

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIZERTAČNÍ PRÁCE

2019

Ing. Lenka Bendakovská

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodním prostředí a možnosti jejich
odstranění

Ing. Lenka Bendakovská

Dizertační práce

2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 102/2017 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 8. 7. 2019

.....
Ing. Lenka Bendakovská

Na tomto místě bych především ráda poděkovala vedoucí práce doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za odbornou pomoc, korekturu textu, poskytnutý čas a za trpělivost při vypracování mé dizertační práce. Ale hlavně za 7 let společné práce a úsilí při psaní článků a vědecké činnosti v průběhu celého mého studia.

Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Tomáši Weidlichovi za poskytnuté vzorky a všem osobám, které mi pomáhaly.

Velké poděkování patří mé rodině za materiální a psychickou podporu i blízkým kamarádům za psychickou podporu a důvěru. A velké díky patří i mému příteli za 11 let jeho podpory, důvěry a motivace.

ANOTACE

V rámci této disertační práce byly studovány kontrastní látky na bázi gadolinia s ohledem na jejich možné šíření ve vodním environmentu. Byly vyvinuty a validovány metody ICP-MS a ICP-OES pro stanovení prvků vzácných zemin, zejména gadolinia ve vodách říčních a odpadních a v biomase řasy *Chlorella kessleri* a vybraných sorbentech. Byly analyzovány říční a nemocniční odpadní vody z okolí Pardubic a Hradce Králové s cílem vyhodnotit příspěvek gadolinia antropogenního původu k tzv. gadoliniové anomálii. Zvýšený obsah gadolinia antropogenního původu v nemocničních odpadních vodách byl prokázán. V laboratorních pokusech byla hodnocena schopnost vázat kontrastní látky (Dotarem®, MultiHance®) a kontrolní $Gd(NO_3)_3$ živou řasou *Chlorella kessleri* a vybranými sorbenty, které se mohou vyskytovat ve vodním prostředí nebo jsou využitelné v technologiích čištění odpadních vod. Byly nalezeny významné rozdíly v bioakumulaci sloučenin gadolinia z reálných nemocničních odpadních vod a z definovaných laboratorních pokusů. Bylo zjištěno, že schopnost adsorbovat se liší pro různé formy gadolinia i pro jednotlivé sorbenty, které byly zahrnuty do studie (mrtvá biomasy řasy *Chlorella kessleri*, aktivní uhlí, huminové kyseliny, jezerní sediment).

KLÍČOVÁ SLOVA

Prvky vzácných zemin, Gadolinium, Bioakumulace, Biosorpce, Kontrastní látky, Antropogenní gadolinium, ICP-MS, ICP-OES

TITLE

Gadolinium based contrast agents in the aquatic environment and the possibilities of their removal

ANNOTATION

In this dissertation, gadolinium-based contrast agents were studied in the view of their possible distribution in the aquatic environment. ICP-MS and ICP-OES methods were developed and validated for the determination of rare earth elements, in particular gadolinium, in river and waste water and *Chlorella kessleri* algae biomass and in selected sorbents. River and hospital waste water from the surroundings of Pardubice and Hradec Králové were analyzed to evaluate the contribution of gadolinium of anthropogenic origin to the so-called gadolinium anomaly. An increased content of gadolinium of anthropogenic origin in hospital waste water has been demonstrated. In laboratory experiments, the ability to capture gadolinium contrast agent (Dotarem®, MultiHance®) and control $Gd(NO_3)_3$ by living algae of *Chlorella kessleri* and selected sorbents that may be present in the aquatic environment or are usable for sewage treatment technologies was assessed. Significant differences were found in the bioaccumulation of gadolinium compounds from real hospital waste water and from defined laboratory experiments. It was found that the adsorption ability differs for the different forms of gadolinium as well as for the individual sorbents that were included in the study (dead biomass of *Chlorella kessleri*, active carbon, humic acids, like sediment).

KEYWORDS

Rare earth elements, Gadolinium, Bioaccumulation, Biosorption, Contrast agents, Anthropogenic gadolinium, ICP-MS, ICP-OES

OBSAH

CÍLE PRÁCE.....	14
ÚVOD.....	16
1. LITERÁRNÍ ČÁST.....	17
1.1 Gadolinium v životním prostředí.....	17
1.1.1 Prvky vzácných zemin a gadolinium	17
1.1.2 Gadolinium antropogenního původu	19
1.1.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia	20
1.1.4 Možnosti analýzy gadolinia a prvků vzácných zemin	23
1.1.4.1 Prekoncentrace a separace prvků vzácných zemin.....	24
1.1.4.2 Kontrastní látky na bázi gadolinia v biologických vzorcích	26
1.1.4.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodách	28
1.2 Odstraňování kovů z odpadních vod.....	31
1.2.1 Biosorpce	33
1.2.1.1 Faktory ovlivňující biosorpci	36
1.2.1.2 Biosorbenty v praxi	37
1.2.1.3 Biosorpční modely	39
1.2.2 Bioakumulace	41
1.2.3 Studie biosorpčních a bioakumulačních mechanismů.....	43
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	45
2.1 Přehled použitých chemikálií a vzorků	45
2.2 Příprava laboratorního nádobí k analýze	46
2.3 Roztoky.....	46
2.3.1 Zásobní roztoky růstového média.....	46
2.3.2 Roztoky pro obohacení řas gadoliniem	46
2.3.3 Roztoky kalibračních a vnitřních standardů	46
2.4 Vzorky a referenční materiály	48

2.4.1	Nemocniční vody	48
2.4.2	Říční vody	48
2.4.3	Řasy	48
2.4.4	Pevné sorbenty	49
2.4.5	Referenční materiály	51
2.5	Použitá přístrojová a laboratorní technika	51
2.5.1	Mikrovlnný mineralizátor SpeedWave MWS-2	52
2.5.2	Hmotnostní spektrometr Optimass 8000	52
2.5.3	Optický spektrometr Integra XL	53
3.	METODY STANOVENÍ PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN A GADOLINIA	55
3.1	ICP-MS analýza prvků vzácných zemin	55
3.1.1	Pracovní podmínky ICP-MS analýzy	56
3.1.2	Validace ICP-MS analýzy	57
3.2	ICP-OES analýza gadolinia v řasách	61
3.2.1	Pracovní podmínky ICP-OES analýzy	62
3.2.2	Validace ICP-OES analýzy	63
3.2.3	Hodnocení vyvinutých analytických metod	64
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	65
4.1	Prvky vzácných zemin v nemocničních a říčních vodách	65
4.1.1	Matiční jezero	68
4.1.2	Poznatky pro možná zlepšení experimentální metodologie	69
4.1.3	Hodnocení výsledků analýzy vod a sedimentu	70
4.2	Bioakumulace forem gadolinia v řase <i>Chlorella kessleri</i>	71
4.2.1	Experimentální plán bioakumulačního pokusu	71
4.2.2	Pilotní fáze bioakumulačního pokusu	73
4.2.3	Rozšířený bioakumulační experiment	75
4.3	Odstranění Gd za použití jiných sorbentů	80

4.3.1	Experimentální plán testování adsorbentů	80
4.3.2	Účinnost sorbentů při odstraňování sloučenin.....	81
5.	ZÁVĚR.....	84
5.1	Přínos autorky práce k výsledkům publikovaných v odborné literatuře	87
6.	POUŽITÁ LITERATURA.....	91
7.	PŘÍLOHY.....	103

SEZNAM ZKRATEK

BAF	bioakumulační faktor
BBM	medium pro kultivaci řas
BCF	biokoncentrační faktor
BET	Brunauer-Emmet-Teller izoterma
BMF	bioobohacovací faktor
CA	kontrastní látka
CE	kapilární elektroforéza
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
CPE	extrakce s využitím teploty zákalu micelárních roztoků
ČOV	čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DOTA	kyselina tetraazacyklododekantetraoctová
DPTA	kyselina diethylenetriaminpentaoctová, Magnevist
DV	demineralizovaná voda
EDTA	disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové
ESI-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem
ESI-TOF-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem a průletovým analyzátozem
FIA	průtoková injekční analýza
GdCA	kontrastní látky na bázi gadolinia
HA	huminová kyselina
HILIC	hydrofilní interakční chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu
LLE	extrakce kapalina-kapalina
LOD	limita detekce
LOQ	limita kvantifikace
MR	magnetická rezonance
NAA	neutronová aktivační analýza
o-TOF-ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a s ortogonálním průletovým analyzátozem

OV	odpadní voda
PAAS	Post-Archean Australina Shale - geologický standard australské břidlice
REE	prvky vzácných zemin
RO	reverzní osmóza
RSD	relativní směrodatná odchylka
ŘV	říční voda
SPE	extrakce z kapaliny na pevnou fázi
TOF	průletový analyzátor
UV/VIS	spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie
ZIC-HILIC	hydrofilní interakční chromatografie na zwitterionické stacionární fázi
ŽP	životní prostředí

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Struktura cyklických a lineárních GdCA.....	22
Obrázek 2 - Vzorovací místa říčních vod.....	50
Obrázek 3 - Obsah REE v analyzovaných vzorcích normalizovaných ke standardu PAAS .	67
Obrázek 4 - Obsah REE ve vzorcích pocházejících z Matičního jezera normalizovaných ke standardu PAAS (s1 – s7 sedimenty, v1,3,6,7 vody)	68
Obrázek 5 - Růst biomasy <i>Chlorella kessleri</i> v přítomnosti sloučenin gadolinia	77
Obrázek 6 - Příjem Gd látek živou biomasou <i>Chlorella kessleri</i>	78
Obrázek 7 - Absorpční účinnost sloučenin Gd ve vybraných adsorbentech.....	82

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Stability klinicky dostupných GdCA	22
Tabulka 2 - Porovnání vlastností biosorpce a bioakumulace	33
Tabulka 3 - Živné roztoky pro kultivaci řas	46
Tabulka 4 - Příprava zásobních a kalibračních standardů	47
Tabulka 5 - Podmínky mikrovlnného rozkladu vzorků.....	52
Tabulka 6 - Pracovní podmínky ICP-MS analýzy	57
Tabulka 7 - Limity stanovitelnosti a výsledky studie návratnosti ICP-MS analýzy prvků vzácných zemin.....	60
Tabulka 8 - Kvantifikační limit a studie návratnosti ICP-MS a ICP-OES stanovení Gd v referenčních materiálech a obohacených vzorcích	61
Tabulka 9 - Pracovní podmínky ICP-OES analýzy.....	62
Tabulka 10 - Výsledky analýzy Gd v odpadních vodách a říčních vodách	66
Tabulka 11 - Výsledky analýzy Gd v jezerním sedimentu a jezerní vodě	69
Tabulka 12 - Podmínky experimentu v pilotní a navazující fázi studie bioakumulace forem gadolinia v řase <i>Chlorella kessleri</i>	73
Tabulka 13 - Analýza Gd v řasách v pilotní fázi experimentu.....	74
Tabulka 14 - Růst biomasy <i>Chlorella kessleri</i> v přítomnosti sloučenin gadolinia.....	76
Tabulka 15 - Koncentrace a biokoncentrační faktor sloučenin gadolinia v biomase <i>Chlorella kessleri</i> a biokoncentrační faktor	80
Tabulka 16 - Adsorpční účinnost vyjádřená v procentech adsorbovaného množství látky	83

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I - Výsledky analýzy vzorků odpadních vod z ČOV a říčních vod	103
Příloha II - Koncentrace REE v odpadních vodách z ČOV a říčních vodách vztažené ku geologickému standardu (normalizované PAAS).....	105
Příloha III - Výsledky analýzy vzorků jezerního sedimentu a jezerní vody (koncentrace v $\mu\text{g.l}^{-1}$).....	106
Příloha IV - Koncentrace REE v jezerním sedimentu a jezerní vodě normalizované ku geologickému standardu (normalizované PAAS).....	107

CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je přispět k popisu chování kontrastních látek na bázi gadolinia (GdCA) ve vodním prostředí. Její součástí je vývoj metod hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým detektorem (o-TOF-ICP-MS) a optické emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) pro stanovení prvků vzácných zemin, zejména gadolinia v odpadních a říčních vodách, sladkovodní řase a vybraných biosorbentech. Vypracovaná metodika je dále využita v experimentech zaměřených na (i) gadoliniovou anomálii ve vodních tělesech východočeského regionu, (ii) biosorpci GdCA řasou *Chlorella kessleri* a (iii) záchyt kontrastních látek na vybraných adsorbentech. Naplnění níže definovaných dílčích cílů může přispět k pochopení mechanismu šíření GdCA ve vodním prostředí přes biotu do trofických řetězců nebo k rozvoji technologií čištění odpadních vod.

Dílčí cíl 1 Vývoj metod pro stanovení prvků vzácných zemin a gadolinia

Vyvinout metodu pro spolehlivé stanovení gadolinia a ostatních prvků vzácných zemin zahrnující postupy přípravy k analýze pestré škály vzorků, jež se vyskytují ve studii (vody povrchové, odpadní, zelená řasa živá i inaktivovaná, jezerní sediment, aktivní uhlí, huminové kyseliny). Validovat metody, nastavit kontrolní prvky zajišťující spolehlivost výsledků v rutinní analýze a posoudit vhodnosti postupů pro experimenty z dalších částí práce.

Dílčí cíl 2 Gadoliniová anomálie ve východočeském regionu

Ověřit praktickou využitelnost metod vyvinutých v dílčím cíli 1 v rutinní analýze vzorků povrchových vod. Na základě výsledků stanovení celé škály prvků vzácných zemin odhadnout příspěvek antropogenního gadolinia ve východočeském regionu v lokalitách, kde není předpokládáno přímé ovlivnění odpadními vodami ze zařízení disponujících magnetickou rezonancí, a v lokalitách, kde je očekáváno.

Dílčí cíl 3 Řasy jako vstupní brána kontaminantů do potravních řetězců

Sledovat biosorpci kontrastních látek zelenou řasou *Chlorella kessleri* v (i) modelovém systému s definovanými přísadkami v praxi nepoužívanějších kontrastních látek na bázi gadolinia a kontrolní gadolinité soli; (ii) v růstovém médiu připraveném v roztoku vody

z odpadní šachty pracoviště magnetické rezonance a (iii) v růstovém médiu připraveném v roztoku vody z výstupu čistírny odpadních vod.

Dílčí cíl 4 Imobilizace GdCA na vybraných biosorbentech

Sledovat adsorpci kontrastních látek na bázi gadolinia a kontrolní gadolinové soli na vybraných adsorbentech, které mohou být přítomny ve vodním prostředí nebo mohou být využity v dekontaminačních technologiích pro čištění odpadních vod.

ÚVOD

Současný způsob života a rozvoj civilizace s sebou nesou znečišťování životního prostředí jako svou nedílnou součást. V České republice je životní prostředí definováno zákonem č. 17/1992 Sb., o životním prostředí: „Životním prostředím je vše, co vytváří přirozené podmínky existence organismů včetně člověka a je předpokladem jejich dalšího vývoje. Jeho složkami jsou zejména ovzduší, voda, horniny, půda, organismy, ekosystémy a energie“. Jedna z mnoha definic zní: „Znečišťování životního prostředí je vnášení takových fyzikálních, chemických nebo biologických činitelů do životního prostředí v důsledku lidské činnosti, které jsou svou podstatou nebo množstvím cizorodé pro dané prostředí.“

Naše společnost produkuje velké množství chemikálií používaných v zemědělství, potravinářství, kosmetice, lékařství a dalších odvětvích, jejichž negativní dopady jsou obvykle zastíněny jejich prospěšností ve specifických účelech jejich použití. I ve zdravotnictví lze nalézt celou řadu chemických látek, jako jsou léčiva či látky umožňující diagnostiku apod. Tyto látky se využívají stále více pro řešení různých onemocnění a traumatických událostí a mohou představovat nebezpečí pro pacienty i personál, protože mohou mít negativní vliv na životní prostředí. Se zvyšující se spotřebou látek s medicínským využitím a např. zvýšeným vylučováním nezmetabolizovaných zbytků do splaškových vod však roste i riziko jejich akumulace ve složkách životního prostředí a vstupu do potravních řetězců prostřednictvím biosorpce a bioakumulace.

V medicíně se nejčastěji používají jako kontrastní látky při vyšetření pacienta metodou magnetické rezonance sloučeniny gadolinia. Injekčně aplikované soli gadolinia slouží ke zvýraznění odezvy vyšetřované tkáně. Využívá se tak výjimečné paramagnetické vlastnosti gadolinia. Kontrastní látky na bázi gadolinia musí být především vysoce stabilní v organismu, aby tyto látky po vyšetření magnetickou resonancí byly vyloučeny z těla pacienta v nezmetabolizované formě. Po vyloučení z těla pacienta se dostávají do vodního environmentu a nacházíme je nejen v odpadních vodách, ale i ve vodách povrchových, ve kterých postupně dochází k nárůstu koncentrace gadolinia oproti přirozenému pozadí a k jeho šíření do dalších složek životního prostředí (ŽP). Zatím není objasněno, jaký dopad na ŽP a člověka může mít neobvyklý výskyt gadolinia v pitné vodě.

1. LITERÁRNÍ ČÁST

1.1 Gadolinium v životním prostředí

1.1.1 Prvky vzácných zemin a gadolinium

Gadolinium je prvek patřící mezi lanthanoidy - skupinu patnácti prvků od lanthanu po lutecium s protonovým číslem 57 až 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu). Spolu se skandiem a yttriem tvoří skupinu prvků vzácných zemin (REE) (Zawisza et al. 2011), (Lindner et al. 2015). Všechny REE vykazují podobné chemické a fyzikální vlastnosti, mají téměř shodné hodnoty elektronegativit (1,12 pro Ce – 1,25 pro Lu), stejné elektronové vrstvy, podobné elektronové konfigurace ($[Xe]5d^16s^2$) a s rostoucím atomovým číslem klesá jejich reaktivita. REE se mohou vyskytovat v oxidačních stavech Me^{2+} a Me^{4+} , ale nejčastěji se vyskytují v oxidačním stavu Me^{3+} . Kationty REE obsahující nepárové elektrony jsou paramagnetické. Na základě atomové hmotnosti jsou REE děleny do dvou skupin: lehké prvky od La po Sm a těžké prvky od Eu po Lu. Nejrozšířenější minerály obsahující REE je bastnázit $(Ce, La)(CO_3)F$, monazit $(Ce, La)PO_4$ a xenotim YPO_4 , který se nacházejí v Bayan Obo v Číně. Velká ložiska těchto rud se nalézají ve Skandinávii, USA a Vietnamu. Významným zdrojem REE jsou i fosfátové suroviny, např. apatit $Ca_5[(PO_4)_3F]$ z poloostrova Kola v Rusku (Kanazawa and Kamitani 2006), (Jordens et al. 2013).

Využití REE je velmi rozmanité. REE lze využít jako součásti katalyzátorových směsí, které umožňují průběh reakcí za vysokých teplot a mohou nahradit platinové a jiné drahé kovy, a tím snížit cenu katalyzátorů. CeO_2 je používán v leštících směsích k leštění skel, zrcadel či křemíkových čipů. Vzhledem k magnetickým vlastnostem slouží REE k výrobě vysoce účinných elektromagnetů a generátorů používaných v pohonech a regulaci či v součástkách pro větrné turbíny. Stoupá i poptávka po relativně nízkce zastoupených prvcích, jako je Eu a Tb, které jsou spolu s Y nezbytné pro výrobu luminiferů pro barevné televizní obrazovky. Minerál zelený apatit obsahující REE se využívá k výrobě obrazovek a kompaktních disků. (Toda 2006), (Hatch 2012), (Mancheri et al. 2013). Čína od roku 1990 používá REE jako hnojiva na rozloze kolem 4 miliónů hektarů. Ročně se jedná asi o 50 – 100 milionů tun REE. REE se také používají jako součást doplňků stravy pro zlepšení růstu zvířat (Liang et al. 2005).

Příjem solí REE může v některých orgánech ovlivnit koncentraci vápenatých iontů. REE se kumulují zejména v játrech, slinivce, plicích a kostech. Akutní toxicita REE se projevuje špatnou pohyblivostí údů a únavou (Pagano et al. 2015), (Gonzalez et al. 2014).

Gadolinium bylo izolováno v roce 1880 z yttria švýcarským chemikem Jeanem Charlesem Gallisarem de Marignacem a nezávisle na něm byl v roce 1886 izolován oxid gadolinitý francouzským chemikem Paulem Emilem Lecoq de Boisbaudranem. Tento prvek byl nazván podle finského chemika a geologa Johana Gadolina (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013). Gadolinium má atomové číslo 64, relativní atomovou hmotnost 157,25 a elektronovou konfiguraci $4f^7 5d^1 6s^2$. Je to jediný prvek ze skupiny REE, který je při nízkých teplotách ferromagnetický. Důvodem je tzv. Curieho teplota, která je pro Gd 293 K (20 °C). Při vyšších teplotách ztrácí kov své ferromagnetické vlastnosti a stává se velmi silným paramagnetem. Gd má 6 přírodních stabilních izotopů a jeden radioizotop (^{155}Gd). Největší zastoupení má izotop ^{158}Gd (24,84 %), pak následuje ^{160}Gd , ^{156}Gd , ^{157}Gd , ^{155}Gd a ^{154}Gd , přičemž nejméně zastoupený je radioizotop ^{155}Gd (0,20 %). Izotopy s lichým číslem mají extrémně vysoký účinný průřez pro absorpci neutronu. Gadolinium je na vzduchu relativně stabilní, ale při zvýšení vlhkosti dochází k jeho oxidaci (Britannica 2012), (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013).

Gadolinium se vyskytuje ve stejných nerostech jako ostatní REE, ale jeho hlavním zdrojem je gadolinit. Při průmyslové výrobě jsou nerozpustné oxidy REE přidavkem kyseliny sírové či chlorovodíkové rozpuštěny jako sulfáty nebo chloridy s výjimkou ceru. Roztok solí REE je upraven dusičnanem hořečnatým za vzniku podvojných solí dusičnanu. Separace jednotlivých prvků se provádí řadou různých postupů, např. kapalinovou extrakcí za použití ionexových kolon nebo selektivním srážením nerozpustných komplexních solí. Gadolinium je také získáváno ze solí (obvykle chloridů nebo fluoridů) tavením v nadbytku vápnicku při teplotě 1450 °C v argonové atmosféře (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013), (Greenwood and Earnshaw 1993).

Gadolinium má zajímavé metalurgické vlastnosti, zlepšuje zpracovatelnost a odolnost Cr, Fe a příbuzných slitin při vysokých teplotách a oxidaci. Gadolinium yttriový granát se využívá pro výrobu magneto-optických filmů. Křemičitan gadolinitý dopovaný Ce je jediný krystal používaný jako scintilátor v lékařské zobrazovací technice. Gadolinium ve formě stabilních komplexů má významné uplatnění v lékařství jako kontrastní látky v zobrazovacích technikách. První používanou kontrastní látkou na bázi gadolinia (GdCA) pro magnetickou rezonanci byl gadolinitý komplex kyseliny gadopentetové (Magnevist) následovaný kyselinou gadoterovou (Dotarem) a řadou dalších (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013), (Ersoy 2007), (Li et al. 2014).

Sloučeniny Gd dráždí kůži a oči. Toxicita Gd^{3+} iontů závisí na prostředí a přítomnosti chelatujících látek. Gd^{3+} ionty jsou velice jedovaté, např. ve vodných roztocích jednoduchých solí (GdCl_3) (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013), (Ersoy 2007), (Li et al. 2014). Při

fyziologickém pH je gadolinitý ion nerozpustný, s čímž souvisí jeho velmi pomalé vylučování z organismu. Toxicita gadolinitého iontu je dána i podobností iontového poloměru s vápenatým iontem (iontový poloměr gadolinitého iontu 107,8 pm, iontový poloměr vápenatého iontu 114 pm). Ionty gadolinia i dalších lanthanoidů se mohou vázat na enzymy S-transferázy, dehydrogenázy, kinázy, ATPázu a koenzym glutathion a inhibovat vápenaté ionty v biologických procesech. Mohou ovlivňovat vápníkové kanály, a vést tak k nepříznivým účinkům týkajících se srážlivosti krve, kontrakce svalů, nervových impulsů, atd. (Ramalho et al. 2016), (Rogosnitzky and Branch 2016), (Sherry et al. 2009).

1.1.2 Gadolinium antropogenního původu

Rozšíření prvků vzácných zemin v zemském systému je do značné míry ovlivněno antropogenními vlivy. Oproti přirozeným poměrům v zastoupení prvků vzácných zemin dochází postupně ke zvyšování zejména obsahu gadolinia. S tzv. pozitivní gadoliniovou anomálií se setkáváme nejen ve vodách čističek odpadních vod, povrchových a v pobřežních oblastech vyspělých zemí, ale i ve vodách pitných (Elizalde-González et al. 2017). Výskyt koncentrací gadolinia vyšších, než odpovídá přirozenému zastoupení v řadě REE, prvně zaznamenali Bau a Dulski (Bau and Dulski 1996) ve vodních tocích v Německu v roce 1996. Od té doby byla pozitivní gadoliniová anomálie popsána prakticky po celém světě. Je spojována s používáním kontrastních látek pro magnetickou rezonanci. GdCA jsou po vyšetření pacienta vylučovány v nemetabolizované formě během několika hodin do nemocniční kanalizace, odkud se dostávají do systému čističek odpadních vod a odtud do povrchových a podzemních vod (Lindner et al. 2013), (Lindner et al. 2015), (Brünjes et al. 2016), (Birka et al. 2016).

Pro posouzení antropogenních vlivů na šíření prvků vzácných zemin je obvyklé jejich obsahy vztáhnout ke standardu, který představuje průměrné složení zemské svrchní kůry. V praxi je často využívaným normalizačním geologickým standardem australská břidlice PAAS (Post-Archean Australina Shale) (Piper and Bau 2013). Výsledkem normalizace je pak hladká křivka normalizovaného obsahu prvků vzácných zemin. Anomální chování jednotlivých prvků, tzn. „vybočení“ z hladké křivky normalizovaného obsahu prvků vzácných zemin, je pak vyjádřeno geogenním poměrem (rovnice 1). Antropogenní příspěvek je dán rozdílem mezi koncentrací naměřenou a koncentrací interpolovanou z křivky normalizovaného obsahu (rovnice 2). Geogenní poměr by měl být blízko jedné a jakákoliv hodnota převyšující alespoň 1,5 násobek měření Gd představuje antropogenní vstup:

$$Gd_{PAAS-total}/Gd_{PAAS-natural}=Gd_{PAAS-total}/(0,33Sm_{PAAS}+0,67Tb_{PASS}) \quad [1]$$

$$Gd_{ant} = Gd_{total} - 1,5Gd_{natural}, \quad [2]$$

kde: $Gd_{PAAS-total}$ je naměřená celková koncentrace gadolinia normalizovaná na standard PAAS. $Gd_{PAAS-natural}$ je normalizovaná koncentrace gadolinia přirozeně se vyskytujícího. Přirozeně se vyskytující obsah se získá interpolací z koncentrace samaria a terbia a je dále normalizován na standard PAAS. S_{mPAAS} a T_{bPASS} jsou koncentrace samaria a terbia nalezené pro konkrétní vzorek, které byly normalizovány na PAAS. Gd_{ant} , Gd_{total} a $Gd_{natural}$ jsou koncentrace gadolinia antropogenního původu, celková koncentrace a koncentrace odpovídající přirozenému geologickému pozadí (Bau et al. 2006).

Pro antropogenně nezasazené přírodní vzorky (např. horniny), jsou normalizované křivky převážně hladké. Odchytky od hladké křivky se objevují u ceru a europia v důsledku oxidačních a redukčních procesů a s tím spojenými změnami v jejich rozpustnosti. Ve vodných vzorcích může být zaznamenána negativní anomálie (tedy posun k nižším než přirozeným koncentracím) u lanthanu, gadolinia a lutecia jako výsledek vyšší chemické stability těchto prvků vzhledem k sousedům v řadě REE (Lawrence et al. 2009).

V důsledku průmyslového a zemědělského využití byly REE detekovány v odtoku čistíren odpadních vod (ČOV) a ve vodních ekosystémech. Z důvodu lékařských aplikací REE je znám výskyt pozitivní Gd anomálie v jezerních, říčních, pobřežních a podzemních vodách i ve vodě pitné. Některé problémy s kontaminací kovy (Cd, Hg, Pb a Sb) včetně REE byly spojeny s nelegálním ukládáním elektronických odpadů na skládky. REE se používají do hnojiv a jako doplněk stravy zvířatům pro jejich růst. Při jejich dlouhodobém používání dochází k bioakumulaci těchto REE prostřednictvím potravního řetězce. Do půdy pak REE pronikají díky živočišným odpadům, kde mohou kontaminovat podzemní vodu, šířit se do dalších oblastí a způsobovat znečištění řek a jezer (Gonzalez et al. 2014).

Environmentálním rizikům spojených s REE je věnováno jen málo pozornosti, jelikož jsou převáženy ekonomickými a geopolitickými zájmy na jejich průmyslovém využití. Dopad průmyslového využívání REE na životní prostředí je vnímán jako méně nebezpečný ve srovnání např. s Cu, Zn, Cd a Pb. Některé studie ovšem ukazují, že se zvyšují koncentrace REE ve vodách, hromadí se v půdě, v rostlinách a lišejnících a mohou mít negativní dopad na lidské zdraví (Pagano et al. 2015), (Gonzalez et al. 2014).

1.1.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia

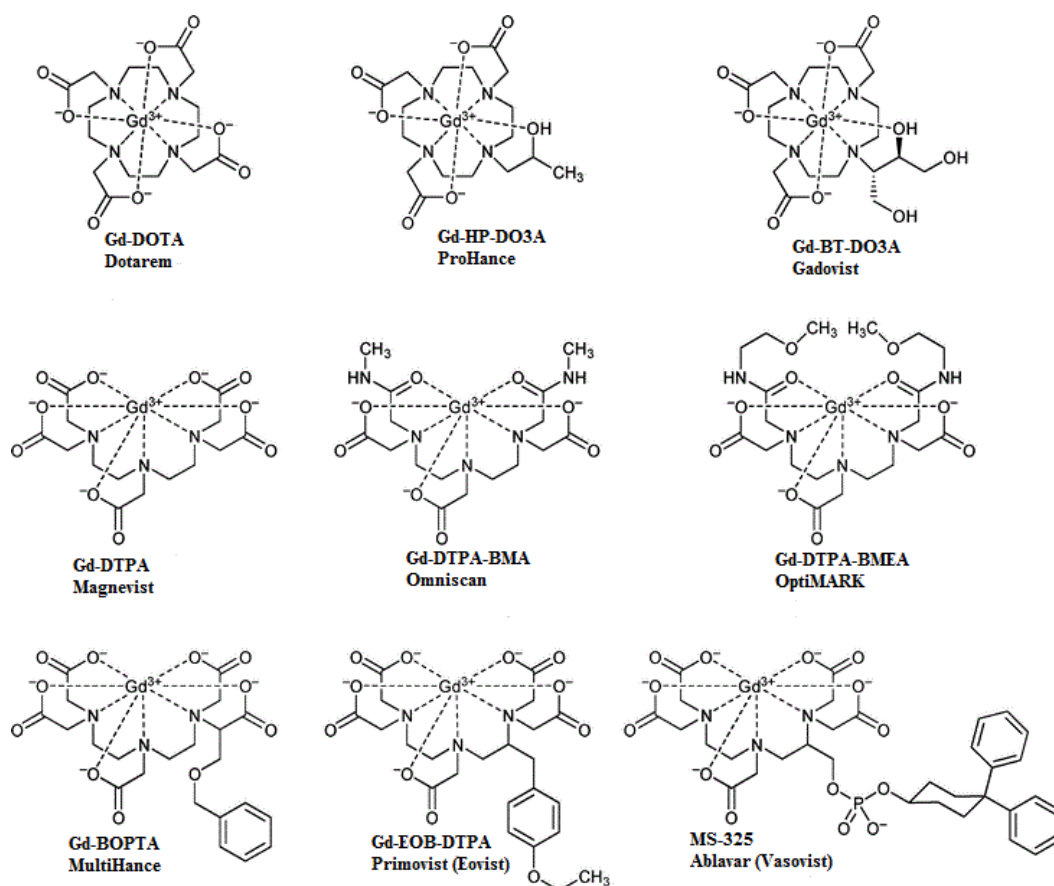
Magnetická rezonance (MR) je nepostradatelnou technikou pro klinickou diagnostiku. Blochem a Purcell vyvinuli MR již v roce 1946, Lauterbur a Mansfield ji v roce 1973 prvně využili v lékařském prostředí. MR umožňuje vytvoření neinvazivních průřezů tkání

a následnou vizualizaci vnitřních orgánů a tkání, a to často za použití paramagnetických kontrastních látek (CA) (Gale et al. 2013), (Telgmann et al. 2013). Nejčastěji používané CA jsou cheláty Gd, které musí být velmi stabilní, aby nedošlo v těle k uvolnění toxických Gd^{3+} iontů. Po intravenózní aplikaci se gadoliniové cheláty téměř neváží na bílkoviny a v nezmetabolizované formě jsou renální cestou vyloučeny z těla v rozmezí 70 – 90 minut. Díky chelataci i rychlému vyloučení kontrastních látek na bázi gadolinia (GdCA) močí je minimalizována biotransformace a hromadění toxického Gd^{3+} v těle (Ersoy 2007), (Li et al. 2014).

Kontrastní látky se dělí podle struktury chelátu na lineární a cyklické a také na iontové a neiontové. Lineární cheláty jsou velmi flexibilní, otevřené řetězce, které však neposkytují silnou vazbu s Gd^{3+} . Cyklické cheláty naopak váží Gd^{3+} velmi silně, ion je uzavřen v kruhu, a to má za následek vyšší stabilitu celého komplexu a menší náchylnost k disociaci. Mezi neiontové lineární GdCA patří gadoversetamid (OptiMARK) a gadodiamid (Omniscan). Do iontových lineárních GdCA se řadí kyselina gadopentenová (Magnevist), kyselina gadobenová (MultiHance). Další skupinou jsou neiontové cyklické GdCA, a to gadobutrol (Gadovist) a gadoteridol (ProHance). Jedinou iontovou cyklickou GdCA je kyselina gadoterová (Dotarem) (Telgmann et al. 2013), (Rogosnitzky and Branch 2016). Příklady GdCA jsou uvedeny v tabulce 1.

