szintén jól illeszkedik az általam mért eredmények tartományába, ugyanis az általam meghatározott kötési energia értékek 0,25-1,45 kJ/mol között változtak. A lápos réti talaj és a homoktalaj adszorpciós energiája is a mélységgel csökken, ami azt feltételezi, hogy a CBZ gyengébb kölcsönhatásokkal kötődött meg a talajok alsóbb szintjeiben. Ez a deszorpciós folyamatoknál is rendkívül fontos, ugyanis minél gyengébb az adszorpciós kölcsönhatás, a hatóanyag annál könnyebben szabadul fel újra a talajszemcsékről.

A hatóanyagok közül a DFC-nak voltak a legkisebbek az adszorpciós energiát leíró izoterma paraméterei (n , K_L , E). A talajmintákat összehasonlítva nem volt szignifikáns különbség a K_L ($0,0004-0,0009 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$) és n értékek ($0,75-0,88$) között, ami minden esetben gyenge kölcsönhatásokra utal (12. táblázat). A Dubinin-Radushkevich izotermából számolt adszorpciós energia (E) értékek közül csak a láptalaj feltalajából (H020) származó minta különbözött szignifikánsan ($1,45 \text{ kJ/mol}$) a többiektől. A számolt érték megegyezett a más mechanizmusokkal megkötődő CBZ energia értékével. Ez arra utalhat, hogy a H020-as minta esetében az adszorpciós folyamatok során az ionos kölcsönhatások mellett a hidrofób kölcsönhatások egyaránt fontos szerepet játszottak. Lin és Gan (2011) vizsgálataikban az általam tapasztaltakkal hasonló összefüggést találtak. A szervetlen talajmátrix kisebb szerepet játszott a DFC megkötésében, mint a talajban található szervesanyagok. Egy másik kísérletben szintén a DFC alacsony adszorpciós affinitását figyelték meg (Graouer-Bacart et al., 2016). A vizsgált meszes talajok adszorpciós kapacitása kicsi volt, tehát a DFC nagy része a kísérlet során a folyadék fázisban maradt, így az oldatban maradt hatóanyag hosszú időn keresztül mobilis lehet a talajrendszerekben.

4.2.2.2. A gyógyszer hatóanyagok felszabadulása a talajokból

Alapvetően a nagy adszorpciós energiájú lápos réti talajmintákról az EE2 lényegesen kisebb mértékben deszorbeálódott (2-26 %), mint a kisebb szerves anyag tartalmú homoktalajból származó mintákról (12-86 %; 13. táblázat). A deszorpció mértéke leginkább a talaj felszíni szintjeiben kisebb, ahol nagy mennyiségben van jelen talaj szerves anyag (Filipović et al., 2020; Williams et al., 2006).

A CBZ-t és bomlástermékeit a talajban általánosságban nagy vagy közepes mobilitás jellemzi (Wojślawski et al., 2019). A CBZ az általunk végzett kísérletben is a legmagasabb szervesanyag-tartalmú lápos réti talaj A-szintjéből vett mintáról deszorbeálódott a legkisebb mennyiségben (44-57 %). A legjelentősebb deszorpciót a lápos réti talaj legkisebb

szervesanyag-tartalmú szintjében (H3845) figyeltük meg (59-95%; 13. táblázat). Ez a tendencia a homoktalajszelvény esetében is megfigyelhető volt, azaz a szerves anyag jelenléte a deszorpció mértékét itt is csökkentette (A020-79-94%, A4060-100%). Összességében a szakirodalmi adatokkal egybecsengően a CBZ megkötődése a talajszelvényekben a mélységgel együtt csökken, a deszorpciója pedig növekszik.

A szakirodalom alapján a DFC a lassan mozgó vegyületek közé sorolható, a szerves anyagban gazdag talajrétegekben, viszont a mobilitása a szervesanyagtartalom csökkenésével növekszik (Graouer-Bacart et al., 2016). A lápos réti talaj esetében hasonló összefüggést figyeltem meg. A szintek szervesanyag-tartalma lényegesen csökkent a mélységgel (9,26%-1,78%), ezzel együtt pedig nőtt a DFC maximálisan deszorbeált mennyisége (52-99 %).

A szakirodalomban nincs egyetértés egy olyan módszer tekintetében, amellyel az adszorpciós-deszorpciós hiszterézist jellemezhetjük (Sander et al., 2005; Zhu & Selim, 2000). Sokszor a batch kísérletek csupán látszólagos hiszterézist mutatnak, amennyiben a kísérletek során nem számolnak a deszorpciós egyensúlyi folyamatok relatív lassúságával (Doretto et al., 2014). A kísérletek alatt történt megkötődés reverzibilis vagy irreverzibilis jellegét az adszorpciós és deszorpciós izotermák képi elemzésével tudjuk a legbiztosabban meghatározni. A szorpciós izotermák vizuális elemzése alapján a hiszterézis akkor áll fenn, ha a deszorpciós görbe az adszorpciós görbétől eltér (Sander & Pignatello, 2005). Viszont a szorpciós ágak elemzésénél ténylegesen csak a kísérleti időtartam alatt lejátszódó tendenciákról kapunk képet, ezért szokás a szorpciós folyamatokra hiszterézis indexet számolni, ami az egész egyensúlyi folyamatra ad egy számértéket. Különböző becslési módok léteznek a hiszterézis index meghatározására, ezért az eredmények értékelésekor két féle indexet is számoltam. Az egyik széles körben alkalmazott mérőszám a deszorpciós Freundlich-izoterma n értékének (n_{des}) és az adszorpciós pontokra illesztett Freundlich-modell n értékének (n_{ads}) a hányadosa (HI_n) (3.5. fejezet, 8. egyenlet) (Barriuso et al., 1994). Ettől eltérően a HI_q index a q_{des} és q_{ads} értékek között maximális különbséget mutatja (3.5. fejezet, 9. egyenlet). Minél nagyobb a különbség a paraméterek között, az adszorbeált anyag annál nehezebb deszorbeálódik a mátrixból (Chefetz et al., 2008).

Az EE2 esetében a legnagyobb HI_q értékeket a nagy szerves anyag tartalmú feltalaj mintáknál kaptam (A020, H020). Eszerint a feltalajmintákban az EE2 hiszterézise nagy, tehát minimális deszorpció figyelhető meg, amit a deszorbeált mennyiség is alátámaszt (13. táblázat). A lápos réti talaj HI_q értékeiben az általános tendencia volt megfigyelhető, a mélységgel csökkent a

hiszterézis mértéke, tehát nőtt a felszabadult EE2 mennyisége. Hu és mtsai. (2018) négy különböző endokrin diszruptor (EDC) deszorpciós kinetikáját vizsgálták erőteljes vízszintingadozásnak kitett feltalajmintákon. A vizsgált EDC-k közül a női szteroid hormonok (E1, E2, EE2) hiszterézist mutattak, tehát irreverzibilisen kötődtek meg. A tartós megkötődést elsősorban a talajok ásványi összetétele és szervesanyag-tartalma határozta meg. Li és mtsai. 2013 munkájuk során az EE2 adszorpciós és deszorpciós kinetikáját vizsgálták két talajon és azok szerves anyag frakcióin. Az eredmények szintén arra utaltak, hogy a hiszterézis mértékét legfőképpen a szerves anyag mennyisége és minősége határozza meg.

A *karbamazepin* alacsony hiszterézis index értékkel jellemezhető (HI_q) a humuszos homoktalaj mintáinál (A020, A2040). Ezek az értékek a CBZ nagymértékű deszorpciójára utalnak a homoktalaj A-szintjében. A mélységgel csökkent a HI_q érték, tehát nőtt a felszabadult CBZ mennyisége. A C-szintnél (A4060) pedig már az első napon a teljes megkötött mennyiség felszabadult. Összességében a CBZ rendkívül mobilisnak számít a homoktalaj esetében. Bár a lápos réti talaj szintjeiben szintén csökkenés volt megfigyelhető a HI_q értékeiben, de a deszorpciós hiszterézis ábrázolásánál a nagy szerves anyag tartalmú A-, valamint B-szintnél még számottevő hiszterézis volt megfigyelhető. A homoktalajhoz viszonyítva a lápos réti talajnál kisebb mértékű felszabadulás volt megfigyelhető. Ennél a talajtípusnál a CBZ kevésbé volt mobilis, így kisebb a kockázata a mélybe mosódásnak. Williams és mtsai. (2006) öntözött mezőgazdasági területek talajain vizsgálták a CBZ deszorpcióját. A CBZ az ő kísérletükben is jelentős hiszterézist mutatott, ami alapján arra következtettek, hogy a feltalaj gyökérszónájából a potenciális kioldódás kockázata csekély. Navon és mtsai. (2011) szintén a CBZ mobilizációját vizsgálták oldott szerves anyagok jelenlétében. A deszorpció során szintén hiszterézist tapasztaltak, így a CBZ mobilizációját a talajokban kis kockázatúnak értékelték.

Zhang és mtsai. (2017) magas szervesanyag-tartalmú mezőgazdasági hasznosítású talajon vizsgálták a DFC adszorpcióját és deszorpcióját. A vizsgálat során hiszterézist figyeltek meg, a megkötött DFC-ből összesen 8-13 %-ot tudtak deszorbeálni (Y. Zhang et al., 2017). Az általam végzett kísérletben a deszorpció harmadik napján a legkisebb mennyiség az a homoktalaj szántott réteg alatti A-szintjéből (A2040) deszorbeálódott (15-21 %). A a lápos réti talaj szerves feltalajából származó mintán (H020) határozta meg a legnagyobb adszorpciós energiát és Q_{max} értéket figyeltem meg, ezért a deszorpció mértéke is közepesnek adódott (36-52 %). Chefetz és mtsai. (2008) munkájuk során kaptak hasonló eredményeket kapott, a 15-25 cm-ből vett talajminta esetében nagyobb volt a hiszterézis, vagyis kevesebb hatóanyagot

deszorbeáltak, mint a SOM-ban gazdag minta esetében (0-5 cm). Ez arra utal, hogy a SOM-tartalom mellett, a deszorpciós folyamatokat további tényezők is befolyásolhatják, úgymint a szervesanyag-minőség, az agyagásvány-tartalom.

Kutatásom rávilágított a szerves anyag és az ásványi fázis minőségének és mennyiségének döntő szerepére a gyógyszer-molekulák megkötődésében és kimosódásában, ezért a továbbiakban azt vizsgálom meg, hogy ezek a tényezők kvantitatíve hogyan módosítják a hatóanyagok szorpciós viselkedését.

4.3. Gyógyszerhatóanyagok megkötődését befolyásoló tényezők vizsgálata

4.3.1. Eredmények

4.3.1.1. Talaj fizikai és kémia tulajdonságainak szerepe a gyógyszerhatóanyagok megkötődésében

A vizsgált talajokra nézve nagyon sok környezeti változó állt rendelkezésre, ezért azokat főkomponensekbe sűrítettük. A főkomponensek (PC) létrehozásával kiküszöböltük a multikollinearitás negatív hatásait (Kovács, 2008). A vizsgált változók az egymás közötti korrelációjuk alapján három főkomponensbe voltak oszthatóak. A három főkomponens (PC₁, PC₂, PC₃) az összvariancia 93,1 %-át magyarázta, az első főkomponens (PC₁) az összvariancia 32,3 %-át, a második főkomponens (PC₂) a 32,3 %-át, míg a harmadik főkomponens (PC₃) a 28,6 %-át magyarázza. A 18. táblázatban az egy főkomponensbe tartozó változókat és a hozzájuk tartozó főkomponens súlyokat mutatom be, a 0,8-nál nagyobb súlyokat kiemelve.

18. Táblázat A főkomponens analízis eredménye a talajváltozókra a rotált faktorsúlyok megjelenítésével

	PC ₁	PC ₂	PC ₃
pH	,157	,959	,036
Homok	,570	,770	,224
Iszap	-,500	-,825	-,204
Agyag	-,899	-,212	-,303
SOC	,105	-,802	-,522
C/N	,422	,778	-,360
CaCO ₃	-,558	-,545	-,614
SSA	-,926	-,013	-,300
szmektit	-,860	-,411	-,264
csillám	,296	,185	,921
kaolinit	,223	-,072	,956
klorit	,244	,317	,823
kvarc	,699	,619	,249
káliföldpát	,170	-,057	,924
plagioklász	,702	,444	,285
amfibol	,677	,697	-,099

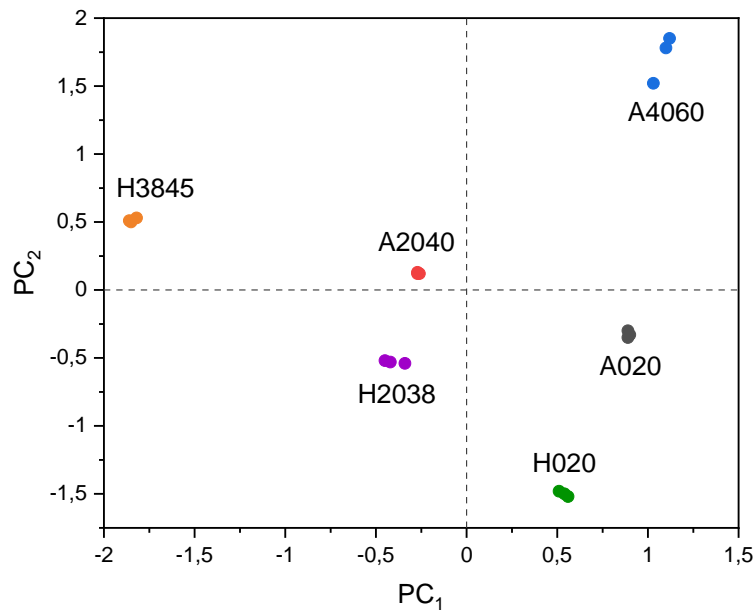
Az első főkomponensbe az agyagfrakció, a szmektit-tartalom és a talaj fajlagos felülete tartozik különösen magas súllyal (-0,899, -0,926 és -860). A második főkomponensbe a pH, az iszap frakció és a szerves széntartalom tartozik nagy faktorsúllyal (0,959, -0,825, -0,802), míg a harmadik főkomponensbe a talaj por- és homok frakciójához tartozó főbb szilikátásványai (csillámok, kloritok, kálföldpátok, kaolinitek²) tartoznak nagy súllyal (0,921, 0,956, 0,823, 0,924).

Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a PC₁ a talajminták nagy fajlagos felületű, permanens negatív töltésű és nagy töltéssűrűségű komponenseit reprezentálja, míg a PC₂ a talaj kémhatását, aggregátum képződését és a szerves anyag mennyiségét írja le. A PC₃ a kisebb fajlagos felülettel rendelkező ásványos fázist jellemzi. A 2:1 típusú ásványok úgy, mint a vermikulit- vagy a szmektitcsoport ásványai nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezért az adszorpciós affinitásuk is kiemelkedő. Az ásványok nagy részének viszont kicsi a fajlagos felülete (pl. kvarc, kálföldpát), ezért a szorpciós folyamatokban kisebb szerepük lehet. Így a PC₁- és PC₃ két szélsőséges ásványcsoport adszorpciós tulajdonságait jellemzik.

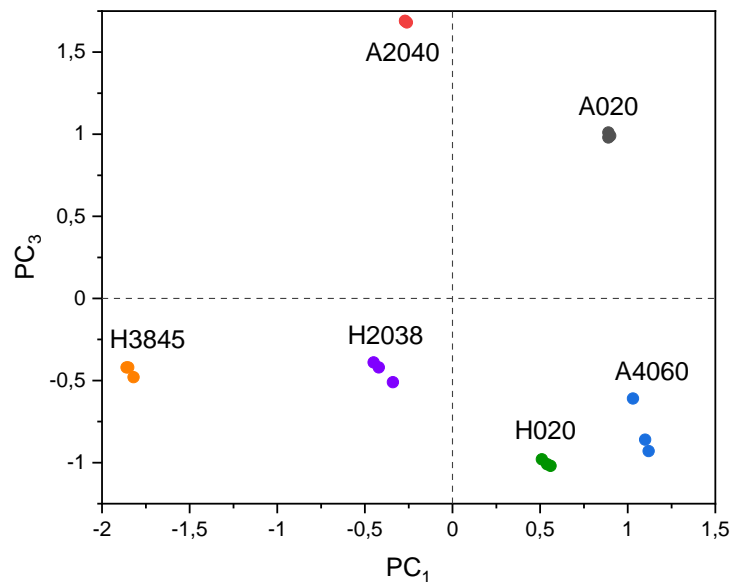
Az első főkomponens alapján a talajminták jelentősen szétválnak az ordinációs térben (17. ábra), jól mutatva, hogy a talajminták fizikai és kémiai paramétereiben jelentős eltérések vannak. A legkisebb főkomponens érték a szmektiteket is jelentősebb mennyiségben tartalmazó altalaj szint mintájához (H3845) tartozik. Ezzel ellentétben a legnagyobb főkomponens értékkel a humuszos homok altalaj mintája (A4060) rendelkezik. Ennek a mintának legkisebb az agyagásvány tartalma és fajlagos felülete is csekély. A második főkomponens mentén, a pozitív értékekkel rendelkező minták (A4060, A2040, H3845) elsősorban alacsony szervesanyag-tartalmúak és magasabb pH értékkel rendelkeznek (pH~8). A PC₂-ben a legnagyobb értéke szintén a homoktalaj altalajának (A4060) volt, mivel ez a talajszint rendelkezik a legalacsonyabb szervesanyag-tartalommal, egyúttal a legalacsonyabb fajlagos felülettel. A legkisebb főkomponens érték a legnagyobb szervesanyag-tartalmú H020 mintánál volt megfigyelhető.

A harmadik főkomponens alapján a homoktalaj feltalajmintái (A2040, A020) elválnak a többi mintától (18. ábra), mivel a harmadik főkomponensbe elsősorban a kis fajlagos felülettel rendelkező, inert ásványok tartoznak. Ezekben a mintákban a kisebb adszorpciós kapacitással rendelkező ásványok dominálnak.

² A kaolinit, mint agyagfrakcióba tartozó ásvány kivételt képez. Alacsony felszíni töltéssűrűsége és kis fajlagos felülete miatt kerülhetett statisztikailag ebbe a csoportba.



17. ábra A talajok PC₁ – PC₂ főkomponens-érték vektor adatai. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm.



18. ábra A talajok PC₁ - PC₃ főkomponens-érték vektor adatai. Az A020= humuszos homoktalaj 0-20 cm; A2040= humuszos homoktalaj 20-40 cm; A4060= humuszos homoktalaj 40-60 cm; H020 = lápos réti talaj 0-20 cm; H2038= lápos réti talaj 20-38 cm; H3845= lápos réti talaj 38-45 cm.

4.3.1.2. *Többváltozós lineáris regresszió: a főkomponensek hatása a molekulák megkötődésére és deszorpciójára*

A talajváltozók adszorpcióra illetve deszorpcióra gyakorolt hatásának értékeléséhez főkomponens regressziót végeztünk, azaz a főkomponens-érték vektorokat, mint független változókat alkalmaztuk a lineáris többváltozós modellben. A főkomponens-érték vektorok és a függő változóként alkalmazott adszorpciós és deszorpciós paraméterek közötti regressziós modelleket a 19., 20. és 21. táblázat tartalmazza a három vizsgált (EE2, CBZ és DFC) gyógyszer hatóanyagra.

