

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. Dominika Josefová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Gadolinium antropogenního původu v plodinách určených pro potravinářské
účely

Bc. Dominika Josefová

Diplomová práce

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Dominika Josefová**
Osobní číslo: **C20505**
Studijní program: **N0531A130030 Hodnocení a analýza potravin**
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**
Téma práce: **Gadolinium antropogenního původu v plodinách určených pro potravinářské účely**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujete literární rešerši zaměřenou na:
 - (i) sledování prvků vzácných zemin ve vodách, půdě a plodinách určených k potravinářským účelům,
 - (ii) zdroje antropogenního gadolinia v životním prostředí a gadoliniovou anomálii ve vodách, půdě a plodinách určených k potravinářským účelům.
2. Navrhněte plán experimentu a analytické postupy vhodné pro účely sledování gadolinia antropogenního původu v plodinách určených pro potravinářské účely.
3. Provedte sběr, přípravu k analýze a vlastní analýzu vzorků plodin. Provedte statistické zpracování získaných výsledků a pro analyzované vzorky vyhodnoťte gadoliniovou anomálii.
4. Kriticky zhodnoťte dosažené výsledky.
5. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucí práce.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultanti diplomové práce: **Ing. Jan Patočka, Ph.D.**
Katedra analytické chemie
Ing. Frederika Mišíková
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Gadolinium antropogenního původu v plodinách určených pro potravinářské účely 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. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Dominika Josefová v. r

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za odborné vedení a konzultování diplomové práce a také za veškerý čas, který mi věnovala. Stejně tak bych ráda poděkovala svým konzultantům Ing. Frederice Mišíkové a Ing. Janu Patočkovi, Ph.D. za jejich čas a trpělivost, kterou mi věnovali během experimentální části této práce a také paní laborantce Dagmar Kopicové. Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům a blízkým za morální a materiální podporu, které se mi dostávalo po celou dobu studia. V neposlední řadě bych ráda poděkovala všem svým kolegům v práci a známým, kteří mi pomohli se sběrem vzorků pro experimentální část diplomové práce.

ANOTACE

Literární část diplomové práce se zabývá výživou rostlin a přítomností kontaminantů v životním prostředí. Zaměřuje se na přítomnost prvků vzácných zemin, především gadolinia ve vodě a půdě s možným přestupem do zemědělských plodin a potravin. V experimentální části diplomové práce jsou popsány a navrženy analytické postupy pro sběr a přípravu vzorků hub a pro prvkovou analýzu kovů vzácných zemin s využitím metody ICP-MS. Získané výsledky analýzy jsou statisticky zpracovány a kriticky hodnoceny. Pro zpracované vzorky hub i data z literatury je vypočítána gadoliniová anomálie. Výstupní data jsou mezi sebou porovnána.

KLÍČOVÁ SLOVA

kulturní plodiny, potraviny, gadolinium, prvky vzácných zemin, ICP-MS, houby

TITLE

Gadolinium of anthropogenic origin in crops intended for food purposes

ANNOTATION

The literary part of the diploma thesis deals with plant nutrition and the presence of contaminants in the environment. It focuses on the presence of rare earth elements, especially gadolinium in water and soil with a possible transfer to agricultural crops and food. The experimental part of the diploma thesis describes and proposes analytical procedures for the collection and preparation of fungal samples and for the elemental analysis of rare earth metals using the ICP-MS method. The obtained results of the analysis are statistically processed and critically evaluated. A gadolinium anomaly is calculated for processed fungal samples as well as for data from the literature. The output results are compared with each other.