Stabilita GdCA je charakterizována pomocí termodynamické konstanty stability. Čím vyšší je její hodnota, tím méně se komplex disociuje na volný chelát a Gd^{3+} , a tím menší je riziko poškození lidského zdraví. GdCA lze charakterizovat také pomocí poločasu disociace při pH 1, který by měl být co nejdelší. Za nejméně stabilní klinicky používané GdCA jsou proto považovány neiontové lineární kontrastní látky OptiMARK a Omniscan, jejichž konstanta stability má hodnotu 16,9 při koncentraci volného chelátu přesahující hodnotu 12 mg.ml^{-1} . Poločas disociace při pH 1 je znám pouze u Omniscanu a jeho hodnota je pouhých 35 s. Z tabulky 1 vyplývá, že nejstabilnější GdCA je Dotarem, jedná se o iontovou cyklickou CA s nejvyšší konstantou stability, bez volného chelátu a nejdelším poločasem disociace (Morcos 2007).

Stabilita chelátů může být ovlivněna podmínkami prostředí, a to hodnotou pH, přítomností jiných kovových iontů nebo ligandů a jejich koncentrací. V úvahu je nutné brát přítomnost iontů jako Zn^{2+} , Cu^{2+} a Ca^{2+} , protože může docházet k transmetalaci, tedy navázání těchto iontů do komplexu místo uvolněného Gd^{3+} (Telgmann et al. 2013), (Cacheris et al. 1990), (Ersoy 2007). Obrázek 1 znázorňuje struktury cyklických a lineárních GdCA.



Obrázek 1 - Struktura cyklických a lineárních GdCA, převzato z (Hermann et al. 2008)

Tabulka 1 - Stability klinicky dostupných GdCA (Morcos 2008)

kontrastní látka	struktura	K	volný chelát [mg.ml ⁻¹]	poločas disociace při pH 1
Gadoversetamid, Gd-DTPA-BMEA (OptiMARK)	neiontová, lineární	16,6	28,4	/
Gadodiamid, Gd-DTPA-BMA (Omniscan)	neiontová, lineární	16,9	12	35 s
Gadobutrol, Gd-BT-DO3A (Gadovist)	neiontová, cyklická	21,8	/	24 h
Gadoteridol, Gd-HP-DO3A (ProHance)	neiontová, cyklická	23,8	0,23	3 h
kyselina gadopentenová, Gd-DTPA (Magnevist)	iontová, lineární	22,1	0,4	10 min
kyselina gadobenová, Gd-BOPTA (MultiHance)	iontová, lineární	22,6	žádné	/
kyselina gadoterová, Gd-DOTA (Dotarem)	iontová, cyklická	25,8	žádné	> 1 měsíc

K = termodynamická konstanta stability

1.1.4 Možnosti analýzy gadolinia a prvků vzácných zemin

Gadolinium se běžně vyskytuje spolu s ostatními REE, které mají velmi podobné chemické a fyzikální vlastnosti. Proto bývá identifikace i stanovení jednotlivých prvků z této skupiny obtížné z důvodu četných interferencí. REE se navíc obvykle vyskytují ve velmi nízkých koncentracích. Nejčastěji používanými technikami pro stanovení REE a Gd jsou instrumentální metody jako hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS), optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES), rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF), spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV/VIS), elektrochemické metody (diferenční pulzní voltametrie a polarografie) a neutronová aktivační analýza (NAA). Gd ve vyšších koncentracích je také možné stanovit klasickými chemickými postupy, jako je gravimetrie a chelatometrie. ICP-MS je velmi vhodná pro stanovení REE, protože prvky z této skupiny lze většinou stanovit přímo a není nutné provést separaci a prekoncentraci prvků, avšak zařazení těchto kroků před samotnou analýzou zlepšuje detekční limity. Detekční limit pro stanovení REE pomocí ICP-MS se pohybuje okolo 1 ng.l^{-1} . Kromě monoizotopových prvků, kterými jsou Pr, Ho, Tb a Tm, mají ostatní REE několik izotopů, které mohou vzájemně při stanovení interferovat. Stanovení REE může být také rušeno oxidickými ionty lehkých REE. Například vznik $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ může způsobovat problémy při stanovení izotopu $^{157}\text{Gd}^+$. Je také důležité, aby analyzované roztoky neobsahovaly chloridy či jejich nepatrné množství, neboť molekulové ionty obsahující chlor a lehké REE interferují s těžkými REE. Tyto rušivé vlivy je možné minimalizovat správným nastavením plazmového hořáku a průtoků plynů (Zawisza et al. 2011), (Rao and Biju 2000), (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013), (Haley and Klinkhammer 2003), (Rao and Kala 2004).

V případě ICP-OES je nutné jednotlivé REE separovat, protože kvůli těsné blízkosti jejich spektrálních čar se při stanovení ve směsi vzájemně ruší. Koncentrace REE ve vzorcích jsou obvykle mnohem nižší než detekční limity této techniky (obecně od několika $\mu\text{g.l}^{-1}$ po stovky mg.l^{-1}), proto současně se separací bývá zařazen i prekoncentrační krok. V separačním kroku jsou odstraněny i organické sloučeniny a anorganické soli, které se nacházejí ve vzorcích spolu s REE a mohou způsobovat matricové jevy (Zawisza et al. 2011), (Rao and Biju 2000), (Ewa Bobrowska-Grzesik 2013), (Haley and Klinkhammer 2003), (Rao and Kala 2004).

1.1.4.1 Prekoncentrace a separace prvků vzácných zemin

Před vlastní analýzou je podle detekčních schopností použité analytické koncovky a možných vzájemných interferencí REE vhodné provést zakoncentrování či separaci stanovovaného prvku. Mezi fyzikální, fyzikálně-chemické a chemické prekoncentrační techniky patří např. extrakce z kapaliny do kapaliny (LLE), extrakce z kapaliny na pevnou fázi (SPE), extrakce rozpouštědlem, kapalně membránové, katexové pryskyřice, chelatační pryskyřice, iontová výměna, spolusrážení, nebo poměrně nová a často používaná extrakce v bodu zákalu (CPE). Prekoncentrace zlepšuje detekční limit (citlivost narůstá i o několik řádů), opakovatelnost výsledků a usnadňuje kalibrace. Existují *on-line* postupy vyvinuté pro prekoncentraci lanthanoidů v místě odběru vzorku a *off-line* postupy prováděné až v laboratoři. Spojení separačních a prekoncentračních technik s detekčními metodami umožňuje stanovovat ultrastopové koncentrace stanovovaných analytů v biologických a environmentálních vzorcích. Toto spojení je důležité také pro speciální analýzu (Rao and Kala 2004), (Li and Hu 2010).

Extrakce v systému kapalina-kapalina je založena na rozdělování látek mezi dvěma nemísitelnými rozpouštědly. Probíhá obvykle z vodné fáze do organické fáze, která může obsahovat navíc chelatační činidlo. Volba vhodného chelatačního činidla ve vhodném organickém rozpouštědle stejně jako koncentrace chelatačního činidla a pH vodné fáze jsou velmi důležité pro výslednou účinnost extrakce. Využívá se i maskování a vysolování látek, zejména matričních složek (Rao and Kala 2004). LLE použili např. Noack a kol. pro prekoncentraci a separaci REE z uměle připravených roztoků solí. Pro extrakci REE z vodného roztoku použili bis(2-ethylhexyl) fosfát, který s REE tvoří komplex rozpustný v heptanu. Jako analytická koncovka byla použita metoda ICP-MS. Návratnost REE v 1 mol.l⁻¹ roztoku NaCl byla od 90 do 110 %. Podobné návratnosti byly pozorovány při vysoké salinitě (5 mol.l⁻¹ NaCl), výjimkou byly Yb a Lu, pro které byly získány návratnosti 82 % a 72 %. Tato metoda může být použita pro přesnou analýzu REE v malých objemech fyziologických roztoků a roztoků s vysokým obsahem solí. (Noack et al. 2015).

CPE je založena na principu, že vodný roztok povrchově aktivní látky se po dosažení bodu zákalu rozdělí na 2 fáze, a to fázi s vysokou koncentrací tenzidu obsahující analyty a vodnou fázi s nízkým obsahem tenzidu. Jakmile je dosaženo kritické micelární koncentrace, jsou micely odděleny od roztoku buď zvýšením teploty, nebo přidáním vysolovacího činidla (dos Santos Depoi et al. 2012). Li a Hu použili CPE pro prekoncentraci REE 8-hydroxycholín, který reaguje s ionty REE za vzniku hydrofobních chelátů, které mohou být

následně extrahovány organickými rozpouštědly. Limity detekce byly v rozmezí od 41,4 ng.l⁻¹ (Yb) do 448 ng.l⁻¹ (Gd) s RSDs od 1,0 % (Eu) do 5,9 % (Sm) za použití metody ICP-OES (Li and Hu 2010).

Extrakce pomocí kapalných membrán je jedna z nejnovějších mikroextrakčních technik odvozených od LLE. Kapalné membrány jsou tvořeny porézním materiálem (nejčastěji polypropylenem) impregnovaným organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou. Vzhledem k fyzikálně-chemickým vlastnostem filmu organické látky je zabráněno přechodu dalších rozpuštěných látek, jako jsou fosfolipidy, soli, proteiny, a snižují se tak matricové efekty. Analyty přechází na základě pasivní difúze (Gjelstad et al. 2013).

Při separaci extrakcí na pevné fázi je analyt z vodné fáze zachycen aktivním místem pevné fáze pomocí fyzikálně-chemických mechanismů (např. fyzikální sorpce, chemické reakce apod.). Analyt je po sorpci na pevné fázi buď uvolněn vhodným elučním činidlem, nebo je analyt spolu se sorbentem rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle a dále analyzován. Jako sorbent se používají např. C18 kazety naplněné např. 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem, aktivní uhlí, celulóza, silikagel, oxid titaničitý, polyurethanová pěna, Chelex 100, ethylhexylfosfáty (Rao and Kala 2004).

Wu a kol. použili kapilární mikroextrakci ve spojení s ICP-OES pro stanovení stopových koncentrací La, Eu, Dy, Y v lidských vlasech. V této práci byla připravena speciální uhlíková kapilára s nanosenou vrstvou kongo červeně, povrch kapiláry byl tvořen z taveného křemene. Byly dosaženy detekční limity 0,12 µg.l⁻¹ pro La, 0,03 µg.l⁻¹ pro Eu, 0,11 µg.l⁻¹ pro Dy a 0,03 µg.l⁻¹ pro Y. RSDs byly 4,1 % pro Eu; 4,4 % pro La; 5,7 % pro Eu a 6,1 % pro Y. Navrhovaná metoda byla aplikována pro analýzu reálných lidských vlasů a výtěžnost byla v rozmezí 93 – 105 %. Metoda byla použita také pro stanovení La, Eu, Dy a Y v certifikovaném referenčním materiálu GBW07601 lidských vlasů a nalezené koncentrace byly v dobré shodě s certifikovanými deklarovanými hodnotami (Wu et al. 2013).

Pro prekoncentraci lanthanoidů lze použít i další speciální techniky, které ovšem v praxi nejsou příliš rozšířené, například chemicky upravené elektrody, Donnanovu dialýzu či chemofiltraci. Příkladem použití chemofiltrace je prekoncentrace lanthanoidů s Thorinem nebo Arsenazem II jako komplexotvorným činidlem, které jsou nanoseny na standardním referenčním skle NIST. Výsledné tenkovrstvé vzorky jsou poté analyzovány pomocí XRF. Tento samotný postup má detekční limity 17,5 ng.ml⁻¹ pro Eu, 18,3 ng.ml⁻¹ pro Sm a až 34 ng.ml⁻¹ pro Gd (De Vito et al. 2001).

Další možná metoda, která spojuje prekoncentrační a separační techniku, je iontovýměnná chromatografie (Hennebrüder et al. 2004). Velmi účinná technika pro separaci a stanovení všech hydrofilních a polárních sloučenin je také hydrofilní interakční chromatografie (HILIC). Při HILIC chromatografii jsou používány kolony typické pro systémy s normálními fázemi, ale při separaci je využívána voda s organickým rozpouštědlem (mobilní fáze) podobně jako v systémech s obrácenými fázemi. Pro speciální analýzu GdCA byly vyvinuty zwitterionické kolony ZIC-HILIC a ZIC-cHILIC, které se liší ve funkčních skupinách navázaných na nosič (silikagel nebo polymer), v celkovém náboji stacionární fáze i ve výsledné selektivitě fosforylcholinové funkční skupiny. ZIC-cHILIC je díky svému kladnému povrchovému náboji schopná efektivněji interagovat s negativně nabitými GdCA, proto je účinnější a selektivnější pro speciální analýzu GdCA než ZIC-HILIC. Nevýhodou kolony ZIC-HILIC je nemožnost stanovovat Gd^{3+} , jelikož zwitterionická stacionární fáze obsahuje funkční skupinu SO_3^- , která nevratně zachycuje Gd^{+3} (Künemeyer et al. 2009a), (Lindner et al. 2015).

Při průtokové analýze (FIA) jsou REE postupně zachyceny v koloně, a v dalším kroku jsou uvolněny vhodným roztokem a následně detekovány některou z analytických technik jako např. ICP-MS, ICP-OES, UV-VIS, fluorimetrie. Yan a kol. uvádí spojení FIA a ICP-MS, kdy byly REE postupně shromažďovány v reaktoru jako hydroxidy a následně eluovány HNO_3 o koncentraci $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$. Výsledný roztok byl analyzován pomocí ICP-MS. Detekční limity byly $0,06 - 0,27 \text{ ng l}^{-1}$ a RSD bylo $1,8 - 4,2 \%$ (Yan et al. 1999).

Popsáno bylo i spojení FIA, kde byly REE zakoncentrovány na karboxyaminových a karboxyiminových sorbentech různé struktury a následně analyzovány pomocí ICP-OES. REE z původního objemu 20 ml vzorku byly zakoncentrovány do $210 \mu\text{l}$ HCl o koncentraci 1 mol.l^{-1} . Detekční limit pro REE byl $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ a RSD bylo $3 - 5\%$ (Grebneva et al. 1996).

Pu a kol. použili po prekoncentraci pomocí FIA spektrofotometrickou koncovku. REEs byly prekoncentrovány a odděleny od matrice adsorpcí na mikrokoloně naplněné směsí kyseliny aminofosfonovo-karboxylové a pryskyřicí při pH 5. Adsorbovaný analyt byl eluován pomocí HCl, následně zreagoval s Arsenazem III a výsledné zbarvení bylo sledováno spektrofotometricky při vlnové délce 649 nm. RSD bylo $< 4\%$ (Pu et al. 2002).

1.1.4.2 Kontrastní látky na bázi gadolinia v biologických vzorcích

Kontrastní látky na bázi gadolinia používané pro vyšetření MR obvykle obsahují Gd o koncentraci $0,5 - 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$. Při jednom vyšetření průměrného člověka s tělesnou hmotností přibližně 65 kg se v průměru s každou dávkou kontrastní látky aplikuje do těla

pacienta přibližně 1,2 g Gd. U pacientů s fyziologickou glomerulární filtrací je 98 % vstříknuté dávky GdCA vyloučeno z těla do 24 hodin ledvinami. V případě pacientů se sníženou funkcí ledvin dochází k prodloužení plazmatického poločasu až 5násobně (Lindner et al. 2013), (Brünjes et al. 2016), (Ersoy 2007).

Nejasná patogeneze a etiologie nefrogenní systémové fibrózy (NSF) vedla k vývoji analytických metod pro stanovení GdCA v biologických vzorcích, a to zejména v krevní plazmě a moči. Analýzu komplikují velmi nízké koncentrace a nutnost zachovat formu Gd nacházející se ve vzorcích v nezměněné podobě. Pro izolaci jednotlivých forem Gd komplexů a jejich následnou detekci jsou používány separační techniky (hydrofilní interakční chromatografie, vysokoúčinná kapalinová chromatografie, iontová chromatografie) ve spojení s různými detekčními metodami, zejména s ICP-MS, hmotnostní spektrometrií s ionizací pomocí elektrospreje (ESI-MS) a ICP-OES (Telgmann et al. 2013).

Hvattum vyvinul pro stanovení Omniscanu v lidském séru a moči HPLC metodu s postkolonovou derivatizací s Arzenazem III. Barevný komplex byl pak detekován při 658 nm. Vzorky séra byly upraveny ultrafiltrací, vzorky moči byly centrifugovány a před analýzou zředěny. Při nadávkování vzorku o objemu 10 μl na kolonu byla limita detekce Omniscanu $0,3 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pro sérum a $1,1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pro moč. Opakovatelnost metody byla zjištěna v rozmezí RSD 1 – 4 % RSD. Návratnosti pro Omniscan byly vyšší než 95 % a s RSD menším než 4 % (Hvattum et al. 1995).

Künnemeyer se zabýval speciální analýzou GdCA v krevní plazmě pacientů po vyšetření na MR. GdCA byly separovány pomocí ZIC-HILIC-HPLC a následně detekovány pomocí ESI-MS. Pěti dobrovolníkům byl před odběrem krve aplikován Magnevist a dalším pěti Gadovist v dávce 0,1 mmol CA na kilogram tělesné hmotnosti. První vzorky krve byly odebrány 30 minut po vyšetření MR. Vzorky krve byly následně centrifugovány, krevní plazma byla odebrána a zmrazena. Vzorky plazmy byly před analýzou rozmrazeny při pokojové teplotě a k vysrážení plazmatických proteinů byl použit acetronitril. Vysrážené proteiny byly následně odstředěny. Nástřík supernatantu byl 2,5 μl do mobilní fáze (mravenčan amonný, kyselina mravenčí ve směsi s vodou a acetronitrilu). Detekční limity se pohybovaly v rozmezí $0,1 - 10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ GdCA. U vzorků pacientů, kterým byl podán Magnevist, byla jeho průměrná koncentrace $0,4 \pm 0,07 \text{ mmol.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace Gadovistu v krevní plazmě byla $0,6 \pm 0,19 \text{ mmol.l}^{-1}$ (Künnemeyer et al. 2008).

Kahakachchi a Moore se zabývali speciální analýzou šesti druhů nejpoužívanějších GdCA v jejich aplikačních roztocích pro MR a ve vzorcích lidského séra. Pro analýzu byla použita HPLC na reverzních fázích ve spojení s ICP-OES. Pro MultiHance byla jako mobilní

fáze použita směs octanu amonného a acetonitrilu, pro ostatní GdCA jen octan amonný. Detekční limity se pohybovaly mezi 8 a 35 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Gd (Kahakachchi and Moore 2009).

Künnemeyer se zabýval vývojem analytické metody pro simultánní stanovení Magnevistu (Gd-DPTA) a jeho transmetalacních produktů ve vzorcích krevní plazmy a plné krve získaných od 10 pacientů s normální funkcí ledvin. Byla analyzována plná krev odebraná před a po vyšetření MR, kdy každému pacientovi byl aplikován Magnevist. Pro analýzu bylo využito spojení kapilární elektroforézy (CE) a hmotnostního spektrometru s průletovým analyzátozem a ionizací elektrosprejem (ESI-TOF-MS). Krevní plazma byla smíchána s roztokem interního standardu (Eu-DTPA) a acetonitrilu následně byla stanovena koncentrace Magnevistu. Ve vzorcích plné krve obohacené Magnevistem s přídavkem a bez přídavku citrátu železitého byl sledován proces transmetalace. Byla sledována přítomnost Gd-DTPA, Fe-DTPA, Cu-DTPA, Zn-DTPA a volného chelátu DTPA. Ve vzorku krve s Gd-DTPA bez přídavku citrátu železitého nebyly zjištěny žádné produkty transmetalace. V krvi s Gd-DTPA a přídavkem citrátu železitého bylo zjištěno pozoruhodné množství Fe-DTPA (74,5 %), který vznikl z původního Magnevistu. Limita detekce pro tento postup pro Magnevist byla 0,5 $\mu\text{mol.l}^{-1}$. Metoda může být úspěšně použita pro posouzení zvýšeného rizika transmetalace iontových GdCA u pacientů, kterým je nitrožilně podáváno železo (Künnemeyer et al. 2009b).

1.1.4.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodách

Kontrastní látky na bázi gadolinia (GdCA) jsou velmi stabilní, procházejí lidským organismem v nezmětanizované formě a po několika hodinách odchází z těla v moči. Většina těchto nezmětanizovaných GdCA není zadržena ani v ČOV, a tím se dostávají do povrchových vod, vodních organismů a přispívají tak k pozitivní Gd anomálii. Z dosud provedených studií zabývajících se obsahem Gd a speciální analýzou GdCA v povrchových vodách je patrné, že GdCA jsou významnými polutanty odpadních vod (Lindner et al. 2015), (Künnemeyer et al. 2009a).

Gadolinium se přirozeně vyskytuje v povrchových vodách řádově v jednotkách až desítkách ng.l^{-1} . Pozitivní Gd anomálii v povrchových vodách poprvé zaznamenal Bau a Dulski v roce 1996, nalezená koncentrace pro Gd byla 0,18 – 3,74 mg.l^{-1} (Bau and Dulski 1996). Vysoké koncentrace Gd byly zjištěny nejen v odpadních vodách, ale i v řekách, jezerech i v Severním moři. V řekách byla zjištěna koncentrace Gd 13 – 1069 ng.l^{-1} , v povrchových vodách 116 – 1160 ng.l^{-1} , odpadních vodách 1410 ng.l^{-1} (Knappe et al. 2005). Kulaksiz a kol. našli koncentraci Gd v povrchových vodách 1,7 – 19 ng.l^{-1} , v řekách

0,8 – 24 ng.l⁻¹, v ústí řeky do moří 0,8 – 19 ng.l⁻¹ a v odpadních vodách 260 – 290 ng.l⁻¹ (Kulaksiz and Bau 2007). Studie z roku 2016 uvádí koncentraci Gd v povrchové vodě okolo 50 ng.l⁻¹ a pitné vodě okolo 40 ng.l⁻¹ (Birka et al. 2016).

Telgmann ve své studii prokázal, že z vody, která je přečištěna v ČOV, je odstraněno pouze 10 % Gd a zbývajících 90 % odchází dále do povrchových vod. (Telgmann et al. 2012). Použitím reverzní osmózy bylo dosaženo 100% účinnosti odstranění Gd z vod (Lawrence et al. 2010). Předpokládá se, že po přečištění vody v ČOV je Gd stále vázáno ve stabilním komplexu, nicméně díky Fe³⁺ iontům, které jsou používány během flokulačního procesu, může docházet k transmetalaci gadoliniového komplexu, a tím k uvolnění toxického Gd³⁺ do vody (Raju et al. 2010), (Folens et al. 2016). Dostatečná koncentrace Fe³⁺ potřebná pro uvolnění Gd³⁺ z méně stabilního komplexu (lineární GdCA) je 5 mg.l⁻¹. Dochází ke vzniku komplexu s Fe³⁺, např. Fe-DTPA, který má vyšší termodynamickou konstantu stability (log K = 28,3) než komplex Gd-DTPA (log K = 23,0) (Lindner et al. 2015), (Künne Meyer et al. 2009a), (Künne Meyer et al. 2009b).

Stále je relativně málo známo o biogeochemickém i antropogenním cyklu Gd. Několik studií o chování Gd v ústí řek ukázalo, že přírodní Gd je rychle zachytáváno v oblastech s nízkým obsahem solí a následně se v mořských vodách vyskytuje méně (Hatje et al. 2016).

Bau a Dulski se soustředili na sledování zdrojů, které způsobují zvýšenou koncentraci Gd v povrchových vodách. Obsah Gd antropogenního původu zkoumali v řekách Rýn, Mosela, Labe, Sieg, Lippe, Ruth, Aller, Lenne, Wupper, Dhün, Sauer, Prüm, Ahr, Wied, Havel a Spréva v Německu, Klarälven, Västerdalälven a Rottman ve středním Švédsku a Toshibaetsu a Rawan v Japonsku. Byly odebrány i vzorky z povrchových vod Baltského moře ve Skagerraku ve Švédsku. U vzorků vod z jezera VärmeIn ve středním Švédsku a z Německých řek Wupper a Havel byly stanoveny koncentrace REE rozpuštěných a na částicích navázaných. Dále byly vzorkovány vyčištěné vody z ČOV Ruhleben v Berlíně, kanalizací, kovodílen i nemocnic ve městě Remschied v západním Německu. Pro stanovení koncentrací REE byla použita metoda ICP-MS s využitím porovnávacích prvků Ru a Re. Pro ověření kvality analýzy byly použity vzorky odebrané z německé řeky Havel obohacené thuliem. Bylo zjištěno, že koncentrace REE z různých míst odběru vzorků se liší více než o dva řády. Tyto rozdílné koncentrace zřejmě souvisí s obsahem koloidních látek. Z naměřených hodnot je vidět, že řeky protékající hustě obydlenými a průmyslovými oblastmi vykazují zvýšenou koncentraci Gd antropogenního původu. Řeky v místech málo osídlených a bez průmyslových aktivit jako je Värmland a Dalarna ve středním Švédsku a v řekách Toshibaetsu a Rawan v Japonsku nevykazují zvýšenou koncentraci

Gd antropogenního původu. Nejvyšší koncentrace Gd byla nalezena v oblasti Postupimi (Glienicke Brücke) ve východním Německu v čistých vodách vytékající z ČOV ($1,23 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), což ukazuje na antropogenní kontaminaci nejspíš přípravkem Magnevist z vyšetření MR. Výtěžnost byla pro všechny vzorky nad 90 % a nalezené koncentrace antropogenního Gd v řekách byly v rozmezí $4,6 - 110 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a ve vodách z ČOV v rozmezí $1,3 - 1110 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Gadolinium antropogenního původu prochází ČOV a řekami se dostává až do pobřežních vod a moří. Na rozdíl od přírodních forem (Gd^{3+}) se velmi málo sorbuje na částice, a proto se i po promísení říčních a mořských vod nemění jeho forma a zůstává nadále rozpuštěná, mobilní. Nedochozí tudíž k zachycení antropogenního Gd a snížení jeho koncentrace (Bau and Dulski 1996).

Lindner a kol. se zabývali speciální analýzou GdCA ve vzorcích pitné vody. Vzorky kohoutkové pitné vody byly odebrány ze dvou míst v předměstí Berlína a obohaceny o porovnávací prvek. Porovnávací prvek ve formě Pr-DOTA byl připraven z $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ a DOTA-H4 (1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctová kyselina). Mobilní fáze pro separaci byla složena z octanu amonného a směsi acetonitrilu s vodou v poměru 69:31. Vzorek byl dávkován na vyhřátou kolonu a separace probíhala při izokratické eluci 30 minut. Pomocí ZIC-cHILIC-ICP-MS byl stanoven MultiHance, Gadosvist a Dotarem. Limita detekce byla v rozmezí $5 - 12 \text{ ng Gd}\cdot\text{l}^{-1}$ pro MultiHance, Gadosvist a Dotarem. Pro všechny GdCA se nalezená koncentrace pohybovala v rozmezí $10 - 20 \text{ ng Gd}\cdot\text{l}^{-1}$ (Lindner et al. 2015).

Künnemeyer a kol. se zabývali speciální analýzou Gadovistu, Dotaremu a MultiHance v nemocničních odpadních vodách a ve vodách z ČOV. Vzorky vody byly odebrány z kanalizačního potrubí na 2 místech nemocnice v Münsteru a z kanalizační šachty ČOV nacházející se 1 km po proudu z nemocnice. Vzorky vody byly odebrány v pracovní den mezi 8 – 9 hodinou v západní věži a pak mezi 14 – 15 hodinou ve východní věži. Vzorky z ČOV byly odebrány ve stejný den mezi 10 – 11 hodinou v různých čistících procesech z hlavní ČOV v Münsteru. Všechny vzorky vod byly odebrány skleněnou lahví se silylovaným vnitřním povrchem. Vzorky byly přefiltrovány od hrubých nečistot, konzervovány kyselinou dusičnou a před vlastní analýzou filtrovány přes nylonový injekční filtr s velikostí pórů $0,45 \mu\text{m}$. HILIC-ICP-MS analýza GdCA byla provedena za použití zwitterionické kolony (ZIC-HILIC o velikosti částic náplně $3,5 \mu\text{m}$). Mobilní fáze byla složena z mravenčanu amonného kyseliny mravenčí ve směsi 74 % acetonitrilu a 26 % demineralizované vody s výsledným pH 3,75. Do kolony byly dávkovány $4 \mu\text{l}$ vzorku. Analýza probíhala za izokratických podmínek. Všechny vzorky z ČOV vykazovaly nižší koncentrace Gd než vzorky odpadní vody z nemocnice. Je to způsobeno pravidelným ředěním odpadních vod

z nemocnice s odpadními vodami, které nejsou Gd kontaminovány. Vzorky vody z do ČOV obsahovaly pouze Gadovist o průměrné koncentraci $2,8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvíc vyskytující se GdCA ve vzorcích odpadních vod byl Gadovist s průměrnou koncentrací $3,8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace Dotaremu ($1,1 \mu\text{g.l}^{-1}$) a MultiHance ($0,73 \mu\text{g.l}^{-1}$) byla mezi limitou detekce ($0,10 \mu\text{g.l}^{-1}$) a limitou stanovitelnosti ($0,14 \mu\text{g.l}^{-1}$). Hodnoty RSD se pohybovaly v rozmezí 0,6 – 14,5 %. (Künnemeyer et al. 2009a).

Telgmann a kol. vydali studii zabývající se chováním GdCA v průběhu čištění odpadních vod. Celková koncentrace Gd ve vzorcích z přítoku a odtoku z ČOV byla stanovena zředovací izotopovou analýzou. Odběr vzorků odpadních vod proběhl během jednoho týdne na podzim roku 2010 za suchého i deštivého počasí v Münsteru pomocí stacionárního vzorkovače ASP Station 2000. Vzorky byly odebrány před vstupem a za výstupem z ČOV a nádobka s odebranou vodou byla vyměňována každé 2 hodiny. Ze smíšených vzorků odebraných každé 2 hodiny byly vytvořeny 24 hodinové smíšené vzorky. Všechny vzorky byly před analýzou pomocí HILIC-HPLC-ICP-MS přefiltrovány přes $0,2 \mu\text{m}$ membránu z acetát celulózy. Separace pěti nejčastěji používaných GdCA byla provedena pomocí HILIC stacionární fáze za méně než 15 minut. Limita detekce pro zkoumané GdCA byla určena $0,13 \mu\text{g.l}^{-1}$. Studie zjistila, že největší zastoupení v odpadní vodě má Gadovist (80 %). Analýza čistírenských kalů neprokázala přítomnost antropogenního Gd. V odpadní vodě z komorového kalolisu, který byl použit pro odvodnění kalu, byly pozorovány GdCA (Dotarem, Magnevist a Gadovist), a také tři neznámé Gd specie. To dokazuje, že během anaerobního zpracování kalu dochází k transformaci GdCA (Telgmann et al. 2012).

1.2 Odstraňování kovů z odpadních vod

Průmyslové technologie často vedou ke vzniku odpadů obsahujících těžké kovy, jejichž výskyt v životním prostředí může přinášet zdravotní rizika (Kaduková and Virčíková 2005). Kationty některých těžkých kovů (esenciální prvky, např. Zn, Cu, Cr, Se atd.) se podílejí na fyziologických pochodech v buňce a jsou nezbytné pro správnou funkci organismu. Řada dalších těžkých kovů je v pro organismus nebezpečná (např. Hg, Pb, Cd). Příčinou toxicity těžkých kovů je vazba na -SH, -COOH a -NH₂ skupiny biomolekul (zejména bílkovin), které tím mění svou strukturu a funkci. Ionty těžkých kovů také mohou katalyzovat reakce, při kterých vznikají volné radikály způsobující oxidativní stres a následné poškození DNA. Dalším nepříznivým jevem je soupeření s esenciálními kovy, které jsou vytlačovány z významných biomolekul (Nies 1999), (Volesky and Naja 2009).

Kovy mohou být ve vodném prostředí rozpuštěny jako volné hydratované ionty nebo mohou tvořit iontové komplexy s anorganickými ligandy (např. OH⁻, Cl⁻ a CO₃²⁻) nebo s organickými ligandy (např. aminy, huminové a fulvinové kyseliny a proteiny). Pro pochopení a předvídání chování kovu a jeho dopadu na životní prostředí jsou klíčové jeho fyzikální či chemické formy. Chemická forma těžkého kovu závisí na jeho oxidačním stavu, na interakcích s ostatními složkami prostředí a na dalších parametrech, jako je pH, redoxní potenciál, iontová síla a salinita prostředí. Změny těchto veličin mohou způsobit transformaci chemické formy kovu a ovlivnit tak jeho dostupnost a toxicitu (Naja et al. 2010). Toxický potenciál GdCA a jejich rizika nebyly dodnes zcela prozkoumány (Lindner et al. 2015).