19. Táblázat *17 α -etinilösztadiol (EE2)* megkötődését befolyásoló talaj tulajdonságokat leíró főkomponens regresszió eredményei

Szorpciós paraméterek		Regressziós modell	R ²	F	p
Langmuir	Q _{max}	-5,067PC ₂ -1,492PC ₃ +14,805	0,819	33,90	<0,001
	K _L	-0,007PC ₂ -0,005PC ₃ +0,009	0,869	49,83	<0,001
Freundlich	K _F	-0,215PC ₂ -0,132PC ₃ +0,279	0,940	117,41	<0,001
	n	-*	-	-	-
Dubinin-Radushkevich	E	-3,037PC ₂ -1,965PC ₃ +3,751	0,960	180,98	<0,001
Deszorpció mértéke	D _{min}	21,927PC ₂ +14,760PC ₁ - 3,986PC ₃ +22,5	0,987	341,67	<0,001
	D _{max}	23,335PC ₂ +14,349PC ₁ +10,163P C ₃ +39,667	0,970	148,52	<0,001

*A lineáris modell nem szignifikáns p=0,171

20. Táblázat Karbamazepin (CBZ) megkötődését befolyásoló talaj tulajdonságokat leíró főkomponens regresszió eredményei

Szorpciós paraméterek		Regressziós modell	R ²	F	p
Langmuir	Q _{max}	-5,91PC ₂ -2,422 PC ₃ +8,134	0,969	236	<0,001
	K _L	-4,62x10 ⁻⁴ PC ₂ -2,69x10 ⁻⁴ PC ₁ - 1,9710 ⁻⁴ PC ₃ +1,34310 ⁻³	0,877	33,14	<0,001
Freundlich	K _F	-0,030PC ₂ -0,017PC ₃ - 0,006PC ₁ +0,041	0,926	58,21	<0,001
	n	+0,052PC ₁ - 0,023PC ₃ +0,019PC ₂ +0,740	0,795	18,08	<0,001
Dubinin- Radushkevich	E	-0,363PC ₂ -0,208PC ₃ +0,697	0,764	24,22	<0,001
Deszorpció mértéke	D _{min}	15,522PC ₂ +8,680PC ₁ +6,157PC ₃ +69	0,997	1563,7 1	<0,001
	D _{max}	13,599PC ₂ +8,414PC ₃ +85,5	0,933	104,99	<0,001

21. Táblázat Diklofenák (DFC) megkötődését befolyásoló talaj tulajdonságokat leíró főkomponens regresszió eredményei

Izoterma paraméterek		Regressziós modell	R ²	F	p
Langmuir	Q _{max}	-4,312PC ₂ -3,425PC ₃ +6,796	0,703	17,788	<0,001
	K _L	-0,000136PC ₁ +0,000679	0,379	9,744	<0,007
Freundlich	K _F	-0,004960PC ₂ - 0,002944PC ₃ +0,009935	0,725	19,753	<0,001
	n	+0,037911PC ₁ - 0,030941PC ₃ +0,805738	0,795	6,787	<0,001
Dubinin- Radushkevich	E	-0,304989PC ₂ - 0,197595PC ₃ +0,494186	0,577	10,228	<0,002
Deszorpció mértéke	D _{min}	17,088PC ₂ -11,163PC ₃ +59,667	0,512	7,883	<0,005
	D _{max}	-*	-	-	-

*A lineáris modell nem szignifikáns

A Q_{\max} értékét mindhárom gyógyszer hatóanyagánál a 2. és a 3. főkomponens szignifikánsan meghatározta. A PC_2 koefficiense mindhárom egyenletben negatív, azaz a Q_{\max} értéke a pH növekedésével együtt csökken, míg az SOM mennyiségével pedig emelkedik. Az egyenletben a PC_3 koefficiense is negatív előjelű, tehát a kis fajlagos felületű ásványok mennyiségének növekedése csökkenti a maximális adszorpciós kapacitás (Q_{\max}) értékét.

A K_L izoterma paramétert (adszorpciós affinitás) gyógyszerhatóanyagokként eltérő főkomponens befolyásolta. Az EE2 adszorpciós affinitását a SOC tartalom (a talaj szervesanyag-tartalma) pozitívan befolyásolta, míg arra pH negatívan (PC_2) hatott. A kis fajlagos felületű ásványi fázis növekedésével a talaj és a gyógyszermolekula között lévő kölcsönhatás erőssége is csökken, amire az egyenletben a PC_3 negatív előjelű koefficiense is utal. A CBZ Langmuir-konstansára (K_L) mindhárom főkomponens hatással volt. Ezek közül legnagyobb mértékben a PC_2 változói, míg a legkisebb mértékben a PC_3 változói hatottak. A CBZ adszorpciós affinitását (az EE2-höz hasonlóan) elsősorban a talaj szerves anyagának mennyisége, a fajlagos felület, valamint az agyagfrakció mennyisége befolyásolta. A CBZ adszorpciós affinitása a szmektit tartalom növekedésével fokozódik. A DFC és a talajok között létrejövő kölcsönhatás intenzitását a PC_1 -be tartozó talajtulajdonságok szabályozzák. A nagy fajlagos felületű agyagásványok (pl. szmektit) mennyiségével a megkötődés erőssége növekszik.

A K_F a heterogén rendszerek aktív kötőhelyeinek relatív adszorpciós kapacitását leíró paraméter. Ezt az adszorpciós tényezőt (a három gyógyszermolekula regressziós modellje alapján) a legnagyobb mértékben a második főkomponens paraméterei befolyásolják. A PC_2 -n belül, a SOC-tartalom pozitív, míg a pH negatív hatással volt a minták relatív adszorpciós kapacitására. Mindhárom hatóanyagánál a PC_3 is szignifikánsan módosította a K_F értékét. Az egyenlet alapján a kisebb fajlagos felülettel rendelkező ásványok negatív hatással vannak a K_F -re. Tehát minél több kis fajlagos felületű ásványi komponens a talajban, annál kisebb a K_F paraméter értéke. A CBZ esetében a PC_1 is szignifikánsan módosítja a K_F értékét, ami alátámasztja azt, hogy a relatív adszorpciós kapacitás értékét elsősorban a talaj nagy fajlagos felületű és nagy töltéssűrűségű komponensei határozzák meg.

A Freundlich-egyenletből származó nem-linearitási tényező (n) az adszorpciós energiával összefüggő paraméter. Az EE2-nél a lineáris modell nem volt szignifikáns ($p=0,171$). A CBZ-nél és DFC-nál a legnagyobb koefficienssel a PC_1 szerepelt az egyenletben. Ez mindkét esetben pozitív előjellel szerepelt, azaz a nagy fajlagos felülettel rendelkező agyagásványok (szmektit) mennyisége negatívan befolyásolja az n értékét. Szintén negatív hatással van az n -re a kis fajlagos felülettel rendelkező ásványok mennyisége (PC_3). Az előbb említett hatóanyagoktól

eltérően CBZ estében a PC₂ csoport talajváltozói is hatással vannak a Freundlich *n* éretékére. Ezek közül a pH pozitívan, míg a szerves anyag-tartalom negatívan hatott erre a paraméterre. A *Dubinín-Raduskevich* egyenletből számolt adszorpciós energia értékekre (**E**) a PC₂ és PC₃ főkomponensek hatottak szignifikánsan. Ez a hatás kivétel nélkül minden vizsgált hatóanyag esetében azonos jellegű volt. A PC₂ csoportba tartozó SOC % pozitív hatással volt az egyenlet alapján az adszorpciós energiára. A legnagyobb mértékű koefficiens az EE₂-nél kaptam, míg a legkisebbet a DFC-nél. A pH csakúgy, mint a Q_{max} esetében, negatív hatást gyakorolt az E értékekre. A PC₃-ban csoportosított ásványok mennyisége minden gyógyszerhatóanyag esetében negatív hatással volt az adszorpciós energiára.

A deszorpció mértéke erősen koncentrációfüggő volt, ezért a főkomponens regresszióban az adott hatóanyagra nézve a legkisebb (**D_{min}**) és a legnagyobb (**D_{max}**) deszorbált mennyiséget is vizsgáltam. Fő tendenciaként elmondható, hogy a szerves anyag mennyiségének a növekedése negatívan hat a deszorpció mértékére mindhárom vizsgált hatóanyagnál.

4.3.2. Az eredmények értékelése

Az **első főkomponens csoport** a talajok fajlagos felületét meghatározó főbb paramétereket tartalmazta. Meglepő módon a talaj fajlagos felülete nem volt szignifikáns hatással a Q_{max} értékeire egyik vizsgált molekulánál sem. Ez azt mutatja, hogy még a töltéssel rendelkező molekulák esetében sem az ásványi felületek nagysága a döntő. A főkomponens regresszió eredményei alapján, a PC₁-hez tartozó talajtulajdonságok meghatározó szerepet töltek be a CBZ-hez és a DFC-hoz tartozó **K_L** izoterma állandó változásában (22. táblázat). Azaz a talaj és a hatóanyagok közötti kölcsönhatások erősségét (**K_L**) a minta fajlagos felület nagysága erősen és pozitívan befolyásolta. A szmektitek mennyisége, az agyagfrakció aránya, valamint a nitrogén adszorpcióval meghatározott fajlagos felület növekedésével arányosan volt jelentősebb a molekulák affinitása a felületi megkötődéshez. Amint azt már korábban is említettem, a fajlagos felület nagysága alapvetően a duzzadó agyagásványok mennyiségétől függ, mivel ezek szerkezete és ioncserélő tulajdonságaik miatt nagy adszorpciós kapacitással rendelkeznek (Corbin et al., 2021). A **K_F** értékét szintén meghatározta a fajlagos felület nagysága és az agyagásvány tartalom a CBZ esetében (22. táblázat). Ez magyarázható azzal, hogy bár a CBZ neutrális gyógyszerhatóanyag, szorpcióját jelentősen befolyásolta az agyagfelszínen lévő negatív töltéseket kompenzáló szervetlen és szerves cserélhető kationok típusa (K-szmektit, Ca-szmektit) (Weihao Zhang et al., 2010). A szorpciós nemlinearitást leíró **n** izoterma paramétert negatívan befolyásolta az agyagásvány mennyisége és a fajlagos felület nagysága két molekula esetében (CBZ, DFC). W. Zhang és mtsai. (2010) az általam

tapasztaltakhoz hasonló eredményeket kaptak: nagyobb szmektit-tartalom mellett kisebb n értékeket figyeltek meg. Az EE2 adszorpciós izoterma paramétereit a PC₁ csoportban szereplő változók nem befolyásolták (22. táblázat). Az általam tapasztaltakkal ellentétben Rivas Chen és mtsai. (2021) kísérleteiben az EE2 adszorpcióját a talaj agyagásvány-tartalma módosította. Az általuk végzett kísérletben a megkötődés az agyag mikroaggregátumokon történt, így hatásukat tekintve azok nem választhatók el élesen a szerves anyagtól.

22. táblázat Az első főkomponens hatása a gyógyszer hatóanyagok adszorpciójára és deszorpciójára

Szorpciós paraméterek		PC ₁		
		EE2	CBZ	DFC
Langmuir	Q_{\max}			
	K_L		-	-
Freundlich	K_F		-	
	n		+	+
Dubinin-Radushkevich	E			
Deszorpció	D_{\min}	+	+	
mértéke	D_{\max}	+		

Az EE2 és CBZ deszorpciója szignifikánsan függ az első főkomponenstől: a nagyobb fajlagos felület és agyagásvány-tartalom csökkenti a gyógyszer molekulák deszorpcióját (22. táblázat). A szakirodalom kevésbé tárgyalja a gyógyszerhatóanyagok deszorpciója és a talaj fajlagos felülete és/vagy szmektit-tartalma közötti összefüggéseket, de közvetve számos kutató megállapította, hogy a gyógyszermaradványok növényi felvétele negatívan korrelált a talajok agyag-tartalmával (Goldstein et al., 2014; Migliore et al., 1996). Mindez egybecsengett kutatásom eredményével, miszerint a magasabb agyagtartalom, ill. az ennek következtében kialakuló magasabb fajlagos felület gátolja a vizsgált gyógyszerhatóanyagok kimosódását a talajokból.

A második főkomponens csoport talajváltozói is jelentős hatással voltak az adszorpciós paraméterekre (23. táblázat). A főkomponensben lévő talajtényezők közül kiemelendő a talaj szerves széntartalma, ami alapvetően határozta meg a minták adszorpciós kapacitását (Q_{\max} , K_F). Ez a hatás a gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságaitól független, hiszen

kísérletben az EE2 és a CBZ nem-disszociált, míg a DFC disszociált állapotban vett részt. J. Li és mtsai. (2020) tanulmányukban hasonló összefüggést találtak, amelyben a szervesanyag-tartalom erősen befolyásolta a megkötő képességet, a hatóanyag disszociált állapota pedig nem volt hatással az adszorbeált mennyiségekre. Graouer-Bacart és mtsai. (2016) is arra a következtetésre jutottak, hogy a disszociált DFC adszorbeált mennyisége a talaj szervesanyag-tartalmától függ. Ezzel ellentétben, más szakirodalmak szerint a szerves anyag adszorpciós affinitása függ attól, hogy a gyógyszerhatóanyag disszociált formában van jelen. Kodešová és mtsai. (2015) kísérleteiben a CBZ relatív adszorpciós kapacitás értéke (K_F) nagy volt a szerves anyagban gazdag talajok esetében, míg a szerves anyagban szegény homoktalajoknál elenyésző volt. A feltevés szerint, a CBZ és a feltalaj szerves anyaga között hidrofób kölcsönhatások alakultak ki, amik lehetővé tették a nagymértékű megkötődést (Paz et al., 2016).

23. Táblázat A második főkomponens hatása a gyógyszer hatóanyagok adszorpciójára és deszorpciójára

		PC ₂		
Szorpciós paraméterek		EE1	CBZ	DFC
Langmuir	Q _{max}	-	-	-
	K _L	-	-	
Freundlich	K _F	-	-	-
	n		+	
Dubinin-Radushkevich	E	-	-	-
Deszorpció mértéke	D _{min}	+	+	+
	D _{max}	+	+	

Az adszorpciós folyamatokban a talaj pH értéke meghatározza a gyógyszerhatóanyagok disszociált formáinak az arányát (Kiecak et al., 2019). A főkomponens regresszió alapján a pH a kísérletekben negatívan befolyásolta az adszorpciós kapacitást jellemző értékeket (Q_{max}, K_F). Zhao és mtsai. (2017) a DFC goethiten való megkötődéskor szintén erős pH függést tapasztaltak. A növekvő kémhatás csökkentette az adszorbeálódó DFC mennyiségét, ugyanis annak hatására a negatív felületi töltések száma nő. A megkötődést így elsősorban elektrosztatikus kölcsönhatások irányították, mivel a talaj és DFC között elektrosztatikus taszítás jött létre. De Oliveira és mtsai. (2017) is hasonló eredményeket tapasztaltak: a pH egyaránt módosította az agyagfelszín és a DFC töltését, ezáltal annak adszorpciós képességét.

A DFC-vel ellentétben az EE2 és a CBZ nem-disszociáló hatóanyagok, így a környezeti kémhatás változása fizikai-kémiai jellemüket nem befolyásolta. Ezt a megállapítást Reguyal és Sarmah (2018) szorpciós vizsgálatai is alátámasztják: az általuk végzett kísérletben az EE2 adszorpcióját az oldat pH-ja nem befolyásolta.

A hatóanyagok töltése az adszorpció erőssége és volumene mellett, az adszorpciós mechanizmusok típusát is meghatározza. A savas jellegű gyógyszerek megkötésében (pl. negatív töltésű diklofenák) különböző ionok is részt vehetnek (Al^{3+} és Fe^{3+}), míg a nem-disszociált molekulák esetében inkább hidrofób kölcsönhatások játszódnak le (J. Li et al., 2020). Továbbá, a szerves anyag az ásványos alkotókkal mikroaggregátumokat képezhet, ami szintén növelheti a talajok adszorpciós affinitását. A szerves anyag az ásványi szemcséket beborítva új adszorpciós felületeket hoz létre, melynek töltéstulajdonságai és aggregációs viselkedése eltérő lehet. A vas-oxidok felületén például a szerves anyag növelheti a negatív töltések számát, ezzel növelve az elektrosztatikus vonzást a talaj és a pozitív töltéssel rendelkező hatóanyagok között (pl. tramadol) (Xu et al., 2021).

Kutatásomban a PC_2 hatása szignifikáns volt az adszorpciós energiára (**E**), azt mutatva, hogy a szervesanyag-tartalom növekedése nemcsak a kötések mennyiségét, hanem azok erősségét is nagyban befolyásolta. Eredményeim azt is jelentik, hogy az adszorpciós energia, vagyis a szerves anyaggal kialakított kötések erőssége nagyobb volt, mint az ásványos fázissal létrehozott kötések erőssége. A hidrofób hatóanyagoknál ezt az állítást a **KL** paraméter is alátámasztja, ami a kölcsönhatás erősségéről ad információt.

A gyógyszer-molekulák deszorpcióját nagymértékben határozta meg a második főkomponens, mindhárom hatóanyagnál a szervesanyag-tartalom csökkentette a deszorpció mértékét (23. táblázat). A szerves anyag és a gyógyszerhatóanyagok közötti erős kölcsönhatásokról az adszorpciónál már szóltunk, ennek következménye, hogy a szerves anyag jelenléte csökkentheti a hatóanyagok mobilizációját a talajban, aminek jelentős környezeti hatása van (Graouer-Bacart et al., 2016). Például a mezőgazdasági területek feltalajaiban akár hosszabb időn keresztül is jelen lehetnek a szerves mikroszennyezők a magas szervesanyag-tartalma miatt, igaz, emiatt kimosódásuk, és ezáltal a természetes vizekbe jutásuk kockázata is kisebb.

A **harmadik főkomponens csoportba** tartozó kisebb fajlagos felületű ásványok alapvetően negatív hatással voltak a gyógyszer-maradványok megkötődésére (24. táblázat). Az ásványok mennyiségével arányosan csökken a megkötődött hatóanyagok mennyisége és a kötések erőssége is (pl. Q_{max} , n , **E**). A szerves mikroszennyezők főként elektrosztatikus

kölcsönhatásokkal tudnak megkötődni ezen ásványos alkotók felületén, ezért a nem-disszociált molekulák megkötődésére, mint az EE2 és CBZ, negatív hatással vannak, hiszen jelenlétük csökkenti a nagy energiájú kötőhelyek relatív mennyiségét. Másrészt, a savas jellegű, negatív töltésű DFC az azonos töltésű kaoliniten és alumínium-oxidon kevésbé tud megkötődni, mint az ellentétes, pozitív töltésű vas-oxidokon (pH 6-7) (C. Yu & Bi, 2019). A rétegszilikátok közé tartozó csillámok (muszkovit, biotit) és a klorit felületi töltése hasonlóképpen változik, mint az alumínium-oxidoké: a PZC érték alapján (Point of zero charge- az a pH érték, ahol a felületi töltés egyenlő 0-val) a töltésük megegyezett a DFC töltésével ami erősen gátolta a megkötődést (Schaffer et al., 2012).