KEYWORDS

crops, foodstuff, gadolinium, rare earth elements, ICP-MS , mushrooms

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	10
SEZNAM TABULEK	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	11
1. TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1 Pěstování kulturních plodin.....	12
1.1.1 Výživa rostlin.....	13
1.2 Kontaminace kulturních plodin cizorodými látkami.....	14
1.2.1 Monitoring cizorodých látek.....	15
1.3 Kontaminace kulturních plodin gadoliniem antropogenního původu.....	16
1.3.1 Prvky vzácných zemin	16
1.3.2 Gadolinium	18
1.3.3 Magnetická rezonance – nejvýznamnější zdroj antropogenního Gd	22
1.4 Výskyt gadolinia v životním prostředí	26
1.4.1 Gadoliniová anomálie	26
1.4.2 Gadolinium ve vodním prostředí	27
1.4.3 Antropogenní gadolinium v pitné vodě	28
1.4.4 Možnosti odstranění kontrastních látek na bázi Gd z pitné vody	31
1.5 Přestup antropogenního gadolinia a ostatních REE do potravního řetězce	33
1.5.2 REE v zemědělských plodinách a potravinách.....	40
1.5.3 Prvky vzácných zemin jako markery původu potravin	44
1.6 Analytické metody pro stanovení gadolinia.....	45
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
2.1 PRVKOVÁ ANALÝZA A GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE.....	47
2.1.1 Chemikálie	47
2.1.2 Použité přístrojové vybavení a software	47

2.1.3	Pomůcky	51
2.1.4	Příprava roztoků.....	51
2.1.5	Kontrola kvality analytických výsledků	52
2.1.6	Vzorky	52
2.2	Navržení plánu experimentálního pokusu.....	54
2.3	VÝSLEDKY A DISKUSE	54
2.3.1	Optimalizace a validace metod	55
2.3.2	Prvková analýza pomocí ICP-MS.....	60
2.3.3	Gadoliniová anomálie	61
2.4	ZÁVĚR	66
	POUŽITÁ LITERATURA:	68
	ELEKTRONICKÉ PŘÍLOHY	85

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 – Zobrazení mozku pomocí MRI.....	23
Obrázek 2 – T1 a T2 relaxační časy v MRI.....	24
Obrázek 3 – Příklady lineárních a makrocyclických kontrastních látek na bázi gadolinia.....	25
Obrázek 4 – Grafické znázornění výpočtu Gd anomálie pomocí PAAS normalizace.....	27
Obrázek 5 – Schéma potravní pyramidy v ekosystému	34
Obrázek 6 – oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500.....	48
Obrázek 7 – Schematické znázornění aoTOF-ICP-MS.....	49
Obrázek 8 – Mikrovlnné rozkladné zařízení Speedwave XPERT	50
Obrázek 9 – Podvarové destilační zařízení distillacid BSB-939-IR	51
Obrázek 10 – Lokalita sběru vzorků hub použitých v této práci.....	52
Obrázek 11 – Vysušené vzorky hub a jejich následná homogenizace	54
Obrázek 12 – Normalizovaná koncentrace REE pro vzorky hub.....	65

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Celkové koncentrace Gd a anomálie Gd hlášené v nekontaminovaných vodných vzorcích.....	30
Tabulka 2 – Průměrné naměřené hodnoty REE v $\mu\text{g}/\text{kg}$ v plodinách z dostupných literárních publikací.....	43
Tabulka 3 – Nastavení přístrojových parametrů oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500	49
Tabulka 4 – Parametry nastavení mikrovlnného zařízení speedwave XPERT pro mineralizaci vzorků hub	50
Tabulka 5 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-MS analýzu vzorků hub.....	52
Tabulka 6 – Vzorky hub s lokalitou sběru a jejich druhové určení.....	53
Tabulka 7 – Instrumentální limity detekce a limity detekce metody vybraných izotopů pro ICP-MS analýzu. Návratnost a opakovatelnost (RSD) výsledků ICP-MS analýzy.	58
Tabulka 8 – Analýza certifikovaných referenčních materiálů GBW 07603, GBW 10052 a BCR 670	59
Tabulka 9 – Koncentrace prvků vzácných zemin naměřené ve vzorcích hub pomocí ICP-MS	60
Tabulka 10 – Hodnoty gadoliniové anomálie a antropogenního Gd v $\mu\text{g}/\text{kg}$ pro vzorky hub zpracované v této	62
Tabulka 11 – Hodnoty gadoliniové anomálie u vzorků hub získaných z dostupných literárních publikací.....	64