Konvenční metody k odstranění těžkých kovů z životního prostředí, jako např. chemické srážení, membránová separace, odpařování nebo záchyt na iontoměničce, nejsou příliš efektivní, a také mohou být velmi finančně nákladné a nešetrné k životnímu prostředí (Chojnacka 2010b), (Edris et al. 2012). Fyzikálně-chemické metody zahrnující reverzní osmózu a adsorpci jsou efektivní, ale nevýhodou je použití pro kovy, které se vyskytují v průmyslových odpadních vodách v nízkých koncentracích, u nichž jsou tyto procesy nákladné na spotřebu energie a chemikálií (Velásquez and Dussan 2009). Lawrence ve své publikaci popisuje pokročilý systém čištění odpadních vod pomocí reverzní osmózy (RO) v jihovýchodním Queenslandu v Austrálii a následnou detekci Gd pomocí ICP-MS. Odpadní vody z ČOV jsou předem ošetřené flokulací a sedimentací, kde jsou drženy v nádrži na surovou vodu po dobu až 20 hodin. Po flokulaci a sedimentaci následuje postupná mikrofiltrace (MF), kde jsou membránové filtry s dutými vlákny s nominální velikostí pórů 0,1 – 0,2 μm. Odpadní voda dále prochází přes RO a pokročilou oxidací za použití ultrafialového záření a peroxidu vodíku. Čištěná recyklovaná voda je stabilizována přidáním vápna a chlóru. Koagulací a mikrofiltrací bylo Gd odstraněno jen zanedbatelně, k hlavnímu kroku odstranění docházelo přes membránu RO, kde bylo antropogenní Gd sníženo z 0,06 mg.l⁻¹ na 0,09 μg.l⁻¹, což odpovídá poklesu o 99,85 %. Koncentrát RO obsahoval 0,41 μg.l⁻¹ Gd, což byl nárůst koncentrace v souladu s konstrukčními charakteristikami zařízení (Lawrence et al. 2010).

Vhodným doplňkem ke konvenčním technikám odstraňování či znovuzískání kovů ze znečištěných odpadních vod může být čištění pomocí biomasy. Živé i mrtvé buňky biomasy velmi účinně zachycují toxické kovy prostřednictvím biosorpce a bioakumulace. V současné době je počet čistíren využívajících biosorpční / bioakumulační procesy omezený, jelikož jejich provoz je finančně náročný. Pokud by však biosorpční a bioakumulační metody byly použity k čištění vod, koncentrace znečišťujících látek by se měly pohybovat okolo mg.l⁻¹.

(Chojnacka 2010b), (Velásquez and Dussan 2009), (Kaduková and Virčíková 2005), (Gadd and Rome 1988), (Cho et al. 1994). Porovnání procesů bioakumulace a biosorpce shrnuje Tabulka 2.

Tabulka 2 - Porovnání vlastností biosorpce a bioakumulace (Vijayaraghavan and Yun 2008)

vlastnosti	biosorpce	bioakumulace
náklady	nízké, biosorbenty z odpadní biomasy	vysoké, živé buňky (zařízení pro kultivaci)
pH	výrazný vliv na přírůstkovou kapacitu biomasy, provoz v širokém rozmezí pH	silný vliv na přírůstkovou kapacitu živých buněk, provoz při určitém pH
teplota	nemá vliv na proces	výrazně ovlivňuje proces
údržba / skladování	snadná	složitější, dodání externí energie pro udržování kultur
citlivost	nízká, selektivitu lze zlepšit úpravou / zpracováním biomasy	lepší než biosorpce
všestrannost / univerzálnost	dobrá, vazebná místa mohou pojmut různé ionty z roztoku	málo přizpůsobivá, ovlivněna vysokým obsahem kovů nebo solí v roztoku
stupeň příjmu	velmi vysoký	obvykle nízký, jestliže jsou v roztoku přítomny vysoké koncentrace toxických látek pro biomasu
rychlost příjmu	obvykle rychlý mechanismus	obvykle pomalejší mechanismus
příjem toxické látky	vysoký za příznivých podmínek	závisí na toxicitě znečišťující látky
regenerace / opětovné použití	vysoká / vhodným výběrem elučního činidla (kyselé nebo alkalické roztoky)	velmi omezené / biomasa nemůže být využita pro další cyklus

1.2.1 Biosorpce

Při biosorpci jde o navázání sorbatu např. znečišťující látky (kovu) na specifickou molekulární strukturu materiálu biologického původu. Sorbát navázaný na biologický materiál se pak regeneruje a znovu použije, sorbát se získá pomocí eluentu. Je velmi důležité pečlivě zvolit desorpční činidlo, jehož malý objem odstraní veškerý sorbát z biomasy a přitom zůstanou zachovány sorpční vlastnosti biosorbentu. Aby bylo možné biosorbent znovu použít v následném biosorpčním cyklu nesmí být desorpce zničen. V podstatě při biosorpci jde o stejný princip jako v případě iontoměničů. Biomasa schopná sorpce je tedy jakýsi ionex biologického původu. Biosorpce není závislá na metabolismu, probíhá i u inaktivované, respektive mrtvé biomasy a nevyskytují se metabolické produkty. Neživá biomasa není ovlivněna toxickými účinky kovů, takže biosorpce může probíhat v širším rozsahu pracovních podmínek, než by byly vhodné pro živé buňky. Oproti bioakumulaci je při biosorpci ustavena rovnováha rychleji, řádově jde o několik minut až hodin při optimálním tlaku a teplotě. Biomasu lze několikrát opakovaně použít, je schopná koncentrovat kov cca 1000krát a bylo

popsáno využití v biohydrometalurgii a biogeochemii (Mattuschka and Straube 1993), (Volesky et al. 1993), (Ahluwalia and Goyal 2007), (Vijayaraghavan and Yun 2008).

K sorpci těžkých kovů je jako sorbent využívána např. neživá biomasa řas, kapradin a vodních rostlin, odpadová myceliální biomasa nebo odpadová biomasa rostlinného, případně bakteriálního průmyslu. Obzvláště účinnými sorbenty jsou např. různé druhy chaluh, jimiž lze akumulovat většinu iontů těžkých kovů v množství až 25 % hmotnosti jejich sušiny. Proces biosorpce byl studován u řady mikroorganismů, a bylo zjištěno, že vhodným biosorpčním materiálem jsou houby a kvasinky, a výborné biosorpční vlastnosti také vykazují rody *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Streptovercillum* a *Saccharomyces*. Mezi bakteriemi vykazuje vysoký sorpční potenciál *Bacillus sp.*, který je součástí řady komerčních biosorpčních preparátů. Využíváni jsou také zástupci rodů *Pseudomonas*, *Zoogloea* a *Streptomyces*. Mezi velmi dobré kandidáty pro využití k biosorpci patří i mořské fotoautotrofní mikroorganismy, jejichž sorpční aktivita je srovnatelná se zelenými řasami rodu *Chlorella*. Tyto řasy jsou výbornými sorbenty kovů, výhodou je také jejich snadná dostupnost a možnost kultivace v laboratorních podmínkách. (Volesky et al. 2003), (Ahluwalia and Goyal 2007), (Ahalya et al. 2003), (Chojnacka 2010b), (Kaduková and Virčíková 2005).

Aktivační energie potřebná pro biosorpci je asi 21 kJ.mol^{-1} . Složitá struktura buněčných stěn mikroorganismů umožňuje mnoho způsobů biosorpce kovu, které se z důvodu rozdílné stavby buněčných stěn liší i mezi jednotlivými typy mikroorganismů. Řasy obsahují velké množství alginátu a fukoidinu, houby mají významnou chitinovou vrstvu a grampozitivní bakterie mají silnou peptidoglykanovou vrstvu s teikoovými a teikuronovými kyselinami (tvoří až 90 % buněčné stěny). Gramnegativní bakterie mají naopak peptidoglykanovou vrstvu velmi tenkou (tvoří pouze 10 – 20 %) a neobsahují teikoové kyseliny. Nad touto vrstvou však mají ještě vnější membránu, která je složena z fosfolipidů, lipoproteinů a lipopolysacharidů. Nejvýznamnějšími funkčními skupinami zúčastňujícími se biosorpce jsou karboxylové, sulfátové, amidové, fosfátové a fosfodiesterové skupiny. Přítomnost těchto skupin vždy nezaručuje jejich dostupnost pro biosorpci, např. kvůli prostorovému uspořádání molekul a stérickým zábranám (Kaduková and Virčíková 2005), (Vijayaraghavan and Yun 2008), (Volesky and Holan 1995), (Ahluwalia and Goyal 2007).

Typ a koncentrace biomasy i sorbatu, udává způsob biosorpce. Vazba kovů při biosorpci je umožněna různými mechanismy jako je iontová výměna, fyzikální adsorpce, chelatace, mikroprecipitace nebo zachycení v kapilárách matrice buněčné stěny. Uplatňují se nezávisle na sobě a výsledná sorpce kovu je dána jejich kombinací. Zastoupení jednotlivých

mechanismů se kvantitativně i kvalitativně liší podle mikrobiálního druhu, původu biomasy a použitého postupu (Volesky and Holan 1995), (Chojnacka 2010b).

U adsorpce se předpokládá, že všechna vazebná místa na sorbentu jsou volná a ihned přístupná adsorbátu, jak popisuje rovnice 3:



kde B^- je volné vazebné místo, M^+ kovový kation a BM je adsorbovaný kov vázaný na sorbent. Iontově-výměnný model je založen na principu vyjádřeném rovnicí 7:



kde vazebné místo B je obsazené protonem H , který se účastní iontové výměny s kovovým kationem M^+ . Při navázání dvoumocného kovového se musí uvolnit dva protony. Iontová výměna biosorpci nepopisuje zcela přesně, protože počítá s konstantním počtem volných vazebných míst, což neplatí pro systémy s měnícím se pH. Míra elektrostatické přitažlivosti při biosorpci je závislá na typu a množství vazebných míst v biomase a na tom, zda jsou tato místa ionizována nebo obsazena protonem či nějakým jiným iontem. To má zase souvislost s pH a pK_a jednotlivých funkčních skupin. Aminoskupiny jsou v protonované formě kladně nabitě a v deprotonované jsou neutrální. Karboxylové, sulfátové a fosfátové skupiny jsou v protonovaném stavu neutrální a v deprotonovaném jsou negativně nabitě, což způsobuje přitahování kovových kationů (Naja et al. 2010), (Davis et al. 2003).

Další druh vazby kovů při biosorpci je chelatace, kdy vznikají komplexy daného kovu a vícevazného ligandu, který se vyskytuje na buněčném povrchu. Vazba různých kovových iontů na biomateriály s různými funkčními skupinami závisí na elektronegativitě, ionizačním a redoxním potenciálu a poloměru daných kovových iontů. (Naja et al. 2010).

Biosorpce je ekonomicky výhodná a účinná technologie pro odstraňování, případně i pro znovuzískání kovů z vod. Nevyžaduje žádné zvláštní aparatury ani podmínky. Má nízké provozní náklady, pokud se používají nízkorozpočtové sorbenty, nízké množství odpadních kalů a CHSK odpadní vody se nezvyšuje. Biosorbenty jsou selektivní a regenerovatelné a proces je zvláště vysoce účinný při ošetření zředěných odpadních vod. Koncentrát sorbentu může být potom zpracován běžnými metodami, které výhodně umožňují zpětné získávání kovu, jako je např. elektrolýza. Hlavní výhodou je její nízká cena, přičemž účinnost je porovnatelná s iontoměničím nebo adsorpcí, s výjimkou toho, že se používá sorbent biologického původu. Další velkou výhodou tohoto procesu je jeho vysoká selektivita, které lze dosáhnout aplikací konkrétních druhů biomasy. To znamená, že z roztoku, v kterém je rozpuštěno více kovů je možné selektivně odstranit jen jeden kov. Uspořádání s více kolonami s různými biosorbenty za sebou je možné oddělit jednotlivé kovy i v širokých

intervalech koncentrací a následně z biosorbentů získat relativně čisté kovy (Ahluwalia and Goyal 2007), (Mattuschka and Straube 1993).

Za nevýhodu této technologie je možné považovat nedostatek informací o jejím mechanismu. Omezení zahrnují především zkrácenou životnost biosorbentů ve srovnání s běžnými sorbenty. Silný vliv na biosorpci má pH, které může omezovat její aplikaci pro některé typy odpadních vod. Při každém použití biosorbentu je nutná jeho desorpce, ať se jedná o jakýkoliv kov nebo skupinu kovů. Tato desorpce je však levná, jednoduchá a rychlá, čehož je možné využít pro zachycení velkého množství kovu vyšší hodnoty (Ahluwalia and Goyal 2007), (Mattuschka and Straube 1993).

1.2.1.1 Faktory ovlivňující biosorpci

Sorpční kapacita sorbentu nebo rychlost sorpce je při biosorpci ovlivněna faktory jako pH, koncentrace a druh biomasy, přítomnost dalších kovů, teplota a počáteční koncentrace kovu (Ahalya et al. 2003). Zřejmě nejvýznamnějším je pH, které ovlivňuje rozpustnost kovů, ionizaci funkčních skupin buněčných stěn biomasy, soutěživost kovů a dostupnost volných vazebných míst. Při nižší hodnotě pH jsou tato místa částečně protonovaná, což znemožňuje přístup kladně nabitých kovových iontů. Při dostatečně nízkém pH jsou protonovaná všechna vazebná místa, a dochází tak k úplné desorpci navázaných kovových iontů, čehož se využívá při regeneraci biosorbentu. Extrémně nízké hodnoty pH mohou poškodit strukturu biosorbentu. Buňky se deformují a dochází ke snížení sorpční kapacity. Při vyšším pH se zase významně snižuje rozpustnost kovů, vznikají hydroxidy kovů, které se srážejí a znesnadňují tak biosorpci. Pro většinu kovů při biosorpci je nejvhodnější rozmezí pH 3 – 6 (Ahalya et al. 2003), (Naja et al. 2010), (Kratochvil and Volesky 1998).

Teplota ovlivňuje stabilitu kovu v roztoku, konfiguraci buněčné stěny nebo stabilitu komplexu buňky s navázaným kovem. Teplota má mnohem menší vliv na biosorpci než ostatní faktory, zejména pokud se pohybuje mezi 20 – 35 °C. Biosorpce některých kovů (uran, měď) dokonce může probíhat bez omezení v širokém teplotním intervalu (Ahalya et al. 2003), (Naja et al. 2010).

Biosorpční vlastnosti jsou ovlivněny nejen druhem biomasy, ale i růstovými podmínkami, fyziologickým stavem a stářím biomasy. Vysoké koncentrace biomasy nejsou příliš efektivní, naopak při nižších koncentracích dochází k vyššímu specifickému příjmu kovu (Ahalya et al. 2003), (Naja et al. 2010).

Biosorpce je reverzibilní proces a může být ovlivněna i přítomností dalších kovů, které mohou biosorpci daného kovu snížit nebo zcela znemožnit. Míra inhibice biosorpce daného

kovu závisí na síle vazby jednotlivých kovů v biomase. Obecně platí, že lehké kovy (alkalické a kovy alkalických zemin) se vážou slaběji než těžké kovy nebo radioaktivní prvky, proto přítomnost lehkých kovů příliš neovlivňuje sorpci těžkých kovů (Naja et al. 2010), (Chojnacka 2010b), (Kaduková and Virčíková 2005). Ionty, které se vyskytují přirozeně v tvrdých vodách (Ca^{2+} , Mg^{2+}), se na biomasu řas vážou velmi slabě a výrazně neovlivňují sorpci přechodných kovů, které se na biomasu vážou přednostně. Tento fakt zvýhodňuje biosorbenty v porovnání s komerčními iontoměniči (He and Chen 2014).

Algináty mořských řas jsou soli iontů K^+ , Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} , které mohou být vyměňovány protiionty, jako je Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} , což vede k biosorptivnímu příjmu těžkých kovů. Byla také pozorována biosorpce mědi pomocí hub *Ganoderma lucidium* a *Aspergillus niger* (Ahalya et al. 2003). Bylo prokázáno, že *Chlorella vulgaris* váže lépe zinečnaté ionty než kademnaté (Cho et al. 1994).

1.2.1.2 Biosorbenty v praxi

V praxi jsou pro biosorpci využívány různé odpadní materiály, např. celulóza, sláma, cukrová třtina, rýže, kukuřice, pšeničné otruby, drcené vejce skořápky, kosti, rašelina, bavlněný odpad nebo rýže (Farooq et al. 2010). Pro odstranění Cr^{VI} byly využity vaječné skořápky, skořápky z vlašských ořechů, ale i kokosová vlákna (Chojnacka 2010b), (Liu and Huang 2011), (Altun and Pehlivan 2012), (Gonzalez et al. 2008), pro odstranění mědi z vod byly využity borovicové šišky (Blázquez et al. 2012). Využitím nízkonákladových materiálů, (pomerančová kůra, choroše) na odstranění síranů, železa, manganu a mědi průmyslových a důlních odpadních vod se zabývali (Chuma 2007), (Feng et al. 2011).

Biosorbenty mohou být upraveny za vysoké teploty, přičemž dochází k inaktivaci organismů (Niu et al. 1993). Tepelně zpracované buňky řas mají prokazatelně lepší adsorpční schopnost (Apiratikul et al. 2004). Sorpční vlastnosti biosorbentů mohou být při použití upraveny přidávkem kyselých či zásaditých látek, nebo v některých případech i fosforečnanů. Pro následnou desorpci těžkých kovů z biosorbentu jsou nejčastěji používány $0,1 - 1 \text{ mol.l}^{-1}$ EDTA, 1 mol.l^{-1} NaOH, 1 mol.l^{-1} NaCl (Ahluwalia and Goyal 2007).

V každém komerčním biosorbentu je mrtvá biomasa buněk imobilizována na substrátu, jako je silikagel, polyakrylamidový gel nebo polysulfonové kuličky (Atkinson et al. 1998), (Seetharaman 2013). Otázkou však zůstává, kdy se tato technologie stane výhodnou i po ekonomické stránce. Temmink a Grolle spočítali, že náklady potřebné k vyčištění jednoho m^3 odpadní vody touto technologií se pohybují dokonce kolem 1 Eura.m^{-3} v závislosti na stupni znečištění (Temmink and Grolle 2005).

Komerčně dostupnými biosorbenty jsou např. AlgaSORB™ nebo AMT-Bioclaim™, které jsou používány pro čištění odpadních vod s obsahem kovových iontů 10 – 100 mg.l⁻¹ a snižují jejich koncentrace pod 1 mg.l⁻¹. AMT-Bioclaim™ (*Bacillus*) je schopen akumulace zlata, kadmia a zinku z roztoků kyanidu. AlgaSORB™ (*Chlorella vulgaris*) byl prokázán jako vhodný biosorbent ke snížení koncentrace kadmia a rtuti podle normy pro pitnou vodu. (Ahluwalia and Goyal 2007).

Humínové látky vzniklé rozkladem organické hmoty jsou složité makromolekuly obsahující fenolové a karboxylové skupiny. Přirozeně se vyskytují zejména v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu apod. Obsah humínových látek v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky, jíly) přes jednotky (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit). Mimořádně vysoký obsah (80 % a více) vykazuje např. rašelina. Uvádí se, že celkový obsah uhlíku ve formě humínových látek je až 6.10¹² t, což převyšuje obsah uhlíku v živých organismech (7.10¹¹ t uhlíku) (Piccolo 1996), (Trellu et al. 2016). Řada vědeckých prací byla věnována odstraňování organických látek z vody pomocí humínových kyselin. Ve srovnání s běžnými sorbenty, kterými jsou bentonit, aktivní uhlí nebo kovové oxidy se humínové látky vyznačují vyšší sorpční kapacitou, energií i rychlostí sorpce, také mají vysokou afinitu k těžkým kovům (Stevenson 1994), (Ohlenbusch et al. 2000), (Hsieh et al. 2015). Pro odstranění toxických kovů (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ a Cu²⁺) z vod byly použity nanočástice Fe₃O₄ potažené humínovými kyselinami (HA). Sorpce těžkých kovů dosáhla rovnováhy za méně než 15 minut a odpovídala Langmuirovu adsorpčnímu modelu s maximální adsorpční kapacitou 46,3 - 97,7 mg.g⁻¹. Bylo nasorbováno více než 99 % Hg²⁺ a Pb²⁺ a více než 95 % Cd²⁺ a Cu²⁺ z přírodních a vodovodních vod (Liu et al. 2008).

V praxi je pro účely odstraňování těžkých kovů často používáno aktivní uhlí. Pro výrobu aktivního uhlí se používají lignocelulózy materiály pocházející ze zemědělsko-průmyslových zbytků. Daný materiál je nejprve vystaven působení silné kyseliny, která jej odvodní a pozmění jeho strukturu. Poté je při vysoké teplotě po dobu několika hodin spalován. Takto je upravováno např. tropické ovoce guava a avokádo. Při jejich zpracování vzniká velké množství odpadů, které slouží k výrobě aktivního uhlí. Aktivní uhlí má vysoký obsah uhlíku, dobrou výtěžnost při výrobě, vysokou pórovitost a schopnost adsorbovat různé sloučeniny (Elizalde-González et al. 2017). González a kol. použili komerční aktivní uhlí (vnitřní povrch 1690 m².g⁻¹), aktivní uhlí připravené ze semen guavy (vnitřní povrch 637 m².g⁻¹) a aktivní uhlí připravené z avokádového jádra (vnitřní povrch 1068 m².g⁻¹) pro sledování adsorpce Dotaremu, Magnevistu a Primovistu v roztoku a v modelové moči pomocí

HPLC-ICP-MS ve spojení s průtokovou analýzou. Chemická charakterizace povrchů ukázala, že materiály s větším počtem fenolových funkčních skupin lépe adsorbují GdCA a adsorpce silně závisela na hodnotě pH. Testované vzorky uhlíku byly schopny adsorbovat 70 - 90% GdCA ve vodném roztoku, zatímco v modelové moči to bylo méně. Tento výzkum navrhuje metodu eliminace GdCA z moči pacienta před jeho vypouštěním do odpadní vody obsahující látky, které způsobují inhibici adsorpce (Elizalde-González et al. 2017).

1.2.1.3 Biosorpční modely

Pro využití biosorpce v průmyslovém měřítku je nezbytné studium rovnováhy systému kov – biosorbent a jeho matematický popis. Nejčastěji se pro popis biosorpce používají adsorpční izotermy Langmuira a Freundlicha, kteří studovali adsorpci na aktivním uhlí již na počátku 20. století (Aksu 2005), (Naja et al. 2010).

Langmuirova izoterma vychází z předpokladu, že sorpce je pouze jednovrstvá. Předpokládá pevný počet vazebných míst se stejnou afinitou k sorbátu a pouze jeden sorbát v roztoku, rovnice 5:

$$q = q_{max} * \frac{bC_f}{1+bC_f} \quad [5]$$

kde q_{max} je maximální sorpční kapacita za daných podmínek, která může být také interpretována jako celkový počet vazebných míst dostupných pro biosorpci, zatímco q je počet vazebných míst, která jsou opravdu obsazena sorbátem (adsorpční kapacita) při koncentraci zbylého kovu v roztoku C_f . Konstanta b souvisí s afinitou mezi sorbentem a kovem (Aksu 2005), (Davis et al. 2003), (He and Chen 2014), (Naja et al. 2010).

Freundlichova izoterma je empirické povahy a předpokládá, že jsou nejdříve obsazena silněji vázající místa a s rostoucím počtem obsazených míst vazebná síla klesá, rovnice 6:

$$q = k * C_f^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad [6]$$

kde q je adsorpční kapacita, k je Freundlichova empirická konstanta, C_f je koncentrace zbylého kovu v roztoku a $1/n$ je konstanta, která se někdy označuje jako faktor heterogenity. Tento model neuvádí konečnou sorpční kapacitu sorbentu, a proto může být použita jen při nízkých a středních koncentracích (Aksu 2005), (Davis et al. 2003), (He and Chen 2014), (Naja et al. 2010).

Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma (BET) je rozšířená a obecně více aplikovatelná verze Langmuirovy izotermy a popisuje vícevrstvou adsorpci. BET model předpokládá, že na povrchu se tvoří vrstvy adsorbovaných částic a pro jednotlivé vrstvy platí

Langmuirův vztah. Dále tento model předpokládá, že pro tvorbu následných vrstev nemusí být kompletně dotvořena dříve daná vrstva. BET izoterma je zjednodušeně vyjádřena rovnicí, rovnice 7:

$$q = \frac{BQC_f}{(C_s - C_f) * [1 + (B-1) * (\frac{C_f}{C_s})]} \quad [7]$$

Kde q je adsorpční kapacita, C_s je saturační konstanta rozpuštěné látky, C_f je koncentrace zbylého kovu v roztoku, B je konstanta vztahující se k energii interakce s povrchem a Q je počet molů rozpuštěné látky adsorbované na jednotku hmotnosti sorbentu a tvořící kompletní monovrstvu na jeho povrchu (Aksu 2005), (Davis et al. 2003), (He and Chen 2014).

Předešlé modely nejsou vždy vhodné k modelování procesu biosorpce, ale jsou používány nejvíce. Za hlavní mechanismus biosorpce je považována iontová výměna, proto je v některých případech vhodnější využít model založený na iontově-výměnném principu. **Iontově-výměnný model** představuje reálnější znázornění procesu, je komplexnější, avšak ani tento model zcela neobjasňuje interakce mezi kovem a biosorbentem. Je vyjádřen rovnicemi 8 a 9:

$$q_A = \frac{Z}{(1 + \frac{C_{fB}}{K_{AB} * C_{fA}})} \quad [8]$$

$$q_B = \frac{Z}{(1 + \frac{C_{fA}}{K_{AB} * C_{fB}})} \quad [9]$$

kde q_A je adsorpční kapacita sorbovaného kovu, q_B je adsorpční kapacita druhého iontu v systému, A a B reprezentují kov a druhý ion v systému, C_{fA} je koncentrace zbylého kovu v roztoku, C_{fB} je koncentrace zbylého iontu v systému, K_{AB} je rovnovážná konstanta iontově výměnné reakce a Z je celkový počet vazebných míst na biosorbentu (Kratochvil and Volesky 1998), (Figueira et al. 2000).

Dubinin-Radushkevichova izoterma (D-R izoterma) je podobná Langmuirově izotermě a není používána pro homogenní povrchy nebo konstantní sorpční potenciál. Dále se D-R izoterma používá pro stanovení fyzikálního nebo chemického typu biosorpčního procesu. Lineární forma modelu D-R je vyjádřena rovnicí 11:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad [10]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad [11]$$

kde β ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$) a q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) představují konstanty D-R izoterm, β představuje průměrnou energii biosorpce (E), která je získána z rovnice 11, ε je Polanyiho potenciál ($\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_f)$), R je univerzální plynová konstanta $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, a T je absolutní teplota

(K)). Průměrná hodnota energie biosorpce určuje typ procesu: energie 8 – 16 KJ.mol⁻¹ odpovídá principu iontové výměny, energie nižší než 8 KJ.mol⁻¹ pak fyzikálnímu mechanismu (Foroutan et al. 2018).

Pro získání informací o účinnosti a mechanismu procesu je důležité studium adsorpční kinetiky, tedy závislosti odstranění jednotlivých složek z roztoku na čase. Adsorpci lze rozložit na sebe navazující kroky: transport adsorbátu k povrchu adsorbentu, průnik do pórů a vlastní obsazení adsorpčních míst. Rychlost řídí její nejpomalejší krok. Existuje řada adsorpčních kinetických modelů, v praxi se používají nejčastěji model **pseudo-prvního řádu** (rovnice 12), **modifikovaného pseudo-prvního řádu** (rovnice 13), **pseudo-druhého řádu** (rovnice 14) a **reverzibilní reakční model prvního řádu** (rovnice 15) (Foroutan et al. 2018).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [12]$$

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [13]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_e} \quad [14]$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad [15]$$

kde q_e (mg.g⁻¹) a q_t (mg.g⁻¹) jsou množství adsorbované látky na gram biosorbentu v rovnováze a ve studovaném čase t (min) a k_1 (min⁻¹), k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) a k_p (g.mg⁻¹.min^{-0.5}) jsou biosorpční rychlostní konstanty, C (mg.g⁻¹) je konstanta vypovídající o tloušťce hraniční vrstvy. Parametry modelů je možné získat logaritmicou linearizací vzhů. (Febrianto et al. 2009), (Foroutan et al. 2018), (Ahmad et al. 2018)

1.2.2 Bioakumulace

Mechanismus bioakumulace je složitější než biosorpce. Je to aktivní proces závislý na buněčném metabolismu živých buněk. Aktivační energie bioakumulace je asi 63 kJ.mol⁻¹, což je asi 3krát vyšší než aktivační energie nutná pro biosorpci. Bioakumulace probíhá ve dvou fázích. První fáze je rychlá a je identická s biosorpcí, v následné pomalejší fázi je sorbat transportován do vnitřního prostoru buněk. V intracelulárním prostoru jsou kovy vázány na cytoplasmatické ligandy, fytochelatinu a metalothioneiny. Při tomto procesu je možné dosáhnout nižší koncentrace znečišťujících látek, protože buňky poskytují vazebná místa na povrchu i uvnitř buňky. Tím, že je při bioakumulaci část znečišťujících látek transportována do vnitřku buňky, se uvolní vazebná místa přítomná na povrchu, takže na tento povrch mohou být vázány další látky. Postupný růst biomasy umožňuje vázat ještě více znečišťujících látek.

Bioakumulace umožňuje dosáhnout nižší zbytkové koncentrace znečišťujících látek v životním prostředí než biosorpce. (Chojnacka 2010b), (Posten and Chen 2016).

Proces odstraňování toxických kovů může být podporován dalšími metabolickými procesy. V případě žas, je zdrojem uhlíku plynný CO₂, který je získáván z přítomného hydrogenuhličitanu v růstovém médiu. Rovnice 16 ukazuje reakci probíhající v blízkosti buněčné stěny.



V okolí buněčného povrchu je takto zvýšená koncentrace hydroxidových iontů, což podporuje srážení hydroxidů toxických kovů a jejich zachycení z odpadních vod. Při extracelulární metabolické transformaci buňka může uvolnit ionty sulfidu nebo fosfátu, které tvoří s kovy nerozpustné sulfidy nebo fosfáty. Tato vlastnost je používána např. při odstraňování iontů Fe, Mn a Pb (Ahluwalia and Goyal 2007), (Mattuschka and Straube 1993), (Chojnacka 2010b).

Bioakumulace je výsledkem biokoncentračních a bioobohacovacích procesů. **Biokoncentrace** je chápána jako zvýšení koncentrace látky v organismu příjmem výhradně z okolního média (povrchem těla a ingescí půdy). Biokoncentrační faktor (BCF) vyjadřuje poměr koncentrace látky v biotě k její koncentraci ve vnějším prostředí, ve kterém daný organismus žije (rovnice 17). **Bioobohacování** je nárůst koncentrace látky v organismu hlavně příjmem kontaminované potravy nebo kořisti a dochází k přestupu nebo akumulaci látky v potravních řetězcích. Koncentrace látky vzrůstá průchodem trofickými úrovněmi. Bioobohacovací faktor (BMF) je rovnovážný poměr mezi koncentrací látky v organismu a v přijímané potravě (rovnice 18). **Bioakumulace** je nárůst koncentrace látky v organismu jako výsledek příjmu potravou a difuzí z prostředí a všech cest eliminace látky. Pokud je dosaženo rovnovážného vztahu mezi koncentrací látky v organismu a v prostředí a mezi koncentrací v potravě a v prostředí, může být stupeň bioakumulace vyjádřen bioakumulačním faktorem BAF, který je definován jako poměr koncentrace látky v organismu (výsledek všech drah příjmu a eliminace látky) a koncentrace látky v prostředí (rovnice 19) (Hao et al. 1997), (Weltje et al. 2002), (Cortet et al. 1999), (Gobas et al. 2016), (Arnot and Gobas 2006).

$$BCF [l.kg^{-1}] = c_{biota} / c_{prostředí} \text{ (výsledek difuzního příjmu z prostředí)} \quad [17]$$

$$BMF [l.kg^{-1}] = c_{organismus} / c_{strava} \text{ (výsledek příjmu potravou)} \quad [18]$$

$$BAF [l.kg^{-1}] = c_{organismus} / c_{prostředí} \quad [19]$$

Biakumulace je ovlivňována stejnými faktory, které jsou rozhodující pro kultivaci organismu: složení růstového média (odpadní vody), pH, teplota, zdroj energie (světlo), přítomnost dalších látek, např. povrchově aktivních látek, které jsou inhibitory růstu. Proto je i proces biologického odstraňování velmi ovlivněn provozními podmínkami, zejména

přítomností znečišťujících látek v růstovém médiu, které mohou inhibovat růst buněk. Kromě toho je nutné dodat externí zdroj energie k pěstování buněk. Pokud jsou vybrány správné kmeny, je možné navrhnout samočinný systém, při kterém se v bioakumulační jednotce vytvoří biologický materiál, který hromadí znečišťující látky (anorganické ionty nebo organické sloučeniny). Bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace znečišťujících látek způsobuje změnu morfologie a fyziologie buněk. Toxicita kovových iontů, pro buňku je důsledkem jejich interakcí se sulfydrylovými skupinami enzymů. Na druhou stranu je bioakumulace podporována syntézou nízkomolekulárních proteinů a metalothioneinů bohatých na thiolové skupiny (např. cystein), které vážou kovové ionty ve formě, která není biologicky aktivní (Chojnacka 2010b), (Kaduková and Virčíková 2005), (Ahluwalia and Goyal 2007), (Mattuschka and Straube 1993).

1.2.3 Studie biosorpčních a bioakumulačních mechanismů

Kaduková a kol. sledovali rozdíly mezi biosorpcí a bioakumulací mědi zelenou řasou *Chlorella kessleri*. Zjistili, že živé i mrtvé buňky řasy dokáží velmi rychle odstraňovat měď z roztoku. Při použití živých buněk byla nejnižší koncentrace Cu v roztoku dosažena během první hodiny experimentu a následně koncentrace Cu v roztoku vzrostla, vyšší koncentrace tudíž byla opětovně živými buňkami vyloučena do roztoku, aby nezpůsobila poškození buněčné stěny živých buněk a aby nedošlo ke snížení jejich vazebných schopností, což by znemožnilo biomasu znovu použít. Výtěžnost bioakumulace Cu^{2+} z roztoku živým řasami byla 115 %. Výtěžnost odstraňování Cu^{2+} z roztoku mrtvými řasami (biosorpce) byla 78 %. Poškození buněk při použití suché biomasy bylo pozorováno jen velmi vzácně. Výhodou používání mrtvé biomasy je zejména možnost její imobilizace v sorpčních kolonách. Mrtvá biomasa byla regenerována desorpcí mědi kyselinou sírovou s účinností více než 84 % (Kaduková and Virčíková 2005).