24. Táblázat A második főkomponens hatása a gyógyszer hatóanyagok adszorpciójára és deszorpciójára

Szorpciós paraméterek		PC ₃		
		EE1	CBZ	DFC
Langmuir	Q _{max}	-	-	-
	K _L	-	-	
Freundlich	K _F	-	-	-
	n		-	-
Dubinin-Radushkevich	E	-	-	-
Deszorpció mértéke	D _{min}	-	+	-
	D _{max}	+	+	

A harmadik főkomponensbe tartozó ásványos alkotók negatív hatással voltak a DFC deszorpciós folyamataira. A kisebb fajlagos felületű ásványok mennyiségének a növekedésével fokozódott a deszorpció mértéke, tehát lényeges visszatartó szerepük nincs a talajban a savas karakterű, negatív töltésű gyógyszerekre nézve.

4.4. A talaj szerves anyag minőségének hatása az EE2 megkötődésére

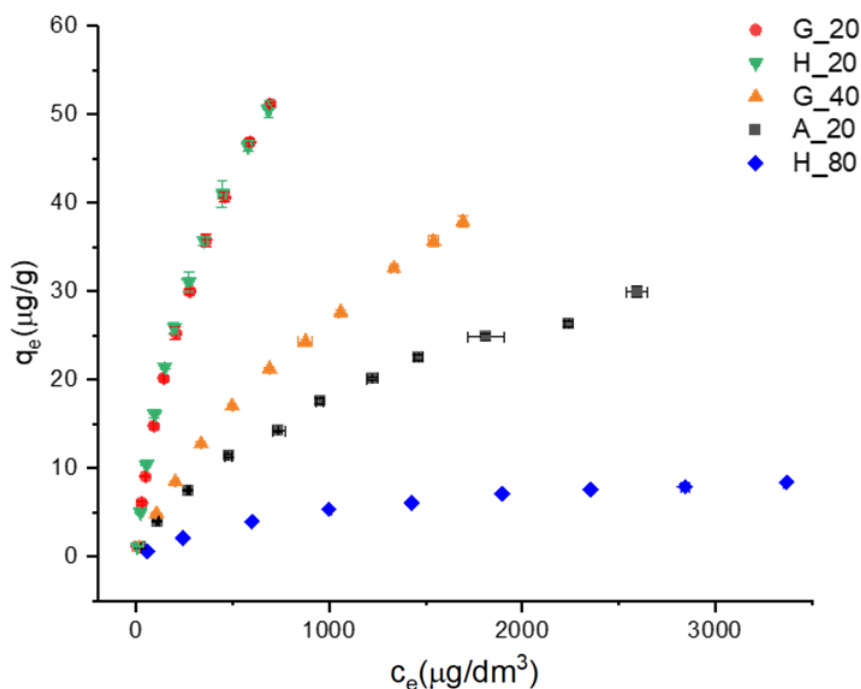
4.4.1. Eredmények

Előző fejezetből kiderült, hogy a szerves anyag mennyisége, más paraméterekkel együtt, jelentős hatással van mind a szerves mikroszennyezők megkötődésére, mind azok deszorpciójára. Emellett a szerves anyag minősége is fontos lehet a megkötődés során. Lényeges kérdés tehát, hogy a szerves anyag minősége miként hat ezekre a folyamatokra.

Annak érdekében, hogy egy hidrofób gyógyszerhatóanyag megkötődését vizsgáljam eltérő szerves anyag tartalmú és minőségű talajokon, kísérleteimet különböző oxidációs állapotú talajokon végeztem el (4.1. fejezet, 5. táblázat). Az A_20 minta esetében teljesen aerob körülmények, a réti talaj mintáknál (G_20 és G_40) szuboxikus és anoxikus körülmények, míg a két láptalaj minták (H_20, H_80) többnyire anoxikus körülmények uralkodtak.

4.4.1.1. Az EE2 adszorpciójának értékelése Langmuir, Freundlich és Dubinin-Radushkevich izotermákkal

Az EE2 adszorpció s görbéi L- és C-típusú izotermák (19. ábra). A megkötődés mértéke a következő sorrend szerint csökkent: $G_{20} \geq H_{20} > G_{40} > A_{20} > H_{80}$. Az adszorpció s pontokra Langmuir, Freundlich és Dubinin-Radushkevich modelleket illesztettem, melyek közül mind a Freundlich, mind pedig a Langmuir modell nagy pontossággal írta le az EE2 adszorpcióját a talajokon, melyet a magas R^2 értékek jeleznek (25. táblázat).



19. ábra Az EE2 adszorpciója a vizsgált talajokon. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$]. Az A_20= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; G_20 = réti talaj, feltalaj- 20 cm; G_40 = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; H_20= láptalaj, feltalaj- 20 cm; H_80= láptalaj, agyagfelhalmozódási szint -80 cm.

25. Táblázat AZ EE2 adszorpciós izoterma paraméterei

Izoterma-egyenletek		Talajminták (2017)				
		A_20	G_20	G_40	H_20	H_80
Freundlich	K_F (($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/ dm}^3$) ^{1/n})	0,31	0,94	0,23	1,09	0,22
	K_{OC}^a	17,2	6,4	7,9	4,5	88
	n	0,58	0,61	0,68	0,59	0,45
	R^2	0,994	0,998	0,999	0,996	0,969
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	45,9	83,6	76,3	78,2	10,7
	Q_{OC}^b	2550	573	2631	320	4280
	K_L (10 ⁻³) (dm ³ /μg)	0,65	2,14	0,56	2,52	0,97
	R^2	0,996	0,996	0,998	0,998	0,998
Dubinín- Raduskevich	E (kJ/mol)	3,6	13,4	4,4	12,8	3,2
	R^2	0,883	0,842	0,891	0,820	0,906

^a K_{OC} : szerves szén normalizált szorpciós koefficiens K_F

^b Q_{OC} : szerves szén normalizált szorpciós koefficiens Q_{max}

A vizsgált talajokra vonatkozó Langmuir-izoterma Q_{max} paraméterének (az EE2 1 g talajra vonatkoztatott maximális megkötődésének mértéke) sorrendje: G_20 > H_20 > G_40 > A_20 > H_80 (25. táblázat). A maximális adszorpciós kapacitás értékek tükrözik az adszorpciós görbék sorrendjét is (19. ábra). A Freundlich egyenletből számolt K_F koefficiens értékei 0,22-1,09 [($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/dm}^3$)^{1/n}] között alakultak. A legnagyobb érték a láptalaj 0-20 cm-ből vett mintájához, míg a legkisebb ugyanezen talaj a 80 cm-ből vett erősen karbonátos durva szövetű mintához tartozott. Az adszorpciós kapacitást mutató izoterma paramétereiket (Q_{max} , K_F) a talajminták szerves szén tartalmával normalizáltuk (25. táblázat, Q_{OC} , K_{OC}). Erre azért volt szükség, hogy a nagy szerves anyag tartalmú minták esetében kiszámíthassuk az ásványi fázis hozzájárulásának mértékét a talaj adszorpciós kapacitásához. A normalizált paraméterek minél nagyobb értéket vesznek fel, annál nagyobb az ásványi fázis hozzájárulása az EE2 felületi megkötődéséhez. A Q_{OC} 320-4280 érték között változott az alábbi sorrendben: H_80 > G_40 > A_20 > G_20 > H_20. A K_{OC} esetében is hasonlóképpen alakult a trend. A legnagyobb K_{OC} érték a H_80-as mintának volt (88), míg a legalacsonyabb a H_20-nak (4,2).

Az EE2 adszorpciója az összes talajon nem-lineárisnak bizonyult, amit a Freundlich n állandója mutatott, ugyanis az értékek 0,45-0,68 között mozogtak (25. táblázat). Az n nem csak az izoterma görbületének mértékét mutatja, hanem egyúttal az adszorpciós energiát is. Az n érték minél kisebb, annál nagyobb energiával kötődött meg a hatóanyag az adszorbensen. A legnagyobb energiájú megkötődést a legkisebb szervesanyag-tartalmú minta esetében találtam (H_80, 0,45). Az adszorpciós kölcsönhatás erősségét a Langmuir-konstans (K_L) és a Dubinin-Raduskevich izotermából számolt energia (E) értékével is jellemezhetjük. A legnagyobb K_L értéket a H_20 és a G_20-as minta mutatta. Ezeknél a talajmintáknál a nagy adszorpciós kapacitás mellett, nagy adszorpciós affinitás is mutatkozott. A megkötődés energiájának pontosabb meghatározása érdekében, Dubinin-Raduskevich izotermát illesztettem. A legnagyobb adszorpciós energiáját (13,4 [kJ/mol]) G_20 (réti talaj feltalaja) mintán számítottam. Ehhez közeli értéket pedig még a H_20 minta vett fel (12,8 [kJ/mol]). A legkisebb értéket a láptalaj nagy agyagásvány tartalmú szintjében (H_80) kaptam (3,2 [kJ/mol]). Hasonló tendenciák érvényesülnek az adszorpciós kapacitás értékekben és az izotermák lefutásában is, ugyanis a legnagyobb adszorpciós kapacitással rendelkező minta esetében volt a legnagyobb az adszorpciós energia (réti talaj, G_20).

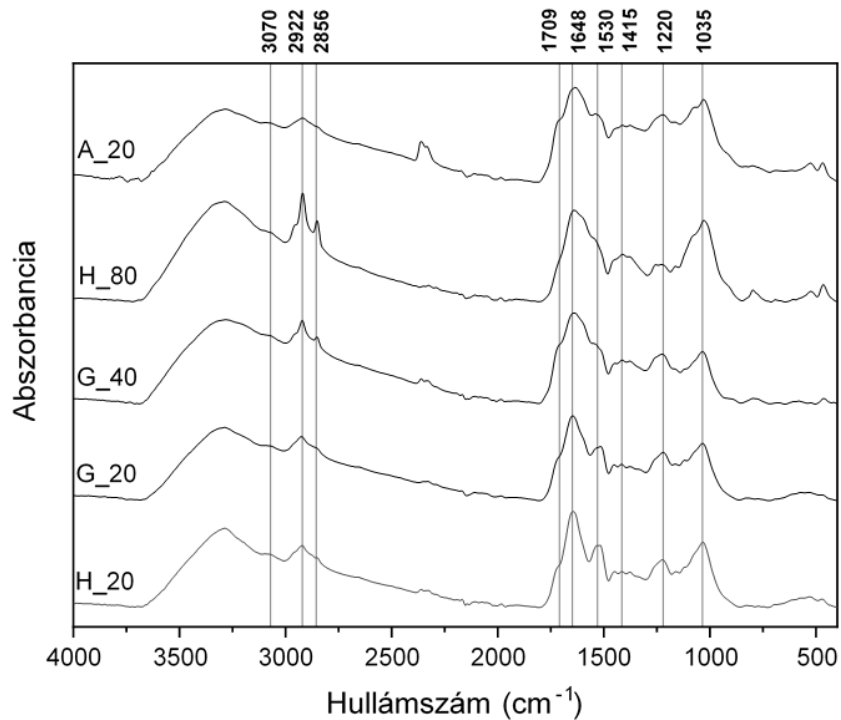
4.4.1.2. A talajok és a talajok szerves anyag frakcióinak jellemzése

A talajminták szerves széntartalma az alábbi sorrend szerint alakult (4.1. fejezet, 5. táblázat): láptalaj H szint (H_20) > réti talaj A szint (G_20) > réti talaj B szint (G_40) > humuszos homoktalaj A szint (A_20) > láptalaj C szint (H_80). A láp- és a réti talajtípusok feltalajában nagy mennyiségű szerves anyag halmozódott fel, aminek egyik oka, hogy az év nagy részében anoxikus körülmények uralkodtak (85 és 65 %). A legkisebb szerves szén (szerves anyag) tartalma a H_80-as mintának volt (0,25 %). Ez a talajsztint a gyökérszóna alatt alakult ki, így nem történt jelentős szervesanyag-felhalmozódás.

Az adszorbensek fajlagos felülete a következők szerint csökkent: G_40 > H_80 > G_20 > H_20 > A_20 (4.1. fejezet, 5. táblázat). A talajok fajlagos felületi értékei fordítottan arányosak a szerves szén-tartalommal (továbbiakban OC-tartalom). A legnagyobb OC-tartalmú talajmintához tartozott a legkisebb SSA érték (H_20:24,4% SOC; 5,6 m²/g). A réti talaj mintái esetében rendkívül nagy SSA felületeket mértek (5. táblázat). A XRF és XRD mérések alapján ezekben a mintákban jelentős mennyiségű vas-oxid-hidroxid-tartalom található, továbbá a minták agyagásvány-tartalma is jelentős (4.1. fejezet, 5. táblázat). Bár a H_80 OC-tartalma volt

a legkisebb, viszonylag nagy a BET-felülete (34,7 m²/g), ami szintén a nagy agyagásvány-tartalommal magyarázható (szmektit + vermikulit: 21 %).

A talajmintákból preparált huminsav (HA) frakciókon FT-IR elemzést végeztünk, hogy a spektrális adatok alapján jellemezni tudjuk a minták szerves anyag minőségét. Általánosságban elmondható, hogy a HA-minták spektrumai hasonlóak és hasonló spektrális mintázatot mutattak (20. ábra).



20. ábra HA frakciók FT-IR spetrumai. Az **A_20**= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; **G_20** = réti talaj, feltalaj- 20 cm; **G_40** = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; **H_20**= láptalaj, feltalaj- 20 cm; **H_80**= láptalaj, agyagfelhalmozódási szint -80 cm.

Az IR-spektrumok legjellemzőbb elnyelési sávjainak fő jellemzőit a 26. táblázatban foglaltam össze.

26. Táblázat IR abszorpciós sávok jellemzése

Abszorpciós sávok (cm ⁻¹)	Spektrum jellemzés	Hivatkozások
~3070 ¹ (3030)	Aromás C–H vegyértékrezgés	Niemeyer et al., 1992
~2922 (2920)	Alifás aszimmetrikus C–H vegyértékrezgés	Haberhauer et al., 1998
~2856 (2840)	Alifás szimmetrikus C–H vegyértékrezgés	Niemeyer et al., 1992
~1709 (1720)	–C=O vegyértékrezgés a –COOH funkciós csoportban	Niemeyer et al., 1992
~1648 (1632)	Aromás C=C vegyértékrezgése és C=O rezgése (amid)	Tivet et al., 2013
~1530 (1510)	Aromás C-C vegyértékrezgés	Haberhauer et al., 1998
~1415 (1420)	Fenolos OH csoportban O–H deformációs és C–O rezgés	Wu et al., 2016
~1220 (1215)	Fenolos OH csoport, –C–O	Niemeyer et al., 1992
~1035 (1050)	C–O és O–H deformációs rezgés kombinációja	Grube et al., 2006

¹ Mért értékek, zárójelben pedig a referenciákban megadott sávértékek

A talajok huminsav frakcióinak minőségi értékeléséhez az elnyelési sávok relatív abszorbanciáját számoltuk ki (27. táblázat).

27. Táblázat A kiválasztott IR sávok relatív abszorbancia értékei a talajok huminsav frakciójára (%)

Talajminta	1035	1220	1415	1530	1648	1709	2858	2922	3070	Ari_ HA ^a
A_20	30,0	10,9	4,4	11,4	29,1	15,9	1,0	2,1	0,26	11,3
G_20	26,0	13,9	6,4	12,7	27,9	11,4	1,7	3,4	0,51	7,2
G_40	21,9	11,6	5,6	12,7	25,1	15,6	2,5	4,8	0,26	5,2
H_20	27,6	12,5	5,5	14,5	27,1	9,7	1,4	2,9	0,45	8,7
H_80	23,3	5,8	5,9	13,6	26,7	16,7	2,7	5,1	0,28	5,2

^aAri_HA huminsav aromássági indexe

A 3070 cm⁻¹ elnyelési sávban megjelenő csúcsok különböztek a különböző helyről és mélységből vett minták huminsav frakciójánál. Az anoxikusabb körülmények között képződött, gyökérszóna alatti minták esetében alacsonyabb relatív abszorbancia értékek voltak (G_40,

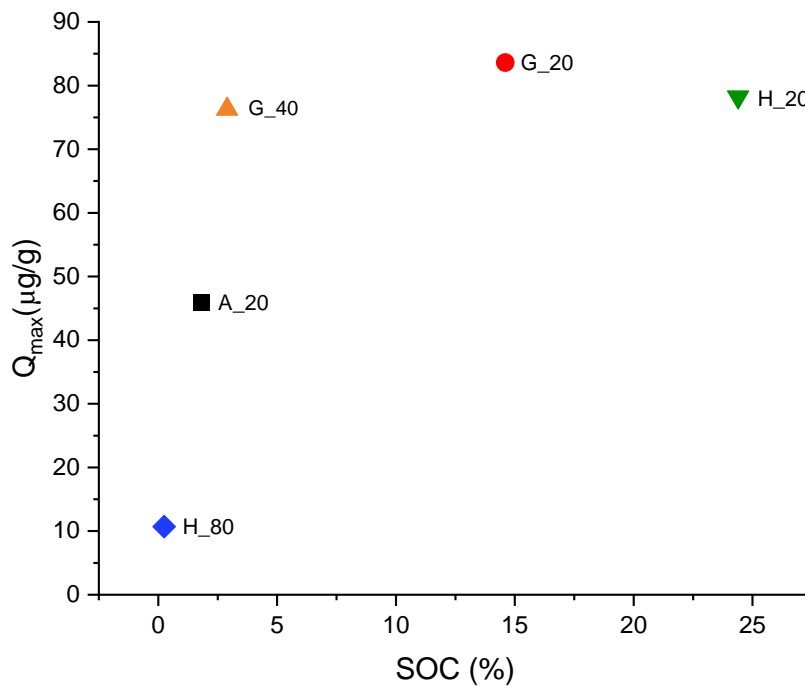
H_80), mint a feltalajoknál (G_20,H_20). A 2858-2922 cm^{-1} elnyelési sávokban megjelenő csúcsok nagyobb intenzitásúak voltak az altalajok esetében (G_40, H_80). Az 1709 cm^{-1} elnyelési sáv a karboxilcsoportban lévő karbonilcsoport vegyértékrezgésének elnyelési sávja, az altalajoknál (G_40, H_80) és a homoktalaj feltalajánál (A_20) mértük a legnagyobb intenzitású csúcsokat. Az 1648 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsoknál az aerob feltalaj minták esetén voltak nagyobbak a relatív abszorbancia értékek, összehasonlítva az anaerob karakterisztikájú mintákkal. Az A_20 mintában egyértelműen több oxidált szerves anyagot találunk (karboxilcsoport), mint a réti- és a láptalaj mintákban. Ez elsősorban abból adódik, hogy az év teljes egészében aerob körülmények között volt. A huminsavakban lévő aromásgyűrűk rezgéseit jelen esetben a 1415 cm^{-1} elnyelési sávban kapott csúcsokkal lehetne leírni, de az intenzitások között nincs jelentős különbség. Az 1220 cm^{-1} abszorpciós sáv relatív abszorbanciája a fenolos-OH csoporthoz rendelhető. Az itt megjelenő nagyobb abszorbancia értékek szerves anyag felhalmozódásra utalnak, és a legnagyobb relatív abszorbancia értékek a G_20 és H_20 mintában voltak. A minták között jelentős különbség van az 1035 cm^{-1} sávban: a feltalaj minták (A_20, G_20, H_27) esetében lényegesen nagyobb a relatív abszorbancia érték, mint az altalajok esetében. Ebben a sávban megjelenő vegyértékrezgések általában poliszacharidok és szénhidrátok C-O rezgéseit jelölik. A feltalaj minták tehát több O-alkil struktúrát tartalmaztak, mint a hidromorf altalaj minták.