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
CRM	Certifikovaný referenční materiál
ČOV	Čistírna odpadních vod
EC	Potencionálně možné kontaminanty
Gd _{anth}	Gadolinium antropogenního původu
GdCAs	Kontrastní látky na bázi gadolinia
HILIC	Chromatografie hydrofilních interakcí
HREE	Skupina těžkých prvků vzácných zemin
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu
LOD	Limit detekce
LREE	Skupina lehkých prvků vzácných zemin
MRI	Zobrazování magnetickou rezonancí
oaTOF-ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým analyzátozem a ortogonální akcelerací iontů
PAAS	Post-Archean Australian Shale
REE	Prvky vzácných zemin
RSD	Relativní směrodatná odchylka
SD	Směrodatná odchylka

ÚVOD

Potrava je nezbytnou součástí lidského života. Potravou člověk dodává tělu nezbytné látky, které slouží jako zdroj energie pro růst a vývoj každého jedince. Potraviny, z nichž lidé čerpají všechny esenciální látky, obsahují ale i látky škodlivé. Možností, jak může dojít ke kontaminaci potravin, je nespočet počínaje možnou kontaminací již při jejím pěstování, přepravě nebo nevhodným skladováním. Konzumování kontaminované potravy může u organismu způsobit alimentární onemocnění.

Potraviny mohou být kontaminovány chemickými kontaminanty. Nejznámějšími takovými kontaminanty jsou těžké kovy, které se dostávají do životního prostředí zejména v důsledku antropogenní činnosti. Těžké kovy se po jejich vstupu do životního prostředí deponují zejména v půdě, kde se usazují a mohou negativně ovlivnit růst a vývoj rostlin a živočichů.

V posledních letech se také zvyšuje zájem o sledování prvků vzácných zemin v životním prostředí, a to v důsledku zvyšující se poptávky po jejich průmyslovém využití. Jedním z nejhojněji využívaných prvků vzácných zemin je gadolinium. To je využíváno zejména jako kontrastní látka v magnetické rezonanci, v krmivech pro zvířata nebo v zemědělských hnojivech. Se stále zvyšujícím se počtem provedených diagnostik pomocí magnetické rezonance dochází i ke zvyšujícímu se používání gadolinia a jeho zvýšenému přestupu do životního prostředí. Vstupní bránou gadolinia antropogenního původu do životního prostředí jsou zejména nemocniční odpadní vody s následným přestupem do podzemních a povrchových vod a půdy. Dochází tak k jeho hromadění a zakoncentrování na hodnoty vyšší, než je přirozený obsah ostatních prvků vzácných zemin. Tento jev je označován jako gadoliniová anomálie.

Cílem diplomové práce je prozkoumat zastoupení prvků vzácných zemin ve vybraných vzorcích jedlých hub v závislosti na jejich lokalitě. Sledován je i obsah gadolinia antropogenního původu a vyhodnocení tzv. gadoliniové anomálie.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Pěstování kulturních plodin

Kulturní plodina je rostlina, která je účelově pěstována. Z historického hlediska vznikla z planých plodin, jejichž části byly nejprve lidmi sbírány. Postupem času kulturní plodina prošla procesem domestikace. Jedná se o proces, při kterém dochází ke genetickým změnám u divoce rostoucích plodin prostřednictvím selekce řízené člověkem. Člověk vybíral nejkvalitnější části dané plodiny a začal je pěstovat, šlechtit a dále rozmnožovat. Výsledkem tohoto selekčního procesu dochází ke změnám plodiny po morfologické, genetické a fyziologické stránce. Na rozdíl od planých rostlin jsou kulturní plodiny cíleně pěstovány v obdělávaných půdách. Po pečlivé optimalizaci všech kroků efektivního pěstitelství, vyrůstají jako jediné v dostatečném množství a vysoké kvalitě. Kulturní plodiny jsou pěstovány zejména jako zdroj potravy a pro jejich léčivé účinky nachází využití také ve farmaceutickém průmyslu. Rostlinná vlákna využívá textilní průmysl ke zpracování textilního materiálu. Uplatnění mají také v kosmetice, kde je lze najít například v krémových substancích [1].