Hao a kol. zkoumali vliv komplexotvorných organických kyselin ethylendiaminotetraoctové (EDTA), nitriloctové a citrónové na biologickou dostupnost La, Gd a Y pro řasu rodu *Chlorella vulgaris Beijerinck*. První fáze kinetického experimentu v délce asi 10 hodin odpovídala rychlému vychytávání REE sorpcí. Ve druhém případě docházelo k pomalému přijímání REE bioakumulací. Rovnováhy bylo dosaženo po 24hodinové expozici, kdy byl příjem REE určován různými procesy včetně počáteční dominantní adsorpce na buněčném povrchu, pak transportem do buněk, intracelulární difúzí a metabolickými procesy. Nejnižší biologická dostupnost, tedy špatný příjem řasami, byla zaznamenána pro komplexy REE a EDTA. Ve studii byly určeny biokoncentrační faktory,

kteře klesaly v pořadí: volný iont > prvek – kyselina citrónová > prvek – kyselina nitroloctová > prvek – kyselina ethylendiamino-tetraoctová (Hao et al. 1997).

Vogel a kol. studovali bioakumulaci a biosorpci uranu na živých a mrtvých buňkách zelené řasy *Chlorella vulgaris*. Živé a mrtvé buňky akumulovaly 45 a 90 % celkového uranu v roztoku. Během 96hodinové inkubace živých buněk v roztoku uranu byly buňky usmrceny a koncentrace uranu byla srovnatelná s koncentrací v mrtvých buňkách, to odpovídalo 85 % počáteční koncentrace aplikovaného uranu. Při nižších, téměř environmentálních koncentracích uranu akumulovaly živé buňky až 80 % navázaného uranu. Ve studii nebylo zjištěno, zda je uvolnění uranu z buněk způsobeno aktivním detoxikačním mechanismem řas nebo zda se jedná o vedlejší účinek normálního růstu (Vogel et al. 2010).

Chojnacka a kol. ve své studii z roku 2005 zabývali mechanismy biosorpce Cr^{3+} , Cd^{2+} a Cu^{2+} řasou *Spirulina sp.* Cílem chemické modifikace funkčních skupin bylo jejich blokování a vyřazení z účasti na biosorpci, což umožnilo vyhodnocení jejich přínosu k celkové biosorpci. Karboxylové skupiny na povrchu buněk řasy byly esterifikovány v prostředí bezvodého metanolu a koncentrované HCl, aminové nebo hydroxylové skupiny byly metylovány ve formaldehydu a kyselině mravenčí, fosfátové skupiny byly esterifikovány v triethylfosfitu a nitrometanu. Esterifikace karboxylových a fosfátových skupin přispěla k významnému poklesu adsorbovaného množství všech sledovaných kovů a svědčí o důležité úloze těchto funkčních skupin v procesu biosorpce. Naopak nevýznamný pokles sorpčních vlastností biomasy byl pozorován při metylaci hydroxylových skupin, tyto skupiny tedy nejsou příliš významné pro biosorpční proces. Experimenty potvrdily, že dominantním mechanismem biosorpce je iontová výměna, která je uskutečňována především prostřednictvím karboxylových a fosfátových skupin. V mnohem menší míře se uplatňují hydroxylové skupiny. Bylo také zjištěno, že z biomasy je možné pomocí $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HNO}_3$ odstranit až 98 % navázaných kovových iontů a obnovit tak biosorpční vlastnosti řasy (Chojnacka et al. 2005).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Přehled použitých chemikálií a vzorků

- demineralizovaná voda
- trypanová modř, 0,4% roztok (Sigma Aldrich, Německo)
- kyselina dusičná 65% p.p. (Lach-Ner, Česká republika (ČR))
- multielementární kalibrační standard M008 (Analytika Co. Ltd., ČR) obsahující La, Ce, Pr, Nd $100 \pm 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb o $20 \pm 0,04 \text{ mg.l}^{-1}$
- jednoprvkový standardní roztok In $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (SCP Science, Kanada)
- jednoprvkový standardní roztok Gd $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (Analytika Co., Ltd., ČR)
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ p.a. (Sigma Aldrich, Co., USA)
- injekční roztok kontrastní látky Dotarem®, Acidum gadotericum $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ($279,32 \text{ mg.ml}^{-1}$), číslo šarže: 13GD111B, (Geubert, USA)
- injekční roztok kontrastní látky MultiHance®, Dimeglumini gadobenas $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ (529 mg.ml^{-1}), číslo šarže: S3P273A, (Bracco Imaging, GmbH, Německo)
- chemikálie pro přípravu zásobních roztoků růstového média: NaNO_3 ; $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; K_2HPO_4 ; NaCl_2 ; KH_2PO_4 ; EDTA; KOH; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$; H_3BO_3 ; $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; MoO_3 ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (všechny čistota p.a. LachNer, Neratovice, ČR)
- sladkovodní řasa *Chlorella kessleri* (Přírodovědecká fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice, ČR)
- odpadní vody z kanalizačního potrubí pracoviště magnetické rezonance a z čistírny odpadních vod (Fakultní nemocnice, Hradec Králové, ČR)
- říční vody z řek ve východních Čechách
- referenční materiál METRANAL® 8 Zelená řasa (kovy) (Analytika Co. Ltd., ČR)
- referenční materiál BCR®-670 Aquatic plant (European Commission-Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Gell, Belgie)
- Humitan - pevná forma sodné soli huminových kyselin (Humatex, ČR)
- aktivní uhlí Chezacarb 5H (Unipetrol, ČR)
- sušená biomasa *Chlorella kessleri* (Botanický ústav AV ČR, Třeboň, ČR)
- jezerní sediment (Matiční jezero, Pardubice, ČR)

2.2 Příprava laboratorního nádobí k analýze

Laboratorní nádobí bylo před použitím louženo v 2mol.l^{-1} kyselině dusičné, která byla připravena doplněním 140 ml podvarově destilované kyseliny demineralizovanou vodou na objem 1000 ml. Nádobí bylo naplněno roztokem kyseliny a ponecháno nejméně 24 hodin. Po vyloužení bylo nádobí opakovaně (3krát) promyto demineralizovanou vodou a vysušeno.

2.3 Roztoky

2.3.1 Zásobní roztoky růstového média

Médium pro kultivaci řasy (Andersen 2005) bylo připraveno smícháním jednotlivých složek shrnutých v tabulce 3 společně s jejich dávkováním do výsledného objemu 200 ml.

Tabulka 3 - Živné roztoky pro kultivaci řas (Andersen 2005)

roztok	látka	koncentrace	V _{pip} (ml)	V _{baňky} (ml)
1	NaNO ₃	25 g.l ⁻¹	2	200
2	CaCl ₂ .2 H ₂ O	5 g.l ⁻¹	2	
3	MgSO ₄ .7 H ₂ O	7,5 g.l ⁻¹	2	
4	K ₂ HPO ₄	7,5 g.l ⁻¹	2	
5	NaCl ₂	2,5 g.l ⁻¹	2	
6	KH ₂ PO ₄	17,5 g.l ⁻¹	2	
7	EDTA + KOH	5 g EDTA + 3,1 g KOH / 100 ml	0,2	
8	FeSO ₄ .7 H ₂ O	0,498 g + 0,1 ml H ₂ SO ₄ (96%) / 100 ml	0,2	
9	H ₃ BO ₃	1,142 g / 100 ml	0,2	
10	mikroprvky	MnCl ₂ .4 H ₂ O (1,44 g) MoO ₃ (0,71 g) CuSO ₄ .5 H ₂ O (1,57 g) Co(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O (0,49 g) / 50 ml	0,2	

2.3.2 Roztoky pro obohacení řas gadoliniem

Pro přípravu roztoků obsahujících 100mg.l^{-1} Gd bylo pipetováno (i) 125 μl injekčních kontrastních látek Dotarem® a MultiHance® (oba $78,62\text{g.l}^{-1}$; $0,5\text{mol.l}^{-1}$) nebo (ii) 0,0287 g Gd(NO₃)₃.6H₂O do 100ml odměrné baňky a doplněno po rysku demineralizovanou vodou. Dalším ředěním byly připraveny roztoky o koncentraci Gd 1mg.l^{-1} .

2.3.3 Roztoky kalibračních a vnitřních standardů

V tabulce 4 je uvedena příprava zásobních i kalibračních standardů a roztoků porovnávacích prvků a jejich použití v práci.

Tabulka 4 - Příprava zásobních a kalibračních standardů

použití	komerční standard		zásobní roztoky				kalibrační standardy
	označení	c (mg.l ⁻¹)	označení	c (mg.l ⁻¹)	ředění z	^a V _p / ^b V _b / ^c V _{HNO₃} (ml)	Popis přípravy
REE ve vodách (ICP-MS)	M008	*100A + 20B	Multi 1	1A + 0,2B	M008	0,25/25/0,5	Koncentrace „A“ 0,1-1-2,5-5-10-25 µg.l ⁻¹ „B“ 0,02-0,2-0,5-1-2-5 µg.l ⁻¹ Vnitřní standard In 0,5 µg.l ⁻¹ Pipetováno: 0,02-0,2-0,5-1-2-5 ml Multi 2 0,05 ml In 2 0,1 ml HNO ₃ Výsledný objem: 10 ml
			Multi 2	0,05A + 0,01B	Multi 1	1,25/25/0,5	
Gd v řasách a sorbentech (ICP-MS)	Gd 0	1000	Gd 1	10	Gd 0	1/100/1	Koncentrace: 1-5-10-15-20 µg.l ⁻¹ Vnitřní standard In 0,5 µg.l ⁻¹ Pipetováno: 0,1-0,5-1-1,5-2 ml Gd 2 0,05 ml In 2 0,1 ml HNO ₃ Výsledný objem: 10 ml
			Gd 2	0,1	Gd 1	1/100/1	
Gd v řasách (ICP-OES)	Gd 0	1000	Gd 3	10	Gd 0	1/100/24	Koncentrace: 0,01-0,02-0,05-0,1 mg.l ⁻¹ Pipetováno: 1-2-5-10 ml Gd 4 12 ml HNO ₃ Výsledný objem: 50 ml
			Gd 4	0,5	Gd 3	5/100/24	
Vnitřní standard In	In 0	1000	In 1	10	In 0	0,25/25/0,25	mezistandard pro přípravu In 2
			In 2	0,1	In 1	0,25/25/0,25	0,05 ml In 2 pro REE a Gd v sorpčních materiálech

* prvky „A“ La, Ce, Pr, Nd; „B“ Pr, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb; ^aV_p - objem pipetovaných standardů; ^bV_b - objem odměrné baňky použité pro naředění kalibračních standardů; ^cV_{HNO₃} - přídavek koncentrované kyseliny dusičné (65 %, p.a.) upravené podvarovou destilací

2.4 Vzorky a referenční materiály

2.4.1 Nemocniční vody

Odpadní vody byly odebrány v období leden – březen 2015 ve Fakultní nemocnici v Hradci Králové (Česká republika) z kanalizačního potrubí pracoviště MR a z ČOV, každý vzorek o objemu 2 l. Vzorky odpadních vod byly filtrovány přes filtrační papír o velikosti pórů 0,45 µm pro odstranění hrubých nečistot. Pro následné pokusy byly vzorky rozděleny na dvě části. Jedna část byla použita jako růstové médium pro řasy, druhá část byla okyselena (0,14 mol.l⁻¹ HNO₃) a skladována ve sterilních polyethylenových lahvích při -20 °C do dalšího zpracování. Vliv pH byl řešen do té míry, aby při skladování nedocházelo k nežádoucím adsorpčním jevům na stěny nádob. Vzorky odpadní vody o objemu 20 ml byly rozloženy pomocí mikrovlnného rozkladu s použitím 6 ml destilované HNO₃. Použitý teplotní rozkladný program je uveden v kapitole 2.5.1, v tabulce 5. Ochlazené rozložené vzorky byly přelity do odměrných baněk a doplněny DV na objem 50 ml. Následně byly vzorky převedeny do vyloužených polyethylenových lahví a uchovány při -20 °C, před analýzou byly 10krát zředěny DV a byl přidán vnitřní standard In v konečné koncentraci 0,5 µg.l⁻¹. Byly připraveny i mineralizační slepé pokusy, které byly zpracovány stejným způsobem jako vzorky odpadních vod.

2.4.2 Říční vody

Vzorky říčních vod byly odebrány z řek ve východních Čechách (v květnu 2015, vzorkovací místa jsou uvedeny na obrázku 2) a byly přepravovány do laboratoře v chladicím boxu (asi 4 °C). Následně byly filtrovány, okyseleny a skladovány ve sterilních polyethylenových lahvích při -20 °C až do analýzy. Vzorky říčních vod byly analyzovány po přidání vnitřního standardu In o konečné koncentraci 0,5 µg.l⁻¹ bez mikrovlnného rozkladu.

2.4.3 Řasy

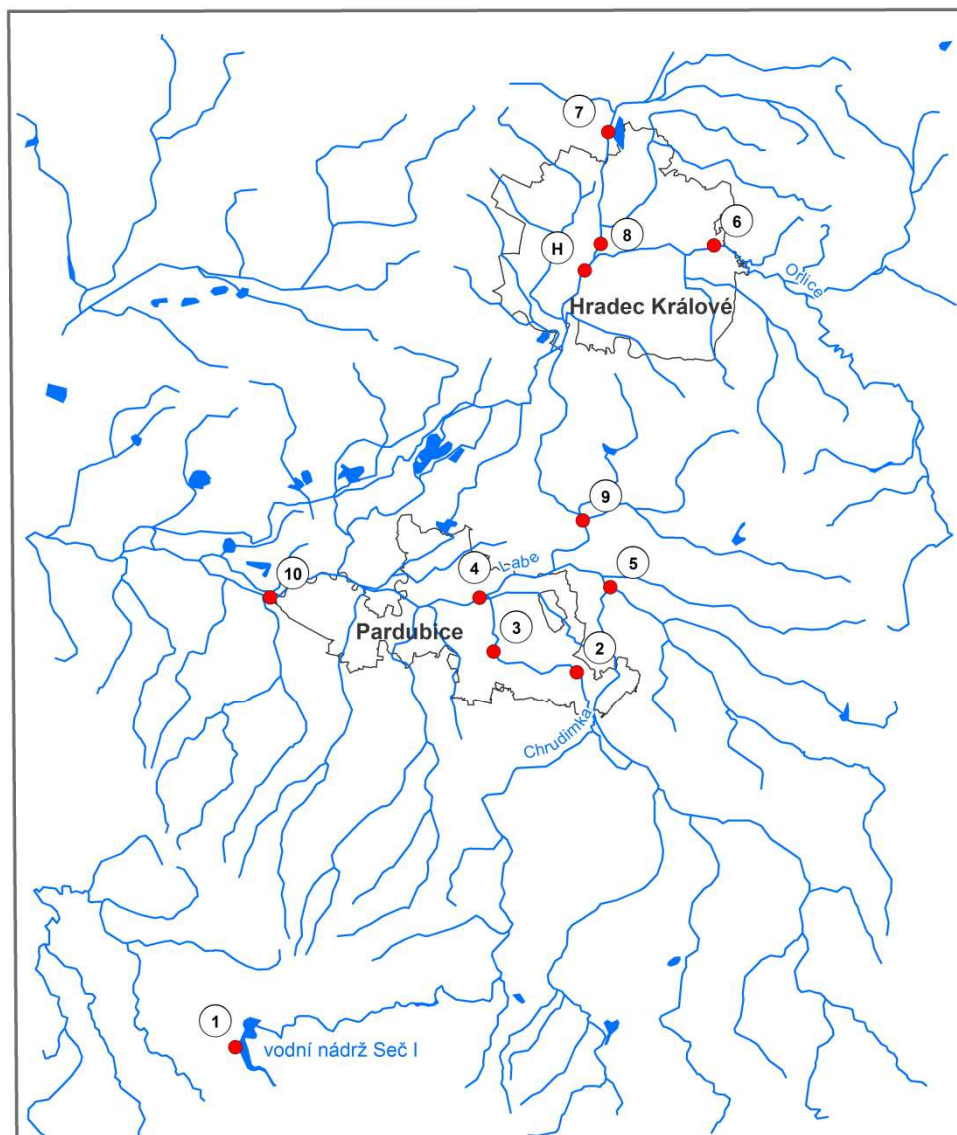
Sladkovodní řasa (rod *Chlorella kessleri*) byla získána z katedry botaniky Přírodovědecké fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích v podobě suspenze a postupným kultivováním bylo získáno dostatečné množství pro provedení experimentů a k uchování pro další potřeby. Řasy byly kultivovány v růstovém médiu BBM (tabulka 3), v laboratoři pod umělým světlem (12 hodinová perioda) při pokojové teplotě po dobu 0,5 – 33 dnů za pravidelného promíchávání (Andersen 2005). Za účelem namnožení řas pro

další pokusy bylo do 500ml sterilní Erlenmeyerovy baňky vloženo přibližně 50 ml suspenze řas (přibližně $4 \cdot 10^6$ buněk ml^{-1}), přidáno odpovídající množství živin (tabulka 3), doplněno DV do konečného objemu 200 ml. Pro bioakumulační pokusy byly řasy kultivovány obdobným způsobem (i) v růstovém médiu BBM (jaké slepé pokusy), (ii) v růstovém médiu BBM s přísadkou $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, Dotarem®, MultiHance® o koncentracích 2, 20, 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$; (iii) ve vodě z kanalizačního potrubí z MR z Fakultní nemocnice v Hradci Králové; (iv) ve vodě z ČOV z Fakultní nemocnice v Hradci Králové.

Řasy byly odděleny od růstového média centrifugací (10 min při 10°C , rychlost 3000 min^{-1} , rotor GH 3.7). Supernatant byl odstraněn a řasy, byly promyty 3krát demineralizovanou vodou a sušeny při teplotě 70°C v laboratorní sušárně UM 400 po dobu 48 hodin. Přesné navážky vysušených řas (přibližně 50 mg) byly rozloženy pomocí mikrovlnného rozkladu s použitím 6 ml destilované HNO_3 . Použitý teplotní rozkladný program je uveden v kapitole 2.5.1, v tabulce 5. Ochlazené rozložené vzorky byly přelity do odměrných baněk a doplněny na konečný objem 25 ml pomocí DV. Dále byly uchovávány ve vyloužených polyetylenových lahvičkách až do analýzy. Před analýzou ICP-MS byly rozložené vzorky řas i mineralizační blanky 10krát zředěny s DV a byl přidán vnitřní standard In $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Pro analýzu pomocí ICP-OES byly vzorky použity bez dalšího zředění. Byly připraveny i mineralizační slepé pokusy ke vzorkům řas.

2.4.4 Pevné sorbenty

Byly použity huminové kyseliny ve formě sodných solí, aktivní uhlí, sušená biomasa *Chlorella kessleri* a jezerní sediment. Jezerní sediment byl sušen v laboratorní sušárně po dobu 48 hodin při teplotě 105°C . Poté byly vzorky jezerního sedimentu přesáty přes síto o velikosti ok 2 mm. Ostatní adsorbenty nebyly před použitím upravovány. Pevných adsorbentů bylo naváženo přibližně okolo 0,2 g do 250ml odměrné baňky a přidány $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, Dotarem®, MultiHance® (finální koncentrace Gd 100, 20, 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$) na objem 200 ml. Odměrné baňky s adsorbenty byly vloženy do laboratorní třepačky po dobu (0,5, 1, 2, 3, 6 a 12 hodin). Vzorky byly filtrovány přes filtrační papír. Filtráty byly okyseleny ($0,14 \text{ mol.l}^{-1} \text{HNO}_3$) a uchovány v polyetylenových lahvích při teplotě -20°C až do analýzy. Pevné podíly byly sušeny při teplotě 70°C v laboratorní sušárně po dobu 12 hodin. Asi 0,2 g pevných adsorbentů bylo naváženo do rozkladných nádob a ponecháno po dobu 30 minut s 6 ml destilované HNO_3 . Poté byly tyto vzorky rozloženy a zpracovány stejným způsobem jako vzorky řas, kapitola 2.4.3.



- místa odběru
- vodní plochy
- vodní toky
- obce

0 5 10 15 km
1 : 300 000

Obrázek 2 - Vzorkovací místa říčních vod

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Sečská přehrada | 6. Orlice - Hradec Králové |
| 2. Chrudimka - Nemošice | 7. Labe - Předměřice |
| 3. Chrudimka - Pardubice | 8. Labe - Hradec Králové |
| 4. Soutok Labe a Chrudimky - Pardubice | 9. Labe - Kunětice |
| 5. Loučná – Počáply | 10. Labe - Valy |
| | H. nemocnice v Hradci Králové |

2.4.5 Referenční materiály

Asi 0,3 g certifikovaného referenčního materiálu BCR[®]-670 Aquatic plant byl rozložen pomocí mikrovlnného rozkladu s použitím 6 ml destilované HNO₃. Použitý teplotní rozkladný program je uveden v kapitole 2.5.1, v tabulce 5. Ochlazený rozložený referenční materiál byl přelit do odměrné baňky a doplněn DV na konečný objem 25 ml. Materiál METRANAL[®] 8 Zelená řasa (kovy), který byl zpracován podobným způsobem, byl obohacen standardním roztokem Gd před mikrovlnným rozkladem. Postup obohacení je popsán viz níže v kapitolách 3.1.2 a 3.2.1. Byly připraveny mineralizační slepé pokusy. Před ICP-MS analýzou byly rozložené materiály i odpovídající mineralizační slepé pokusy 10krát zředěny s DV a byl přidán vnitřní standard In konečné koncentraci 0,5 µg.l⁻¹. Pro analýzu pomocí ICP-OES byly vzorky použity bez dalšího ředění.

2.5 Použitá přístrojová a laboratorní technika

- zařízení na podvarovou destilaci kyselin (Distillacid) BSB-939-IR (Berghof, Německo)
- zařízení na přípravu demineralizované vody SG Ultra Clear system (SG Water, USA) a Milli-Q systém (Millipore, USA)
- odstředivka Eppendorf Centrifuge 5804 R (Eppendorf AG, Německo)
- odstředivka Beckman GPR centrifuge (Beckman Coulter, Brea, USA)
- Vibramax 100 (Heidolph, Německo)
- mikrovlnný analyzátor Speedwave TM MWS-2 (Berghof, Německo)
- průletový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem a ortogonálním urychlováním iontů Optimass 8000 (GBC, Austrálie)
- optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL, (GBC, Austrálie)
- laboratorní sušárna UM 400 (Memmert, Německo)
- předvážky Kern 440-33N (Kern, Německo), váhy New Classic, MS semimikro (Mettler Toledo, Německo)
- mikroskop Nikon Eclipse E200 (Nikon, USA)
- Bürkerova komůrka (Meopta, ČR)
- krycí sklíčka
- mikrozkuhavky typu Eppendorf (Eppendorf AG, Německo)
- odměrné baňky o objemech 10, 25 a 50 ml (Vitelab, Německo)
- automatické pipety o objemech 100 – 1000 µl a 1 – 5 ml (BioHit Proline, Německo)

- plastové nádoby k uchování vzorků (Vitrum, ČR)
- Erlenmayerovy baňky (Simax, ČR)
- filtrační papír K4 (Papermill Perštein Keseg & Rathouský, ČR)

2.5.1 Mikrovlnný mineralizátor SpeedWave MWS-2

K mineralizaci vzorků byl použit mikrovlnný mineralizátor SpeedWave MWS-2 umožňující zpracovávat až 5 vzorků najednou. Rozklad vzorků se provádí za vysoké teploty až 230 °C, krátkodobě až 260 °C a tlaku 100 bar v závislosti na typu rozkladné nádoby. Jako rozkladná činidla mohou být použity kyseliny nebo jejich směsi: HNO₃, HF a H₂SO₄. Rozkladné nádoby o objemu 70 ml DAK-70 jsou vyrobeny z teflonu a podle údajů výrobce v nich lze rozkládat 0,75 g organického materiálu a 0,2 g vzorku anorganické povahy při výkonu 1000 W (Berghof 3.1.2017). Pracovní podmínky rozkladu (složení mineralizační směsi, teploty, doba rozkladu, příkon generátoru) jsou vždy optimalizovány pro daný typ vzorku. Podmínky mikrovlnného rozkladu vzorků zpracovaných v této práci shrnuje tabulka 5.

Tabulka 5 - Podmínky mikrovlnného rozkladu vzorků

příprava vzorků										
matrice		navážka / objem		přídavek HNO ₃			výsledný objem			
odpadní vody		20 ml		6 ml			50 ml			
řasy		0,05 g					25 ml			
sušená řasa		0,2 g								
humínové kyseliny		0,2 g								
aktivní uhlí		0,2 g								
jezerní sediment		0,2 g								
referenční materiály		0,3 g								
teplotní program										
všechny vzorky		1. krok			2. krok			3. krok		
		T, °C	t, min	P, %	T, °C	t, min	P, %	T, °C	t, min	P, %
		160	5	80	200	10	80	chlazení	10	0

2.5.2 Hmotnostní spektrometr Optimass 8000

Vzorek je dávkován pomocí peristaltické pumpy rychlostí přibližně 0,5 ml.min⁻¹ do zmlžovače (mikrokoncentrický zmlžovač MicroMist®, spotřeba 0,4 μl.min⁻¹, výrobce

Glass Expansion Pty. Ltd, Australia), kde dochází k tvorbě aerosolu. Aerosol vstupuje do vodou chlazené, termostatované, dvouplášťové mlžné komory (10 °C, 70 ml, výrobce Glass Expansion Pty. Ltd, Austrálie), kde dochází k odstranění velkých kapek. Jemný podíl aerosolu je vnášen do indukčně vázaného plazmového zdroje (radiofrekvenční generátor 27,12 MHz), ve kterém dochází k odpaření rozpouštědla, destrukci vzorku a vzniku přednostně jedenkrát ionizovaných iontů. Spojení mezi plazmatem pracujícím za atmosférického tlaku a vlastním vakuovaným spektrometrem tvoří interface složený ze tří kónusů. Tlakový gradient v interface vytváří paprsek ionizovaných částic. Ionty jsou fokusovány iontovou optikou a urychleny při vložení potenciálu v akceleračním poli kolmo na původní směr pohybu. Poté ionty vstupují do zařízení, které filtruje nežádoucí ionty (smart gate), prolétají průletovou zónou, kde jsou v iontovém reflektoru otočeny a dopadají na zdvojený detektor. Nejpomalejší iont ^{238}U dopadne na detektor za 30 μs , spektrometr je tak schopen provádět 30 000 záznamů spekter v celém rozsahu hmotností od ^9Be po ^{238}U za 1 s. Prakticky simultánně je zaznamenáno celé hmotnostní spektrum s detekčními limity pod 10 až 1 ng.l^{-1} . Pro V, Mn, Co, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Rh, Ag, In, Sc, Ba, Ce, Tb, Ho, Ta, Pb, Bi, U je detekční limit pod 1 ng.l^{-1} a pro Li, Mg, Al, Ti, Cu, Ga, Mo, Pr, Nd, Re, Pt, Au je detekční limit pod 10 ng.l^{-1} . Je získána vždy kompletní informace o složení vzorků. Jsou možné i následné matematické korekce interferencí bez dodatečného proměřování vzorků. Díky vysoké rychlosti je spektrometr schopen zaznamenávat i velmi rychlé přechodové signály. Vysokorychlostní sběr dat umožňuje použít systémy vnášení vzorků s rychlými přechodovými signály. Mezi takové patří např. laserová ablace, elektrotermické vypařování nebo průtokové injekční dávkování. Je možné provést 30 000 akvizic a získat 100 plných hmotnostních spekter za sekundu. Tato skutečnost umožňuje řadu aplikací, které není možné uskutečnit při použití pomalých sekvenčních hmotnostních spektrometrů. Rozlišení je typicky 2000 nebo vyšší pro ^{238}U nebo 0,4 amu (GBC 5.1.2017).

2.5.3 Optický spektrometr Integra XL

Vzorek je dávkován pomocí peristaltické pumpy. Součástí systému dávkování je zvlhčovač argonu (obsah solí až 30 %). Ve zmlžovači dochází k tvorbě aerosolu (koncentrický zmlžovač, 3 ml.min^{-1} , Glass Expansion Pty. Ltd, Australia). Aerosol vstupuje do cyklonické mlžné komory (objem 70 ml, Glass Expansion Pty. Ltd, Australia), v níž jsou odstraněny velké kapky. Jemný podíl aerosolu je vnášen do argonového plazmatu (volně běžící robustní generátor 40,68 MHz, maximální výkon 1500 W). V plazmatu dochází k odpaření rozpouštědla, destrukci vzorku atomizací, ionizací (přednostně jedenkrát

ionizované ionty) a excitaci valenčních elektronů. Detekováno je záření uvolněné při návratu elektronů na základní energetické hladiny. Spektrometr je vybaven termicky stabilizovaným monochromátorem Czerny-Turner délky 0,75 m s krokem nastavení vlnových délek 0,0001 nm a mřížkou s 1800 vrypy (umožňuje práci do čtvrtého řádu spektra). Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL má detekční limity pod 0,01 až do 40 mg.l⁻¹. Pro Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Hg, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Os, P, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn a Zr je detekční limit pod 0,01 mg.l⁻¹ a pro C, Ga, Nd, Pb, Ru, Se, Sm, Ta, Tl je detekční limit 0,01 mg.l⁻¹ a pro Ce, Cs, Ge, In, K, Rh, U je detekční limit do 40 mg.l⁻¹ (GBC 26.1.2017).

3. METODY STANOVENÍ PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN A GADOLINIA

Analytické metody použité v této práci vycházejí z prvních zkušeností s přípravou vzorků řas k analýze a se samotnými ICP-OES a ICP-MS technikami získanými v průběhu zpracování diplomové práce, která byla předběžnou studií, v níž byla prokázána použitelnost postupů při sledování vlastností a chování kontrastních látek na bázi gadolinia (Bendakovská 2013). Tyto metody byly zvalidovány, byly znovu určeny analytické charakteristiky a byly nastaveny kontrolní mechanismy při jejich rutinním použití. Metody, v podobě, v jaké jsou prezentovány v této práci, sloužily jako analytická podpora dalších experimentů zaměřených na různou environmentální problematiku antropogenního gadolinia. Výsledky této části práce byly publikovány v příspěvku Bendakovská et al. 2016 a Bendakovská et al. 2019.

3.1 ICP-MS analýza prvků vzácných zemin

Výhodou o-TOF-ICP-MS použitého v této práci je velmi rychlý simultánní odečet signálu (30 000 plných spekter v jednom kroku), vysoká citlivost a přesnost s velmi nízkými detekčními limity řádově ng.l^{-1} nebo nižšími. Tato technika nemůže být použita pro analýzu roztoků o vysokém obsahu solí (větší než 2 g.l^{-1}), kdy přítomné soli zůstávají deponovány na vstupních kónusech a mění energetické podmínky v plazmatu. Díky vysoké citlivosti lze ovšem vzorky většinou dostatečně naředit. Nízké koncentrace solí a dalších látek ve vzorcích jsou výhodné i proto, že nejsou obvykle problémy s transportními interferencemi. Problémy s nespektrálními interferencemi je možné minimalizovat pomocí metody standardního přídávku nebo použitím porovnávacího prvku. Příprava vzorku je důležitou součástí analýzy, ovlivňuje složení analyzovaného roztoku a může být zdrojem významných chyb. Projevy spektrálních interferencí způsobených polyatomickými částicemi mohou v neznámých vzorcích způsobit falešné pozitivní signály u analyzovaných prvků. Řadě spektrálních interferencí lze předejít použitím HNO_3 při převádění vzorku do roztoku, přídavek HNO_3 do vzorku také zajišťuje stabilitu iontů v roztoku (Hoenig 2001), (Pinto et al. 2012).

ICP-MS je velmi vhodná pro stanovení REE, prvky z této skupiny lze stanovit většinou přímo, není nutné provést separaci a prekoncentraci prvků. Zařazení těchto kroků před samotnou analýzu však zlepšuje detekční limity. Kromě monoizotopových prvků, kterými jsou Pr, Ho, Tb a Tm, mají ostatní REE několik izotopů. Stanovení REE může být také rušeno oxidickými a hydroxidickými ionty lehkých REE. Například vznik $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ může

způsobovat problémy při stanovení izotopu $^{157}\text{Gd}^+$. Je také důležité, aby analyzované roztoky obsahovaly pouze nepatrné množství chloridů, částice s obsahem chloru a prvků lehkých REE interferují s prvky těžkých REE. Tyto rušivé vlivy je možné minimalizovat správným nastavením plazmového hořáku a průtoků plynů (Mihaljevič et al. 2004). Krejčová a kol. v publikaci uvádí, že vzájemné interference REE v biotě za zvolených pracovních podmínek při použití stejné instrumentace, jako v této práci, nebyly prokázány (Krejčová et al. 2012).