A huminsav esetében számított aromássági index értékei 5,2-11,3 között mozogtak. Az A_20 rendelkezett a legnagyobb aromássági index értékkel a huminsav frakció esetében is. A huminsav minták esetében a legkisebb index értéke a G_40 és H_80-as mintának volt.

4.4.2. Az eredmények értékelése

A gyógyszerhatóanyagok megkötődését befolyásoló fő tényezők közé tartozik a talaj szervesanyag-tartalma és minősége, továbbá a talajszemcsék összességének fajlagos felülete (Kaiser et al., 1996; Nambu and Yonebayashi, 2000). A talajok rendkívül komplex rendszerek, számos szerves vegyületből és ásványi összetevőből állnak, ezért a megkötődés során megannyi mechanizmus lejátszódhat le. Mégis, a szakirodalom alapján a szorpciós kapacitást és a megkötődés erősséget elsősorban a talaj szervesanyag-tartalma befolyásolja (Chiou et al., 1979; Bielská et al., 2018). Kísérletem alapján a talajok Q_{\max} értéke nem lineárisan növekedett a talajok szervesanyag-tartalmával, hanem egyfajta telítési görbét írt le (21. ábra). Ennek oka az, hogy a talajokban lévő aktív kötőhelyek hozzáférhetőségét nagymértékben befolyásolhatja, akár gátolhatja a talajok szervesanyag-tartalma (Chen et al., 2005; Ren et al., 2018). Több kísérlet alátámasztotta, hogy a talaj lipidek eltávolítása a szerves vegyületek adszorpciójának a

növekedését eredményezi, mivel a nagy mennyiségben jelenlévő lipid komponensek gátolhatják a nagy affinitású szorpciós helyeket (Kohl & Rice, 1999; Ahangar et al., 2009). Ezen kívül a talajok összetett szénhidrát tartalma (O-alkil komponensek), szintén gátolhatja az adszorpciós folyamatokat (Mitchell & Simpson, 2012). A G_20 és H_20-as minták nagy mennyiségben tartalmaztak O-alkil csoportokat az 1035 cm^{-1} elnyelési sávban megjelenő csúcsok relatív abszorbanciája alapján, ami a Mitchell és Simpson (2012) által leírt hipotézis igazolását is jelenti. Továbbá az is bizonyított, hogy a szerves anyag egészének az eltávolítása jelentősen növeli a talajszemcsék fajlagos felületét (Burford et al., 1964; Kaiser & Guggenberger, 2003; Rabot et al., 2017), mivel a szerves anyaggal bevont talaj és ásványi részecskék felülete kisebb (Kaiser & Zech, 1998; Rabot et al., 2017).



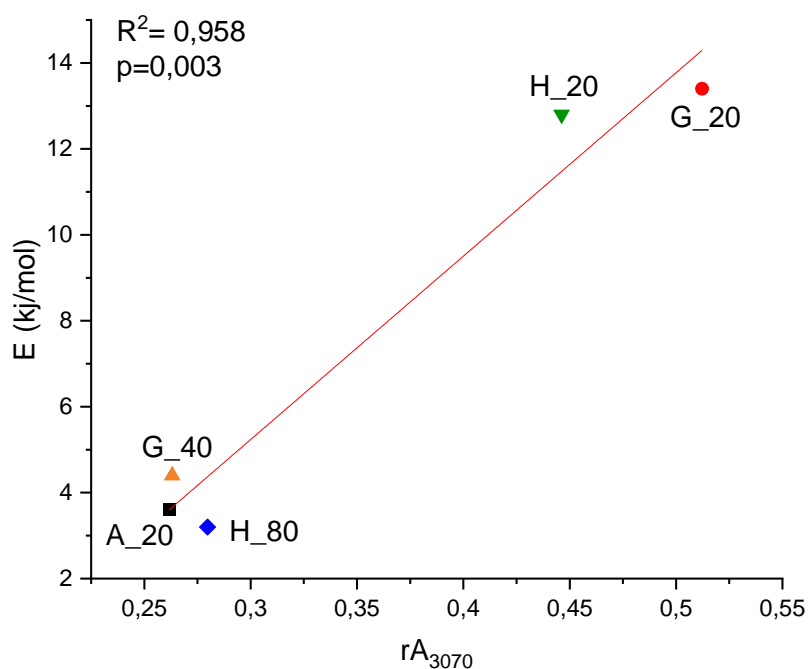
21. ábra A talaj szervesszén tartalma (SOC [%]) és a maximális adszorpciós kapacitás közötti kapcsolat (Q_{\max} [$\mu\text{g/g}$]). Az **A_20**= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; **G_20** = réti talaj, feltalaj- 20 cm; **G_40** = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; **H_20**= láptalaj, feltalaj- 20 cm; **H_80**= láptalaj, nagy agyagásvány tartalmú szint -80 cm.

Tehát a maximális adszorpciós kapacitás relatív csökkenését a két nagy szervesanyag-tartalmú minta esetében a következők okozhatják:

1. A magas szervesanyag-tartalom blokkolja a nagy aktivitású szorpciós helyeket, ezáltal csökken az EE2 megkötődésének a mértéke.
2. A szervesanyag-tartalom növekedésével csökken a fajlagos felület (4.1. fejezet, 5. táblázat), ami csökkenti az adszorpciós affinitást.

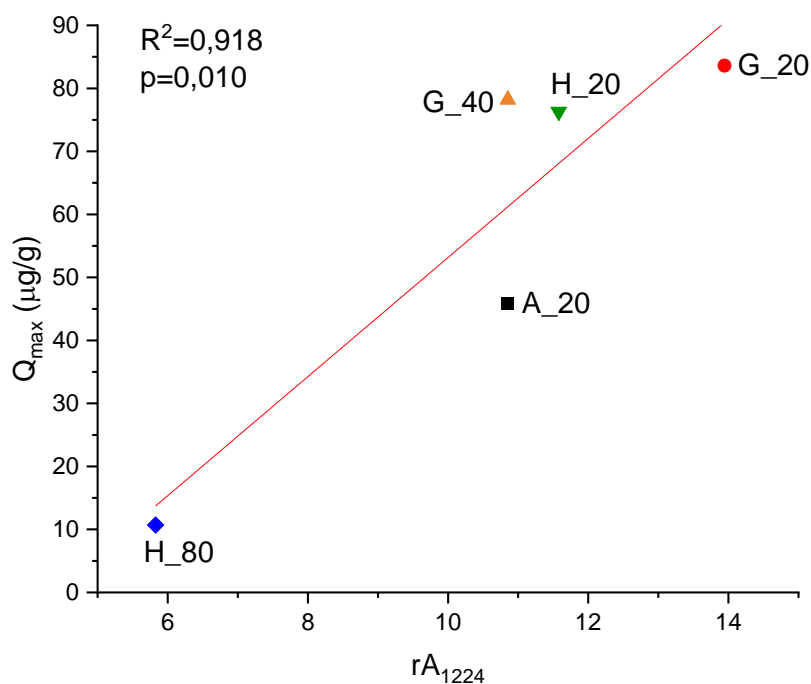
A hidrofób gyógyszerhatóanyagok főbb adszorpciós mechanizmusai lehetnek a hidrofób kölcsönhatás, π - π kölcsönhatás (elektron donor-akceptor kölcsönhatások) és a H-kötés. Sun és Zhou (2015) munkájuk során üledékeken vizsgálták a szorpciós folyamatokat és azt találták, hogy a legfőbb mechanizmus a hidrofób kölcsönhatás volt. Ezzel ellentétben Yamamoto és mtsai. (2003) kísérletében a hidrofób kölcsönhatás nem bizonyult dominánsnak. Az O-alkil-C komponensek indikátorai lehetnek a szerves anyag oxidációnak és bomlásnak (Tfaily et al., 2014). Kísérletemben a preparált huminsavak relatív abszorbanciája az 1035 cm^{-1} elnyelési sávban, információt adhat a talaj szerves anyagának a bomlási és oxidációs fokáról. A 27. táblázat adatai alapján elmondható, hogy a feltalajokban (A_20, G_20, H_20) nagy volt az O-alkil vegyületek relatív mennyisége, ami a fokozott mikrobiális aktivitásnak köszönhető. Egy korábbi tanulmány szerint, a szerves anyag lebomlási fokának a növekedésével, az EE2 megkötődésének mértéke csökken (Grathwohl, 1990). Eredményeim ennek ellentmondanak, ugyanis a szerves anyag bomlási és oxidációs fokának növekedésével, növekedett a talaj EE2 megkötő képessége. Különösen az A_20 esetében szembeötlő ez a jelenség, ahol a Q_{\max} érték rendkívül nagy lett a SOC %-hoz viszonyítva.

A talajok és üledékek szerves anyagának aromás szerkezetű részei kiemelt kötőhelyeknek számítanak, ugyanis EE2-vel π - π kötéseket hozhat létre (Lima et al., 2012). Az aromássági index alapján, az inkább átlevégőzött feltalaj minták aromássága magasabbnak bizonyult (27. táblázat), ami elsősorban a nagy lignin tartalmú növényi maradványok jelenlétének volt köszönhető. A π - π kötések fontosságát támasztja alá, hogy a szerves anyag aromás vegyületei ($rA3070$) és az adszorpciós energia (E) között erős kölcsönhatást találtam ($R^2=0,958$) (22. ábra).



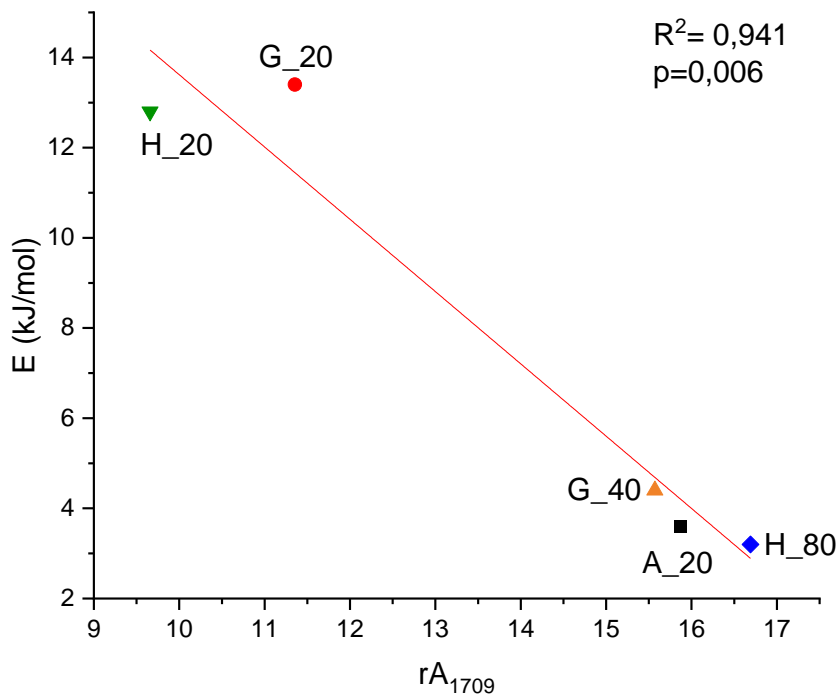
22.ábra A huminsav relatív abszorbanáciája (elnyelési sáv: 3070 cm^{-1}) és az EE2 adszorpciós energiája közötti kapcsolat (E [kJ/mol]). Az **A_20**= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; **G_20** = réti talaj, feltalaj- 20 cm; **G_40** = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; **H_20**= láptalaj, feltalaj- 20 cm; **H_80**= láptalaj, agyagfelhalmozódási szint -80 cm.

Az is kiderült kutatásomból, hogy a fenolos-OH csoportok (1220 cm^{-1}) mennyisége korrelál a Q_{max} értékekkel (23. ábra). A legnagyobb Q_{max} értékek a G_20, H_20 és G_40 minták esetében találtuk, ahol a szerves anyagban szintén sok fenolos csoport volt. Az erős adszorpciós affinitás valószínűleg az EE2 fenolos csoportja és a szerves anyag fenolos-OH csoportjai között létrejövő erős kölcsönhatásnak volt köszönhető, mivel a fenolos hidroxil-csoportok aktív protondonorok, így hidrogénkötéssel kapcsolódhatnak az EE2 molekulához (Han et al., 2012). A fenolos csoportok relatív mennyisége és az adszorpciós kapacitás közötti erős kapcsolatot megerősítik Yamamoto és mtsai. (2003) eredményei, miszerint az ösztrogének megkötődését elsősorban a fenolos csoportok mennyisége határozza meg.



23. ábra A huminsav relatív abszorbanáciája (1220 cm^{-1}) és a maximális adszorpciós kapacitás (Q_{max} [$\mu\text{g/g}$]) közötti kapcsolat. Az **A_20**= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; **G_20** = réti talaj, feltalaj- 20 cm; **G_40** = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; **H_20**= láptalaj, feltalaj- 20 cm; **H_80**= láptalaj, agyagfelhalmozódási szint -80 cm.

Továbbá erős, negatív kapcsolat mutatkozott a karboxil-csoportok mennyisége és az adszorpciós energia között: minél nagyobb volt a karboxil-csoportok relatív mennyisége, annál kisebbnek mutatkozott az EE2 megkötődésének energiája (24. ábra). A karboxil-csoportok a legkisebb mennyiségben a G_20 és H_20-as mintában voltak, mivel nagy szervesanyag-tartalmuk jelentős vízmegkötő képességgel rendelkeznek, ezáltal anaerob környezetet biztosítva. Bár a vizsgált talajok pH értékén a legtöbb karboxil-csoport negatív töltésű, az EE2 neutrális ebben a pH tartományban, így az elektrosztatikus jellegű megkötődés elenyésző mértékű lehet. Ez az összefüggés arra világít rá, hogy az EE2-höz hasonló, hidrofób molekulák nagyobb hajlandósággal kötődnek az anaerob körülmények között képződött szerves anyaghoz.



24. ábra A huminsav frakció relatív abszorbanciája (1709 cm^{-1}) és az adszorpciós energia (E) közötti kapcsolat. Az **A_20**= humuszos homoktalaj, feltalaj- 20 cm; **G_20** = réti talaj, feltalaj- 20 cm; **G_40** = réti talaj, vasfelhalmozódási szint -40 cm; **H_20**= láptalaj, feltalaj- 20 cm; **H_80**= láptalaj, agyagfelhalmozódási szint -80 cm.

A talajok oxidációs állapota befolyásolja a szerves anyag bomlását, ezért különbség van az aerob és anaerob talajok szerves anyag minőségében. A többnyire anoxikus körülmények között lévő talajok esetében jelentős mennyiségű szerves anyag felhalmozódás történt. A talaj korlátozott oxigénellátottsága miatt, a ligninben gazdag növényi maradványok bomlása gátolt, így a szerves anyagokat leginkább fenolos, aromás vegyületek jellemzik. Ezek a vegyülettípusok bizonyultak a legnagyobb adszorpciós affinitásúnak a hidrofób EE2 megkötődése során. Ezen hidromorf talajok nagy adszorpciós kapacitása (**G_20**, **H_20**), tehát nem csak a nagy szervesanyag-tartalomnak, hanem a szerves anyag minőségének is köszönhető.

4.5. A gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságainak a hatása a szorpciós folyamatokra

4.5.1. Eredmények

Az előző fejezetekben bemutattam a talajparaméterek hatását a szorpciós folyamatokra, külön hangsúlyozva az ásványi összetétel, a szerves anyag minőségének és mennyiségének a jelentőségét. A megkötődést viszont a hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai is jelentősen befolyásolhatják, ezért kilenc eltérő jellegű gyógyszermolekula (E1, E2, EE2, CBZ, DFC, LAM, LID, OXA, TRA) adszorpcióját vizsgáltam. Adszorbensként a 2017-ben mintázott talajokat alkalmaztam (<250 μm -es frakció), mivel ennél a vizsgálatnál is fontos volt a textúra hatásának csökkentése. A talajok mellett egy ásványos sztenderdet, goethitet is bevontam a vizsgálatokba (4.1. fejezet, 5. táblázat). Ebben a fejezetben kapcsolatot kerestem a hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai és az izoterma paraméterek között redundancia analízis (RDA) segítségével. Továbbá megpróbáltam meghatározni a különböző típusú gyógyszermolekulák adszorpciós mechanizmusát.

4.5.1.1. Gyógyszerhatóanyagok fiziko-kémiai paraméterei

A gyógyszerhatóanyagok logD értékét számítottam (28. táblázat), mivel ez az úgynevezett látszólagos megoszlási hányados figyelembe veszi a hatóanyagok disszociált és nem disszociált formájának az eloszlását az adott pH értékeken (Jung et al. 2013), ellentétben az un. valódi megoszlási hányadossal, amely csak a neutrális molekulák esetében használható, mivel a pH-tól függetlenül a fázisok közötti megoszlást írja le (\log_{KOW} , P). Továbbá meghatároztam a hatóanyagok disszociált és nem-disszociált formáit (α_0 , α_- , α_+), a hidrogénkötésre alkalmas akceptorok és donoratomok számát (nHBd, nHBa), a π -energiát, az aromaticitás (aromás atomok százalékos aránya a gyógyszermolekulában Ar%) és a van der Waals-féle felületet (vdWSA).

A kísérletekben alkalmazott vegyületek két nagy csoportra bonthatók, a hidrofób gyógyszerhatóanyagokra (EE2, E2, E1, CBZ és OXA) és a kísérlet kémhatásán disszociált hatóanyagokra (LAM, TRA, DFC, LID). A talajminták pH értékén a LAM nem disszociált formában volt jelen, így hidrofób hatóanyagként viselkedett. A goethit sztenderd esetében viszont a pH érték lényegesen alacsonyabb volt, így a LAM disszociált állapotban vett részt a szorpciós folyamatokban (28. táblázat).

28. Táblázat Gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai paramétereit az adszorbensek pH értékein

	logD	α_0^a	α_+^b	α_-^c	nHBd ^d	nHBa ^e	π energia	Aromaticitás %	Van der Waals felület	
A_20 (pH=7,9)	CBZ	2,77	100	0	0	2	2	29,1	40	312,2
	DFC	0,76	0	0	100	1	6	31,6	40	359,6
	EE2	3,88	97	0	3	1,97	4,03	18,5	13	460,4
	E1	4,30	98	0	2	0,98	4,02	15,6	14	426,8
	E2	3,73	96	0	4	1,96	4,04	16,5	14	436,6
	LAM	1,93	100	0	0	4	5	30,6	52	280,8
	LID	2,80	90	10	0	1,1	2,9	17,6	15	426,0
	OXA	2,92	99	0	1	1,99	5,01	33,6	39	345,8
	TRA	1,93	30	70	0	1,7	4,3	16,5	13	470,5
G_20 (pH=7,3)	CBZ	2,77	100	0	0	2	2	29,1	40	312,2
	DFC	0,88	0	0	100	1	6	31,6	40	359,6
	EE2	3,90	100	0	0	2	4	18,5	13	460,4
	E1	4,31	100	0	0	1	4	15,6	14	426,8
	E2	3,74	100	0	0	2	4	16,5	14	436,6
	LAM	1,92	99	0	1	4,01	4,99	30,6	52	280,8
	LID	2,63	61	39	0	1,39	2,61	14,8	15	430,2
	OXA	2,92	100	0	0	2	5	33,6	39	345,8
	TRA	1,13	5	95	0	1,95	4,05	16,5	13	470,5
H_20 (pH=7,5)	CBZ	2,77	100	0	0	2	2	29,1	40	312,2
	DFC	0,84	0	0	100	1	6	31,6	40	359,6
	EE2	3,89	100	0	0	1,99	4,01	18,5	13	460,4
	E1	4,31	100	0	0	0,99	4,01	15,6	14	426,8
	E2	3,74	100	0	0	1,99	4,01	16,5	14	436,6
	LAM	1,92	100	0	0	4,01	4,99	30,6	52	280,8
	LID	2,69	70	30	0	1,3	2,7	17,6	15	426,0
	OXA	2,92	100	0	0	2	5	33,6	39	345,8
	TRA	1,30	7	93	0	1,93	4,07	16,5	13	470,5
Goethit (pH=4,7)	CBZ	2,77	100	0	0	2	2	29,1	40	312,2
	DFC	4,15	76	0	24	1,77	5,23	33,2	40	360,3
	EE2	3,90	100	0	0	2	4	18,5	13	460,4
	E1	4,31	100	0	0	1	4	15,6	14	426,8
	E2	3,75	100	0	0	2	4	16,5	14	436,6
	LAM	-0,43	0	100	0	5	4	31,6	52	285,3
	LID	-0,60	0	100	0	2	2	14,8	15	430,2
	OXA	2,92	100	0	0	2	5	33,6	39	345,8
	TRA	-1,05	0	100	0	2	4	16,5	13	470,5

^a Gyógyszerhatóanyag nem-disszociált formájának eloszlása az adott adszorbens pH értékén.