Kulturní plodiny se dají dělit podle mnoha kritérií, například dle místa jejich pěstování – na polích, zahradách, v sadech, ve vinohradech, v lesních společenstvích, na přirozeně nebo uměle vytvořených loukách či pastvinách. Dále dle geonomických výrobních typů jsou rozlišovány plodiny teplých a nížinných polosuchých oblastí, plodiny nížinných oblastí a plodiny středních podhorských oblastí a vyšších horských oblastí. Podle vlastností sklizených produktů s přihlédnutím k technologii pěstování jsou členěny na obilniny, luskoviny, olejniny, přadné rostliny, jeteloviny, trávy, jednoleté rostliny, okopaniny, zeleniny a kořeninové rostliny, chmel a tabák, léčivé rostliny, ovoce, vinnou révu a podnože. V neposlední řadě je třeba zmínit dělení podle délky ontogeneze na jarní a ozimé [2].

V předešlých staletích bylo k obživě využíváno velké množství druhů rostlinné říše. V dnešní době je však přes 80 % potravin zajišťováno pěstováním jen 11 druhů kulturních plodin. Mezi nejvýznamnější kulturní plodiny patří kukuřice, pšenice, rýže, cukrová třtina, sója, hrách, brambory a cukrová řepa. Zajištění dostatku kulturních plodin a jejich efektivní expanzi se věnuje zemědělství [3].

Zemědělství lze definovat jako pěstování a využití rostlin, zvířat, či jiných forem organického života, které jsou zdrojem potravin, krmiv či léčiv a jsou nezbytné pro existenci lidstva. Dříve zaměstnával sektor zemědělství zhruba 20 % pracující populace. Přestože jde věda rychle kupředu a dochází ke změně trendů i technologií, zemědělství se stále přizpůsobuje

a nikdy se nestane nepotřebným a zastaralým. Hlavním cílem zemědělství vždy bylo a bude zvýšení vypěstované produkce pro zajištění rostoucích potřeb světové populace. Dnes lze s nadsázkou říci, že zemědělství je jak vědou, tak uměním. Nejen že se musí vypěstovat poptávané množství, ale také je potřeba zajistit optimální růst při neustálých změnách klimatických podmínek a výzvou je i dosažení správných biotechnologických parametrů [4].

1.1.1 Výživa rostlin

Výživa rostlin je zprostředkována transportem, při kterém dochází k distribuci vody, živin a minerálů do všech částí rostliny. Všechny esenciální látky jsou rostlinami přijímány z roztoků formou iontů. Příjem iontů je zabezpečen kořenovým systémem nebo mimokořenovým systémem, a to pomocí listů [5].

Kořenový systém zajišťuje příjem potřebných iontů z půdního roztoku. K povrchu kořene se ionty dostávají v důsledku třech mechanismů: difúzí, hromadným tokem s pohybem vody nebo intercepací. Dostupnost každé živiny ovlivňuje míra její sorpce v půdním komplexu. Pro příjem živin jsou podstatné kořenové vlásky, které zvětšují povrch kořene. Jejich malé rozměry jim umožňují průnik do malých půdních pórů, a tak je zajištěn kontakt s půdními částicemi i půdní vodou. Absorpce iontů je založena na principu selektivity, kdy jsou přednostně přijímány ionty potřebné pro metabolické pochody. Pohyb iontů probíhá v cévních svazcích [4, 6].