3.1.1 Pracovní podmínky ICP-MS analýzy

Pro analýzu všech REE ve vzorcích vod (nemocničních a říčních) a pro analýzu Gd v řasách byl použit ICP-MS spektrometr Optimass 8000 s ortogonálním průletovým analyzátozem. Před každou analýzou byly za použití optimalizačního roztoku optimalizovány pracovní podmínky, především průtoky argonu a pozice ICP hořáku, další parametry optického systému a detektoru byly kontrolovány, ale zůstávají více méně stabilní (tabulka 6). Podmínky byly upraveny tak, aby bylo dosaženo maximálního rozlišení a nejvyšší citlivosti odezvy pro ^{238}U a byly získány minimální poměry $\text{LaO}^+ / \text{La}^+$ a UO^+ / U^+ (obvykle méně než 4 %). Průměrná intenzita signálu pro ^{238}U ($1 \mu\text{g.l}^{-1}$) byla 55000 countů a průměrné rozlišení 1650 countů. Pro ^{139}La ($1 \mu\text{g.l}^{-1}$) byla průměrná intenzita signálu 50000 countů a rozlišení 1500 countů. Pro kvantifikaci byla použita externí kalibrace s porovnávacím prvkem In. Spektrální záznam byl proveden v místě maxima píku za akvizice dat pět sekund ve třech opakováních. Pomocí zařízení "smart gate" byly ze spektra izotopů vyříznuty nežádoucí rozsahy m/z (10 – 44,5; 55 – 57 a 78 – 81), aby nebyl zatěžován detektor a nesnižovala se jeho životnost. Výběr pracovních izotopů byl prováděn pomocí spektrální knihovny přístroje z hmotnostních spekter a na základě zkušeností pracovníků laboratoře. Vzhledem k možným izobarickým překryvům byly pro analýzu vzorků zvoleny izotopy $^{139}\text{La}^+$, $^{140}\text{Ce}^+$, $^{141}\text{Pr}^+$, $^{146}\text{Nd}^+$, $^{147}\text{Sm}^+$, $^{153}\text{Eu}^+$, $^{158}\text{Gd}^+$, $^{159}\text{Tb}^+$, $^{164}\text{Dy}^+$, $^{165}\text{Ho}^+$, $^{166}\text{Er}^+$, $^{169}\text{Tm}^+$, $^{172}\text{Yb}^+$, $^{175}\text{Lu}^+$ (Krejčová et al. 2012). Polyatomické interference REE mohou nastat také přímo mezi REE při analýze ICP-MS. Izotop ^{158}Gd může interferovat s $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}$ (27,06 %). Izotop ^{159}Tb interferuje s $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ (100 %), izotop ^{164}Dy s $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ (24,97 %), izotop ^{165}Ho s $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (100 %), izotop ^{166}Er s $^{160}\text{Nd}^{16}\text{O}$ a s $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}$ (33,6 %). Izotop ^{169}Tm interferuje s $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ (100 %), izotop ^{172}Yb s $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ (21,9 %) a izotop ^{175}Lu interferuje s $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ (97,4 %). ^{139}La , ^{140}Ce a ^{141}Pr nemají žádné polyatomické interference. Izotopy ^{146}Nd a ^{147}Sm mají interference s $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ (17,19 %) a $^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ (15 %). Izotop ^{153}Eu má pouze interferenci s $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ (52,2 %) (May and Wiedmeyer 1998). Pro minimalizaci možných nespektrálních interferencí

a časové nestability systému byl jako porovnávací prvek použit izotop ^{115}In (Černohorský and Jandera 1997), (Mihaljevič et al. 2004).

Tabulka 6 - Pracovní podmínky ICP-MS analýzy

parametr	hodnota	parametr	hodnota
skimmer	-1250 V	blanker	200 V
extraction	-1050 V	reflectron	600 V
Z1	-580 V	multiplier gain	2400 V
Y mean	-550 V	acquisition time	5 s
Y deflection	-3 V	replicates	10
Z lens mean	-1160 V	sample intro time	60 s
Z lens deflection	-40 V	rychlost pumpy	10 rpm
lens body	-148 V	průtok vzorku	1 ml.min ⁻¹
fill	-35 V	průtok nosného plynu	0,98 l.min ⁻¹
fill bias	0,1 V	průtok plazmového plynu	12 l.min ⁻¹
fill grid	-2 V	průtok vnějšího plynu	0,8 l.min ⁻¹
pushout grid	-470 V	příkon do plazmatu	1250 W
pushout plate	567 V		

3.1.2 Validace ICP-MS analýzy

Při validaci ICP-MS metody a při hodnocení její použitelnosti pro studii byly určeny limity detekce (LOD), limity kvantifikace (LOQ), byly sledovány kalibrační a mineralizační slepé pokusy, návratnosti pro standardní roztoky, obohacené vzorky a referenční materiály i krátkodobé a dlouhodobé opakovatelnosti analýzy pro kontrolní roztoky.

Instrumentální LOD a LOQ byly počítány jako trojnásobek, respektive desetinásobek koncentrace prvků odpovídající směrodatné odchylce intenzity měřené v blízkosti píku sledovaného izotopu pro standardní roztok obsahující 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ prvků „A“ a 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ prvků „B“ (počet opakování $n = 10$) viz tabulka 4. Pro posouzení vhodnosti metody pro konkrétní analytické aplikace byly tyto hodnoty násobeny ředicím faktorem souvisejícím s kroky přípravy vzorku před analýzou a jsou pro analýzu říčních a odpadních vod shrnuty v tabulce 7. Pro REE sledované v říčních vodách byly procedurální LOQ (všechny v $\mu\text{g.l}^{-1}$) v rozmezí od 0,010 pro Tm až 0,016 pro Ce, pro REE v odpadních vodách v rozmezí 0,026 pro Tm až 0,040 pro Ce. Instrumentální LOD pro stanovení Gd byl 0,018 $\mu\text{g.l}^{-1}$. LOQ bylo 0,090 mg.kg^{-1} pro stanovení Gd v řasách a 0,023 mg.kg^{-1} v sorbentech. Hodnoty LOQs pro

ICP-MS byly vhodné pro analýzu Gd ve vzorcích řas s přidavkem Gd těsně před mineralizačním krokem.

Za účelem kontroly a řešení možných kontaminací byla připravena série kalibračních a mineralizačních slepých pokusů (pouze čistá HNO_3 v kroku mineralizace). Přítomnost REE a Gd v blancích nebyla zaznamenána, obsah se pohyboval pod odpovídajícími LOD a bylo potvrzeno, že ke kontaminaci z chemikálií v mineralizačním kroku nedochází.

Pro kontrolní standardní roztoky, obohacené vzorky a referenční materiály byla určena návratnost analýzy a současně odhad krátkodobé nebo dlouhodobé opakovatelnosti (vyjádřeno jako relativní směrodatná odchylka, RSD). Standardní roztoky REE (v $\mu\text{g.l}^{-1}$: (i) 0,1 prvků „A“ a 0,02 „B“, (ii) 1 „A“ a 0,2 „B“) byly zařazovány v průběhu celé práce do sérií analyzovaných vzorků za účelem kontroly kvality a byly získány návratnosti 91,9 – 102 % a dlouhodobé opakovatelnosti RSD 2,3 – 4,5 %. Pro vzorky odpadních vod z ČOV obohacené REE na dvou koncentračních úrovních (v $\mu\text{g.l}^{-1}$: (i) 0,1 prvků „A“ a 0,02 „B“, (ii) 1 "A" a 0,2 "B") před mineralizací ($n = 10$) byly zjištěny návratnosti 91,7 – 103 % a RSD 2,9 – 7,9 %. Standardní roztoky Gd pro vzorky řas a sorbentů (1 a 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, $n = 10$) byly analyzovány náhodně během celé studie za účelem kontroly kvality a byly získány návratnosti 94,4 – 101 % a RSD 2,1 – 2,9 %.

Pro řasy kultivované pouze v BBM obohaceném před mikrovlnnou mineralizací přidavkem $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (koncentrace 1, 2 a 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$; $n = 10$) byly získány návratnosti 93,6 – 96,9 % a RSD 4,0 – 6,9 %. Podobně jako obohacené vzorky řas byl upraven i materiál pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8, který původně neobsahoval Gd. Před mikrovlnnou mineralizací byl tento materiál obohacen o $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (koncentrace Gd 2 a 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$; $n = 10$) a Dotarem[®] a MultiHance[®] (koncentrace 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$; $n = 4$). Návratnosti analýzy pro takto upravený materiál se pohybovaly 93,8 – 101 %, RSD 1,2 – 7,6 %. Pro certifikovaný referenční materiál BCR[®]-670 a byla zjištěna velmi dobrá shoda s certifikovanou koncentrací ($n = 3$). Certifikovaná hodnota byla pro Gd $0,092 \pm 0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$, nalezená $0,098 \pm 0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$. Výsledky shrnují tabulky 7 a 8.

Dosažené analytické charakteristiky, opakovatelnosti a výsledky studie návratnosti a LOD potvrdily možnost použití metody v dále rozpracované studii. Vývoj metody v tomto rozsahu je popsán v práci (Bendakovská et al. 2016), (Bendakovská et al. 2019). V dostupné literatuře jsou uvedeny dosažené detekční limity, které jsou srovnatelné s touto prací. Pro stanovení GdCA ve vzorcích pitných vod uvádí Lindner a kol. 5 – 12 ng Gd.l^{-1} , Künnemeyer a kol. LOD 0,10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro GdCA v nemocničních odpadních vodách a ve

vodách z ČOV, Telgmann a kol. $0,13 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro GdCA v odpadních vodách (Lindner et al. 2015), (Künnemeyer et al. 2009a) (Telgmann et al. 2012).

Tabulka 7 - Limity stanovitelnosti a výsledky studie návratnosti ICP-MS analýzy prvků vzácných zemin

izotop		LOQ, $\mu\text{g.l}^{-1}$		standardní roztok 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „A“ a 0,02 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „B“		standardní roztok 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „A“ a 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „B“		odpadní voda, přídavek 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „A“ a 0,02 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „B“		odpadní voda, přídavek 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „A“ a 0,2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ „B“	
		říční voda	odpadní voda	R, %	RSD, %	R, %	RSD, %	R, %	RSD, %	R, %	RSD, %
$^{139}\text{La}^+$	A	0,014	0,037	91,9	4,5	92,6	3,3	92,9	4,3	100	4,2
$^{140}\text{Ce}^+$	A	0,016	0,040	101	2,8	99,1	2,3	91,7	2,9	92,9	5,3
$^{141}\text{Pr}^+$	A	0,011	0,027	93,6	3,0	95,3	3,1	102	3,5	92,0	7,8
$^{146}\text{Nd}^+$	A	0,013	0,033	94,5	2,8	101	3,5	103	3,9	95,3	4,7
$^{147}\text{Sm}^+$	B	0,014	0,037	95,6	3,9	96,6	3,2	101	3,9	92,6	5,9
$^{153}\text{Eu}^+$	B	0,011	0,027	93,7	4,2	95,4	4,0	96,0	4,1	94,6	7,3
$^{158}\text{Gd}^+$	B	0,010	0,026	100	3,1	93,2	3,9	91,9	7,9	94,9	7,8
$^{159}\text{Tb}^+$	B	0,012	0,029	95,2	3,0	98,6	3,7	92,0	3,2	101	7,9
$^{164}\text{Dy}^+$	B	0,013	0,033	96,0	3,9	92,9	3,5	95,4	3,9	91,9	5,2
$^{165}\text{Ho}^+$	B	0,011	0,028	102	4,3	93,6	4,1	97,1	4,2	95,3	6,8
$^{166}\text{Er}^+$	B	0,014	0,037	92,0	3,3	99,0	2,6	102	3,6	91,8	4,9
$^{169}\text{Tm}^+$	B	0,010	0,026	97,0	3,5	96,4	2,9	103	3,9	98,3	5,9
$^{172}\text{Yb}^+$	B	0,015	0,038	95,5	2,9	93,2	3,7	92,3	3,0	95,7	5,9
$^{175}\text{Lu}^+$	B	0,013	0,032	102	3,3	98,2	2,3	93,4	4,3	91,9	6,3

LOQ - procedurální kvantifikační limit, R - návratnost, RSD - relativní směrodatná odchylka

Tabulka 8 - Kvantifikační limit a studie návratnosti ICP-MS a ICP-OES stanovení Gd v referenčních materiálech a obohacených vzorcích

	LOQ řasy 0,090 mg.kg ⁻¹	LOQ sorbent 0,023 mg.kg ⁻¹		LOQ řasy 8,7 mg.kg ⁻¹		
materiál	přídavek Gd, µg.l ⁻¹	R, %	RSD, %	přídavek Gd, µg.l ⁻¹	R, %	RSD, %
řasy	1	96,9	6,9	10	94,5	3,1
	2	93,6	4,2	20	102	2,7
	10	94,8	4,0			
METRANAL [®] 8 + Gd(NO ₃) ₃	2	103	4,5	10	94,9	3,9
	10	93,8	4,0	20	92,6	6,2
METRANAL [®] 8 + Gd(NO ₃) ₃	10	111	1,2			
METRANAL [®] 8 + Dotarem [®]	10	105	7,6			
METRANAL [®] 8 + MultiHance [®]	10	101	7,2			
BCR [®] -670	certifikováno	0,098 ±0,008 mg.kg ⁻¹		nedetekováno		
	nalezeno	0,092 ±0,008 mg.kg ⁻¹				

LOQ - procedurální kvantifikační limit, R - návratnost, RSD - relativní směrodatná odchylka

3.2 ICP-OES analýza gadolinia v řasách

Výhodou ICP-OES jsou dobré detekční limity (jednotky µg.l⁻¹ až stovky mg.l⁻¹), citlivost, široký dynamický rozsah, reprodukovatelnost, vysoká linearita kalibrací a malý vliv matrice. Omezení použití této techniky pocházejí z jednak ze spektrálních interferencí jiných prvků, argonu nebo molekulových pásoů sloučenin v plazmatu nedokonale disociovaných molekul (N₂⁺, NO⁺, CN⁻ nebo OH⁻). Reálně se vyskytující koncentrace REE bývají obvykle nižší, než je detekční schopnost ICP-OES. Navíc mohou činit problém vzájemné překryvy spektrálních čar jednotlivých REE (Černohorský and Jandera 1997).

Vzhledem k předpokládaným vyšším obsahům gadolinia v řasách z bioakumulačních pokusů (v mineralizovaném vzorku řádově v desítkách mg.l⁻¹) a nepřítomnosti dalších REE je možné ICP-OES pro účel této analýzy využít. Z hlediska přípravy vzorku k analýze provozním opatřením při stopové analýze je ICP-OES méně náročná než ICP-MS.

3.2.1 Pracovní podmínky ICP-OES analýzy

Na rozdíl od optimalizace pracovních podmínek ICP-MS spektrometru, kdy je cílem nalézt parametry vyhovující všem izotopům, které jsou v každé analýze sledovány, při práci na ICP-OES spektrometru je optimalizováno nastavení podmínek individuální metody pro specifické analytické zadání. Před rutinní analýzou je třeba vytvořit odpovídající metodu a vyhledat vhodné spektrální čáry, způsob jejich vyhodnocení, nastavit jednotlivé toky argonu, napětí na fotonásobiči, výšku pozorování, příkon do plazmatu, režim vnášení vzorku do plazmatu atd. Nastavení podmínek vždy zohledňuje nejméně citlivý či nejméně koncentrovaný prvek, tak aby pro něj byla získána co největší intenzita signálu a co nejnižší detekční limit.

Prvním krokem při vytvoření metody byla volba spektrálních linií, kdy byly brány v úvahu možné překryvy s dalšími emisními čarami složek vzorku, citlivosti, průběh spektrálního pozadí i očekávané koncentrace stanovovaného prvku. Pro Gd byly z knihovny spekter přístroje vybrány dvě spektrální čáry co nejcitlivější, pokud to bylo z hlediska předpokládaného složení vzorku možné. Měření probíhalo vždy na Gd I 336,223 nm a Gd I 342,247 nm, aby bylo možné vyloučit případné spektrální interference. Jsou-li výsledky získané z vybraných pracovních spektrálních linií shodné, je přítomnost spektrálních interferencí vyloučena. Spektrální záznam byl proveden vždy v 60 bodech s dobou odečtu signálu 0,25 s. Doba integrace v místě maxima píku a v místě pevné korekce pozadí byla 1 s, každé stanovení bylo provedeno ve 3 opakováních. Pro daný prvek byla nastavena výška pozorování 6,5 mm. Ostatní zvolené pracovní podmínky jsou uvedeny v tabulce 9. Podmínky měření byly optimalizovány na základě poměru signál-pozadí Gd. Intenzita signálu byla vypočítána z rozdílu mezi intenzitou měřenou na vrcholu píku a pozadím v blízkosti spektrální čáry. Korekce pozadí byla provedena v předem pevně zvoleném bodě.

Tabulka 9 - Pracovní podmínky ICP-OES analýzy

parametr	hodnota	parametr	hodnota
příkon do plazmatu	1000 W	doba integrace signálu	1 s
výška pozorování	6,5 mm	průtok vnějšího plynu	0,6 l.min ⁻¹
napětí na fotonásobiči	600 V	průtok nosného plynu	0,65 l.min ⁻¹
rychlost pumpy	10 rpm	průtok plazmového plynu	10 l.min ⁻¹
průtok vzorku	1,5 ml.min ⁻¹		

3.2.2 Validace ICP-OES analýzy

Použitelnost a platnost metody ICP-OES pro studii byla testována a vyhodnocena na základě limitů detekce (LOD), limitů kvantifikace (LOQ), kalibračních a mineralizačních slepých pokusů, určením návratností standardních roztoků, obohacených vzorků řas a obohaceného materiálu pro kontrolu kvality. Byly hodnoceny opakovatelnosti analýzy.

Instrumentální LOD a LOQ byly odhadnuty jako koncentrace odpovídající trojnásobku, respektive desetinásobku směrodatné odchylky intenzity měřené v místě korekce pozadí pro standard Gd $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ($n = 10$). Tyto hodnoty násobené ředicím faktorem souvisejícím s kroky přípravy vzorku před analýzou vypovídají o detekčních schopnostech celého analytického postupu (tabulka 9). V případě Gd ve vzorcích řas byla na vlnových délkách 342,247 nm i 336,223 nm dosažena hodnota LOQ 8,7, resp. 14 mg.kg^{-1} . Vzhledem ke shodě výsledků na obou spektrálních čarách a dosažení citlivostí byla v další práci dále používána pouze jedna, a to citlivější spektrální linie Gd I 342,247 nm.

Za účelem kontroly a řešení možných kontaminací byly připraveny série kalibračních a mineralizačních slepých pokusů (pouze čistá HNO_3 rozložená v mikrovlnném mineralizátoru) i slepých pokusů pro kultivaci řas (řasy vypěstované pouze v čistém médium BBM bez přídavku látek obsahujících gadolinium). Obsah Gd ve všech slepých vzorcích byl stanoven pod odpovídajícími hodnotami LOD a byla vyloučena kontaminace v procesu zpracování vzorků řas.

Validace metody ICP-OES byla provedena prostřednictvím studie návratnosti (i) standardních roztoků na dvou koncentračních úrovních ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $20 \mu\text{g.l}^{-1}$), (ii) řas s přídavkem Gd (konečná koncentrace Gd $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $20 \mu\text{g.l}^{-1}$, $n = 10$) a (iii) materiálu pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8 s přídavkem Gd ($10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $20 \mu\text{g.l}^{-1}$, $n = 10$) při současném odhadu opakovatelnosti (vyjádřen jako relativní směrodatná odchylka, RSD). Pro obohacené řasy byly získány návratnosti 94,5 % a 102 %, RSD 3,1 % a 2,7 %, pro obohacený materiál METRANAL[®] 8 návratnosti 94,9 % a 92,6 %, RSD 3,9 % a 6,2 %. Standardní roztoky byly zařazovány v každé zpracovávané sérii vzorků za účelem řízení kvality. Návratnost byla 99,8 % a 104 %, dlouhodobá opakovatelnost vyjádřená jako RSD 3,9 % a 7,1 %. Analýza BCR[®]-670 nebyla provedena, postup nemá dostatečnou detekční schopnost pro tak nízký obsah Gd.

Dosažené návratnosti a opakovatelnosti pro tyto typy vzorků spolu se jeví jako vyhovující. Skutečná vhodnost ICP-OES metody byla potvrzena až při analýzách reálných vzorků řas z bioakumulačních experimentů.

3.2.3 Hodnocení vyvinutých analytických metod

Analytické metoda ICP-MS byla vyvinuta pro stanovení Gd v říčních vodách a nemocničních odpadních vodách. Metoda byla validována s využitím studie návratností standardních roztoků REE (91,9 – 102 %), vzorků odpadních vod z ČOV (91,7 – 103 %). LOQ pro REE v říčních vodách byly (0,010 – 0,016 $\mu\text{g.l}^{-1}$) a v odpadních vodách z ČOV (0,026 – 0,040 $\mu\text{g.l}^{-1}$) a bylo umožněno pomocí této metody sledovat REE u obou typů vzorků, viz tabulka 7. Vzhledem k velmi dobré citlivosti ICP-MS nebyl nutný žádný prekoncentrační krok.

Pro stanovení Gd v řasách byly vyvinuty metody ICP-MS a ICP-OES. Metody byly validovány s využitím studie návratností obohacených řas gadoliniem (93,6 – 96,9 % pro ICP-MS; 94,5 – 102 % pro ICP-OES) a materiálem pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8 obohaceným o $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ před krokem rozkladu (93,8 – 111 % pro ICP-MS a 92,6 – 94,9 % pro ICP-OES), materiálem pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8 obohaceným o Dotarem[®] před krokem rozkladu (105 % pro ICP-MS), materiálem pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8 obohaceným o MultiHance[®] před krokem rozkladu (101 % pro ICP-MS) i použitím certifikovaného referenčního materiálu BCR[®]-670 (93,9 % pro ICP-MS). Pro stanovení Gd v řasách a v sorbentech za laboratorních podmínek byly LOQ pro účely studie biosorpce / bioakumulace uspokojivé jak pro ICP-MS (0,090 mg.kg^{-1} a 0,023 mg.kg^{-1}), tak i pro ICP-OES jen v řasách (8,7 mg.kg^{-1}) na spektrální linii Gd I 342,247 nm, viz tabulka 8. Stanovení Gd v řasách pomocí ICP-OES byla upřednostňována před stanovením pomocí ICP-MS, jelikož metoda ICP-OES měla vhodné detekční limity a nižší analytické i časové nároky.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Prvky vzácných zemin v nemocničních a říčních vodách

Prvně se stanovením Gd pomocí ICP-MS na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství zabývala ve své diplomové práci Zelenková. Analyzovala vzorky pitných vod z pracoviště magnetické rezonance i vzorky odpadních vod z čistírny odpadních vod Fakultní nemocnice v Hradci Králové a odpadní vody z kanalizačního systému v Nemocnici v Pardubicích. Obsah Gd v pitné vodě byl stanoven 0,027 – 0,048, v ČOV v Hradci Králové bylo 0,30 – 1,27, v kanalizačním systému pardubické nemocnice byly nalezeny koncentrace 0,26 – 4,38, vše v $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Zelenková 2012). Tato data následně sloužila jako výchozí bod a zároveň i srovnání v části této dizertační práce zaměřené na zmapování stavu Gd antropogenního původu, tedy odhadnutí poměru přírodního a antropogenního Gd. Výsledky této části práce byly publikovány v příspěvku Bendakovská et al. 2016 a část výsledků o Matičním jezeru byly publikovány v příspěvku Bendakovská et al. 2019.

Ve studii byly analyzovány vody pocházející z oblasti východních Čech, kde jsou dvě nemocnice disponující magnetickou rezonancí. Byly shromážděny vzorky říčních vod z toků Labe, Orlice, Loučná a Chrudimka, vzorek vody z nádrže Seč, vzorkována byla i místa v odpadním systému nemocnice v Hradci Králové. Nalezené koncentrace REE jsou uvedeny v příloze I. Výsledky jsou uvedeny s rozšířenou nejistotou, která je vyjádřena jako dvojnásobek směrodatné odchylky opakovaných ICP-MS stanovení vzorků. K dispozici byl jeden odběr z každého konkrétního místa, opakované odběry nebyly provedeny.

Přirozené koncentrace REE ve vodním prostředí odrážejí složení geologického podloží a poměry koncentrací jednotlivých prvků jsou prakticky stálé. Množství přírodního Gd bylo odhadnuto z normalizovaných koncentrací prvků s Gd sousedících, jak je uváděno v literatuře (Bau et al. 2006), (Morteani et al. 2006b), (Kulaksiz and Bau 2007). Pro výpočet Gd anomálie byla použita rovnice 1 (kapitola 1.1.2). Normalizované koncentrace REE jsou uvedeny v příloze II. Tabulka 10 uvádí výsledky pro samotné Gd. Kromě stanovených koncentrací je počítán obsah přirozeného a antropogenního Gd, procentuální zastoupení přirozeného Gd a Gd anomálie. Z tabulky je patrný rozdíl u antropogenního Gd mezi odpadními a říčními vodami. Vstup antropogenního Gd se pohybuje u odpadních vod 0,856 – 1,510 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a u říčních vod 0,014 – 0,027 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Grafické znázornění koncentrací prvků obvykle normalizovaných k některému geologickému standardu vykazuje typický průběh, který může být narušen, pokud se do vod dostávají prvky antropogenní činnosti (Weltje et al. 2002).

Obsah REE v námi analyzovaných vzorcích normalizovaný ke standardu PAAS (viz kapitola 1.1.2) je znázorněn na obrázku 3 a jsou z něho patrné rozdíly v průběhu závislostí pro nemocniční odpadní vody a říční vody.

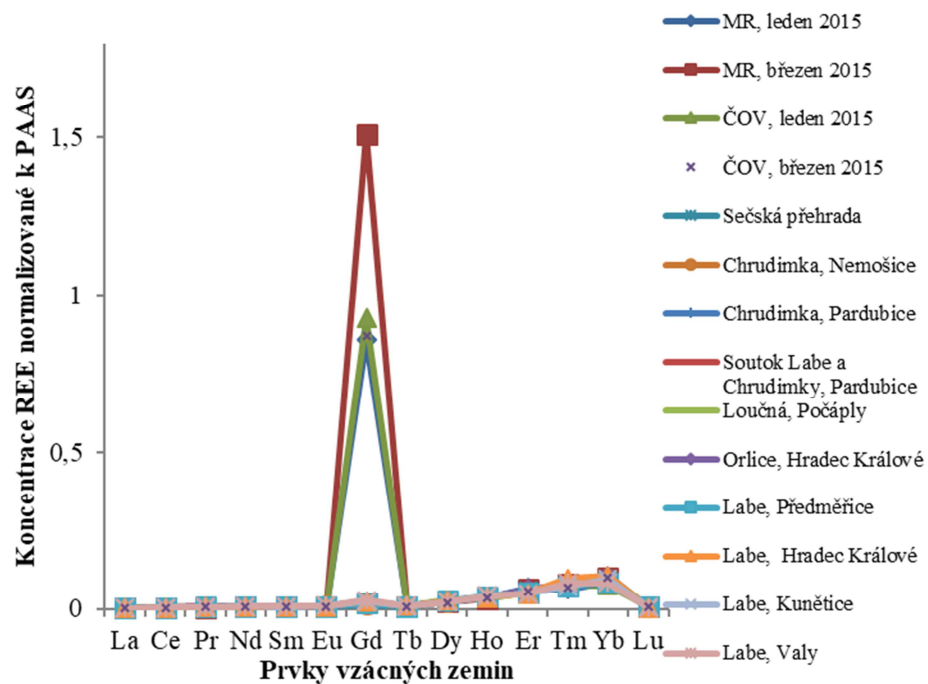
Tabulka 10 - Výsledky analýzy Gd v odpadních vodách a říčních vodách

kód	Místo odběru	Gd $\mu\text{g.l}^{-1}$	Gd _{antropo} $\mu\text{g.l}^{-1}$	Gd _{přirozené} $\mu\text{g.l}^{-1}$	Gd _{přirozené} %	Gd _{anomálie}
N	MR, leden 2015	3,99	0,856	0,007	0,79	126
N	MR, březen 2015	7,04	1,51	0,008	0,51	195
N	ČOV, leden 2015	4,31	0,925	0,007	0,71	140
N	ČOV, březen 2015	4,06	0,871	0,006	0,68	146
1	Sečská přehrada	0,065	0,014	0,006	43,6	2,28
2	Chrudimka, Nemošice	0,071	0,015	0,006	41,7	2,40
3	Chrudimka, Pardubice	0,120	0,026	0,008	30,4	3,27
4	Soutok Labe a Chrudimky, Pardubice	0,094	0,020	0,007	32,4	3,10
5	Loučná, Počáply	0,091	0,020	0,008	39,9	2,51
6	Orlice, Hradec Králové	0,720	0,015	0,007	43,7	2,28
7	Labe, Předměřice	0,080	0,017	0,008	45,6	2,19
8	Labe, Hradec Králové	0,110	0,024	0,008	34,8	2,87
9	Labe, Kunětice	0,105	0,023	0,007	31,8	3,14
10	Labe, Valy	0,126	0,027	0,008	29,7	3,37

N – odpadní vody z nemocnice

Poměr $Gd_{\text{PAAS-total}}/Gd_{\text{PAAS-natural}}$ odhaluje přítomnost antropogenního Gd. Podle Baua a kol. je prahová hodnota tohoto poměru 1,5 (Bau, Knappe and Dulski 2006). V případě všech analyzovaných vzorků byla zjištěna Gd anomálie (tabulka 10) a rozdíl mezi nemocničními odpadními a říčními vodami. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny u vody odebrané přímo v kanalizačním potrubí MR (126 a 195), mírně nižší ve vodách z ČOV (140 a 146), kde se odpadní voda z MR mísí s jinými proudy odpadní vody a složení je i časově závislé podle provozu MR. Při srovnání s prahovou hodnotou 1,5 všechny vzorky říčních vod vykazovaly Gd anomálii. Ve východočeském regionu existují dvě nemocnice, které mají pracoviště s MR (Hradec Králové a Pardubice). Nejvyšší poměr (3,37) byl získán u vzorků z řeky Labe ve Válech, které leží po proudu od města Pardubic. Druhá nejvyšší hodnota byla nalezena na Labi v Kuněticích (3,14), které se nacházejí mezi městy Hradec Králové a Pardubice (obrázek 2). Poměry z jiných míst odběru vzorků (na řece před nemocnicemi) se pohybovaly

od 2,28 do 3,10. U-test (Man-Whitney) odhalil statisticky významný rozdíl mezi poměry vod odebraných na toku před zdrojem znečištěním s MR a za tímto zdrojem znečištění (p-hodnota 0,0058).



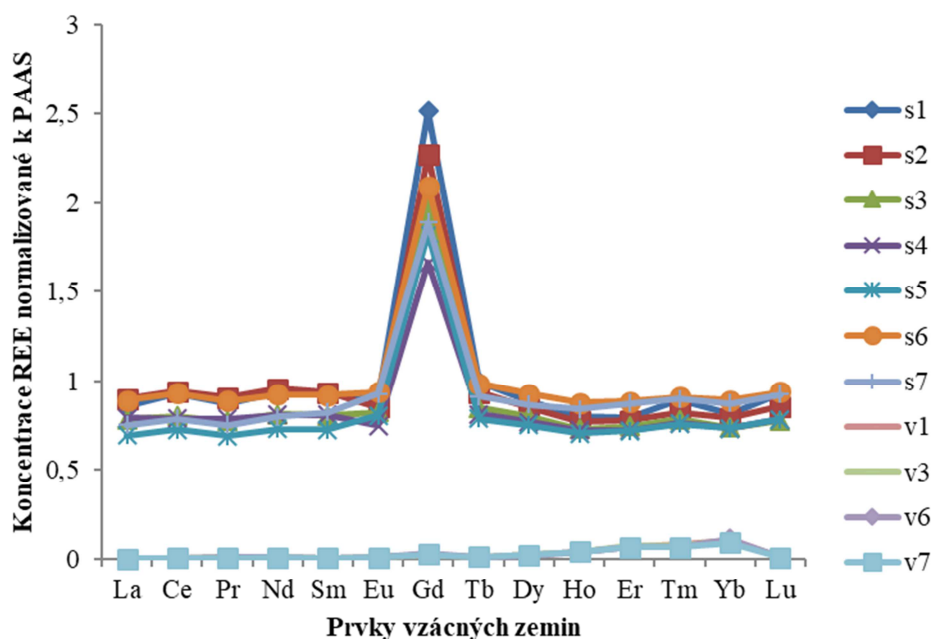
Obrázek 3 - Obsah REE v analyzovaných vzorcích normalizovaných ke standardu PAAS

Pozitivní Gd anomálie nalezena ve vodách v oblasti Berlína: v říčních vodách byla zjištěna koncentrace Gd 0,013 – 1,069 ng.l⁻¹, v povrchových vodách 0,116 – 1,160 ng.l⁻¹, odpadních vodách 1,410 ng.l⁻¹ (Knappe et al. 2005). Morteani a kol. sledovali obsah antropogenního Gd v povrchové vodě a v odpadní vodě z ČOV v hydrologické oblasti Prahy. V povrchových vodách byl přírůstek antropogenního gadolinia 0,9 – 44,7, kdežto v odpadních vodách byl přírůstek podstatně mnohem větší, a to 224,5 – 273,4. (Morteani et al. 2006b). V práci Zelenkové byly nejvyšší nalezené koncentrace Gd v pardubické nemocniční ČOV (0,13 – 4,38 µg.l⁻¹), ty odpovídají nalezeným koncentracím Gd v hradecké nemocniční ČOV (4,06 – 4,31 µg.l⁻¹) (Zelenková 2012).

Vyšší koncentrace Gd i Gd antropogenního původu se budou patrně nadále vyskytovat ve vodách po vyčištění v ČOV a stejně tak i ve vodách povrchových, neboť v současné době provozované technologie ČOV nejsou schopny vyčistit odpadní vody od složitých, stabilních GdCA.

4.1.1 Matiční jezero

Ve studii byly analyzovány vzorky jezerního sedimentu spolu se vzorky vod pocházejících z matičního jezera. Vzorky byly odebrány pracovníky Univerzity Pardubice, Ústavu environmentálního a chemického inženýrství. Nalezené koncentrace REE jsou uvedeny v příloze III. Výsledky jsou uvedeny s rozšířenou nejistotou, která je vyjádřena jako dvojnásobek směrodatné odchylky opakovaných ICP-MS stanovení vzorků. K dispozici byl jeden odběr z každého konkrétního místa (sedimenty odebrány ze 7 míst, vody odebrána ze 4 míst). Obsah REE normalizovaný ke standardu PAAS (viz kapitola 1.1.2) pro vzorky z Matičního jezera je znázorněn na obrázku 4 a jsou z něho patrné rozdíly v průběhu závislosti pro vodu a sediment.