^b Gyógyszerhatóanyag pozitív töltéssel rendelkező formájának eloszlása az adott adszorbens pH értékén.

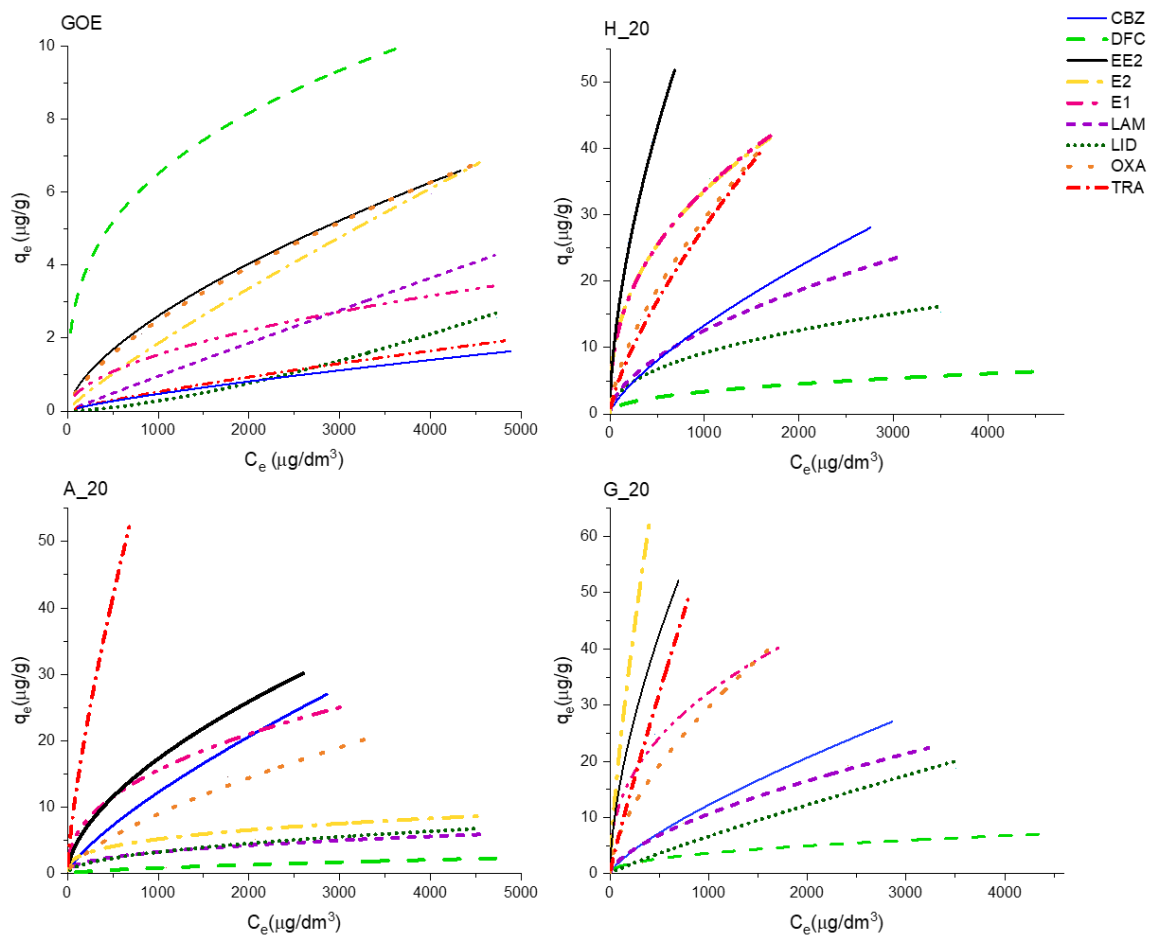
^c Gyógyszerhatóanyag negatív töltéssel rendelkező formájának eloszlása az adott adszorbens pH értékén.

^d Hidrogénkötésre alkalmas donortomok száma

^e Hidrogénkötésre alkalmas akceptorok száma

4.5.1.2. A gyógyszerhatóanyagok adszorpciójának értékelése Langmuir- és Freundlich- izotermákkal

Az adszorpció mértékében nagy különbségek voltak megfigyelhetők mind a hatóanyagok, mind az adszorbensek tekintetében (25. ábra). A hidrofób hatóanyagok (ösztrogénok (E1, E2, EE2), CBZ és OXA)) nagyobb mennyiségben kötődtek meg a talajmintákon, mint a savas jellegű DFC. A goethiten végzett kísérleteknél átlagosan sokkal kisebb mértékű megkötődést figyeltem meg a neutrális hatóanyagok esetében: a legnagyobb adszorbeált mennyiség a DFC-nál volt, míg a legkisebb a hidrofób CBZ-nél (29. táblázat).



25. ábra A kilenc hatóanyag Freundlich-izoterma illesztése az alábbi adszorbenseken:

GOE=goethit, G_20= Réti talaj-20 cm, A_20= Homoktalaj-20 cm, H_20= Láptalaj-20 cm. A

c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = adszorbeált tömeg [$\mu\text{g}/\text{g}$].

29. táblázat Az adszorbeált gyógyszerhatóanyagok mennyisége százalékosan kifejezve

Gyógyszerhatóanyagok	Adszorpció (%)*			
	A_20	G_20	H_20	GOE
CBZ	44-63	44-63	46-65	3-6
DFC	5-20	19-41	17-40	28-68
EE2	49-81	86-96	87-96	12-19
E1	38-76	64-95	66-93	5-16
E2	10-87	62-96	65-91	11-18
LAM	7-42	36-60	39-67	7-8
LID	10-23	18-36	27-71	3-7
OXA	33-64	67-85	67-93	11-19
TRA	89-96	84-91	67-89	3-6

*A megkötődés mértéke koncentráció függő volt, ezért a százalékos értékeket tartományban adtam meg (koncentráció tartomány: 0,1-5 mg/dm³).

A hidrofób hatóanyagok (CBZ, EE2, E1, E2, LAM és OXA) megkötött mennyiségében csak kisebb különbségek voltak a G_20 és H_20 mintáknál, de az adszorpciós izotermák lefutása szignifikánsan eltérő volt. A disszociált hatóanyagok közül a TRA kötődött meg a legnagyobb mértékben a talajmintákon (67-96%), míg a DFC a legkisebb mértékben (5-41%). Az ásványi sztenderd (GOE) esetében a megkötődés mértékének a sorrendje a következőképpen alakult: DFC>>EE2>E2>OXA>E1>LAM>LID≈CBZ≈TRA.

Az adszorbensek monomolekuláris lefedettségét kifejező Q_{\max} érték hatóanyagonként és adszorbensenként is változatosan alakult (30. táblázat). A hidrofób vegyületek (EE2, E2, E1 és OXA) Q_{\max} értékei nagyobbak bizonyultak (44-160 µg/g) a nagy szervesanyag-tartalmú talajminták esetében (G_20, H_20), mint a homoktalaj vagy goethit mintáknál (4,6-45,8 µg/g). Meglepő módon a CBZ-nél alig volt különbség a talajminták Q_{\max} értékei között (61,6-63,3 µg/g). A pozitív töltésű TRA adszorpciós kapacitása kiemelkedően magas volt a talajmintáknál (96,1-347 µg/g), míg a negatív töltésű DFC Q_{\max} értéke meglehetősen alacsony volt (2,7-8,9 µg/g). Figyelembe kell azt is venni, hogy a Langmuir illesztésből számolt Q_{\max} érték az izoterma lefutásából számolt elméleti maximális érték, ami sokszor nem azonos a valóban maximálisan adszorbeálható értékekkel. Ha az izoterma lefutása meredek, a modell gyakran túlbecsüli a maximálisan megköthető értékeket. A vizsgálatok során a DFC kötődött meg a legnagyobb mértékben a GOE mintán, míg az adszorpciós izoterma meredekségéből számolva a

legnagyobb Q_{\max} értéke az E1-nek volt (30. táblázat). A Langmuir-izotermából számolt K_L állandó, a szorpciós kölcsönhatások erősségét írja le. Általánosságban elmondható, hogy a hidrofób tulajdonságú ösztrogének (EE2, E2, E1) adszorpciós affinitása nagy volt a talajmintákhoz. A GOE-nél a DFC-nek kiemelkedően nagy K_L értéke volt, tehát az ásványi sztenderd és a DFC között alakult ki a legerősebb kölcsönhatás.

A Freundlich izotermából számolt relatív adszorpciós kapacitás értékek hasonló tendenciát mutattak a gyógyszermolekulák között (30. táblázat). A talajmintáknál a legnagyobb K_F értékekkel az ösztrogének (EE2, E2, E1) rendelkeztek, míg a GOE-nél a DFC. Az n minden molekula esetében kisebb volt, mint egy (0,29-0,93). A talajok esetében a hidrofób jellegű ösztrogének vettek fel kis n értéket, ami azt jelenti, hogy erős kölcsönhatással kötődtek meg. A GOE-nél a legnagyobb adszorpciós energia értékkel a DFC rendelkezett, míg a neutrális molekuláknál (CBZ, E2) viszonylag kisebb értékek voltak.

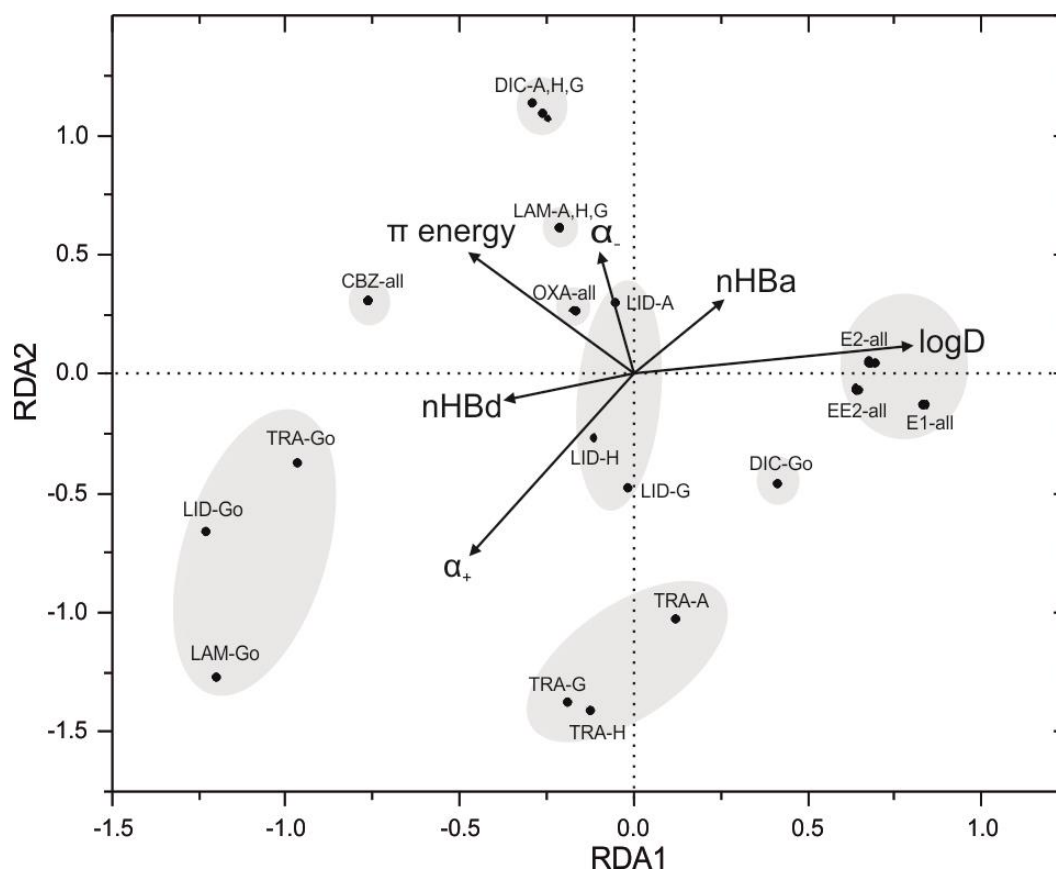
30. Táblázat A kilenc gyógyszerhatóanyag adszorpció izoterma paraméterei

	Freundlich-izoterma											
	A_20			G_20			H_20			Goethit		
	K_f (($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/dm}^3$) ⁿ)	n	R ²	K_f (($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/dm}^3$) ⁿ)	n	R ²	K_f (($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/dm}^3$) ⁿ)	n	R ²	K_f (($\mu\text{g/g}$)/($\mu\text{g/dm}^3$) ⁿ)	n	R ²
CBZ	0,07±0,00	0,75±0,00	0,998	0,07±0,00	0,75±0,01	0,998	0,08±0,00	0,73±0,00	0,999	0,001±0,000	0,93±0,04	0,980
DFC	0,01±0,00	0,66±0,03	0,979	0,06±0,01	0,62±0,01	0,981	0,06±0,00	0,59±0,00	0,979	0,296±0,015	0,46±0,01	0,953
EE2	0,31±0,02	0,58±0,01	0,992	0,92±0,03	0,62±0,00	0,998	1,09±0,03	0,59±0,01	0,995	0,028±0,005	0,66±0,02	0,962
E2	0,73±0,05	0,29±0,01	0,973	0,72±0,04	0,75±0,01	0,998	2,08±0,17	0,40±0,01	0,963	0,005±0,001	0,86±0,02	0,996
E1	0,80 ±0,05	0,43±0,01	0,970	0,80±0,05	0,43±0,01	0,970	1,99±0,01	0,41±0,00	0,979	0,044±0,004	0,52±0,01	0,963
LAM	0,07±0,02	0,56±0,03	0,977	0,14±0,01	0,63±0,01	0,987	0,26±0,04	0,56±0,02	0,988	0,002±0,001	0,90±0,05	0,977
LID	0,04±0,02	0,62±0,06	0,969	0,02±0,00	0,85±0,01	0,957	0,41±0,03	0,3±0,01	0,985	0,002±0,001	0,81±0,03	0,952
OXA	0,08±0,01	0,68±0,02	0,989	0,40±0,03	0,62±0,01	0,996	0,33±0,01	0,65±0,00	0,997	0,026±0,010	0,67±0,05	0,982
TRA	0,46±0,03	0,73±0,02	0,993	0,12±0,00	0,90±0,00	0,999	0,18±0,01	0,73±0,00	0,999	0,003±0,001	0,78±0,03	0,966

	Langmuir-izoterma											
	A_20			G_20			H_20			Goethit		
	Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10 ⁻³) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R ²	Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10 ⁻³) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R ²	Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10 ⁻³) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R ²	Q_{\max} ($\mu\text{g/g}$)	K_L (10 ⁻³) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	R ²
CBZ	63,3±0,9	0,25±0,00	0,999	63,9±1,7	0,25±0,01	0,999	61,6±0,6	0,29±0,01	0,999	9,8±0,1	0,04±0,02	0,980
DFC	2,7±0,3	0,58±0,10	0,979	8,9±0,3	0,86±0,06	0,996	7,7±0,1	0,95±0,01	0,996	10,3±0,3	2,61±0,16	0,993
EE2	45,8±1,4	0,66±0,03	0,994	83,6±1,2	2,14±0,08	0,997	78,3±1,6	2,52±0,08	0,998	12,1±0,9	0,28±0,03	0,975
E1	8,7±0,6	2,49±0,46	0,987	160,0±6,9	1,56±0,08	0,998	45,8±1,0	3,15±0,17	0,998	31,1±3,8	0,06±0,01	0,996
E2	28,7±0,5	1,42±0,08	0,997	44,0±0,4	3,07±0,16	0,995	45,6±0,1	3,25±0,02	0,995	4,6±0,1	0,52±0,03	0,978
LAM	8,4±0,5	0,64±0,10	0,984	39,0±0,8	0,38±0,02	0,988	35,4±,0	0,59±0,06	0,989	15,9±2,3	0,07±0,01	0,977
LID	12,3±2,6	0,34±0,09	0,960	71,4±0,8	0,11±0,00	0,968	20,0±0,8	0,94±0,07	0,979	3,8±0,6	0,14±0,03	0,962
OXA	40,5±2,4	0,29±0,02	0,991	68,0±2,0	0,82±0,03	0,995	73,4±1,3	0,70±0,01	0,995	12,6±2,5	0,26±0,08	0,990
TRA	119,9±6,6	1,08±0,05	0,991	347,0±13,1	0,20±0,01	0,998	96,1±2,2	0,43±0,02	0,994	5,0±0,3	0,11±0,01	0,967

4.5.2. Eredmények értékelése

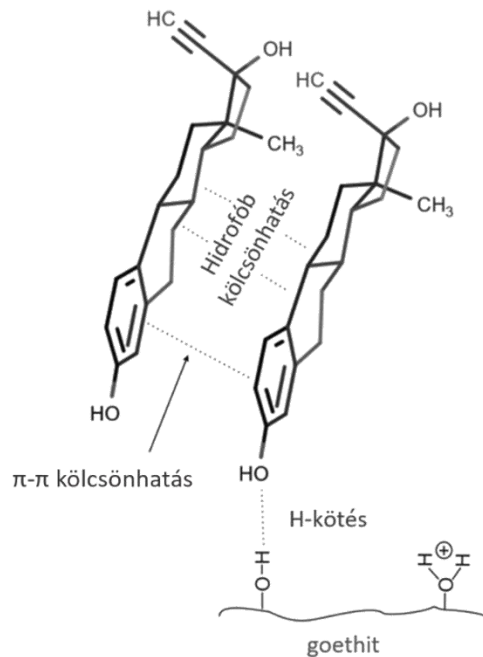
A gyógyszerhatóanyagok megkötődése a talajokban számos kölcsönhatás útján mehet végbe. Ezek közé tartoznak a hidrofób kölcsönhatások, a hidrogénkötés, a van der Waals-kölcsönhatások (π - π kölcsönhatás), a ligandumcsere, az ionos részek között kialakuló Coulomb-vonzás és az elektrondonor-akceptor mechanizmusok (EDA) (Keiluweit & Kleber, 2009). Az adszorpciós paraméterek és a gyógyszerhatóanyagok fizikokémiai tulajdonságai közötti komplex kapcsolat feltárásához redundancia analízist (RDA) alkalmaztunk. A függőváltozók az adszorpciós paraméterek (Q_{\max} , K_L , K_F , n), míg a magyarázó változók a 28. táblázatban lévő hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai voltak. A kilenc változóból hatot használtunk fel az RDA analízisben a multikollinearitást kiküszöbölendő: $\log D$, hidrogénkötésre alkalmas akceptorok és donoratomok száma (n_{HBa} , n_{HBd}), hatóanyagok disszociált formái (α_- , α_+) és a π energia (26. ábra). A két főtengety a variancia 34,5%-át magyarázta, tehát a hatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai hatással voltak a megkötődésre. Azonban ez azt is jelenti, hogy a variancia több, mint 60%-t más változók magyarázzák, mint pl. adszorbensek paraméterei (pH, SOM, ásványos összetétel).