Mimokořenový výživový systém přijímá minerální a organické živiny ve formě vodných roztoků skrze nadzemní části rostlin. Tato forma příjmu živin ale nemůže kompletně nahradit kořenovou výživu, neboť množství přijatých živin je malé, což má za důsledek zaostávání rostlin ve vývoji a silné omezení tvorby generativních orgánů. Mimokořenová výživa je vhodná pro rychlé odstranění deficitu živin v rostlinách [6].

Na **příjmu a vedení vody** v rostlinách se podílejí dva nezbytné procesy – difúze a osmóza. Při difúzi dochází k pohybu molekul rozpuštěné látky z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Po určitém časovém úseku dojde k vyrovnání těchto koncentrací. Při osmóze dochází k průniku molekul vody či rozpouštědla do roztoku, který je oddělen polopropustnou membránou.

Dálkový pohyb vody v rostlinách je uskutečněn transpiračním proudem a kořenovým vztlakem. Transpirační proud je proud vody směřující od kořene k listům a dalším transpirujícím orgánům, kde přechází v proud vodní páry unikající do atmosféry. Voda postupně prochází třemi kroky:

- 1) Vedení vody z půdy do xylému kořene: voda difunduje z půdy do kořenů pomocí kořenových vlásků, jejichž celkový absorpční povrch je obrovský a permeabilita pro vodu je vysoká. Kořenové vlásky jsou umístěny ve zvláštní zóně kořene nedaleko od špičky. Díky jejich malým rozměrům pronikají mezi půdní částice, které jsou při dostatečné vlhkosti půdy pokryty malou vrstvou vody.
- 2) Vedení vody xylémem do transpirujících orgánů: xylémem se voda pohybuje hromadným tokem z kořenů do stonků a odtud do listů a jiných nadzemních orgánů. Proud vody musí většinou v xylému překonávat velký výškový rozdíl pomocí transpirace. Transpirace vyvolává v mikrokapilárách buněčných stěn transpirujících listových buněk podtlak, který se přenáší do cév a cévic.
- 3) Transpirace a gutace: výdej vody se děje pomocí listů rostlin. Voda se uvolňuje neustále, a to jak v kapalném, tak i plynném skupenství. Odpařování vody z povrchu listů se děje pomocí transpirace stomatární (voda se uvolňuje difúzí přes skuliny průduchů) a kutikulární (voda je odpařována celým povrchem listu přes kutikulu). Kutikulární transpirace je zpravidla nižší. Transpirace je ovlivňována teplotou, vlhkostí a prouděním vzduchu. Stomatární transpirace je navíc ještě regulována otevíráním a zavíráním průduchů. Transpirací ztrácí rostlina část své energie a tím dochází k jejímu ochlazení. Snížená teplota listů pak zpětně ovlivňuje rychlost transpirace. Výdej vody je kromě transpirace realizován pomocí gutace. Když je vzduch nasycen vodními parami, začínají rostliny vytlačovat vodu v kapalně podobě hydatodami umístěnými nejčastěji na okraji listů. Tento jev je označován jako gutace. Gutační voda není čistá, ale obsahuje minerální látky, které se po odpaření usazují na okraji listu za vzniku viditelných bílých skvrn, nejčastěji jako CaCO_3 [6, 7].

1.2 Kontaminace kulturních plodin cizorodými látkami

Z prostředí i vlivem antropogenní činnosti se do kulturních plodin dostávají různorodé kontaminanty. Jsou to látky, které nejsou přirozenou součástí dané plodiny a jejich přítomnost může ohrozit stav rostliny a v důsledku i zdraví člověka. Nebezpečí potravinových kontaminantů spočívá v jejich možné toxicitě. Některé látky vykazují toxicitu již v jejich původní podobě, některé se stávají toxickými až po jejich metabolické přeměně v organismu. Škodlivé účinky kontaminujících látek na lidský organismus se liší podle chemického složení dané látky. Velká část těchto látek je neurotoxická, některé vedou k poškození určitých orgánů (ledvin, jater) a některé z nich mohou být i karcinogenní. Takové látky mohou pocházet ze

zemědělských postupů, z průmyslových emisí, dopravy, i z kontaminace zapříčiněné nevhodnými výrobními postupy a skladováním nebo mikrobiálně [8, 9].