Obrázek 4 - Obsah REE ve vzorcích pocházejících z Matičního jezera normalizovaných ke standardu PAAS (s1 – s7 sedimenty, v1,3,6,7 vody)

Normalizované koncentrace REE jsou uvedeny v příloze IV. Tabulka 11 uvádí výsledky pro samotné Gd. Kromě stanovených koncentrací je počítán obsah přirozeného a antropogenního Gd, procentuální zastoupení přirozeného Gd a Gd anomálie. Obsah Gd se pohybuje u jezerního sedimentu $7,75 - 11,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ a u jezerní vody $0,113 - 0,130 \mu\text{g.l}^{-1}$, což koresponduje s výsledky analýzy vody odebrané z řeky Chrudimky v blízkosti Matičního jezera v předchozí části studie $0,120 \mu\text{g.l}^{-1}$. Z tabulky je patrný rozdíl v Gd anomálii mezi jezerním sedimentem (2,1 – 2,6) a jezerní vodou (3,2 – 3,5). U-test (Man-Whitney) odhalil

statisticky významný rozdíl mezi poměry získanými před a po proudu řek z nemocnic (p-hodnota 0,0222). Na základě těchto rozdílných hodnot lze vyslovit domněnku, že antropogenní Gd je spíše přítomno v rozpuštěné formě než adsorbované na sedimentu. Podle pozorování je jezerní sediment písčitého charakteru a neobsahuje větší množství kalu a organické hmoty, která by mohla látky jako GdCA spíše adsorbovat.

Tabulka 11 - Výsledky analýzy Gd v jezerním sedimentu a jezerní vodě

Označení	Gd	Gd _{antropo}	Gd _{přirozené}	Gd _{přirozené}	Gd _{anomálie}
sediment	μg.kg ⁻¹			%	
s1	11,7	2,52	0,973	38,6	2,59
s2	10,6	2,27	0,935	41,2	2,43
s3	9,26	1,99	0,835	42,0	2,38
s4	7,75	1,66	0,813	48,9	2,05
s5	8,52	1,83	0,767	41,9	2,38
s6	9,75	2,09	0,964	46,1	2,17
s7	8,81	1,89	0,885	46,8	2,13
voda	μg.l ⁻¹			%	
v1	0,121	0,026	0,008	31,6	3,16
v3	0,116	0,025	0,007	28,3	3,53
v6	0,130	0,028	0,008	29,6	3,38
v7	0,113	0,024	0,008	31,5	3,18

4.1.2 Poznámky pro možná zlepšení experimentální metodologie

Spolehlivý pracovní postup analytického stanovení REE hraje velmi důležitou roli ve studiích, které jsou jakýmkoli způsobem spojeny s monitorováním osudu Gd nejen ve vodním, ale v životním prostředí vůbec. Vývoj, validace a analytické charakteristiky ICP-MS metody jsou podrobně popsány výše v kapitole 3.1.2. Validaci metody byl věnován značný experimentální rozsah a z pohledu analytického chemie se jeví spolehlivě. Kvalita výsledků studie ovšem záleží i na kvalitě samotných vzorků. V průběhu práce bylo zjištěno, že některé skutečnosti nebyly brány v potaz a měly být hlouběji prozkoumány, a byly odhaleny i slabé stránky a úskalí použité experimentální metodologie, které je nutné vyřešit pro navazující studie.

Při analýze samotného Gd nebo celé skupiny REE ve vzorcích jakýchkoliv vod je velmi důležité vybrat správné postupy odběru a stabilizace vzorků při přepravě a uchování do analýzy, zejména pokud je zamýšlena speciální analýza. Je užitečné znát alespoň základní

vlastnosti vody – pH, obsah rozpuštěného kyslíku, biologickou spotřebu kyslíku, obsah kovů podílejících se na tvrdosti vody apod., které mohou být zdrojem problémů specifických pro zvolenou analytickou koncepci. Filtrací vzorků jsou odstraněny hrubé nečistoty, ale může být zároveň zachycen i podíl REE, který je na povrchu těchto částic adsorbován. Okyselení vzorků je důležité pro potlačení adsorpce volných iontů na stěny vzorkovací nádoby, ale zároveň může způsobit rozpuštění imobilizovaného podílu např. zachyceného na částicích a posunout rovnováhu mezi spéciemi či frakcemi kovů. Všechny kroky při manipulaci se vzorkem mohou způsobit ztráty analytu či kontaminaci vzorku. Nutné je používat dekontaminované vzorkovací zařízení, které zajišťuje minimální riziko kontaminace odebraných vzorků, dekontaminované laboratorní nádoby a chemikálie s vysokou čistotou, aby byly zajištěny nízké, nejlépe nedetekovatelné koncentrace analytu ve slepých pokusech. V této studii byly vzorky vod okyseleny, transportovány do laboratoře v chladicím boxu, filtrovány a zamrazeny do analýzy. Nebyla zavedena žádná zvláštní opatření k udržení rovnováhy mezi chemickými formami, protože byly sledovány celkové koncentrace REE. Je-li cílem práce speciální analýza, jako je tomu např. při sledování pohybu jednotlivých kontrastních látek a jejich možných metabolitů či transformačních produktů v těle pacienta či v čistírenských technologiích, je nesmírně důležité respektovat vlastnosti jednotlivých chemických forem. Je nutností zajistit vyhovující způsob manipulace se vzorky, při kterém nedochází ke kontaminaci a jsou zachovány původní rovnováhy (Morteani et al. 2006b), (Telgmann et al. 2013).

Gd anomálie v povrchových vodách je vhodným parametrem pro hodnocení účinnosti procesů čištění odpadních vod a přítomnosti antropogenního Gd v těchto vodách. V této studii byla Gd anomálie pozorována pouze na několika místech ve východočeském regionu. Přes omezený počet vzorků byly zjištěny rozdíly v závislosti na lokalitách. Zahrnutí více vzorkovacích míst, sledování časových profilů či sezónních výkyvů v obsahu Gd by přispělo k většímu pochopení osudu kontrastních látek v životním prostředí.

4.1.3 Hodnocení výsledků analýzy vod a sedimentu

Výsledky získané v této studii odhalily pozitivní Gd anomálii ve východočeských říčních vodách, nemocničních odpadních vodách a jezerním sedimentu. Poměr antropogenního a přírodního Gd se statisticky významně lišil u míst odběru vzorků v oblastech, které nebyly ovlivněny činností zdravotnických zařízení (2,2 – 2,5), a míst, kde nemocniční odpadní vody mohly zvyšovat podíl Gd antropogenního původu (3,1 – 3,4). Odpadní vody z MR vykazovaly poměry až do 200; mírně nižší hodnoty asi 140 byly zjištěny

v odpadních vodách z ČOV. Nález Gd anomálie byl v jezerním sedimentu (2,1 – 2,6) a jezerní vodě (3,2 – 3,5). Poměry Gd anomálie jsou srovnatelné s daty nalezenými v literatuře.

4.2 Bioakumulace forem gadolinia v řase *Chlorella kessleri*

Zelená řasa rodu *Chlorella* je ve vodním prostředí běžně rozšířená a nalezla široké uplatnění vzhledem k její schopnosti vázat na sebe těžké kovy. *Chlorella* se často užívá jako doplněk lidské stravy ve formě tablet, prášku či tekutých výtažků, bývá součástí doplňků stravy či krmných směsí pro zvířata, nalézá i uplatnění v dekontaminačních a čistírenských technologiích (Ahluwalia and Goyal 2007). Řasa *Chlorella* sloužila v této práci jako významný zástupce vodní bioty pro účely studia bioakumulace kontrastních látek na bázi Gd.

Řasa *Chlorella kessleri* byla využita nejprve v analytické části této práce, kdy byly sledovány možnosti využití ICP-MS a ICP-OES technik v této studii. Řasy kultivované v růstovém médiu BBM byly zpracovány jednak jako slepý vzorek pro zhodnocení rizika kontaminace a pro stanovení pozadřových koncentrací, jednak pro jejich obohacení $Gd(NO_3)_3$ pro studie návratnosti (kapitoly 3.1.2, 3.2.2). Během celé práce nebyla ve slepých vzorcích řas detekována přítomnost Gd.

Řasa byla určena především pro odhad její schopnosti bioakumulovat Gd. Byla kultivována v médiu BBM s přidavkem různě koncentrovaných kontrastních látek (1) Dotarem® a MultiHance®, (2) $Gd(NO_3)_3$ jako zástupce iontu Gd^{3+} a (3) dále přímo v odpadních vodách z kanalizačního potrubí z MR a z výstupu z ČOV Fakultní nemocnice v Hradci Králové. Výsledky této části práce byly publikovány v příspěvku Bendakovská et al. 2016 a Bendakovská et al. 2019.

4.2.1 Experimentální plán bioakumulačního pokusu

Při vývoji experimentálního plánu je třeba vzít v úvahu následující faktory: (i) vhodné kontrastní látky Gd; (ii) jejich koncentrace, které mají odpovídat reálným hodnotám a zároveň být spolehlivě detekovatelné v experimentálních vzorcích; (iii) sorpční materiály a jejich obsah ve vodné fázi odrážející složení vodního environmentu nebo systém při čištění odpadních vod, (iv) doba trvání experimentu.

V práci byly použity kontrastní látky Dotarem®, MultiHance® a $Gd(NO_3)_3$ simulující gadolinový ion z Gd komplexu. Cyklický chelát Dotarem® je považován za nejstabilnější ze všech Gd kontrastních látek. Lineární chelát MultiHance® (obrázek 1) patří mezi méně stabilní a může snadněji uvolňovat gadolinový iont. Dotarem® a MultiHance® se liší

v konstantách termodynamické stability (MultiHance® 22,6, Dotarem® 28,8) a vzhledem k odlišné struktuře lze očekávat odlišnou afinitu k adsorbentům (Morcos 2008), (Kunnemeyer et al. 2009). $Gd(NO_3)_3$ představuje iontovou formu Gd, která může být dostupná organismu nebo se může nacházet ve vodním prostředí v důsledku transmetalacích procesů. Iont Gd^{3+} a GdCA se liší v toxických účincích na organismy a mají rozdílnou schopnost akumulace. Rovnováha mezi formami Gd přítomnými v organismu, nemocničních odpadních vodách nebo povrchových vodách je ovlivněna chemickým složením prostředí, zejména přítomností fosfátů, Ca a Fe. Tato skutečnost se v našem experimentu neodráží a pro zjednodušení byly používány pouze vodné roztoky bez dalších látek.

Významnou otázkou byla počáteční koncentrace Gd látek v experimentu. V technologicky zaměřených studiích orientovaných na charakterizaci biosorbentů se koncentrace kovů pohybují v rozmezí od miligramů do gramů na litr (Chojnacka 2010a). Povrchové vody v městských oblastech obsahují "subppb" pod úrovní $\mu g.l^{-1}$ (Morteani et al. 2006a), (Kunnemeyer et al. 2009). Podle literatury se koncentrace gadolinia v nemocničních odpadních vodách bez ohledu na jeho formu pohybuje řádově od 10^{-3} do $10 \mu g.l^{-1}$ (Kulaksiz and Bau 2011), (Hatje et al. 2016), (Rabiet et al. 2009), (Morteani et al. 2006a). V námi analyzovaných a pro kultivaci řas použitých vzorcích vod odebraných z kanalizačního potrubí MR a na výtoku z ČOV bylo nalezeno 2,1 – 2,7, respektive 1,4 – 1,6 $\mu g.l^{-1}Gd$ (Bendakovska et al. 2016). Koncentrace akumulovaných látek byly zvoleny na třech úrovních: 2, 20 a 100 $\mu g.l^{-1}$. Poslední uvedená nejvyšší koncentrace 100 $\mu g.l^{-1}Gd$ byla použita v pilotní fázi práce a pracovali s ní ve svých experimentech například Hao a kol. (Hao et al. 1996), (Hao et al. 1997), (Hao et al. 1998).

Biosorpce je dle dostupných literárních zdrojů poměrně rychlý proces a její rychlost se pohybuje řádově v minutách až hodinách. Při bioakumulačních procesech, kdy je využívána živá kultura, dochází k ustanovení rovnováhy řádově během několika dní (Chojnacka 2010a), (Kadukova et al. 2001), (Ahluwalia and Goyal 2007), (Cho et al. 1994), (Bednarova et al. 2012). Podle Hachira růst buněk *Chlorelly* probíhá následovně: 7 dní po inokulaci, kdy si řasy zvykají na podmínky, se začnou exponenciálně množit asi do 25. dne, pak od 26. dne nastává smrt buněk (Hachiro 1972). Zhang a kol. (Zhang et al. 2012) sledoval růstové fáze jiného druhu *Chlorelly* a uvádí podstatně kratší doby trvání pro exponenciální i stacionární fázi, a to pouze čtyři dny. Řasy byly pěstovány v pilotní fázi práce po relativně dlouhou dobu 30 dní, aby studie odrážela růst řasy a zajistila dostatečné množství biomasy řas pro následné pokusy. V navazujících experimentech pak byla kultivace prováděna po dobu 12 hodin až 30 dnů.

Práce byla rozdělena na dvě samostatné části, které se lišily použitou Gd látkou, její koncentrací a dobou kultivace řas. Hodnocení pokusů bylo založeno na biokoncentračním faktoru (koncentrace Gd v řasách ku koncentraci Gd v médiu: $BCF = c_{řasa} / c_{medium}$), na hodnocení účinnosti sorpce a na grafickém zpracování dat.

Cílem první pilotní fáze bylo zjistit, zda řasa *Chlorella kessleri* je schopná zachytit z roztoku ionty Gd^{3+} . Při pozitivním zjištění, tedy detekovatelné množství Gd v biomase, bylo možné pokračovat v rozšířeném experimentu. Zkušenosti získané v pilotní fázi dále vyústily v úpravu pracovního postupu. Tabulka 12 shrnuje experimentální práci v obou fázích studie.

Tabulka 12 - Podmínky experimentu v pilotní a navazující fázi studie bioakumulace forem gadolinia v řase *Chlorella kessleri*

parametr	pilotní fáze		navazující fáze
použitá látka	Gd(NO ₃) ₃	odpadní voda	Dotarem® Multihance® Gd(NO ₃) ₃
koncentrace Gd	100 µg.l ⁻¹	1,4; 2,7 µg.l ⁻¹	2; 20; 100 µg.l ⁻¹
trvání pokusu	30 dní		12 hodin – 30 dní
počet opakování	5x kultivace	1x kultivace z každého odběru	1x kultivace pro každý sledovaný čas
	získaná biomasa po usušení rozdělena před analýzou na části (8 – 9) kolem 0,05 g, které byly individuálně zpracovány		získaná biomasa po usušení rozdělena před analýzou na části (3 – 4) kolem 0,05 g, které byly individuálně zpracovány
vyhodnocení	BCF		BCF nárůst biomasy
úprava pracovního postupu			zkrácení promývání biomasy po experimentu, zkrácení doby odstředování

4.2.2 Pilotní fáze bioakumulačního pokusu

V úvodní fázi práce byla kultivace řas provedena v pěti opakováních jednak v BBM médiu s přídatkem 100 µg.l⁻¹ Gd ve formě Gd(NO₃)₃, jednak v odpadní vodě z kanalizačního potrubí MR a z výpusti ČOV Fakultní nemocnice v Hradci Králové. Odběr odpadních vod byl proveden ve dvou časových obdobích stejně jako kultivace řas v tomto médiu.

Vyhodnocení výsledků bylo provedeno při znalosti koncentrace Gd v médiu na začátku pokusu a znalosti obsahu Gd v biomase po ukončení pokusu. Růstové médium po ukončení pokusu nebylo analyzováno, možná konkurenční sorpce Gd na stěny nádob byla zanedbána. Předpoklad nevýznamného podílu sorpce na stěny nádob byl podpořen výsledky analýzy samotného růstového média s přídatkem Gd(NO₃)₃ ponechaného v uzavřené nádobě po celou dobu experimentu, kdy nebyl zaznamenán pokles původní koncentrace. Tento

přístup byl zvolen zejména z důvodu práce v otevřeném systému, kdy docházelo v průběhu pokusu k odpařování části růstového média a zakoncentrování složek v něm přítomných. Dodatečné doředění na původní objem nebylo provedeno. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 13. Tato část práce byla publikována (Bendakovska et al. 2016).

Tabulka 13 - Analýza Gd v řasách v pilotní fázi experimentu

Růstové médium ^a	$c_{\text{medium-před}}^b$ $\mu\text{g.l}^{-1}$	$c_{\text{medium-po}}^b$ $\mu\text{g.l}^{-1}$	$c_{\text{řasy}}^b$ mg.kg^{-1}	BCF l.kg^{-1}	$c_{\text{medium-pokles}}^c$ %
1 BBM + Gd	100	62,7 ±5,1	81,5 ±6,8	1210	37,3
2 BBM + Gd	100	83,2 ±7,2	84,7 ±8,1	1020	16,8
3 BBM + Gd	100	70,1 ±8,1	79,8 ±5,9	1140	29,9
4 BBM + Gd	100	68,3 ±5,9	75,2 ±5,9	1100	31,7
5 BBM + Gd	100	78,6 ±4,9	80,3 ±9,1	1020	21,4
MR, leden 2015	2,10 ±0,21	2,02 ±0,19	5,22 ±0,59	2580	38,1
MR, březen 2015	2,73 ±0,26	2,30 ±0,25	4,73 ±0,38	2060	15,8
ČOV, leden 2015	1,64 ±0,16	1,32 ±0,11	5,23 ±0,53	5130	19,5
ČOV, březen 2015	1,43 ±0,12	0,93 ±0,10	3,49 ±0,33	3750	35,0

a) řasy byly kultivovány v: (i) médiu BBM s Gd o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$; (ii) odpadní vody z kanalizačního potrubí z MR; (iii) odpadní vody z ČOV; b) Gd bylo stanoveno v růstovém médiu před a po experimentu v řasách; c) $c_{\text{medium-pokles}} = (c_{\text{medium-před}} - c_{\text{medium-po}}) / c_{\text{medium-před}} \times 100$.

Byly nalezeny rozdílné hodnoty BCF u řas kultivovaných v BBM s přidávkou $100 \mu\text{g.l}^{-1} \text{Gd}^{3+}$, v odpadní vodě z MR a ČOV, a to přibližně: 1100, 2300 a 4400 (vše v l.kg^{-1}). Tyto rozdíly mohou být ovlivněny výrazně odlišnými koncentracemi Gd v obohaceném BBM médiu ($100 \mu\text{g.l}^{-1}$) a v reálných odpadních vodách (přibližně $2 \mu\text{g.l}^{-1}$). Příčinou může být i přítomnost rozdílných chemických forem Gd v růstovém médiu. V případě obohaceného BBM média je to pouze $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. V odpadní vodě z MR jsou patrně přítomny původní nezměněné formy kontrastních látek, ale na výtok z ČOV může být škála Gd specií pestřejší. Při čištění v ČOV jsou odpadní vody podrobeny fyzikálně-chemickým a biotransformačním procesům, které mohou vést k chemickým změnám Gd specií v odpadních vodách (Telgmann et al. 2013). Předpokládá se přítomnost nespecifikovaných Gd specií včetně možných původních kontrastních látek. Hao a kol. studovali vliv chemických specií REE na biokoncentrační kapacitu *Chlorella vulgaris beijerinck* a zaznamenali vysokou závislost na chemických speciích, kdy přítomnost organických ligandů vedla ke snížení ukládání v řase. Autoři neuvádí konkrétní BCF (Hao et al. 1997). Yang a kol.

stanovili BCF pro Gd z laboratorních experimentů, kdy byly exponovány měkkyší (1,27 l.kg⁻¹) a kachny (103,7 l.kg⁻¹) (Yang et al. 1999). Weltje a spolupracovníci provedli případovou studii, která zkoumala distribuci REE ve vodním prostředí v Nizozemsku. Pro Gd ve vodních rostlinách *Potamogeton pectinatus* a *Lemna minor* byly zjištěny BCF okolo 10000 l.kg⁻¹ (Weltje et al. 2002).

Z poklesu koncentrace Gd během experimentu ($c_{\text{medium-pokles}} = c_{\text{medium-před}} - c_{\text{medium-po}}$) / $c_{\text{medium-před}} \times 100$) je zřejmé, že řasa byla schopna odstranit 15 – 38 % přítomného Gd bez ohledu na jeho formu (Tabulka 13).

Z této pilotní fáze bioakumulačního pokusu lze učinit tyto závěry:

- (i) do řasy je navázáno takové množství Gd, že je spolehlivě analyzovatelné pomocí ICP-OES, tedy laboratorně jednodušším způsobem, než ICP-MS,
- (ii) měřitelné výsledky byly získány i při kultivaci řasy v odpadních vodách,
- (iii) byl revidován a zkrácen postup promývání a odstředování řasy po ukončení kultivace.

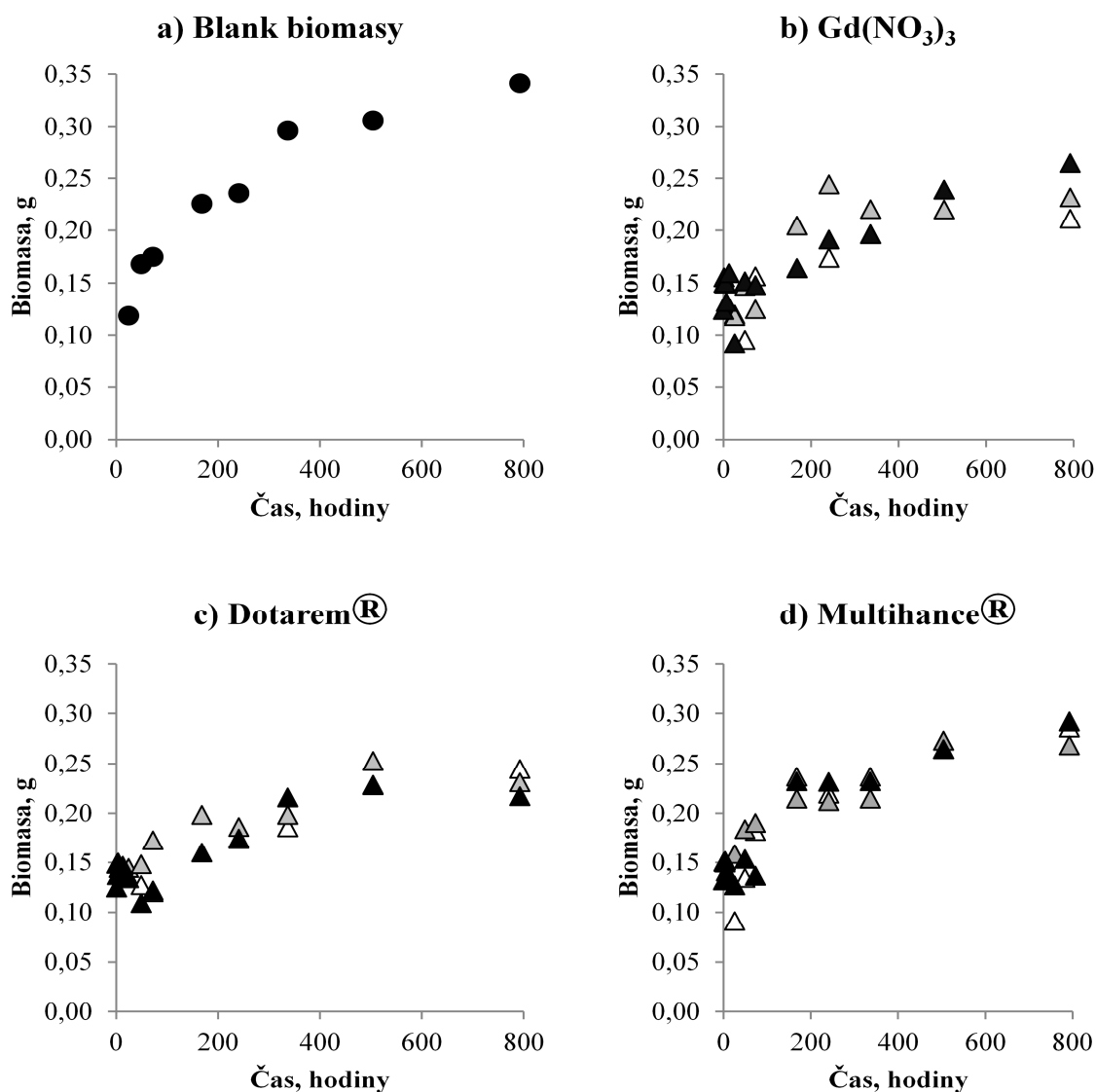
4.2.3 Rozšířený bioakumulační experiment

Po úspěšné pilotní fázi pokusu byl experiment rozšířen o kontrastní látky, další koncentrační úrovně a hodnocení v kratších časech než původně zvolených 30 dní. Kromě výpočtu BCF, který byl proveden v pilotní fázi experimentu, byl hodnocen přírůstek biomasy. Každý pokus, tj. jedna koncentrační úroveň a jedna látka v každém čase byl proveden ve 3 opakováních, aby bylo zajištěno dostatečné množství řasy pro potřeby chemické analýzy. Řasa získaná z jednotlivých opakování jedné úrovně byla po oddělení od růstového média odstředěním spojena a sušena společně. Navážky se pohybovaly přibližně od 0,1 do 0,3 gramu. Byl připraven i slepý pokus, tedy řasa byla kultivována pouze v samotném růstovém médiu bez přítomnosti hodnocených látek.

Řasy byly kultivovány v růstovém médiu BBM s přidavkem Gd(NO₃)₃, Dotarem®, MultiHance® (koncentrace Gd 100, 20, 2 μg.l⁻¹) po dobu 0,5; 1; 2; 3; 7; 10; 14; 21 a 33 dnů. Byl sledován vliv přítomnosti sloučenin Gd na růst řasy. V průběhu času byl zaznamenán nárůst biomasy až na dvojnásobek hmotnosti použité na začátku experimentu, jak je znázorněno na obrázku 5 a tabulce 14.

Tabulka 14 - Růst biomasy *Chlorella kessleri* v přítomnosti sloučenin gadolinia

Čas, hodiny	Gd(NO ₃) ₃ ; c _{Gd} µg.l ⁻¹			Dotarem®; c _{Gd} µg.l ⁻¹			MultiHance®; c _{Gd} µg.l ⁻¹			
	Blank	2	20	100	2	20	100	2	20	100
Biomasa, g										
0				0,12431			0,12504			0,13210
0,5				0,15579			0,14872			0,15065
1				0,15028			0,14923			0,15078
2				0,14995			0,13755			0,14988
3				0,15075			0,15039			0,15175
6				0,13207			0,14454			0,14113
12				0,15976			0,14673			0,13539
24	0,11882	0,12019	0,11833	0,09249	0,13537	0,14454	0,13439	0,09118	0,15859	0,12708
48	0,16839	0,09567	0,14783	0,15194	0,12746	0,14831	0,10937	0,13472	0,18394	0,15364
72	0,17518	0,15679	0,12521	0,14844	0,12032	0,17287	0,12205	0,18206	0,19016	0,13696
168	0,22600	0,16438	0,20492	0,16438	0,16011	0,19845	0,16011	0,23693	0,21468	0,23214
240	0,23623	0,17422	0,24441	0,19154	0,17411	0,18631	0,17455	0,21962	0,21221	0,23167
336	0,29656	0,19644	0,22049	0,19644	0,18601	0,19845	0,21601	0,23693	0,21468	0,23214
504	0,30600	0,23946	0,22040	0,23946	0,22829	0,25292	0,22869	0,26471	0,27307	0,26471
792	0,34151	0,21148	0,23197	0,26453	0,24465	0,23139	0,21722	0,28643	0,26840	0,29239



Obrázek 5 - Růst biomasy *Chlorella kessleri* v přítomnosti sloučenin gadolinia

Blank biomasy (- ● -), tj. *Chlorella kessleri* kultivovaná v čistém médiu BBM (a), *Chlorella kessleri* kultivovaná v médiu BBM s kontrastními látkami Gd(NO₃)₃ (b), Dotarem® (c) a MultiHance® (d) v koncentracích Gd 100 - ▲ -, 20 - △ -, 2 - △ - μg.l⁻¹.

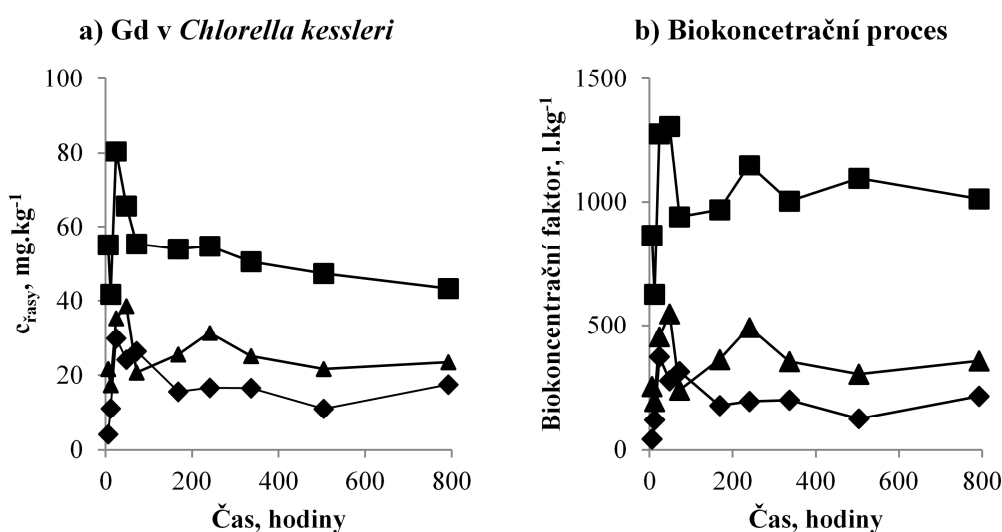
Grafy ukazují, že v množství biomasy získané pro každou látku a pro jejich různé koncentrace nejsou příliš velké rozdíly. Ve srovnání s růstem biomasy, která neobsahuje Gd (blank) je růst řas asi o 20 % nižší. Tento rozdíl může odrážet přítomnost sloučenin Gd v růstovém médiu, ale i individuální podmínky pokusu. Rozdíly v účinku různých koncentrací Gd látek nejsou příliš patrné a jsou pravděpodobně překryté reprodukovatelností růstu biomasy.

Dále byla zkoumána schopnost a účinnost živých buněk *Chlorella kessleri* vázat Gd(NO₃)₃ a dvě GdCA. Biokoncentrační proces je ovlivněn více parametry, zejména výchozí

koncentrací kovů / látek, množstvím řas a dobou kontaktu. Řasy jsou živý, dynamický systém, který roste a umírá během doby experimentu. Sklizená biomasa zahrnuje jak živé, tak mrtvé buňky *Chlorella*. Biomasa postupně roste, kov je zachycen na buněčném povrchu nebo navázán v buňce. Dochází k postupnému „ředění“ kovu, jak se zvětšuje množství biomasy.

Na obrázku 6 (a) a tabulce 15 jsou uvedeny časové závislosti koncentrace Gd v biomase pěstované v médiu obsahujícím $Gd(NO_3)_3$, GdCA Dotarem® a MultiHance®. Na počátku experimentu byla zvolena relativně vysoká koncentrace $100 \mu g.l^{-1}$ Gd, aby byly zajištěny vyšší, spolehlivě analyzovatelné obsahy Gd v biomase. Nalezená koncentrace Gd v řase je vyjádřením její sorpční kapacity.

Konečný tvar křivek (obr. 6(a)) je dán mechanismy, které mohou být protichůdné. V první fázi je kov nebo jakákoliv část komplexních sloučenin zachycena na biomase. Koncentrace kovu v roztoku logicky klesá, v biomase narůstá. Tento proces by po ustavení rovnováhy mohl být modelován vhodnou izotermou. Jak biomasa roste, zachycený kov je "zředěn" a jeho koncentrace v řase se snižuje. Tvar křivky odpovídá počátečnímu vychytávání kovu z roztoku, kdy křivka dosahuje maxima, a s růstem biomasy změna trendu a pokles. Reálně toto může odpovídat situaci ve vodních nádržích.



Obrázek 6 - Příjem Gd látek živou biomasou *Chlorella kessleri*

Koncentrace (a) Gd ve sklizené *Chlorella kessleri* a odpovídající bioakumulační faktory (b) jsou uvedeny pro $Gd(NO_3)_3$ (- ■ -), Dotarem® (- ◆ -) a MultiHance® (- ▲ -) pro počáteční koncentrace Gd $100 \mu g.l^{-1}$. Výsledky jsou prezentovány jako průměrné hodnoty ze tří opakovaných analýz biomasy řas ze dvou růstových experimentů. Relativní standardní odchylky se pohybovaly v rozmezí 10 – 15 %.

Jak je vidět na obrázku 6 (a), maximální koncentrace Gd byla zjištěna přibližně po 24 až 48 hodinách a dosáhla od 30 pro Dotarem®, 35 pro MultiHance až 80 pro Gd(NO₃)₃ (vše v mg.kg⁻¹). Koncentrace klesla na konci experimentu na přibližně polovinu až jednu třetinu maximální hodnoty, tj. 11 pro Dotarem®, 21 pro MultiHance® a 43 pro Gd(NO₃)₃ (vše v mg.kg⁻¹). Hao a kol. (Hao et al. 1997) studovali absorpci Gd, La a Y během dvou dnů řasou *Chlorella vulgarize*. Zjistili zvýšenou koncentraci biomasy, která byla kolem 5 mg.g⁻¹ a stabilní po 10 – 20 hodinách. Kaduková a kol. (Kaduková and Komorová 2002) srovnávali příjem Ag živou biomasou (2,83 mg.g⁻¹) a mrtvou biomasou (12,83 mg.g⁻¹) *Chlorella kessleri*. Snížení koncentrace Gd v průběhu času může být ovlivněno dalším faktorem, nikoli pouze ředěním v důsledku zvýšení biomasy. Může existovat také ochranný mechanismus živých buněk, který vylučuje toxické látky z jejich vnitřního prostředí, jak zmiňuje Vogel a kol. (Vogel et al. 2010). Popsali bioakumulaci toxického uranu živými buňkami a adsorpci uranu na povrchu živých buněk nebo zachycení v mrtvých buňkách. Stejný trend křivek jako u koncentrací byl pozorován u bioakumulačních faktorů jako funkce času (viz obrázek 6 (b) a tabulka 15). Maximální biokoncentrační faktory byly dosaženy po 24 až 48 hodinách a to od 374 pro Dotarem®, 454 pro MultiHance® až do 1277 pro Gd(NO₃)₃ (vše v l.kg⁻¹). Potom hodnoty na konci experimentu poklesly na přibližně polovinu až jednu třetinu maximální hodnoty, tj. 217 pro Dotarem®, 357 pro MultiHance® a 1012 pro Gd(NO₃)₃ (vše v l.kg⁻¹). Hodnoty BCF získané pro Gd(NO₃)₃ odpovídaly hodnotám zjištěným v předchozí práci 1020 – 1210 l.kg⁻¹ (Bendakovska et al. 2016).