26.ábra A magyarázó változók és az adszorpciós kölcsönhatások közötti kapcsolatot bemutató biplot (Az „A”: homoktalaj, „G”: réti talaj, „H”: láptalaj, „Go”:goethit és az „all”: az összes adszorbenst jelöli. A nyilak a 28. táblázatban található magyarázó változókat jelölik)

Az ösztrogének (E1, E2, EE2) hidrofóbicitása (logD) jelentős hatással volt azok megkötődésére (26. ábra), hiszen a talajon és goethiten lejátszódó szorpciós folyamatok során erős korreláció volt az ösztrogének logD értékei és az adszorpciós kölcsönhatások között. (Ezt a magyarázó változót reprezentáló nyíl és az adott objektumba mutató vektor, pl. E1-all, közötti szög mutatja: minél kisebb ez a szög, annál nagyobb a korreláció mértéke, hiszen $\cos 0^\circ = 1$ és $\cos 90^\circ = 0$.) A szteroid hormonok esetében nem volt különbség a talajok és a goethit között az ordinációs térben. Számos tanulmány szerint, a hidrofób vegyületek talajokon és üledékeken történő megkötődéskor a hidrofób kölcsönhatások dominálnak (Franco et al., 2009; Higgins & Luthy, 2007; Rybacka & Andersson, 2016). A SOM-on kívül a talaj ásványi fázisa is közreműködhet a hidrofób hatóanyagok szorpciójában (Murphy et al., 1990). Az agyagásványok sziloxán és alumínol felületei intermolekuláris kölcsönhatások révén hozzájárulhatnak a hatóanyagok megkötéséhez (Van Emmerik et al., 2003). Az ásványi fázis szerepét a hidrofób hatóanyagok megkötésében az RDA analízis alátámasztotta, ugyanis a logD nem csak a talaj-ösztrogének

hanem a goethit-szteroid hormon rendszert is szabályozta. Lima és mtsai. (2011) tanulmánya alapján, a szteroid hormonok hidrogén-kötéseken keresztül kapcsolódnak a goethithez, majd az adszorbeált hatóanyagra további ösztrogénmolekulák kapcsolódnak aggregátumokat képezve. Ezért feltételezhetjük, hogy az általunk vizsgált ösztrogének megkötődése a talajokon és a goethiten is ehhez hasonló mechanizmusokon keresztül valósul meg (27. ábra).

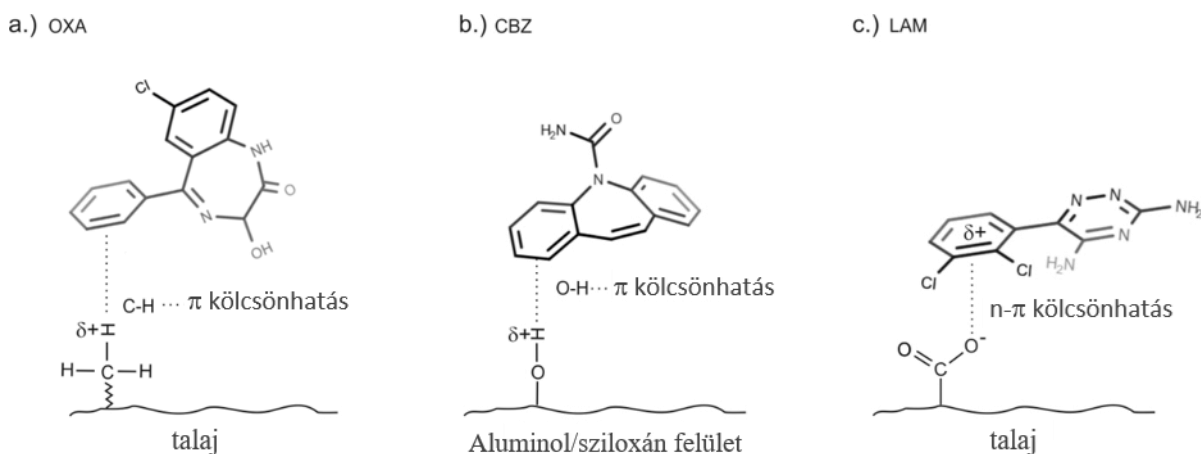


27. ábra Az EE2 adszorpciós mechanizmusa goethiten

A hidrogénkötés is fontos adszorpciós mechanizmusnak bizonyult az ösztrogének esetében: a hidrogénkötésre alkalmas akceptorok száma (nHBA) korrelált az adszorpciós kölcsönhatásokkal (26. ábra). Az ösztrogénmolekulák négy akceptorhellyel rendelkeznek (két O atom-két nem kötő elektrópárral), amelyek képesek H-kötést kialakítani az adszorbensek (talaj+goethit) –OH csoportjaival (Neale et al., 2009; Qi & Zhang, 2016; Tolls, 2001; Van Emmerik et al., 2003). A Q_{\max} értékek közötti különbségek ellenére (30. táblázat), az ösztradiolok adszorpciós mechanizmusa hasonló lehetett a talajokon és goethiten egyaránt.

Az elektrondonor-akceptor (EDA) komplexek létrejötte szintén fontos adszorpciós mechanizmus a talaj szerves anyaga és gyógyszerhatóanyagok között. Az OXA, CBZ és LAM nagy π -energiájuknak köszönhetően (28. táblázat) π - π kölcsönhatásokon keresztül képesek gyenge, nem kovalens kötéseket kialakítani a SOM aromás jellegű részeivel (Keiluweit & Kleber, 2009; Senesi, 1992; Zhao et al., 2017). Az RDA alapján, az OXA, CBZ és LAM megkötődését nagymértékben a π -energiájuk szabályozza (26. ábra), ami többféle EDA-kölcsönhatás kialakulására is utalhat (π - π , n - π , $\text{OH}\cdots\pi$ és $\text{C-H}\cdots\pi$). A felsorolt

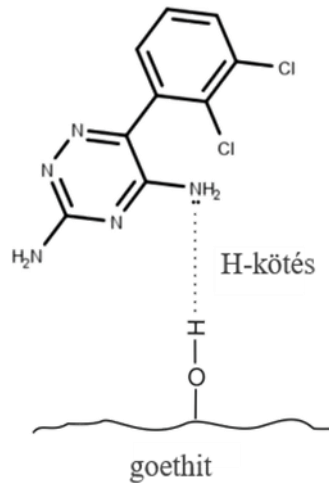
gyógyszerhatóanyagok elektronban gazdag aromás ligandumai elektrondonorként képesek kölcsönhatásba lépni a szerves anyagok elektronakceptoraival, például a kinonokkal (Senesi, 1992; Zhu et al., 2004). Bár a C-H... π kölcsönhatásokat nagyon gyengének értékelik (0,5-1 kcal/mol) (Kumar & Balaji, 2014), mégis jelentős adszorpciós mechanizmusnak bizonyul az aromás szerkezetek (pl. gyógyszermolekulák) és a talaj között (Reid et al., 2013). Szintén meghatározó szerepük van az alifás C-H donorok és az aromás π -akceptorok, valamint az aromás C-H donorok és aromás π -akceptorok között fellépő kölcsönhatásoknak. Továbbá lehetséges interakció alakulhat ki a felületi hidroxilcsoportok és az aromás gyógyszermolekulák π -orbitálisai között, OH... π kölcsönhatáson keresztül (Cusumano és Low, 1971). Az említett kölcsönhatás (OH... π) révén az OXA, a CBZ és a LAM megkötődhetett a szilanol- és alumínium csoportok felületén (28. ábra) (Jabraoui et al., 2019). Ezek a molekulák viszont n- π kölcsönhatások révén is kapcsolódhatnak a talaj szerves anyagához. A SOM $-\text{COO}^-$ csoportjainak nem kötő elektronjai, amelyek a vizsgált talajmintákban nagy mennyiségben voltak jelen, erős n-donorként viselkednek a π -akceptorral rendelkező gyógyszerhatóanyagokkal való n- π kölcsönhatásokban (Qu et al., 2008). A LAM és OXA Cl-csoportja elektronelvonó csoportnak tekinthető, ezért kiváló π -akceptorok lehetnek az adszorpciós folyamatokban (Keiluweit & Kleber, 2009).



28. ábra EDA kölcsönhatások az adszorbensek és a gyógyszerhatóanyagok között

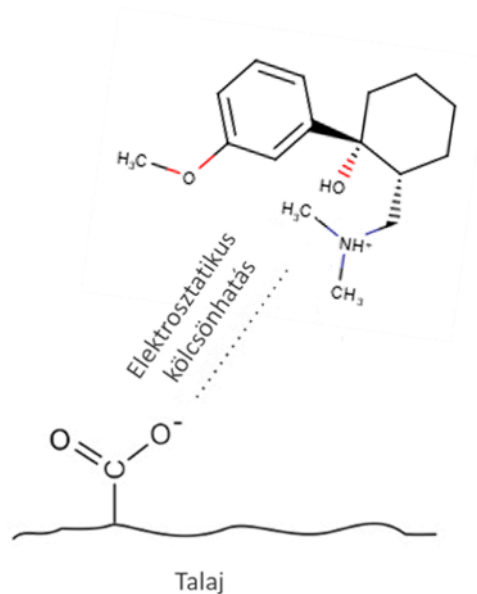
A LAM, LID és TRA adszorpciós folyamatait a goethiten elsősorban pozitív töltésük és a hidrogénkötések kialakítására való hajlamuk szabályozza, ahogyan ezt az RDA analízis megmutatta (26. ábra). A gyógyszermolekulák pozitív töltésű formájának az aránya mindhárom hatóanyag esetében 100 % volt a goethit-gyógyszermolekula rendszer pH-ján, továbbá a goethit felületének a töltése is dominánsan pozitív volt. Feltételezhetően a pozitív töltésű $-\text{OH}_2^+$ csoportok és a protonált hatóanyagok között erős taszító erők léptek fel,

ugyanakkor a molekulák erős hidrogén donor helyekkel rendelkeztek (-NH, -NH₂, -OH). A taszító erők ellenére a gyógyszerhatóanyagok nagy Q_{max} értékei hidrogénkötések kialakulására utalnak az aminos és a goethit felületi hidroxilcsoportjai között (29. ábra).



29. ábra Hidrogén-kötés a lamotrigin és az ásványi sztenderd között

A vizsgált talajok kémhatásán a TRA-ban pozitív töltések domináltak (70-95%), ennek megfelelően erős összefüggést mutatott az RDA analízis a molekula pozitív töltése és az adszorpciós kölcsönhatások között (26. ábra). Az adott talaj pH-kon a TRA kationos formája vált dominánssá (R₂-NH⁺), míg a szerves anyag legtöbb változó töltésű helye negatív (-COO⁻, Ph-O⁻) volt, ráadásul az ásványi talajrészecskék is negatív töltést hordoznak. A talaj és TRA között kölcsönhatás Coulomb-erők által valósulhat meg (30. ábra), amit a megkötött mennyiség (29. táblázat) és a nagy Q_{max} érték (30. táblázat) egyaránt igazol. Az eredmények arra utalnak, hogy a szerves anyagok -COO- és -O- csoportjai nagy affinitást mutatnak a pozitív töltésű hatóanyagok felé, hiszen a karboxil csoportok pKa értéke 2,5-5 körül van, így a talajminták kémhatásán (pH>7) a szerves anyagban lévő -COOH csoportok nagy része disszociálódott negatív töltésű karboxilátokká (-COO⁻) (Paul et al., 2015).



30. ábra Elektrosztatikus kölcsönhatás a tramadol (TRA) és a talajok között

A TRA-lal ellentétben a kísérlet körülményei között a DFC anionos formában volt jelen (28. táblázat), így az adszorpció során elektrosztatikus taszító erők léptek fel a talajrészecskék negatív töltései és a negatív töltésű DFC között, ami miatt lényegesen kisebb mennyiség kötődött meg a talajmintákon (29. táblázat). Az adszorpciót elsődlegesen a π -energia szabályozta (26. ábra), feltehetően n - π kölcsönhatásokon keresztül: a talajok deprotonált hidroxilcsoportjai ($-O^-$) π -akceptorként képesek kölcsönhatásba lépni a DFC molekula elektronszegény aromás részeivel (Chen et al., 2008). Azonban a goethiten lejátszódó szorpciós folyamatokat egészen más mechanizmusok irányíthatják, a DFC nagy adszorpciós affinitásának oka feltehetően az, hogy a GOE adszorpciós helyeinek nagy része pozitívan töltött, mivel a PZC értéke 8,3 körül van (Antelo et al., 2005). A pozitív töltésű adszorpciós helyek nagyrészt a savas karakterű, vagyis a negatív töltésű hatóanyagok (DFC) megkötésében kiemelt szerepet játszanak. A savas karakterű hatóanyagok alacsony kémhatáson nagyrészt neutrális formájúak ($\text{pH } 4 = \text{DFC } 76\% \text{-ban } \alpha_0$), így hidrofób kölcsönhatásokat is ki tudnak alakítani (J. Li et al., 2020). A goethit-DFC rendszer pH -ján (~ 4) a DFC $-O^-$ csoportjai protonálódtak, így az adszorpció során 76%-ban nem-disszociált formában volt jelen a gyógyszermolekula, ami lehetővé tette a hidrofób kölcsönhatásokat, valamint a H-kötések kialakulását.

5. Következtetések

- A talajokba kerülő gyógyszerhatóanyagok az emberi tevékenység hatására a mélybe mosódhatnak: a.) egyrészt, mert a talajművelés miatt a humuszos homoktalajok szántott szintjében a szerves anyag mennyisége csökkenhet, másrészt b.) a vízrendezés hatására a hidromorf talajok (lápos réti talaj, láptalaj) szerves anyag minősége és mennyisége is megváltozik. A feltalaj szerves anyag tartalmának a csökkenésével a gyógyszerhatóanyagok deszorpciója növekszik (pl. CBZ, EE2), ezáltal a beszivárgó csapadékvízzel együtt azok a talajrendszer mélyebb szintjeibe és rétegeibe is eljuthatnak.
- A talajok fajlagos felülete és agyag-tartalma leginkább a deszorpciós folyamatokat kontrollálja – ezért a kimosódási illetve bioakkumulációs modellekben fontos faktorok lehetnek.
- A gyógyszerhatóanyagok megkötődésének mértékét nem csak a talaj/üledék szerves anyag mennyisége, hanem a minőség is befolyásolja – ezért fontos lehet a szerves anyag minőség meghatározása a potenciálisan veszélyeztetett területeken.
- A szerves anyag anaerob bomlásának következtében a vízhatású talajok szerves anyagának minősége jelentősen eltért a jól levegőzött talajokétól. Nagyban növelte a talajok megkötő képességét illetve csökkentette a deszorbeálódó gyógyszerhatóanyagok mennyiségét, ezért a hidromorf területek kockázatelemzése eltérhet a nem vízhatású területekétől.
- A gyógyszerhatóanyagok és hormonok fizikai-kémiai tulajdonságai a teljes variancia csupán egyharmadát magyarázták, ami azt jelenti, hogy nagyrészt az adszorbensek fizikokémiai paraméterei (pl. pH, szervesanyag-tartalom) befolyásolják a gyógyszerek megkötődését.
- A gyógyszerhatóanyagok kémiai tulajdonságainak megváltozása nem választható el környezeti paraméterek megváltozásától: a pH változásával módosul a gyógyszerhatóanyag disszociált és nem disszociált frakciójának az aránya, például a TRA esetében a pozitívan töltött frakciók eloszlása a kémhatás kismértékű ingadozása esetében is módosul.
- Azon hidrofób gyógyszerhatóanyagok esetében, amelyek szerkezete független a talajtényezőkhöz (pH stb.) változásától, az adszorpciós mechanizmusok azonosak mind a talajok, mind a goethit esetében.

6. Összefoglalás

A környezetben megjelenő gyógyszermolekulák sorsa számos egymással összefüggő folyamaton múlhat. A talajba került hatóanyagok útját és az általuk kiváltott környezeti kockázatot elsősorban a talajszemcséken lejátszódó megkötődési és felszabadulási folyamatok befolyásolják. A kutatásom során ezen anyagok adszorpciós-deszorpciós viselkedését, valamint az azokat befolyásoló tényezőket vizsgáltam a talajtulajdonságokon és a hatóanyagok fizikokémiai paraméterein keresztül. A talajparaméterek közül elsősorban a talaj szerves anyagának mennyiségi és minőségi hatását vizsgáltam, ugyanis a talajminták eltérő összetétele jelentősen befolyásolta a hatóanyagok megkötődésének mértékét (CBZ, DFC, EE2). A jelentős szervesanyag-tartalommal jellemezhető feltalajminták nagyobb mennyiségben kötötték meg a gyógyszermolekulákat, míg a mélységgel az adszorbeált mennyiség fokozatosan csökkent. A deszorpciós kísérleteknél a felszabadult hatóanyagok mennyisége is a mélységgel változott. Ezzel ellentétben a deszorpció mértéke a talajminták felszíni részében volt a legkisebb, a mélységgel pedig nőtt. Azoknál a mintáknál, ahol a mélyebb szintek nagyobb agyagásvány tartalommal voltak jellemezhetők (pl. lápos réti talaj C-szint), lényegesen kevesebb hatóanyag tudott újra felszabadulni. A talaj fizikai-kémiai tulajdonságainak a vizsgálata által elmondható, hogy a deszorbeált hatóanyagok mennyiségét elsősorban a talaj fajlagos-felülete és agyagtartalma befolyásolta. A szerves anyag mennyiségén túl, annak minősége is hatást gyakorol az adszorbeált gyógyszermolekulák mennyiségére. A hidromorf területeken képződött talaj szerves anyaga (réti talaj, láptalaj) különbözött az aerob körülmények között képződött talajokétól (homoktalaj), mivel a folyamatos vízhatás miatt a növényi részek bomlása rendkívül korlátozott volt a lápos területeken, ezért az itt képződött szerves anyag nagy mennyiségben tartalmazott aromás és fenolos vegyülettípusokat. Az előbb említett vegyülettípusok aktív kötőhelyeknek bizonyultak, ugyanis a hidrofób tulajdonságú EE2 fokozott megkötődést mutatott ezeken a talajmintákon. Az adszorpciót befolyásoló tényezők további vizsgálatánál kiderült, hogy az EE2-hoz hasonló erősen hidrofób hatóanyagok megkötődése független a környezeti tényezők megváltozásától (pl. pH), míg a disszociált hatóanyagok esetében (pl. DFC, LID, TRA) a szorpciós folyamatok nem választhatók el ezektől a tényezőktől. Ezen környezeti tényezők, mint pl. a kémhatás, nem csak a disszociált gyógyszermolekulák töltésére vannak hatással, hanem a talajok változó töltésére is. A talajok töltés arányának módosulásával, a töltéssel rendelkező hatóanyagok adszorbeált és deszorbeált mennyisége is változhat. Ezen tényezők együttes vizsgálata lehetővé tette a gyógyszermolekulák mozgásának pontosabb megértését különböző összetételű talajok esetében.