Pro technologické účely čištění odpadních vod je velmi důležité rychlé zachycení kovu na sorbent a rychlé dosažení rovnováhy. V našem případě byla rovnováha zachycení Gd dosažena přibližně po 24 hodinách. Z hlediska monitorování osudu látek v životním prostředí a jejich možného přechodu na další trofickou úroveň v potravinovém řetězci jsou však důležité dlouhodobé informace. V případě *Chlorella kessleri*, Gd zůstalo zabudováno v řasách i po měsíci a nebylo propuštěno zpět do roztoku, viz tabulka 15.

Tabulka 15 - Koncentrace a biokoncentrační faktor sloučenin gadolinia v biomase *Chlorella kessleri* a biokoncentrační faktor

Čas, hodiny	$c_{řasa}$ (mg.kg ⁻¹)			Čas, hodiny	BCF (l.kg ⁻¹)		
	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®		Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	34	11	16	1	465	116	176
1	37	12	8	1	503	132	85
2	41	11	11	2	583	115	124
3	48	9	23	3	741	95	279
6	55	4	22	6	865	43	256
12	42	11	17	12	626	122	196
24	80	30	35	24	1277	374	454
48	66	24	39	48	1307	279	547
72	55	26	21	72	940	315	242
168	54	16	26	168	968	179	363
240	55	17	31	240	1149	195	492
336	51	17	25	336	1003	202	355
504	47	11	22	504	1095	127	304
792	43	18	23	792	1012	217	357

4.3 Odstranění Gd za použití jiných sorbentů

4.3.1 Experimentální plán testování adsorbentů

V další části práce byly jako sorbenty Gd látek použity řasa sušená biomasa řasy *Chlorella kessleri*, huminové kyseliny, aktivní uhlí a jezerní sediment. Živá i mrtvá biomasa řas a huminové kyseliny představují organickou hmotu, která se běžně vyskytuje ve vodním prostředí, kde se podílí na bioakumulačních a biosorpčních procesech. Jezerní sediment je směs anorganické a organické hmoty, která je vždy přítomna ve vodním prostředí. Živé buňky řas, sušená biomasa řas, huminové kyselin a aktivní uhlí se používají v technologiích při odstraňování kontaminantů. Výsledky této části práce byly publikovány v příspěvku Bendakovská et al. 2019.

V pro účely této části práce byly použity roztoky Gd(NO₃)₃ a kontrastních látek Dotarem®, MultiHance® o koncentraci Gd 100 µg.l⁻¹. Obsah adsorbentu v experimentu byl zvolen 0,1 % w/v (0,2 g v 200 ml). Tato hodnota byla stanovena mírně vyšší, aby byla zajištěna dostatečná velikost vzorku pro analýzu. Český limit pro odpadní vody, který je uveden v nařízení vlády č. 401/2015 Sb., je 0,3 mg.l⁻¹.

Doba trvání sorpčních experimentů, tj. doba kontaktu se suchou řasou, huminovými kyselinami, aktivním uhlím a jezerním sedimentem, byla poměrně krátká od 30 minut do

12 hodin. Oproti tomu byly v předchozí části práce čerstvé řasy kultivovány po relativně dlouhou dobu (12 hodin až 33 dní), aby bylo zjištěno, jak je ovlivněna sorpce Gd látek růstem a konečným množstvím biomasy řas.

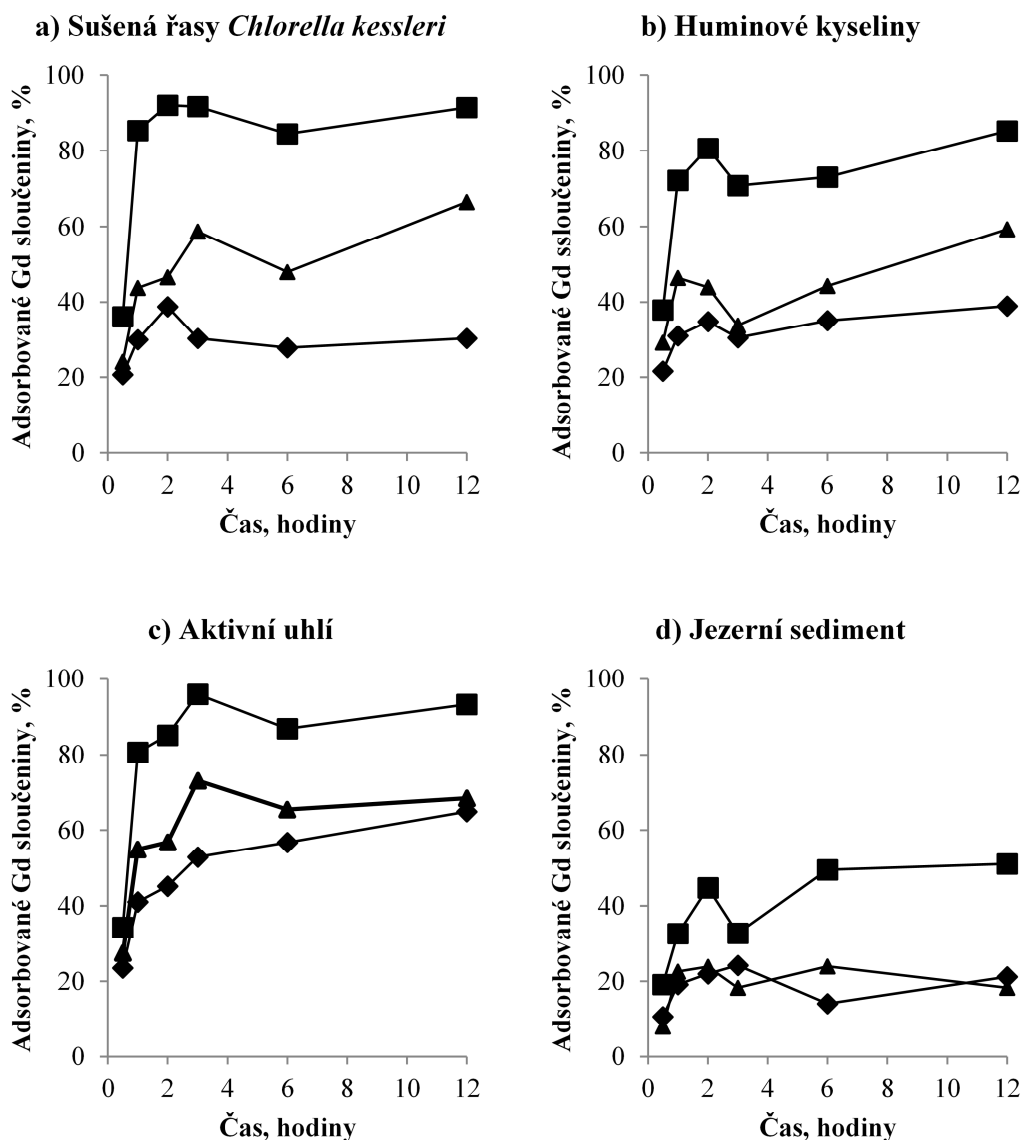
Na konci experimentu bylo stanoveno Gd ve sklizené čerstvé biomase řas nebo v centrifugovaných pevných sorbentech. Gd v kapalně fázi bylo určeno k vyhodnocení ztrát konkurenčních adsorpcí na povrchu skla, což může být zdrojem chyb při určování nízkých koncentrací Gd. Po 12 hodinách bylo zjištěno 92 – 98 % Gd v kapalně fázi z původního roztoku $100 \mu\text{g.l}^{-1}$.

4.3.2 Účinnost sorbentů při odstraňování sloučenin

Kromě zachycení Gd sloučenin na živé biomase *Chlorella kessleri* byla zkoumána účinnost sorpce na dalších čtyřech adsorbentech, a to sušená inaktivovaná řasa *Chlorella kessleri*, huminové kyseliny, aktivní uhlí a jezerní sediment. Volba sorbentů a zvolené množství v kapalně fázi odráží jejich výskyt ve vodním prostředí nebo v technologických aplikacích. V této části experimentu byl čas zkrácen na 12 hodin vzhledem k očekávanému kratšímu průběhu sorpce bez nutnosti sledovat růst biomasy řas. Koncentrace $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ byla zvolena, aby bylo možno spolehlivě detekovat Gd zachycené na sorbentech.

Na obrázku 7 je pro každý testovaný sorbent, (a) sušená řasa, (b) huminové kyseliny, (c) aktivní uhlí a (d) jezerní sediment, zobrazena adsorpční účinnost vyjádřená v procentech adsorbovaného množství látky. Byly pozorovány různé sorpční schopnosti testovaných sorbentů. Sušená řasa *Chlorella kessleri* vykazovala nejvyšší adsorpční účinek v závislosti na adsorbovaných Gd sloučenin od 30 % pro Dotarem® na 91 % $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Účinnost adsorpce aktivního uhlí byla zjištěna v rozmezí 65 % pro Dotarem® až 93 % pro $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Huminové kyseliny vykazovaly nejlepší účinnost 89 % iontů Gd^{3+} z $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ a nejnižší pro Dotarem® (39 %). Jezerní sediment navázal asi 51% iontů Gd^{3+} , 21 % pro Dotarem® a pro MultiHance® 18 %. Živá biomasa *Chlorella kessleri* zachytila po 12 hodinách 42 % iontů Gd^{3+} , 17 % MultiHance® a 11% Dotarem®.

Výsledky (obr. 7, tabulka 16) jsou prezentovány jako průměrné hodnoty ze tří opakovaných experimentů pro sušenou řasu, huminové kyseliny, aktivní uhlí a jezerní sediment. Analýza živých řas byla opakována třikrát a analyzované řasy pocházely ze dvou růstových experimentů. Relativní standardní odchylky se pohybovaly v rozmezí 15 – 20 %.



Obrázek 7 - Adsorpční účinnost sloučenin Gd ve vybraných adsorbentech

Účinnost sušené biomasy *Chlorella kessleri* (a), huminových kyselin (b), aktivního uhlí (c) a (d) jezerního sedimentu při odstraňování Gd(NO₃)₃ (- ■ -), Dotarem® (- ◆ -) a MultiHance® (- ▲ -) je prezentována pro počáteční koncentraci Gd 100 µg.l⁻¹. Výsledky jsou uvedeny jako průměrné hodnoty ze tří opakovaných experimentů. Relativní směrodatné odchylky se pohybovaly v rozmezí 15 – 20 %.

Tabulka 16 - Adsorpční účinnost vyjádřená v procentech adsorbovaného množství látky

Čas, hodiny	Sušená řasa <i>Chlorella k.</i>	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®	Humínové kyseliny	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®
		0,5	36	21		24	38	22
1	85	30	44	72	31	46		
2	92	39	47	81	35	44		
3	92	30	59	71	31	34		
6	85	28	48	73	35	44		
12	91	30	67	85	39	59		
	Aktivní uhlí	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®	Jezerní sediment	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®	MultiHance®
0,5		34	24	28		19	11	8
1		81	41	55		33	19	23
2		85	45	57		45	22	24
3		96	53	73		33	24	18
6		87	57	65		50	14	24
12		93	65	69		51	21	18
		Živá řasa <i>Chlorella k.</i>	Gd(NO ₃) ₃	Dotarem®		MultiHance®		
0,5	34		11	16				
1	37		12	8				
2	41		11	11				
3	48		9	23				
6	55		4	22				
12	42		11	17				

Nejvyšší účinnost adsorpce byla zaznamenána u Gd(NO₃)₃. Na konci 12hodinového experimentu bylo v závislosti na použitém adsorbentu adsorbováno 51 – 91 % Gd(NO₃)₃. Nejnižší adsorbované množství 21 – 65 % bylo pozorováno u přípravku Dotarem®, který má cyklickou strukturu, iontový charakter a je nejstabilnější ze všech tří sledovaných látek. Účinnost adsorpce pro MultiHance® byla 18 – 69 %, má lineární strukturou a je někde mezi účinnostmi Gd(NO₃)₃ a Dotarem®, ale spíše se podobala adsorpční účinnosti Dotarem®. Naše výsledky se zdají být srovnatelné s výsledky González a kol. (Gonzalez et al. 2017). Podle nich adsorpce GdCA závisí na způsobu přípravy aktivního uhlí, ale také na složení roztoku, ze kterého jsou adsorbáty odstraněny. Pro Dotarem®, Magnevist® a Primovist® zjistili adsorpční účinnost 41 – 91 % ve vodném roztoku a 13 – 80 % pro adsorpci z umělé moči.

Rozdíly zjištěné ve výsledcích jsou důsledkem odlišného chemického složení jednotlivých látek Gd a přítomností různých funkčních skupin na povrchu adsorbentů použitých ve studii. V případě čerstvých řas mohou hrát roli metabolické procesy a růstové fáze.

5. ZÁVĚR

Cílem této dizertační práce bylo přispět k popisu chování prvků vzácných zemin a zvláště gadolinia a také přiblížit osud kontrastních látek na bázi gadolinia ve vodním prostředí. Významná část práce byla věnována problematice optimalizace a validace ICP-MS a ICP-OES metod pro stanovení prvků vzácných zemin, zejména gadolinia ve vzorcích odpadních a říčních vod, sladkovodních řas a vybraných biosorbentů včetně přípravy vzorků k analýze. Metodika byla dále využita v konkrétních experimentech zaměřených na (i) gadoliniovou anomálii v některých vodních tělesech východočeského regionu, (ii) biosorpci kontrastních látek na bázi gadolinia řasou *Chlorella kessleri* jako možné cesty vstupu do potravních řetězců a (iii) záchyt kontrastních látek na vybraných adsorbentech k posouzení jejich distribuce mezi složky vodního environmentu. Klíčový cíl práce byl rozdělen do čtyř dílčích cílů, které jsou v rámci dizertační práce uskutečněny v praktické části. Naplnění výše definovaných dílčích cílů může přispět k pochopení mechanismu šíření kontrastních látek na bázi gadolinia ve vodním prostředí přes biotu do trofických řetězců nebo k rozvoji technologií čištění odpadních vod.

Byla vypracována literární rešerše zaměřená na prvky vzácných zemin zvláště gadolinia, které jsou používané v medicínské diagnostice. Jsou popsány separace, prekoncentrace, metodické postupy i konkrétní použité analytické techniky vhodné pro sledování celkového obsahu i jednotlivých forem gadolinia ve vzorcích vod i v biologických vzorcích. Důležitou součástí práce je popis mechanismů ukládání cizorodých látek v zelené řase a v dostupných biosorbentech. Byl popsán mechanismus biosorpce a bioakumulace látek v řase a to i prostřednictvím konkrétních studií.

Prvním dílčím cílem práce byl vývoj metody pro spolehlivé stanovení gadolinia a ostatních prvků vzácných zemin, který zahrnuje postupy přípravy k analýze vzorků, jež byly dále zpracovávány ve studii (vody povrchové, odpadní, zelená řasa živá i inaktivovaná, jezerní sediment, aktivní uhlí, huminové kyseliny). Pro hodnocení použitelnosti metody byl určen limit detekce a limit kvantifikace. Instrumentální LOD a LOQ byly počítány jako trojnásobek koncentrace prvků odpovídající směrodatné odchylce intenzity měřené v blízkosti píku sledovaného izotopu či spektrální čáry pro nejméně koncentrovaný standardní roztok. Pro posouzení vhodnosti metody pro konkrétní aplikace byly tyto hodnoty násobeny ředicím faktorem souvisejícím s kroky přípravy vzorku před analýzou. Dále byly sledovány návratnosti pro kalibrační a mineralizační slepé pokusy, standardní roztoky, obohacené vzorky a referenční materiály a také krátkodobé a dlouhodobé opakovatelnosti analýzy pro

kontrolní roztoky. Pro metodu ICP-MS byly hodnoty LOQ pro REE v říčních vodách 0,010 – 0,016 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a v odpadních vodách z ČOV 0,026 – 0,040 $\mu\text{g.l}^{-1}$, tyto hodnoty LOQ umožnily sledovat REE v obou typech vzorků. Vzhledem k velmi dobré citlivosti ICP-MS, nebyl nutný žádný krok prekoncentrace, což není zcela běžné v aplikacích popsanych v literatuře. Pro stanovení Gd v řasách a v sorbentech byly LOQ pro účely studie biosorpce / bioakumulace uspokojivé jak pro ICP-MS 0,090 mg.kg^{-1} pro řasy a 0,023 mg.kg^{-1} pro biosorbenty, tak i pro ICP-OES stanovení v řasách (8,7 mg.kg^{-1}) na spektrální linii Gd I 342,247 nm. ICP-MS stanovení Gd v říčních vodách a nemocničních odpadních vodách bylo validováno s využitím studie návratností standardních roztoků REE (91,9 – 102 %), vzorků odpadních vod z ČOV (91,7 – 103 %). Pro ICP-MS a ICP-OES stanovení Gd v řasách byly metody validovány s využitím studie návratností obohacených řas gadoliniem (93,6 – 102 %) a materiálem pro kontrolu kvality METRANAL[®] 8 obohacným před krokem rozkladu o $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (92,6 – 111 %), o Dotarem[®] (105 %) a MultiHance[®] (101 %) i použitím certifikovaného referenčního materiálu BCR[®]-670 (93,9 %).

Druhým dílčím cílem této práce bylo ověřit praktickou využitelnost metod vyvinutých v dílčím cíli 1 pro rutinní analýzy povrchových vod. Výsledky stanovení prvků vzácných zemin ukázaly pozitivní Gd anomálii na tocích ve Východních Čechách. Byl odhalen statisticky významný rozdíl v antropogenní anomálii vyjádřené jako poměr koncentrace antropogenního a přirozeného gadolinia pro místa odběru z řek v oblastech neovlivněných Gd antropogenního původu (2,19 – 2,51) a pro místa odběru v oblastech postižených Gd antropogenního původu (3,14 – 3,37). Odpadní vody z MR ukázaly poměry do 200 (126 a 195); mírně nižší hodnoty kolem 140 byly nalezeny ve výtoku z ČOV (140 a 146). Nálezy Gd antropogenního původu byly srovnatelné s údaji z literatury. Vyšší koncentrace Gd antropogenního původu se budou patrně nadále vyskytovat ve vodách i po vyčištění v ČOV a stejně tak i ve vodách povrchových, neboť v současné době provozované technologie ČOV nejsou schopny vyčistit odpadní vody od stabilních GdCA. Obsah Gd u jezerního sedimentu byl nalezen 7,75 – 11,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a u jezerní vody 0,113 – 0,130 $\mu\text{g.l}^{-1}$, což koresponduje s výsledky analýzy vody odebrané z řeky Chrudimky v blízkosti Matičního jezera 0,120 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (tomu odpovídá poměr Gd antropogenního ku přirozenému 3,27). Zde byl patrný rozdíl v Gd antropogenního původu mezi jezerním sedimentem (2,1 – 2,6) a jezerní vodou (3,2 – 3,5). Na základě těchto rozdílných hodnot se lze domnívat, že Gd antropogenního původu je spíše přítomno v rozpuštěné formě než adsorbované na sedimentu. Jezerní sediment byl písčitého charakteru a neobsahoval větší množství kalu a organické hmoty, která by mohla látky jako GdCA adsorbovat.

Třetím dílčím cílem bylo sledování biosorpce kontrastních látek zelenou řasou *Chlorella kessleri* v dlouhodobých pokusech (30 dní), (i) v modelovém systému s definovanými přísadkami v praxi nejpoužívanějších GdCA a kontrolní gadolinité soli; (ii) v růstovém médiu připraveném v roztoku vody z odpadní šachty pracoviště magnetické rezonance a (iii) v růstovém médiu připraveném v roztoku vody z výstupu čistírny odpadních vod. Po jednoměsíčním růstu řasy byl stanoven biokoncentrační faktor pro *Chlorella kessleri* (v l.kg^{-1}) pro Dotarem® 400, MultiHance® 500 a $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 1300. BCF pro Gd komplexy nebyly dosud v literatuře publikovány. Nalezené BCFs pro *Chlorella kessleri* (v l.kg^{-1}) kultivované v odpadní vodě z MR a odpadní vodě z ČOV byly přibližně okolo 2300 a 4400. BCF pro $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ byl více jak dvojnásobný než BCFs pro kontrastní látky. Pokud by iont Gd^{3+} nebyl stabilní, byl by uvolňován z Gd komplexu a tím by bylo vyšší riziko kontaminace trofických úrovní. I když růst biomasy řas byl v přítomnosti sloučenin Gd nižší (asi o 20 %), ale není zcela jasné, do jaké míry byl růst řas ovlivněn složením samotných látek nebo jejich koncentrací. Tyto informace nebylo možné získat vzhledem k opakovatelnosti experimentů 15 – 20 %. Dále byla ověřena účinnost řas jako biosorbentu pro zachycení různých forem gadolinia. Na zelenou řasu bylo navázáno 42 % ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$), 17 % MultiHance® a 11 % Dotarem®. Zelená řasa může být součástí technologií k odstraňování nebo snižování koncentrace Gd antropogenního původu v odpadních vodách.

Čtvrtým dílčím cílem bylo sledování adsorpce kontrastních látek na bázi gadolinia (Dotarem® a MultiHance®) a kontrolního ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$) na vybraných adsorbentech, které mohou být přítomny ve vodním prostředí (živé a mrtvé řasy *Chlorella kessleri*, huminové kyseliny, jezerní sediment). Rozdíly v sorpci jednotlivých Gd látek byly zaznamenány napříč použitými sorbenty. Nejvyšší účinnost sorpce byla pozorována pro $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 42 – 93 %, MultiHance® 17 – 69 % a nejnižší účinnosti bylo dosaženo pro Dotarem® 11 – 65 %. „Neživé“ sorbenty organického původu inaktivovaná biomasa řas, huminové kyseliny a aktivní uhlí absorbovaly po 12 hodinách 85 – 93 % $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, 59 – 69 % MultiHance® a 30 – 65 % Dotarem®. Účinnost sorpce v živých řasách po 12 hodinách byla 42 % $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, 17 % MultiHance® a 11 % Dotarem®. Tato nižší účinnost může být i důsledkem procesů vylučujících nežádoucí látky z živých buněk. Převažující anorganická písčité frakce v jezerním sedimentu vedla pravděpodobně k jeho nízké sorpční schopnosti: po 12 hodinách bylo zachyceno 51 % $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, 18 % MultiHance® a 21 % Dotarem®.

Pokud jde o účinnost sorpce, zdá se, že aktivní uhlí je slibné pro odstranění komplexů gadolinia z nemocničních odpadních vod podobně jako inaktivovaná biomasa. Komplexy

gadolinia mohou být také částečně imobilizovány na dispergovaných částicích ve vodním prostředí, což zčásti brání jejich vstupu do trofických řetězců.

5.1 Přínos autorky práce k výsledkům publikovaných v odborné literatuře

Podstatná část výsledků prezentovaných v této dizertační práci byla publikována. V příspěvcích Bendakovská et al. 2016 a Bendakovská et al. 2019. Autorka dizertační práce se v obou případech podílela na plánování a vlastní realizaci experimentu, na zpracování dat a přípravě rukopisu k publikování. Její podíl na práci z roku 2016 týmu Lenka Bendakovská, Anna Krejčová, Tomáš Černožský a Jana Zelenková Development of Method for Determination of Gadolinium in Samples Related to Hospital Wastewater Treatment v časopise Chemical Papers je 70 %. V další práci z roku 2019 kolektivu Lenka Bendakovská, Anna Krejčová, Tomáš Weidlich Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment publikované rovněž v Chemical Papers je podíl 50 %.

SEZNAM PUBLIKACÍ

1. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Kateřina Zvoníčková, *ICP-oTOF-MS analysis of platinum in algae and hospital wastewater*, Chem. Listy, 108, str. 154 - 159, 2014.
2. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Jana Zelenková, *Development of Method for Determination of Gadolinium in Samples Related to Hospital Wastewater Treatment*, Chemical Papers, Volume 70, Issue 9, Pages 1155–1165, 2016.
3. Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, **Lenka Bendakovská**, *A practical approach to non-spectral interferences elimination in inductively couple plasma optical emission spectrometry*, Chemical Papers, Volume 70, Issue 6, Pages 669 – 684, 2016.
4. Jan Patočka, **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Martín Resano, Petr Bělina, *Thallium in spruce needles: a comparison of the analytical capabilities of spectrochemical methods*, Analytical Methods, 9, 705 – 715, 2017.
5. Alena Moulisová, **Lenka Bendakovská**, František Kožíšek, Adam Vavrouš, Hana Jeligová, Filip Kotal, *Pesticidy a jejich metabolity v pitné vodě: jaký je současný stav v České republice?* Vodní hospodářství, 68(7): 4-10, 2018.
6. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Weidlich, *Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment*, Chemical Papers, 1-9, 2019.

Příspěvky na konferencích

Přednášky

1. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Jakub Návesník, *o-TOF-ICP-MS analysis of rare earth elements in algae and water*, 15th Slovak Student Scientific Conference 2013, Bratislava, Slovakia, 2013, ISBN: 978-80-227-4078-4.
2. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Kateřina Zvoníčková, *o-TOF-ICP-MS analysis of platinum in algae and hospital wastewater*, 21st Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, Pardubice, Česká republika, 2014, ISBN: 978-80-7395-810-7.
3. **Lenka Bendakovská**, Martín Resano, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, *Přímá analýza Tl ve vzorcích smrkových jehlic*, Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie – 43. ročník 2016, Kouty nad Desnou, Česká republika, 2016, ISBN: 978-80-7395-981-4.

4. **Lenka Bendakovská**, Magdalena Zvolská, *Stanovení Fe ve vzorcích zeolitů pomocí metod XRF, LIBS, ICP-OES*, Sympozium studentů doktorských programů, Brno, Česká republika, 2016.

Postery

1. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Jakub Návesník, *Use of algae for removing of metals from hospital wastewater – elemental analysis of algae*, European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 & 15th Czech-Slovak Spectroscopic Conference, Praha, Česká republika, 2014, ISBN: 978-80-905704-1-2.
2. **Lenka Bendakovská**, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Jakub Návesník, *Vývoj metod pro stanovení gadolinia a platiny při jejich odstraňování z nemocničních odpadních vod*, 41. ročník, Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie, Kouty nad Desnou, Česká republika, 2014, ISBN: 978-80-7395-781-0.
3. **Lenka Bendakovská**, Jakub Návesník, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, *Systematic Study on Cleaning Procedures for Elemental Analysis of Hair*, EMEC15 – The 15th European Meeting on Environmental Chemistry, Brno, Česká republika, 2014, ISBN: 978-80-214-5073-8.
4. **Lenka Bendakovská**, Martín Resano, Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, *Analysis of thallium in spruce needles using solid sampling-high-resolution continuum source GF AAS*, ESAS 2016 – European Symposium on Atomic Spectrometry, Eger, Maďarsko, 2016, ISBN: 978-963-9970-65-6.

Ostatní příspěvky ve sbornících konferencí

1. Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, Prvková analýza vlasů a zvířecích srstí, 42. ročník, Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie, Kouty nad Desnou, Česká republika, 2014, ISBN: 978-80-7395-897-8.
2. Jan Patočka, Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, Tomáš Černohorský, *Analýza thallia ve smrkovém jehličí s využitím ETV-o-TOF-ICP-MS*, Průmyslová toxikologie a ekotoxikologie 2016, 43 ročník, Kouty nad Desnou, Česká republika, 2016, ISBN: 978-80-7395-981-4.
3. Jan Patočka, Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, Tomáš Černohorský, *Development of the ETV-o-TOF-ICP-MS technique and its comparison with the o-TOF-ICP-MS technique in analysis of thallium in spruce needles*, European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS) 2016, Eger, Maďarsko, 2016, ISBN: 978-963-9970-65-6.

4. Tomáš Černohorský, Jan Patočka, Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, *New approach to matrix modification in ETV ICP-MS*, 16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference, Luhačovice, Česká republika, 2018, ISBN 978-80-88195-06-1.
5. Jan Patočka, Tomáš Černohorský, Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, *Practical use of carbon nanoparticles as a transport efficiency modifier for ETV-ICP-MS*, 16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference, Luhačovice, Česká republika, 2018, ISBN 978-80-88195-06-1.
6. Anna Krejčová, **Lenka Bendakovská**, *Testing the reliability of the washing proces in hair analysis through a contamination study*, 16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference, Luhačovice, Česká republika, 2018, ISBN 978-80-88195-06-1.
7. Hana Jeligová, Filip Kotal, Adam Vavrouš, Alena Moulisová, František Kožíšek, **Lenka Bendakovská**, *Výsledky cíleného sledování širšího spektra pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v roce 2017*, Sborník z 14. ročníku konference PITNÁ VODA 2018, Tábor, Česká republika, 2018, ISBN 978-80-905238-3-8.

6. POUŽITÁ LITERATURA

1. Ahalya, N., T. Ramachandra & R. Kanamadi (2003) Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, 7, 71-79.
2. Ahluwalia, S. S. & D. Goyal (2007) Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
3. Ahmad, A., A. Bhat & A. Buang (2018) Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1361-1375.
4. Aksu, Z. (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
5. Altun, T. & E. Pehlivan (2012) Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132, 693-700.
6. Andersen, R. A. 2005. *Algal culturing techniques*. Academic press.
7. Apiratikul, R., T. F. Marhaba, S. Wattanachira & P. Pavasant (2004) Biosorption of binary mixtures of heavy metals by green macro alga, *Caulerpa lentillifera*. *Songklanakarinn J Sci Technol*, 26, 199-207.
8. Arnot, J. A. & F. A. Gobas (2006) A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14, 257-297.
9. Atkinson, B., F. Bux & H. Kasan (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water S. A.*, 24, 129-135.
10. Bau, M. & P. Dulski (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245-255.
11. Bau, M., A. Knappe & P. Dulski (2006) Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der erde-Geochemistry*, 66, 143-152.
12. Bednarova, I., V. Haasova, H. Mikulaskova, B. Nemcova, L. Strakova & M. Beklova (2012) Comparison of the effect of platinum on producers in aquatic environment. *Neuroendocrinology Letters*, 33, 107-112.
13. Bendakovská, L., A. Krejcová, T. Cernohorsky & J. Zelenkova (2016) Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment. *Chemical Papers*, 70, 1155-1165.

14. Bendakovská, L. (2013) o-TOF ICP MS analýza prvků vzácných zemin v řasách a vodách. In *Fakulta chemicko-technologická*. Pardubice: Univerzita Pardubice.
15. Bendakovská, L., A. Krejčová & T. Weidlich (2019) Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment. *Chemical Papers*, 1-9.
16. Berghof, G. I. T. Laboratory Journal, Speedwave MWS-2 [cit. 2017-01-03] [online]. Dostupné z: https://www.somatco.com/MWS-2_Digestion.pdf.
17. Birka, M., C. A. Wehe, O. Hachmöller, M. Sperling & U. Karst (2016) Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis. *Journal of Chromatography A*, 1440, 105-111.
18. Blázquez, G., M. Martín-Lara, E. Dionisio-Ruiz, G. Tenorio & M. Calero (2012) Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 18, 1741-1750.
19. Britannica, T. E. o. E. 2012. Gadolinium (Gd). Encyclopædia Britannica, inc.
20. Brünjes, R., A. Bichler, P. Hoehn, F. T. Lange, H.-J. Brauch & T. Hofmann (2016) Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment*, 571, 1432-1440.
21. Cacheris, W. P., S. C. Quay & S. M. Rocklage (1990) The relationship between thermodynamics and the toxicity of gadolinium complexes. *Magnetic resonance imaging*, 8, 467-481.
22. Cho, D. Y., S. T. Lee, S. W. Park & A. S. Chung (1994) Studies on the biosorption of heavy metals onto *Chlorella vulgaris*. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 29, 389-409.
23. Chojnacka, K. (2010a) Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 299-307.
24. Chojnacka, K. (2010b) Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, 36, 299-307.
25. Chojnacka, K., A. Chojnacki & H. Gorecka (2005) Biosorption of Cr 3+, Cd 2+ and Cu 2+ ions by blue–green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59, 75-84.
26. Chuma, P. (2007) Biosorption of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Pb metals from petroleum refinery effluent by calcium alginate immobilized mycelia of *Polyporus squamosus*. *Scientific Research and Essays*, 2, 217-221.

27. Cortet, J., A. Gomot-De Vaufleury, N. Poinso-Balaguer, L. Gomot, C. Texier & D. Cluzeau (1999) The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology*, 35, 115-134.
28. Černohorský, T. & P. Jandera (1997) Atomová spektroskopie. ISBN 80-7194-114-X.
29. Davis, T. A., B. Volesky & A. Mucci (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37, 4311-4330.
30. De Vito, I. E., R. A. Olsina & A. N. Masi (2001) Preconcentration and elimination of matrix effects in XRF determinations of rare earth elements by preparing a thin film through chemofiltration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 275-278.
31. dos Santos Depoi, F., F. R. Bentlin, M. F. Ferrao & D. Pozebon (2012) Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides. *Analytical Methods*, 4, 2809-2814.
32. Edris, G., Y. Alhamed & A. Alzahrani. 2012. Cadmium and lead biosorption by *Chlorella vulgaris*. In *Sixteenth International Water Technology Conference, IWCT*.
33. Elizalde-González, M. P., E. García-Díaz, M. González-Perea & J. Mattusch (2017) Removal of gadolinium-based contrast agents: adsorption on activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12.
34. Ersoy, H. a. R. F. J. (2007) Biochemical safety profiles of gadolinium-based extracellular contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 26, 1190--1197.
35. Ewa Bobrowska-Grzesik, J. C., Andrzej Grossman, Joanna Kluczka, Jolanta Trojanowska, Maria Zolotajkin. (2013) Chemical Elements Compendium. ISBN 978-80-86380-66-7.
36. Farooq, U., J. A. Kozinski, M. A. Khan & M. Athar (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053.
37. Febrianto, J., A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati & S. Ismadji (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162, 616-645.
38. Feng, N., X. Guo, S. Liang, Y. Zhu & J. Liu (2011) Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-54.
39. Figueira, M., B. Volesky, V. Ciminelli & F. A. Roddick (2000) Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water research*, 34, 196-204.

40. Folens, K., F. Vanhaecke & G. Du Laing (2016). Quantitative determination of gadolinium based magnetic resonance imaging contrast agents in urine and hospital wastewater by HPLC-ICP-QMS. In *14th International symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Separation Technology (HTC-14)*.
41. Foroutan, R., R. Mohammadi & B. Ramavandi (2018) Treatment of chromium-laden aqueous solution using CaCl₂-modified Sargassum oligocystum biomass: Characteristics, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1-12.
42. Gadd, G. M. & L. Rome (1988) Biosorption of copper by fungal melanin. *Applied microbiology and biotechnology*, 29, 610-617.
43. Gale, E. M., N. Kenton & P. Caravan (2013) [Gd(CyPic3A)(H₂O)₂]-: a stable, bis(aquated) and high-relaxivity Gd(III) complex. *Chemical Communications*, 49, 8060-8062.
44. GBC, Optimass 8000 [cit. 2017-01-05] [online]. Dostupné z: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/GBC-Scientific-Equipment-Ltd/OptiMass-8000-ICP-TimeofFlight-Mass-Spectrometer-;i526>.
45. GBC, Integra XL [cit. 2017-01-26] [online]. Dostupné z: <http://www.gbcs.com/products/icp-oes/integra-xl/>.
46. Gjelstad, A., K. E. Rasmussen, M. P. Parmer & S. Pedersen-Bjergaard (2013) Parallel artificial liquid membrane extraction: micro-scale liquid-liquid-liquid extraction in the 96-well format. *Bioanalysis*, 5, 1377-1385.
47. Gobas, F. A., L. P. Burkhard, W. J. Doucette, K. G. Sappington, E. M. Verbruggen, B. K. Hope, M. A. Bonnell, J. A. Arnot & J. V. Tarazona (2016) Review of existing terrestrial bioaccumulation models and terrestrial bioaccumulation modeling needs for organic chemicals. *Integrated environmental assessment and management*, 12, 123-134.
48. Gonzalez, L., E. Cundari, L. Leyns & M. Kirsch-Volders (2017) Towards a New Paradigm in Nano-Genotoxicology: Facing Complexity of Nanomaterials' Cellular Interactions and Effects. *Basic & clinical pharmacology & toxicology*, 121, 23-29.
49. Gonzalez, M. H., G. C. Araújo, C. B. Pelizaro, E. A. Menezes, S. G. Lemos, G. B. De Sousa & A. R. A. Nogueira (2008) Coconut coir as biosorbent for Cr (VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 252-256.
50. Gonzalez, V., D. A. L. Vignati, C. Leyval & L. Giamberini (2014) Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International*, 71, 148-157.

51. Grebneva, O., N. Kuz'min, G. Tsysin & Y. A. Zolotov (1996) On-line-sorption preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination of rare earth elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51, 1417-1423.
52. Greenwood, N. & A. Earnshaw. *Chemie prvku* (1993) Translated by F. Jursík. ISBN 80-85427-38-9.
53. Hachiro, H. (1972) The Growth of *Chlorella* Cells in culture. 15-21. Memoirs of Faculty of Fisheries Kagoshima University.
54. Haley, B. A. & G. P. Klinkhammer (2003) Complete separation of rare earth elements from small volume seawater samples by automated ion chromatography: method development and application to benthic flux. *Marine Chemistry*, 82, 197-220.
55. Hao, S., W. Xiaorong, W. Liansheng, D. Lemei, L. Zhong & C. Yijun (1997) Bioconcentration of rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in algae (*Chlorella Vulgarize Beijerinck*): Influence of chemical species. *Chemosphere*, 34, 1753-1760.
56. Hao, S., W. Xiaorong, W. Qin, W. Liansheng, C. Yijun, L. Zhong & C. Mi (1998) The species of spiked rare earth elements in sediment and potential bioavailability to algae (*Chlorella Vulgarize Beijerinck*). *Chemosphere*, 36, 329-337.
57. Hao, S., W. Xiaorong, H. Zhaozhe, W. Chonghua, W. Liansheng, D. Lemei, L. Zhong & C. Yijun (1996) Bioconcentration and elimination of five light rare earth elements in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Chemosphere*, 33, 1475-1483.
58. Hatch, G. P. (2012) Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements*, 8, 341-346.
59. Hatje, V., K. W. Bruland & A. R. Flegal (2016) Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. *Environmental science & technology*, 50, 4159-4168.
60. He, J. & J. P. Chen (2014) A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource technology*, 160, 67-78.
61. Hennebrüder, K., R. Wennrich, J. Mattusch, H.-J. Stärk & W. Engewald (2004) Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. *Talanta*, 63, 309-316.

62. Hermann, P., J. Kotek, V. Kubíček & I. Lukeš (2008) Gadolinium (III) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes. *Dalton Transactions*, 3027-3047.
63. Hoenig, M. (2001) Preparation steps in environmental trace element analysis—facts and traps. *Talanta*, 54, 1021-1038.
64. Hsieh, P.-C., C.-L. Lee, J.-F. Jen & K.-C. Chang (2015) Complexation–flocculation combined with microwave-assisted headspace solid-phase microextraction in determining the binding constants of hydrophobic organic pollutants to dissolved humic substances. *Analyst*, 140, 1275-1280.
65. Hvattum, E., P. T. Normann, G. C. Jamieson, J.-J. Lai & T. Skotland (1995) Detection and quantitation of gadolinium chelates in human serum and urine by high-performance liquid chromatography and post-column derivatization of gadolinium with Arsenazo III. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 13, 927-932.
66. Jordens, A., Y. P. Cheng & K. E. Waters (2013) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.
67. Kadukova, J., M. Mihalo, M. Palko & M. Polak (2001) "In Silico" experiments on heavy metal sorption by algal biomass. In *Advances in Artificial Life*, eds. J. Kelemen & P. Sosik, 147-150. Berlin: Springer-Verlag Berlin.
68. Kaduková, J. & T. Komorová (2002) Bioakumulácia a biosorpcia striebra riasou *Chlorella kessleri* z modelových roztokov [Silver bioaccumulation and biosorption by alga *Chlorella kessleri* from model solutions]. *Acta Metall Slovaca*, 8, 117-23.
69. Kaduková, J. & E. Virčíková (2005) Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International*, 31, 227-232.
70. Kahakachchi, C. L. & D. A. Moore (2009) Speciation of gadolinium in gadolinium-based magnetic resonance imaging agents by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1389-1396.
71. Kanazawa, Y. & M. Kamitani (2006) Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, 408, 1339-1343.
72. Knappe, A., P. Moller, P. Dulski & A. Pekdeger (2005) Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 65, 167-189.
73. Kratochvil, D. & B. Volesky (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in biotechnology*, 16, 291-300.

74. Krejčová, A., T. Černohorský & M. Pouzar (2012) O-TOF-ICP-MS analysis of rare earth elements, noble elements, uranium and thorium in river-relating species. *International journal of environmental analytical chemistry*, 92, 620-635.
75. Kulaksiz, S. & M. Bau (2007) Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 361-371.
76. Kulaksiz, S. & M. Bau (2011) Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, 26, 1877-1885.
77. Kunnemeyer, J., L. Terborg, B. Meermann, C. Brauckmann, I. Moller, A. Scheffer & U. Karst (2009) Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environmental Science & Technology*, 43, 2884-2890.
78. Kunnemeyer, J., L. Terborg, B. r. Meermann, C. Brauckmann, I. Möller, A. Scheffer & U. Karst (2009a) Speciation analysis of gadolinium chelates in hospital effluents and wastewater treatment plant sewage by a novel HILIC/ICP-MS method. *Environmental science & technology*, 43, 2884-2890.
79. Kunnemeyer, J., L. Terborg, S. Nowak, A. Scheffer, L. Telgmann, F. Tokmak, A. Günsel, G. Wiesmüller, S. Reichelt & U. Karst (2008) Speciation analysis of gadolinium-based MRI contrast agents in blood plasma by hydrophilic interaction chromatography/electrospray mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 80, 8163-8170.
80. Kunnemeyer, J., L. Terborg, S. Nowak, L. Telgmann, F. Tokmak, B. K. Krämer, A. Günsel, G. A. Wiesmüller, J. Waldeck & C. Bremer (2009b) Analysis of the contrast agent magnevist and its transmetalation products in blood plasma by capillary electrophoresis/electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 81, 3600-3607.
81. Lawrence, M. G., J. Keller & Y. Poussade (2010) Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Water Science and Technology*, 61, 685-692.
82. Lawrence, M. G., C. Ort & J. Keller (2009) Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water research*, 43, 3534-3540.
83. Li, R., Z. Ji, C. H. Chang, D. R. Dunphy, X. Cai, H. Meng, H. Zhang, B. Sun, X. Wang, J. Dong, S. Lin, M. Wang, Y.-P. Liao, C. J. Brinker, A. Nel & T. Xia (2014) Surface

- Interactions with Compartmentalized Cellular Phosphates Explain Rare Earth Oxide Nanoparticle Hazard and Provide Opportunities for Safer Design. *ACS Nano*, 8, 1771-1783.
84. Li, Y. & B. Hu (2010) Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples. *Journal of hazardous materials*, 174, 534-540.
 85. Liang, T., S. Zhang, L. Wang, H.-T. Kung, Y. Wang, A. Hu & S. Ding (2005) Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 301-311.
 86. Lindner, U., J. Lingott, S. Richter, N. Jakubowski & U. Panne (2013) Speciation of gadolinium in surface water samples and plants by hydrophilic interaction chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405, 1865-1873.
 87. Lindner, U., J. Lingott, S. Richter, W. Jiang, N. Jakubowski & U. Panne (2015) Analysis of Gadolinium-based contrast agents in tap water with a new hydrophilic interaction chromatography (ZIC-cHILIC) hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407, 2415-2422.
 88. Liu, B. & Y. Huang (2011) Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr (VI) from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17413-17418.
 89. Liu, J.-F., Z.-s. Zhao & G.-b. Jiang (2008) Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environmental science & technology*, 42, 6949-6954.
 90. Mancheri, N., L. Sundaresan & S. Chandrashekar (2013) Dominating the World China and the Rare Earth Industry. *National Institute of Advanced Studies*, 1-74.
 91. Mattuschka, B. & G. Straube (1993) Biosorption of metals by a waste biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 58, 57-63.
 92. May, T. W. & R. H. Wiedmeyer (1998) A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT*, 19, 150-155.
 93. MIHALJEVIČ, M., L. Strnad & O. Šebek (2004) Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*, 98, 123-130.
 94. Morcos, S. K. (2007) Nephrogenic systemic fibrosis following the administration of extracellular gadolinium based contrast agents: is the stability of the contrast agent

- molecule an important factor in the pathogenesis of this condition? *The British Journal of Radiology*, 80, 73-76.
95. Morcos, S. K. (2008) Extracellular gadolinium contrast agents: Differences in stability. *European Journal of Radiology*, 66, 175-179.
 96. Morteani, G., P. Moller, A. Fuganti & T. Paces (2006a) Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 257-264.
 97. Morteani, G., P. Möller, A. Fuganti & T. Paces (2006b) Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environmental geochemistry and health*, 28, 257-264.
 98. Naja, G. M., V. Murphy & B. Volesky (2010) Biosorption, metals. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*.
 99. Nies, D. H. (1999) Microbial heavy-metal resistance. *Applied microbiology and biotechnology*, 51, 730-750.
 100. Niu, H., X. S. Xu, J. H. Wang & B. Volesky (1993) Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. *Biotechnology and Bioengineering*, 42, 785-787.
 101. Noack, C. W., D. A. Dzombak & A. K. Karamalidis (2015) Determination of Rare Earth Elements in Hypersaline Solutions Using Low-Volume, Liquid-Liquid Extraction. *Environmental science & technology*, 49, 9423-9430.
 102. Ohlenbusch, G., M. U. Kumke & F. H. Frimmel (2000) Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. *Science of the Total Environment*, 253, 63-74.
 103. Pagano, G., F. Aliberti, M. Guida, R. Oral, A. Siciliano, M. Trifuoggi & F. Tommasi (2015) Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities. *Environmental Research*, 142, 215-220.
 104. Piccolo, A. (1996) Humus and soil conservation. *Humic substances in terrestrial ecosystems*, 225-264.
 105. Piper, D. Z. & M. Bau (2013) Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 69.
 106. Posten, C. & S. F. Chen (2016) *Microalgae Biotechnology*. Springer.
 107. Pu, Q., P. Liu, Z. Hu & Z. Su (2002) Spectrophometric determination of the sum of rare earth elements by flow-injection on-line preconcentration with a novel aminophosphonic-carbonylic acid resin. *Analytical letters*, 35, 1401-1414.

108. Rabiet, M., F. Brissaud, J. L. Seidel, S. Pistre & F. Elbaz-Poulichet (2009) Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, 75, 1057-1064.
109. Raju, C. S. K., D. Luck, H. Scharf, N. Jakubowski & U. Panne (2010) A novel solid phase extraction method for pre-concentration of gadolinium and gadolinium based MRI contrast agents from the environment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 1573-1580.
110. Ramalho, J., R. Semelka, M. Ramalho, R. Nunes, M. Al Obaidy & M. Castillo (2016) Gadolinium-based contrast agent accumulation and toxicity: an update. *American Journal of Neuroradiology*, 37, 1192-1198.
111. Rao, T. P. & V. Biju (2000) Trace determination of lanthanides in metallurgical, environmental, and geological samples. *Critical reviews in analytical chemistry*, 30, 179-220.
112. Rao, T. P. & R. Kala (2004) On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides. *Talanta*, 63, 949-959.
113. Rogosnitzky, M. & S. Branch (2016) Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *Biometals*, 29, 365-376.
114. Seetharaman, S (2013) *Treatise on process metallurgy, volume 3: industrial processes*. Newnes.
115. Sherry, A. D., P. Caravan & R. E. Lenkinski (2009) Primer on gadolinium chemistry. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 30, 1240-1248.
116. Stevenson, F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
117. Telgmann, L., M. Sperling & U. Karst (2013) Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 764, 1-16.
118. Telgmann, L., C. A. Wehe, M. Birka, J. Künemeyer, S. Nowak, M. Sperling & U. Karst (2012) Speciation and isotope dilution analysis of gadolinium-based contrast agents in wastewater. *Environmental science & technology*, 46, 11929-11936.
119. Temmink, H. & K. Grolle (2005) Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater. *Bioresource technology*, 96, 1683-1689.
120. Toda, K. (2006) Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp. *Journal of alloys and compounds*, 408, 665-668.

121. Trellu, C., Y. Péchaud, N. Oturan, E. Mousset, D. Huguenot, E. D. Van Hullebusch, G. Esposito & M. A. Oturan (2016) Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 32-41.
122. Velásquez, L. & J. Dussan (2009) Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 713-716.
123. Vijayaraghavan, K. & Y.-S. Yun (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26, 266-291.
124. Vogel, M., A. Günther, A. Rossberg, B. Li, G. Bernhard & J. Raff (2010) Biosorption of U (VI) by the green algae *Chlorella vulgaris* in dependence of pH value and cell activity. *Science of the total environment*, 409, 384-395.
125. Volesky, B. & Z. Holan (1995) Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11, 235-250.
126. Volesky, B., H. May & Z. Holan (1993) Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 826-829.
127. Volesky, B. & G. M. Naja. 2009. Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment. In *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press.
128. Volesky, B., J. Weber & J. Park (2003) Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. *Water Research*, 37, 297-306.
129. Weltje, L., H. Heidenreich, W. Zhu, H. T. Wolterbeek, S. Korhammer, J. J. de Goeij & B. Markert (2002) Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Science of the total environment*, 286, 191-214.
130. Wu, S., C. Hu, M. He, B. Chen & B. Hu (2013) Capillary microextraction combined with fluorinating assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace lanthanum, europium, dysprosium and yttrium in human hair. *Talanta*, 115, 342-348.
131. Yan, X.-P., R. Kerrich & M. J. Hendry (1999) Flow injection on-line group preconcentration and separation of (ultra) trace rare earth elements in environmental and geological samples by precipitation using a knotted reactor as a filterless collector for inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 215-221.

132. Yang, X., D. Yin, H. Sun, X. Wang, L. Dai, Y. Chen & M. Cao (1999) Distribution and bioavailability of rare earth elements in aquatic microcosm. *Chemosphere*, 39, 2443-2450.
133. Zawisza, B., K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita & R. Sitko (2011) Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 2373-2390.
134. Zelenková, J. (2012) o-TOF ICP MS analýza gadolinia v řasách a povrchových a odpadních vodách. In *Fakulta chemicko-technologická*. Pardubice: Univerzita Pardubice.
135. Zhang, X. Z., P. Amendola, J. C. Hewson, M. Sommerfeld & Q. Hu (2012) Influence of growth phase on harvesting of *Chlorella zofingiensis* by dissolved air flotation. *Bioresource Technology*, 116, 477-484.

7. PŘÍLOHY

Příloha I - Výsledky analýzy vzorků odpadních vod z ČOV a říčních vod

kód	Místo odběru	c* (µg.l ⁻¹)													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
N	MR, leden 2015	0,057 ±0,002	0,279 ±0,015	0,045 ±0,003	0,217 ±0,014	0,034 ±0,000	0,077 ±0,003	3,989 ±0,102	0,055 ±0,005	0,100 ±0,008	0,037 ±0,002	0,186 ±0,006	0,025 ±0,002	0,242 ±0,007	0,017 ±0,001
N	MR, březen 2015	0,046 ±0,002	0,183 ±0,009	0,036 ±0,002	0,159 ±0,012	0,038 ±0,001	0,087 ±0,005	7,037 ±0,125	0,063 ±0,004	0,098 ±0,005	0,031 ±0,002	0,177 ±0,008	0,032 ±0,001	0,281 ±0,023	0,021 ±0,002
N	ČOV, leden 2015	0,038 ±0,001	0,183 ±0,014	0,041 ±0,002	0,254 ±0,013	0,041 ±0,001	0,063 ±0,004	4,311 ±0,219	0,048 ±0,001	0,124 ±0,005	0,033 ±0,000	0,150 ±0,008	0,030 ±0,002	0,213 ±0,010	0,027 ±0,002
N	ČOV, březen 2015	0,042 ±0,002	0,279 ±0,024	0,052 ±0,004	0,176 ±0,007	0,034 ±0,002	0,085 ±0,004	4,059 ±0,090	0,045 ±0,003	0,095 ±0,003	0,033 ±0,002	0,156 ±0,004	0,027 ±0,002	0,279 ±0,013	0,024 ±0,001
1	Sečská přehrada	0,042 ±0,002	0,159 ±0,002	0,043 ±0,000	0,166 ±0,012	0,036 ±0,001	0,064 ±0,000	0,065 ±0,003	0,046 ±0,002	0,116 ±0,009	0,035 ±0,002	0,163 ±0,010	0,027 ±0,002	0,246 ±0,003	0,032 ±0,002
2	Chrudimka, Nemošice	0,042 ±0,003	0,191 ±0,005	0,057 ±0,000	0,163 ±0,009	0,029 ±0,003	0,104 ±0,006	0,071 ±0,001	0,053 ±0,004	0,100 ±0,004	0,040 ±0,002	0,152 ±0,005	0,030 ±0,002	0,269 ±0,017	0,019 ±0,001
3	Chrudimka, Pardubice	0,053 ±0,002	0,191 ±0,009	0,049 ±0,004	0,220 ±0,014	0,028 ±0,001	0,079 ±0,006	0,120 ±0,005	0,071 ±0,004	0,108 ±0,008	0,037 ±0,002	0,179 ±0,012	0,026 ±0,001	0,265 ±0,013	0,028 ±0,001
4	Soutok, Pardubice	0,042 ±0,002	0,207 ±0,013	0,039 ±0,003	0,210 ±0,006	0,029 ±0,001	0,102 ±0,005	0,094 ±0,006	0,056 ±0,003	0,108 ±0,003	0,035 ±0,003	0,152 ±0,008	0,030 ±0,002	0,241 ±0,010	0,032 ±0,001
5	Loučná, Počápy	0,046 ±0,002	0,191 ±0,009	0,047 ±0,004	0,247 ±0,017	0,039 ±0,003	0,072 ±0,003	0,091 ±0,005	0,063 ±0,004	0,133 ±0,007	0,033 ±0,002	0,155 ±0,009	0,033 ±0,002	0,296 ±0,012	0,036 ±0,002

Příloha I pokračování - Výsledky analýzy vzorků odpadních vod z ČOV a říčních vod

kód	Místo odběru	c* ($\mu\text{g.l}^{-1}$)													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6	Orlice, Hradec Králové	0,053 ±0,003	0,191 ±0,014	0,057 ±0,003	0,207 ±0,008	0,034 ±0,001	0,086 ±0,003	0,072 ±0,004	0,054 ±0,002	0,100 ±0,004	0,035 ±0,002	0,178 ±0,009	0,033 ±0,001	0,293 ±0,013	0,021 ±0,001
7	Labe, Předměřice	0,031 ±0,001	0,223 ±0,009	0,041 ±0,001	0,217 ±0,008	0,040 ±0,001	0,087 ±0,004	0,080 ±0,005	0,063 ±0,002	0,117 ±0,005	0,040 ±0,001	0,144 ±0,010	0,030 ±0,001	0,236 ±0,009	0,029 ±0,001
8	Labe, Hradec Králové	0,053 ±0,004	0,199 ±0,010	0,041 ±0,001	0,180 ±0,010	0,034 ±0,002	0,079 ±0,005	0,110 ±0,006	0,071 ±0,004	0,118 ±0,007	0,036 ±0,002	0,137 ±0,010	0,040 ±0,001	0,296 ±0,019	0,017 ±0,001
9	Labe, Kunětice	0,050 ±0,003	0,207 ±0,016	0,033 ±0,003	0,214 ±0,011	0,029 ±0,001	0,103 ±0,008	0,105 ±0,006	0,063 ±0,005	0,100 ±0,007	0,042 ±0,001	0,138 ±0,001	0,030 ±0,001	0,265 ±0,018	0,025 ±0,001
10	Labe, Valy	0,046 ±0,003	0,207 ±0,010	0,049 ±0,003	0,217 ±0,011	0,034 ±0,003	0,100 ±0,005	0,126 ±0,008	0,069 ±0,002	0,097 ±0,005	0,042 ±0,004	0,135 ±0,007	0,034 ±0,002	0,232 ±0,011	0,017 ±0,001

N – odpadní vody z nemocnice, MR – odpadní voda z odpadního potrubí pracoviště magnetické rezonance, ČOV – odpadní voda z čistírny odpadních vod.

*výsledek je vyjádřen jako průměr ±rozšířená nejistota

Příloha II - Koncentrace REE v odpadních vodách z ČOV a říčních vodách vztažené ku geologickému standardu (normalizované PAAS)

kód	Místo odběru	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
N	MR, leden 2015	0,015	0,035	0,051	0,064	0,061	0,071	8,56	0,071	0,214	0,373	0,654	0,629	0,857	0,039
N	MR, březen 2015	0,012	0,023	0,041	0,047	0,068	0,081	15,1	0,082	0,210	0,310	0,620	0,785	0,998	0,048
N	ČOV, leden 2015	0,010	0,023	0,046	0,075	0,074	0,058	9,25	0,062	0,265	0,328	0,528	0,741	0,754	0,062
N	ČOV, březen 2015	0,011	0,035	0,059	0,052	0,062	0,079	8,71	0,058	0,202	0,329	0,548	0,675	0,990	0,055
1	Sečská přehrada	0,011	0,020	0,049	0,049	0,064	0,059	0,139	0,059	0,248	0,357	0,572	0,657	0,872	0,074
2	Chrudimka, Nemošice	0,011	0,024	0,064	0,048	0,053	0,096	0,153	0,069	0,214	0,407	0,535	0,729	0,954	0,044
3	Chrudimka, Pardubice	0,014	0,024	0,055	0,065	0,051	0,073	0,258	0,092	0,231	0,369	0,628	0,646	0,940	0,065
4	Soutok Labe a Chrudimky, Pardubice	0,011	0,026	0,044	0,062	0,052	0,094	0,202	0,072	0,231	0,351	0,535	0,729	0,854	0,074
5	Loučná, Počáply	0,012	0,024	0,053	0,073	0,071	0,067	0,195	0,081	0,284	0,328	0,543	0,806	1,051	0,083
6	Orlice, Hradec Králové	0,014	0,024	0,064	0,061	0,062	0,080	0,154	0,070	0,214	0,353	0,626	0,816	1,040	0,048
7	Labe, Předměřice	0,008	0,028	0,046	0,064	0,072	0,081	0,171	0,081	0,249	0,407	0,507	0,729	0,837	0,067
8	Labe, Hradec Králové	0,014	0,025	0,046	0,053	0,062	0,073	0,236	0,092	0,252	0,363	0,482	0,976	1,050	0,039
9	Labe, Kunětice	0,013	0,026	0,037	0,063	0,052	0,095	0,225	0,081	0,214	0,428	0,483	0,729	0,940	0,058
10	Labe, Valy	0,012	0,026	0,055	0,064	0,062	0,093	0,270	0,089	0,207	0,428	0,473	0,829	0,823	0,039

N – odpadní vody z nemocnice, MR – odpadní voda z odpadního potrubí pracoviště magnetické rezonance, ČOV – odpadní voda z čistírny odpadních vod.

Příloha III - Výsledky analýzy vzorků jezerního sedimentu a jezerní vody (koncentrace v $\mu\text{g.l}^{-1}$)

označení	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sediment 1	32,8 ±3,37	74,2 ±7,66	7,72 ±0,749	31,7 ±3,28	5,14 ±0,510	0,977 ±0,068	11,7 ±1,16	0,771 ±0,066	4,16 ±0,238	0,794 ±0,075	2,27 ±0,131	0,361 ±0,039	2,31 ±0,146	0,403 ±0,054
Sediment 2	34,4 ±5,32	75,1 ±12,8	8,01 ±1,24	32,5 ±4,80	5,19 ±0,648	0,923 ±0,007	10,6 ±0,974	0,724 ±0,081	3,97 ±0,351	0,768 ±0,054	2,22 ±0,112	0,333 ±0,013	2,24 ±0,105	0,371 ±0,040
Sediment 3	29,9 ±5,88	64,0 ±12,9	6,83 ±1,26	27,5 ±4,84	4,47 ±0,892	0,890 ±0,043	9,26 ±1,46	0,658 ±0,111	3,73 ±0,482	0,725 ±0,082	2,12 ±0,270	0,318 ±0,028	2,08 ±0,195	0,337 ±0,024
Sediment 4	30,3 ±2,11	62,8 ±2,99	6,95 ±0,323	27,5 ±1,24	4,50 ±0,226	0,809 ±0,067	7,75 ±0,592	0,630 ±0,040	3,61 ±0,142	0,718 ±0,047	2,07 ±0,080	0,308 ±0,023	2,07 ±0,057	0,339 ±0,038
Sediment 5	26,6 ±0,326	57,8 ±4,70	6,10 ±0,667	24,8 ±1,62	4,03 ±0,291	0,869 ±0,032	8,52 ±0,199	0,610 ±0,056	3,52 ±0,079	0,698 ±0,018	2,05 ±0,209	0,308 ±0,006	2,07 ±0,097	0,340 ±0,011
Sediment 6	34,1 ±3,35	74,1 ±8,21	7,84 ±0,770	31,4 ±2,91	5,12 ±0,368	1,02 ±0,019	9,75 ±0,841	0,762 ±0,061	4,34 ±0,276	0,872 ±0,052	2,53 ±0,062	0,369 ±0,003	2,52 ±0,071	0,407 ±0,008
Sediment 7	28,8 ±5,05	62,7 ±10,6	6,66 ±1,26	27,1 ±5,14	4,58 ±0,907	1,00 ±0,094	8,81 ±1,51	0,708 ±0,123	4,07 ±0,626	0,835 ±0,126	2,50 ±0,359	0,364 ±0,035	2,46 ±0,387	0,400 ±0,038
Voda 1	0,060 ±0,003	0,169 ±0,015	0,052 ±0,003	0,205 ±0,007	0,029 ±0,001	0,008 ±0,005	0,121 ±0,007	0,008 ±0,003	0,107 ±0,004	0,035 ±0,003	0,189 ±0,009	0,032 ±0,002	0,283 ±0,012	0,003 ±0,001
Voda 3	0,054 ±0,003	0,152 ±0,010	0,049 ±0,004	0,207 ±0,019	0,019 ±0,004	0,007 ±0,004	0,116 ±0,006	0,007 ±0,005	0,113 ±0,008	0,039 ±0,002	0,206 ±0,010	0,029 ±0,002	0,280 ±0,013	0,003 ±0,003
Voda 6	0,043 ±0,003	0,227 ±0,015	0,052 ±0,003	0,218 ±0,008	0,028 ±0,002	0,008 ±0,003	0,130 ±0,004	0,008 ±0,002	0,091 ±0,004	0,037 ±0,002	0,184 ±0,010	0,027 ±0,001	0,311 ±0,014	0,003 ±0,001
Voda 7	0,049 ±0,001	0,150 ±0,010	0,047 ±0,001	0,196 ±0,009	0,026 ±0,001	0,007 ±0,005	0,113 ±0,006	0,007 ±0,003	0,109 ±0,005	0,038 ±0,001	0,181 ±0,011	0,026 ±0,001	0,250 ±0,009	0,003 ±0,001

*výsledek je vyjádřen jako průměr koncentrace ±rozšířená nejistota

Příloha IV - Koncentrace REE v jezerním sedimentu a jezerní vodě normalizované ku geologickému standardu (normalizované PAAS)

Označení	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
s1	0,858	0,932	0,874	0,936	0,926	0,905	2,52	0,996	0,889	0,801	0,797	0,892	0,819	0,930
s2	0,900	0,943	0,907	0,958	0,935	0,855	2,27	0,935	0,848	0,775	0,778	0,823	0,793	0,856
s3	0,784	0,804	0,773	0,812	0,805	0,824	1,99	0,850	0,797	0,731	0,745	0,786	0,739	0,779
s4	0,792	0,789	0,787	0,810	0,810	0,749	1,66	0,814	0,771	0,725	0,725	0,761	0,734	0,783
s5	0,696	0,725	0,691	0,731	0,726	0,805	1,83	0,787	0,752	0,704	0,719	0,761	0,735	0,785
s6	0,893	0,931	0,887	0,925	0,922	0,940	2,09	0,985	0,928	0,880	0,886	0,912	0,893	0,940
s7	0,754	0,787	0,754	0,798	0,826	0,930	1,89	0,914	0,868	0,842	0,876	0,898	0,874	0,923
v1	0,002	0,002	0,006	0,006	0,005	0,008	0,026	0,010	0,023	0,035	0,066	0,080	0,100	0,007
v3	0,001	0,002	0,006	0,006	0,003	0,006	0,025	0,009	0,024	0,040	0,072	0,071	0,099	0,006
v6	0,001	0,003	0,006	0,006	0,005	0,008	0,028	0,010	0,019	0,037	0,065	0,067	0,110	0,006
v7	0,001	0,002	0,005	0,006	0,005	0,006	0,024	0,009	0,023	0,038	0,063	0,064	0,089	0,007

s – vzorky jezerního sedimentu, v – vzorky jezerní vody

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodním prostředí a možnosti jejich odstranění
Autor práce	Ing. Lenka Bendakovská
Obor	Environmentální inženýrství
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
Anotace	<p>V rámci této disertační práce byly studovány kontrastní látky na bázi gadolinia s ohledem na jejich možné šíření ve vodním environmentu. Byly vyvinuty a validovány metody ICP-MS a ICP-OES pro stanovení prvků vzácných zemin, zejména gadolinia ve vodách říčních a odpadních a v biomase řasy <i>Chlorella kessleri</i> a vybraných sorbentech. Byly analyzovány říční a nemocniční odpadní vody z okolí Pardubic a Hradce Králové s cílem vyhodnotit příspěvek gadolinia antropogenního původu k tzv. gadoliniové anomálii. Zvýšený obsah gadolinia antropogenního původu v nemocničních odpadních vodách byl prokázán.</p> <p>V laboratorních pokusech byla hodnocena schopnost vázat kontrastní látky (Dotarem®, MultiHance®) a kontrolní $Gd(NO_3)_3$ živou řasou <i>Chlorella kessleri</i> a vybranými sorbenty, které se mohou vyskytovat ve vodním prostředí nebo jsou využitelné v technologiích čistíren odpadních vod. Byly nalezeny významné rozdíly v bioakumulaci sloučenin gadolinia z reálných nemocničních odpadních vod a z definovaných laboratorních pokusů. Bylo zjištěno, že schopnost adsorbovat se liší pro různé formy gadolinia i pro jednotlivé sorbenty, které byly zahrnuty do studie (mrtvá biomasy řasy <i>Chlorella kessleri</i>, aktivní uhlí, huminové kyseliny, jezerní sediment).</p>
Klíčová slova	Prvky vzácných zemin, Gadolinium, Bioakumulace, Biosorpce, Kontrastní látky, Antropogenní gadolinium, ICP-MS, ICP-OES