7. Summary

The fate of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) in the environment may depend on a number of interrelated processes. Their environmental risk is mainly influenced by their adsorption and desorption processes in the soil. The present work was aimed to investigate how (i) the soil properties, (ii) the quantity and quality of soil organic matter and (iii) the physico-chemical properties of the pharmaceuticals modify the sorption processes of the PhACs. The different composition of the soil samples significantly affected the amount of adsorbed PhACs (CBZ, DFC, EE2). Topsoil samples with a high organic matter content adsorbed higher amounts of PhACs, while the amount of adsorbed PhACs decreased gradually with depth. In desorption experiments, the amount of PhACs released also varied with depth. In contrast, the rate of desorption was lowest at the topsoil samples and increased with depth. In samples where the deeper levels were characterised by higher clay mineral content (e.g. the C-level of the Histic Gleysol), significantly less PhACs could be desorbed. The physico-chemical properties of the soil showed that the amount of the desorbed PhACs mainly influenced by the specific surface area and clay content of the soil. In addition to the amount of organic matter, its quality also influences the amount of PhACs adsorbed. The organic matter in soils formed in hydromorphic conditions (Gleysol, Histosol) differed from soils formed under aerobic conditions (Arenosol), because the organic matter in different decomposition stages and with different quality based on redox status. More aromatic and phenolic compounds were found in reduced, anaerobic layers where substantial organic matter accumulation occurred. These two types of compounds were found to be active binding sites, as hydrophobic EE2 showed increased adsorption in these soil samples. Further investigation of the factors influencing adsorption showed that the sorption of highly hydrophobic PhACs such as EE2 is independent of changes in environmental factors (e.g. pH), whereas for ionizable compounds (e.g. DFC, LID, TRA) the sorption processes cannot be separated from these factors. Even small changes in pH can result in changes in the size of the fraction of positively charged molecules (e.g. TRA), which affects the amount of PhACs adsorbed. These environmental factors, such as pH, affect not only the charge of ionizable PhACs, but also the variable charge of soils. This study could be useful for understanding of the movement of PhACs in soils formed under different conditions.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik a doktori dolgozatom elkészítésében valamilyen formában a segítségemre voltak. Köszönöm témavezetőimnek, Filep Tibornak és Szalai Zoltánnak a szakmai támogatásukat. Külön köszönöm Szalai Zoltánnak és Kondor Attilának, hogy biztosította a doktori kutatásomhoz mind a laboratóriumi, mind az anyagi háttérrel. Szeretném megköszönni az Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Környezet- és Tájföldrajzi Tanszékének és tanszékvezetőjének, Magyar Enikőnek, hogy doktor hallgatóként részese lehettem a tanszéknek. Köszönöm a CSFK Földrajztudományi Intézet, Környezetföldrajzi kutatócsoport minden tagjának a laboratóriumi és szakmai segítségét. Külön köszönettel tartozom Vancsik Annának és Holman-Gresina Fruzsinnak szakmai és baráti segítségükért. Köszönöm Bauer Lászlónak és Kovácsné Varga Katalinnak a laborban elvégzett munkájukat és támogatásukat. Külön köszönöm családomnak, páromnak és a barátaimnak, hogy mindenben támogattak és a végsőkig bíztattak.

A dolgozatom az innovációs és technológiai minisztérium kooperatív doktori program doktori hallgatói ösztöndíj programjának a nemzeti kutatási, fejlesztési és innovációs alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. Továbbá a doktori kutatásom a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFI Alapból nyújtott támogatásával, egy NVKP projekt (azonosító: NVKP_16-1-2016-0003) és egy Piaci KFI projekt (azonosító: 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2021-00309) segítségével valósult meg.

9. Irodalomjegyzék

- Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S., Chittleborough, D.J., (2009). The effect of lipids on the sorption of diuron and phenanthrene in soils. *Chemosphere*, 74, 1062-1068.
- Al-Khazrajy, O. S. A., & Abdallah, M. (2020). Sorption and degradation of ranitidine in soil: Leaching potential assessment. *Chemosphere*, 259, 127495.
- Al-Khazrajy, O. S. A., & Boxall, A. B. A. (2016). Impacts of compound properties and sediment characteristics on the sorption behaviour of pharmaceuticals in aquatic systems. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 198–209.
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43–51.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., L'opez, R., Arce, F., (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 476–486.
- Araújo, C. S. T., Almeida, I. L. S., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M. L. O., Léon, J. J. L., & de Matos, T. N. (2018). Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchemical Journal*, 137, 348–354.
- Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C., & Dowdy, R. H. (1994). Atrazine Desorption from Smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1632–1638.
- Bartrons, M., & Peñuelas, J. (2017). Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants. *Trends in Plant Science*, 22(3), 194–203.
- Ben Mordechay, E., Tarchitzky, J., Chen, Y., Shenker, M., & Chefetz, B. (2018). Composted biosolids and treated wastewater as sources of pharmaceuticals and personal care products for plant uptake: A case study with carbamazepine. *Environmental Pollution*, 232, 164–172.
- Bi, E., Schmidt, T. C., & Haderlein, S. B. (2006). Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: Column studies for process identification. *Environmental Science and Technology*, 40(19), 5962–5970.

- Bielská, L., Škulcová, L., Neuwirthová, N., Cornelissen, G., Hale, S.E., (2018). Sorption, bioavailability and ecotoxic effects of hydrophobic organic compounds in biochar amended soils. *Science of the Total Environment*, 624, 78-86.
- Biel-Maeso, M., Burke, V., Greskowiak, J., Massmann, G., Lara-Martín, P. A., & Corada-Fernández, C. (2021). Mobility of contaminants of emerging concern in soil column experiments. *Science of the Total Environment*, 762, 144102.
- Biel-Maeso, M., Corada-Fernández, C., & Lara-Martín, P. A. (2018). Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environmental Pollution*, 235, 312–321.
- Biel-Maeso, M., González-González, C., Lara-Martín, P. A., & Corada-Fernández, C. (2019). Sorption and degradation of contaminants of emerging concern in soils under aerobic and anaerobic conditions. *Science of the Total Environment*, 666, 662–671.
- Bleam, W. (2011). *Chemistry Soil and Environmental Chemistry Second Edition*, 573.
- Bohn, H. L., Brain, L. M., George, A. & O'Connor. (1985). Soil chemistry, Second Edition. John Wiley & Sons, New York, 234-248.
- Boxall, A. (2008). Fate and transport of veterinary medicines in the soil environment. D.S. Aga (Ed.), Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems, Taylor and Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 123-137
- Brienza, M., Huerta, B., Manasfi, R., & Chiron, S. (2021). Soil sorption and degradation studies of pharmaceutical compounds present in recycled wastewaters based on enantiomeric fractionation. *Handbook of Environmental Chemistry*, 103, 143–174.
- Briones, R. M., & Sarmah, A. K. (2019). Sorption and mobility of metformin and guanylurea in soils as affected by biosolid amendment: Batch and column tests. *Environmental Pollution*, 244, 19–27.
- Bugajski, P., Operacz, A., Młyński, D., Wałęga, A., & Kurek, K. (2020). Optimizing treatment of cesspool wastewater at an activated sludge plant. *Sustainability (Switzerland)*, 12(23), 1–15.
- Burcea, A., Boeraş, I., Mihaş, C. M., Bănăduc, D., Matei, C., & Curtean-Bănăduc, A. (2020). Adding the mureş river basin (Transylvania, romania) to the list of hotspots with high contamination with pharmaceuticals. *Sustainability (Switzerland)*, 12(23), 1–19.

- Burford, J.R., Deshpande, T.L., Greenland, D.J., Quirk, J.P., (1964). Influence of organic materials on the determination of the specific surface areas of soils. *European Journal of Soil Science*, 15, 192-201.
- Butt, H-J., Graf, K., Kappl, M., (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA., 376.
- Carmo, A. M., Hundal, L. S., & Thompson, M. L. (2000). Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients. *Environmental Science and Technology*, 34(20), 4363–4369.
- Chad, A. K., Edward, T. F., Stephen, L. W., & Jeffery, D. C. (2006). Presence and Distribution of Wastewater-Derived Pharmaceuticals in Soil Irrigated With Reclaimed Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(2), 317–326.
- Chefetz, B., Mualem, T., & Ben-Ari, J. (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 73(8), 1335–1343.
- Chen, C., Guo, W., & Ngo, H. H. (2019). Pesticides in stormwater runoff—A mini review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 13(5).
- Chen, B., Johnson, E.J., Chefetz, B., Zhu, L., Xing, B., (2005). Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: role of polarity and accessibility. *Environmental Science & Technology*, 39, 6138-6146.
- Chen, W., Duan, L., Wang, L., Zhu, D., (2008). Adsorption of hydroxyl- and aminosubstituted aromatics to carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 42, 6862–6868.
- Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H., (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic compounds. *Science*, 206, 831.
- Conde-Cid, M., Fernández-Calviño, D., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., Arias-Estévez, M., & Álvarez-Rodríguez, E. (2020). Estimation of adsorption/desorption Freundlich's affinity coefficients for oxytetracycline and chlortetracycline from soil properties: Experimental data and pedotransfer functions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196(April), 110584.
- Conn, K. E., Lowe, K. S., Drewes, J. E., Hoppe-Jones, C., & Tucholke, M. B. (2010). Occurrence of pharmaceuticals and consumer product chemicals in raw wastewater and Septic tank effluent from single-family homes. *Environmental Engineering Science*, 27(4),

347–356.

- Corbin, G., Vulliet, E., Lanson, B., Rimola, A., & Mignon, P. (2021). Adsorption of pharmaceuticals onto smectite clay minerals: A combined experimental and theoretical study. *Minerals*, *11*(1), 1–12.
- Costa Junior, I. L., Machado, C. S., Pletsch, A. L., & Torres, Y. R. (2021). Sorption and desorption behavior of residual antidepressants and caffeine in freshwater sediment and sewage sludge. *International Journal of Sediment Research*, November, 1–9.
- Cusumano, J.A., Low, M.J.D., (1971). Interaction between surface hydroxyl groups and adsorbed molecules. III. The nature of the adsorbate-hydroxyl interaction. *Journal of Catalysis*, *23*, 214–227.
- De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Milbeau, C. Le, Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., & Boussafir, M. (2017). Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *323*, 558–566.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *214*(6), 442–448.
- Doretto, K. M., Peruchi, L. M., & Rath, S. (2014). Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils. *Science of the Total Environment*, *476–477*, 406–414.
- Drillia, P., Stamatelatos, K., & Lyberatos, G. (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, *60*(8), 1034–1044.
- Durán-álvarez, J. C., Prado-Pano, B., & Jiménez-Cisneros, B. (2012). Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: Estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere*, *88*(1), 84–90.
- Erbil, H., Yildirim, (2006). *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces* (1st Edition). Wiley-Blackwell, 366.
- Estevez, E., Hernandez-Moreno, J. M., Fernandez-Vera, J. R., & Palacios-Diaz, M. P. (2014). Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils. *Science of the Total Environment*,

468–469(January 2012), 406–414.

Filep, Gy., (1988). Talajkémia. Akadémiai kiadó, 292.

Filipović, L., Filipović, V., Walker, C. W., Williams, C., Preisdanz, H. E., & Watson, J. E. (2020). Modeling carbamazepine transport in wastewater-irrigated soil under different land uses. *Journal of Environmental Quality*, 49(4), 1011–1019.

Franco, A., Fu, W., Trapp, S., (2009). Influence of soil pH on the sorption of ionizable chemicals: modeling advances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 458–464.

Gao, H. J., & Jiang, X. (2010). Effect of Initial Concentration on Adsorption-Desorption Characteristics and Desorption Hysteresis of Hexachlorobenzene in Soils. *Pedosphere*, 20(1), 104–110.

Gautam, P. K., Gautam, R. K., Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., & Pandey, J. D. (2016). Heavy metals in the environment: Fate, transport, toxicity and remediation technologies. *Heavy Metals: Sources, Toxicity and Remediation Techniques*, 101–130.

Gábris, Gy., Szabó, J. (2013). Általános természetföldrajz I.-II.. ELTE Eötvös Kiadó Kft., 484.

GEPA 2014: Pharmaceuticals in the Environment – the Global Perspective; Occurrence, Effects, and Potential Cooperative Action under SAICM. Umweltbundesamt, German Environmental Protection Agency, 12 p.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdeell, C. S., Joss, A., & Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology*, 39(11), 3981–3989.

Godfrey, E., Woessner, W. W., & Benotti, M. J. (2007). Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water*, 45(3), 263–271.

Goldstein, M., Shenker, M., & Chefetz, B. (2014). Insights into the uptake processes of wastewater-borne pharmaceuticals by vegetables. *Environmental Science and Technology*, 48(10), 5593–5600.

Gorovits, R., Sobol, I., Akama, K., Chefetz, B., & Czosnek, H. (2020). Pharmaceuticals in treated wastewater induce a stress response in tomato plants. *Scientific Reports*, 10(1), 1–13.

Graouer-Bacart, M., Sayen, S., & Guillon, E. (2016). Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcareous soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 124,

386–392.

- Grathwohl, P., (1990). Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations. *Environmental Science & Technology*, 24, 1687-1693.
- Gros, M., Mas-Pla, J., Boy-Roura, M., Geli, I., Domingo, F., & Petrović, M. (2019). Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils: Findings from an experimental field site (Baix Empordà, NE Catalonia). *Science of the Total Environment*, 654, 1337–1349.
- Grube, M., Lin, J.G., Lee, P.H., Kokorevicha, S., (2006). Evaluation of sewage sludgebased compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 130 (3-4), 324e333.
- Guo, M., Lin, Q., Xu, Z., Zhang, C., Zhao, X., & Tang, T. (2020). Adsorption–desorption behavior of the endocrine-disrupting chemical quinestrin in soils. *Scientific Reports*, 10(1), 1–9.
- Gworek, B., Kijewska, M., Wrzosek, J., & Graniewska, M. (2021). Pharmaceuticals in the Soil and Plant Environment: a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232(4).
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., Gerzabek, M.H., (1998). Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, 83 (3-4), 331e342.
- Han, J., Wei, Q., Suwan, M., Wei, G., (2012). Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides. *Water Research*, 46 (17), 5715-5724.
- Hari, A. C., Paruchuri, R. A., Sabatini, D. A., & Kibbey, T. C. G. (2005). Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceutical to a natural aquifer material. *Environmental Science and Technology*, 39(8), 2592–2598.
- Higgins, C.P., Luthy, R.G., (2007). Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials: an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates. *Environmental Science and Technology*, 41, 3254–3261.
- Hildebrand, C., Londry, K. L., & Farenhorst, A. (2006). Sorption and Desorption of Three Endocrine Disruptors in Soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41: 907–921.

- Hill, D. N., Popova, I. E., Hammel, J. E., & Morra, M. J. (2019). Transport of Potential Manure Hormone and Pharmaceutical Contaminants through Intact Soil Columns. *Journal of Environmental Quality*, 48(1), 47–56.
- Hiller, E., & Šebesta, M. (2017). Effect of temperature and Soil pH on the sorption of ibuprofen in agricultural soil. *Soil and Water Research*, 12(2), 78–85.
- Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646–648.
- Hu, Y., & Yang, Q. (2018). Adsorption and Desorption Behaviors of Four Endocrine Disrupting Chemicals in Soils from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges. *Sustainability*, 10(7), 2531.
- Huang, W., Yu, H., & Weber, W. J. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1–2), 129–148.
- Jabraoui, H., Hessou, E.P., Chibani, S., Cantrel, L., Leb`egue, S., Badawi, M., (2019). Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: a comparative periodic DFT study for several silver loadings. *Applied Surface Science*, 485, 56–63.
- Jaffrézic, A., Jardé, E., Soulier, A., Carrera, L., Marengue, E., Cailleau, A., & Le Bot, B. (2017). Veterinary pharmaceutical contamination in mixed land use watersheds: from agricultural headwater to water monitoring watershed. *Science of the Total Environment*, 609, 992–1000.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2005). Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(4), 401–427.
- Jung, C., Park, J., Lim, K.H., Park, S., Heo, J., Her, N., Oh, J., Yun, S., Yoon, Y., (2013). Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 702–710.
- Kara, A., & Tuncel, A. (2011). Kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption of lead(II) ions onto porous mono-sized microspheres possessing imidazole functional groups. *Adsorption Science and Technology*, 29(3), 259–275.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Zech, W., (1996). Sorption of DOM and DOM fractions to forest

- soils. *Geoderma*, 74, 281-303.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., (2003). Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 54, 219-236.
- Kaiser, K., Zech, W., (1998). Soil dissolved organic matter sorption as influenced by organic and sesquioxide coatings and sorbed sulfate. *Soil Science Society of America*, 62, 129-136.
- Kaur, P., Makkar, A., Kaur, P., & Shilpa. (2018). Temperature Dependent Adsorption–Desorption Behaviour of Pendimethalin in Punjab Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 100(1), 167–175.
- Khazri, H., Ghorbel-abid, I., & Trabelsi-ayadi, R. K. M. (2017). Removal of ibuprofen , naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay : equilibrium , kinetics , and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 7(6), 3031–3040.
- Keiluweit, M., Kleber, M., (2009). Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic π -systems. *Environmental Science & Technology*, 43, 3421–3429.
- Kiecak, A., Sassine, L., Boy-Roura, M., Elsner, M., Mas-Pla, J., Le Gal La Salle, C., & Stumpp, C. (2019). Sorption properties and behaviour at laboratory scale of selected pharmaceuticals using batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 225(September 2018), 103500.
- Klement, A., Kodešová, R., Bauerová, M., Golovko, O., Kočárek, M., Fér, M., Koba, O., Nikodem, A., & Grabic, R. (2018). Sorption of citalopram, irbesartan and fexofenadine in soils: Estimation of sorption coefficients from soil properties. *Chemosphere*, 195, 615–623.
- Knadel, M., Arthur, E., Weber, P., Moldrup, P., Greve, M. H., Chrysodonta, Z. P., & de Jonge, L. W. (2018). Soil Specific Surface Area Determination by Visible Near-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 82(5), 1046–1056.
- Kočárek, M., Kodešová, R., Vondráčková, L., Golovko, O., Fér, M., Klement, A., Nikodem, A., Jakšík, O., & Grabic, R. (2016). Simultaneous sorption of four ionizable pharmaceuticals in different horizons of three soil types. *Environmental Pollution*, 218, 563–573.
- Kodešová, R., Grabic, R., Kočárek, M., Klement, A., Golovko, O., Fér, M., Nikodem, A., & Jakšík, O. (2015). Pharmaceuticals’ sorptions relative to properties of thirteen different soils. *Science of the Total Environment*, 511, 435–443.

- Kohl, S.D., Rice, J.A., (1999). Contribution of lipids to the nonlinear sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to soil organic matter. *Organic Geochemistry*, 30, 929-936.
- Kondor, A. C., Jakab, G., Vancsik, A., Filep, T., Szeberényi, J., Szabó, L., Maász, G., Ferincz, Á., Dobosy, P., & Szalai, Z. (2020). Occurrence of pharmaceuticals in the danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration. *Environmental Pollution*, 265.
- Kovács, P. (2008). A multikollinearitás vizsgálata lineáris regressziós modellekben. *Statistikai Szemle*, 86(1), 38–67.
- Krakkó, D., Licul-kucera, V., Záray, G., & Mihucz, V. G. (2019). Single-run ultra-high performance liquid chromatography for quantitative determination of ultra-traces of ten popular active pharmaceutical ingredients by quadrupole time-of-flight mass spectrometry after offline preconcentration by solid phase extraction. *Microchemical Journal*, 148, 108–119.
- Kumar, M., Balaji, P.V., (2014). C-H π interactions in proteins: prevalence, pattern of occurrence, residue propensities, location, and contribution to protein stability. *Journal of Molecular Modeling*, 20, 1–14.
- Kumar, A. K., & Mohan, S. V. (2011). Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α - ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies : Mechanistic and kinetic analysis. *Desalination*, 276(1–3), 66–74.
- Kusturica, M., Tomas, A., Sabo, A., (2017). Disposal of unused drugs: knowledge and behavior among people around the world. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 71–104.
- László, K., (2011). Felületek fizikai kémiája. Typotex Kiadó, 68.
- Lee, S. H., Kim, K. H., Lee, M., & Lee, B. D. (2019). Detection status and removal characteristics of pharmaceuticals in wastewater treatment effluent. *Journal of Water Process Engineering*, 100828.
- Lertpaitoonpan, W., Ong, S. K., & Moorman, T. B. (2009). Effect of organic carbon and pH on soil sorption of sulfamethazine. *Chemosphere*, 76(4), 558–564.
- Li, J., Carter, L. J., & Boxall, A. B. A. (2020). Evaluation and development of models for estimating the sorption behaviour of pharmaceuticals in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122469.

- Li, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193–201.
- Li, J., Jiang, L., Liu, X., Lv, J., (2013). Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil e water system. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 76, 3-7.
- Lima, D., Schneider, R.J., Esteves, V.I., (2012). Sorption behavior of EE2 on soils subjected to different long-term organic amendments. *Science of the Total Environment*, 423, 120-124.
- Lin, K., & Gan, J. (2011). Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. *Chemosphere*, 83(3), 240–246.
- Liu, X., Liang, C., Liu, X., Zhao, F., & Han, C. (2020). Occurrence and human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in real agricultural systems with long-term reclaimed wastewater irrigation in Beijing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110022.
- Loebenstein, W. V. (1962). Batch adsorption from solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 66A(6), 503.
- Loeppert, R.H., Suarez, D.L., (1996). Carbonate and gypsum. In: Bigham, J.M., et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. SSSA and ASA, Madison, Wisconsin, USA, 437-474.
- Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R. H., Schwesig, D., & Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(17), 6475–6487.
- Lyklema, J., (1995). *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol II – Solid-Liquid interfaces*. Academic Press, New York.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., & de Bustamante, I. (2014). Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Science of the Total Environment*, 472, 273–281.
- Maszkowska, J., Wagil, M., Mioduszevska, K., Kumirska, J., Stepnowski, P., & Białk-

- Bielińska, A. (2014). Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil. *Chemosphere*, *111*, 568–574.
- Matejovic, I., (1997). Determination of carbon and nitrogen in samples of various soils by dry combustion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *28*, 1499-1511.
- Migliore, L., Brambilla Paolo, G., Cozzolino, S., & Gaudio, L. (1996). Agriculture Ecosystems & Environment Effect of sulphadimethoxine contamination on barley (*Hordeum distichum* L., Poaceae, Liliopsida). *Ecosystems and Environment*, *60*, 121–128.
- Mitchell, P.J., Simpson, M.J., (2012). High affinity sorption domains in soil are blocked by polar soil organic matter components. *Science of the Total Environment*, *47*, 412-419.
- Mrozik, W., & Stefańska, J. (2014). Adsorption and biodegradation of antidiabetic pharmaceuticals in soils. *Chemosphere*, *95*, 281–288.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., (1990). Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Science of the Total Environment*, *24*, 1507–1516.
- Mutavdžić Pavlović, D., Glavač, A., Gluhak, M., & Runje, M. (2018). Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics. *Chemosphere*, *193*, 635–644.
- Nambu, K., Yonebayashi, K., (2000). Quantitative relationship between soil properties and adsorption of dissolved organic matter onto volcanic ash and non-volcanic ash soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *46*, 559-569.
- Navon, R., Hernandez-Ruiz, S., Chorover, J., & Chefetz, B. (2011). Interactions of Carbamazepine in Soil: Effects of Dissolved Organic Matter. *Journal of Environmental Quality*, *40*(3), 942–948.
- Neale, P.A., Escher, B.I., Schäfer, A.I., (2009). pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations. *Science of the Total Environment*, *407*, 1164–1173.
- Niemeyer, J., Chen, Y., Bollag, J.M., (1992). Characterization of humic acids, compost, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared-spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, *56*, 135-140.
- OECD Guideline for testing of chemicals 106, (2000). Adsorption–desorption. Using a Batch

Equilibrium Method. Adopted by the Council on 21th January 2000

- Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H., Xing, B., Pan, B. O., Lin, D., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2008). Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Tecnology*, 42, 15, 5480–5485
- Pan, B., Ning, P., & Xing, B. (2009). Part V - Sorption of pharmaceuticals and personal care products. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(1), 106–116.
- Panthi, S., Sapkota, A. R., Raspanti, G., Allard, S. M., Bui, A., Craddock, H. A., Murray, R., Zhu, L., East, C., Handy, E., Callahan, M. T., Haymaker, J., Kulkarni, P., Anderson, B., Craighead, S., Gartley, S., Vanore, A., Betancourt, W. Q., Duncan, R., ... Sapkota, A. (2019). Pharmaceuticals, herbicides, and disinfectants in agricultural water sources. *Environmental Research*, 174, 1–8.
- Parra-Saldivar, R., Castillo-Zacarias, C., Bilal, M., Iqbal, H. M. N., & Barceló, D. (2021). Sources of pharmaceuticals in water. *Handbook of Environmental Chemistry*, 103, 33–47.
- Paul, S., Sharma, T., Saikia, D., Saikia, P., Borah, D., Baruah, M., (2015). Evaluation of pKa values of soil humic acids and their complexation properties. *International Journal of Plant & Soil Science*, 6, 218–228.
- Patel, H. (2021). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 0123456789.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods [Review-article]. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673.
- Paz, A., Tadmor, G., Malchi, T., Blotevogel, J., Borch, T., Polubesova, T., & Chefetz, B. (2016). Fate of carbamazepine, its metabolites, and lamotrigine in soils irrigated with reclaimed wastewater: Sorption, leaching and plant uptake. *Chemosphere*, 160, 22–29.
- Petersen, L.W., Moldrup, P., Jacobsen, O.H., Rolston, D.E., (1996). Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Science*, 161, 9-21.
- Petsev D. (2004). Theory of Emulsion Flocculation. In D. Petsev, Emulsions: Structure Stability and Interactions. San Diego, CA, USA:ELSEVIER Inc, 313-350.
- Phonsiri, V., Choi, S., Nguyen, C., Tsai, Y. L., Coss, R., & Kurwadkar, S. (2019). Monitoring

- occurrence and removal of selected pharmaceuticals in two different wastewater treatment plants. *SN Applied Sciences*, 1(7), 1–11.
- Qi, Y., Zhang, T.C., (2016). Sorption and desorption of testosterone at environmentally relevant levels: effects of aquatic conditions and soil particle size fractions. *Journal of Environmental Engineering*, 142, 04015045.
- Qu, X., Xiao, L., Zhu, D., (2008). Site-specific adsorption of 1,3-dinitrobenzene to bacterial surfaces: a mechanism of n- π electron-donor-acceptor interactions. *Journal of Environmental Quality*, 37, 824–829.
- Rabot, E., Wiesmeier, M., Schlüter, S., Vogel, H.J., (2017). Soil structure as an indicator of soil functions: a review. *Geoderma*, 314, 122-137.
- Rai, P. K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S., & Kim, K. H. (2018). A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research*, 160, 420–448.
- Ramage, S., Camacho-Muñoz, D., & Petrie, B. (2019). Enantioselective LC-MS/MS for anthropogenic markers of septic tank discharge. *Chemosphere*, 219, 191–201.
- Reguyal, F., & Sarmah, A. K. (2018). Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17 α -ethinylestradiol. *Science of the Total Environment*, 628–629, 722–730.
- Reid, S.A., Nyambo, S., Muzangwa, L., Uhler, B., (2013). π -Stacking, C-H/ π , and halogen bonding interactions in bromobenzene and mixed bromobenzene-benzene clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 13556–13563.
- Ren, X.Y., Zeng, G.M., Tang, L., Wang, J.J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J.F., Yi, H., Ye, S.J., Deng, R.C., (2018). Sorption, transport and biodegradation - an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment*, 610-611, 1154-1163.
- Ritter, L., Solomon, K., Sibley, P., Hall, K., Keen, P., Mattu, G., & Linton, B. (2002). Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: A perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, 65(1), 1–142.
- Rivas Chen, F., Chefetz, B., & Thompson, M. L. (2021). Comparison of adsorption behaviors of selected endocrine-disrupting compounds in soil. *Journal of Environmental Quality*,

50(3), 756–767.

- Rybacka, A., Andersson, P.L., (2016). Considering ionic state in modeling sorption of pharmaceuticals to sewage sludge. *Chemosphere*, 165, 284–293.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799.
- Sakaji, R. H., Book, S., Hultquist, R., & Haberman, R. (2004). Xenobiotics: What are they and why are we so concerned about them? *Journal / American Water Works Association*, 96(5), 58–66.
- Sander, M., Lu, Y., & Pignatello, J. J. (2005). A Thermodynamically Based Method to Quantify True Sorption Hysteresis. *Journal of Environmental Quality*, 34(3), 1063–1072.
- Sanford, M., & Prosser, R. S. (2020). High-Frequency Sampling of Small Streams in the Agroecosystems of Southwestern Ontario, Canada, to Characterize Pesticide Exposure and Associated Risk to Aquatic Life. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(12), 2570–2587.
- Schaffer, M., Boxberger, N., Börnick, H., Licha, T., & Worch, E. (2012). Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere*, 87(5), 513–520.
- Schaider, L. A., Rudel, R. A., Ackerman, J. M., Dunagan, S. C., & Brody, J. G. (2014). Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment*, 468–469, 384–393.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., & Heberer, T. (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60(2), 245–253.
- Schlüsener, M. P., & Bester, K. (2008). Behavior of steroid hormones and conjugates during wastewater treatment - A comparison of three sewage treatment plants. *Clean - Soil, Air, Water*, 36(1), 25–33.
- Senesi, N., (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123–124, 63–76.

- Shareef, A., Angove, M.J., Wells, J.D., Johnson, B.B., (2006). Sorption of bisphenol A, 17-ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 62-69.
- Silva, S., Rodrigues, J. A., Coelho, M. R., Martins, A., Cardoso, E., Cardoso, V. V., Benoliel, M. J., & Almeida, C. M. M. (2021). Occurrence of pharmaceutical active compounds in sewage sludge from two urban wastewater treatment plants and their potential behaviour in agricultural soils. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 7(5), 969–982.
- Smyj, R., Wang, X.-P., Han, F.(2013). Tramadol hydrochloride. *Profil. Drug Subst. Excip. Relat. Methodol.* 38, 463–494
- Sparks, L. D. (2003). Environmental Soil Chemistry. In *Agriculture, Ecosystems & Environment* (Vol. 100, Issue 1).
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., & Manley-Harris, M. (2013). Co-contaminants and factors affecting the sorption behaviour of two sulfonamides in pasture soils. *Environmental Pollution*, 180, 165–172.
- Stefanovits P., Filep Gy. & Füleky Gy., (1999). *Talajtan. Mezőgazda Kiadó. Budapest*
- Strawn, G. Daniel, Bohn, L. Hinrich, O'Connor, A. G. (2020). *Soil chemistry*. John Wiley & Sons, 5, 376.
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence , sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater : A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24.
- Swift, R.S., (1996). Organic matter characterization (chap 35). In: Sparks, D.L., et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, vol. 5. Soil Science Society of America Book Series, 1018-1020.
- Ter Braak C.J.F., Smilauer P.(2012). *CANOCO Reference Manual and CanoDraw for Windows User's Guide: Software for Canonical Community Ordination (Version 5.1)* Microcomputer Power, Ithaca.
- Ter Laak, T. L., Gebbink, W. A., & Tolls, J. (2006). Estimation of soil sorption coefficients of veterinary pharmaceuticals from soil properties. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(4), 933–941.

- Tfaily, M.M., Cooper, W.T., Kostka, J.E., Chanton, P.R., Schadt, C.W., Hanson, P.J., Iversen, C.M., Chanton, J.P., (2014). Organic matter transformation in the peat column at Marcell Experimental Forest: humification and vertical stratification. *J. Geophys. Res.: Biogeosciences* 119, 661-675.
- Thiebault, T., Boussafir, M., & Le Milbeau, C. (2017). Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and consumption assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2894–2902.
- Thomas, G.W., (1996). Soil pH and soil acidity. In: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston, C.T., Sumner, M.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*. John Wiley & Sons, Ltd, 475–490.
- Tivet, F., de Moraes Sa, J.C., Lal, R., Milori, D., Briedis, C., Letourmy, P., Pinheiro, L., Borszowski, P.R., Hatman, D., (2013). Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. *Geoderma*, 207-208, 71e81.
- Tolls, J., (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science & Technology*, 35, 17, 3397–3406.
- Tong, X., Li, Y., Zhang, F., Chen, X., Zhao, Y., Hu, B., & Zhang, X. (2019). Adsorption of 17 β -estradiol onto humic-mineral complexes and effects of temperature, pH, and bisphenol A on the adsorption process. *Environmental Pollution*, 254, 112924.
- Valdés, M. E., Amé, M. V., Bistoni, M. de los A., & Wunderlin, D. A. (2014). Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suquía River basin (Córdoba, Argentina). *Science of the Total Environment*, 472, 389–396.
- Van Emmerik, T., Angove, M.J., Johnson, B.B., Wells, J.D., Fernandes, M.B., (2003). Sorption of 17 β -estradiol onto selected soil minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 33–39.
- Varga, Gy., Gresina, F., Újvári, G., Kovács, J., Szalai, Z., (2019). On the reliability and comparability of laser diffraction grain size measurements of paleosols in loess records. *Sedimentary Geology*, 389, 42-53.
- Voglar, D., Lestan, D., (2013). Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using

- EDTA and process water recycling. *Chemosphere*, 91, 76-82.
- Wan, M., Hu, W., Qu, M., Li, W., Zhang, C., Kang, J., Hong, Y., Chen, Y., & Huang, B. (2020). Rapid estimation of soil cation exchange capacity through sensor data fusion of portable XRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 363, 114163.
- Wang, B., Chen, J., Li, X., Wang, Y. N., Chen, L., Zhu, M., Yu, H., Kühne, R., & Schüürmann, G. (2009). Estimation of soil organic carbon normalized sorption coefficient (Koc) using least squares-support vector machine. *QSAR and Combinatorial Science*, 28(5), 561–567.
- Wang, Shichong, Li, L., Yu, S., Dong, B., Gao, N., & Wang, X. (2021). A review of advances in EDCs and PhACs removal by nanofiltration: Mechanisms, impact factors and the influence of organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126722.
- Wang, Sifeng, Chen, Z., Tang, X., Shi, L., Zhang, L., & Yao, M. (2013). Rapid determination of partition coefficients of pharmaceuticals by phase distribution and microchip capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Journal of Separation Science*, 36(21–22), 3615–3622.
- White, D., Lapworth, D. J., Civil, W., & Williams, P. (2019). Tracking changes in the occurrence and source of pharmaceuticals within the River Thames, UK; from source to sea. *Environmental Pollution*, 249, 257–266.
- Williams, C. F., Williams, C. F., & Adamsen, F. J. (2006). Sorption-Desorption of Carbamazepine from Irrigated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 35(5), 1779–1783.
- Willis, G. H., & McDowell, L. L. (1982). Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1(4), 267–279.
- Wöhler, L., Niebaum, G., Krol, M., & Hoekstra, A. Y. (2020). The grey water footprint of human and veterinary pharmaceuticals. *Water Research X*, 7.
- Wojślawski, J., Białk-Bielińska, A., Stepnowski, P., & Dołzonek, J. (2019). Leaching behavior of pharmaceuticals and their metabolites in the soil environment. *Chemosphere*, 231, 269–275.
- Wu, Z., Xu, E., Long, J., Pan, X., Xu, X., Jin, Z., Jiao, A., (2016). Comparison between ATRIR, Raman, concatenated ATR-IR and Raman spectroscopy for the determination of total antioxidant capacity and total phenolic content of Chinese rice wine. *Food Chemistry*, 194, 671-679.

- Xagorarakis, I., & O'Brien, E. (2020). Women in Water Quality. In *Women in Water Quality* (Vol. 14).
- Xie, Z., Lu, G., Liu, J., Yan, Z., Ma, B., Zhang, Z., & Chen, W. (2015). Chemosphere Occurrence, bioaccumulation, and trophic magnification of pharmaceutically active compounds in Taihu Lake, China. *Chemosphere*, *138*, 140–147.
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., & Guo, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, *753*, 141891.
- Yamamoto, H., Takemoto, K., Tamura, I., Shin-oka, N., Nakano, T., Nishida, M., Honda, Y., Moriguchi, S., & Nakamura, Y. (2018). Contribution of inorganic and organic components to sorption of neutral and ionizable pharmaceuticals by sediment/soil. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(8), 7250–7261.
- Yang, X., Lin, H., Zhang, Y., He, Z., Dai, X., Zhang, Z., & Li, Y. (2020). Sorption and desorption of seven steroidal synthetic progestins in five agricultural soil-water systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *196*, 110586.
- Ying GG, Kookana RS.(2005). Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *24*(10):2640-5.
- Yu, C., Bahashi, J., & Bi, E. (2019). Mechanisms and quantification of adsorption of three anti-inflammatory pharmaceuticals onto goethite with/without surface-bound organic acids. *Chemosphere*, *222*, 593–602.
- Yu, C., & Bi, E. (2019). Adsorption site-dependent transport of diclofenac in water saturated minerals and reference soils. *Chemosphere*, *236*, 124256.
- Yu, Y., Liu, Y., & Wu, L. (2013). Sorption and degradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in soils. *Environmental Science and Pollution Research*, *20*(6):4261-7.
- Zhang, Wei, Tang, X., & Thiele-Bruhn, S. (2021). Interaction of pig manure-derived dissolved organic matter with soil affects sorption of sulfadiazine, caffeine and atenolol pharmaceuticals. *Environmental Geochemistry and Health*, *43*(10), 4299–4313.
- Zhang, Weihao, Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., & Li, H. (2010). Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, *81*(7), 954–960.

Zhang, Y., Price, G. W., Jamieson, R., Burton, D., & Khosravi, K. (2017). Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil. *Chemosphere*, 174, 628–637.

Zhao, Y., Liu, F., & Qin, X. (2017). Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*, 180, 373–378.

Zhu, D., Hyun, S., Pignatello, J.J., Lee, L.S., (2004). Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science & Technology*, 38, 4361–4368.

Zhu, Hongxia; Selim, H. M. (2000). Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. *Soil Science*, 165, 8, 632-645.

Internetes hivatkozások

[1] <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0500095.tv>

[2] www.vizugy.hu

[3] <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0100050.kor>

[4] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (experimental properties)

[5] <https://www.drugbank.ca> (experimental properties)