Pozornost poutají také kontaminanty, které ve své molekule obsahují kovový prvek. Takovými jsou například pesticidy, používané v zemědělství na ochranu rostlin. Těžké kovy mohou být ve všech možných chemických formách. Jako těžké jsou označovány kovy s hustotou nad 5 g/cm³. Některé těžké kovy jsou pro člověka ve stopovém množství esenciální, pokud ale přesáhnou přijatelnou koncentraci, stávají se pro lidský organismus toxickými. Negativní dopad na životní prostředí je dán zejména jejich vysokou schopností akumulace a perzistencí. O kovech vzácných zemin nacházejících se na úpatí periodické tabulky prvků, mezi které patří skupina lanthanoidů včetně yttria a skandia, se v posledních letech hovoří jako o potenciálních kontaminantech životního prostředí. Několik studií již potvrdilo jejich zvýšenou koncentraci ve vodách i v plodinách. Tyto prvky mají unikátní vlastnosti, díky kterým se mohou využívat zejména v elektronickém průmyslu a proto poptávka po nich každým rokem stoupá [8,10].

1.2.1 Monitoring cizorodých látek

Potraviny, krmiva a suroviny určené k jejich výrobě se pravidelně podrobují důsledné kontrole přítomnosti cizorodých látek, Je prováděn také tzv. biomonitoring neboli sledování volně žijících organismů, které jsou součástí potravního řetězce člověka, a také jsou sledovány složky životního prostředí. V České republice se na monitoringu cizorodých látek podílejí tyto instituce: Státní potravinářská a zemědělská inspekce, Státní veterinární správa, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, Výzkumný ústav rostlinné výroby a Výzkumný ústav lesního hospodářství a Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti. Monitorování cizorodých látek je řízeno několika vyhláškami a normami. Výsledky jednotlivých analýz jsou poté srovnávány s limity schválenými legislativou, jako jsou: maximální limit, maximální limit reziduí, minimální požadované pracovní limity. Cílem monitoringu cizorodých látek je zabezpečení zdravotní nezávadnosti daných potravin nebo surovin, které se dále zpracovávají a slouží k domácí spotřebě nebo k exportu.

K nejčastěji monitorovaným plodinám na území České republiky patří zejména čerstvé ovoce a zelenina či houby. V zelenině a ovoci jsou sledovány zejména rezidua pesticidů a dusičnanů, případně těžké kovy. Kontaminaci těžkými kovy je velice náchylná kořenová zelenina jako mrkev, petržel, pór či cibule nebo okopaniny, například brambory. Zvýšenou náchylnost k akumulaci těžkých kovů mají i obilniny – pšenice, žito, kukuřice, oves, rýže, ...). Kadmium

a olovo spolu s dalšími těžkými kovy jsou také velmi častými kontaminanty hub. Dalšími četnými sledovanými kontaminanty jsou polychlorované uhlovodíky nebo mykotoxiny [11].

1.3 Kontaminace kulturních plodin gadoliniem antropogenního původu

Gadolinium je jedním ze 17 prvků označovaných jako prvky vzácných zemin (REE). Jedná se o 15 prvků ze skupiny lanthanoidů a skandium a yttrium.

1.3.1 Prvky vzácných zemin

Prvky vzácných zemin se nejčastěji v přírodě vyskytují pospolu. Termín „vzácný“ je přisuzován k této skupině v důsledku obtížnosti izolace jednotlivých prvků, protože rozdíly v chemických vlastnostech mezi jednotlivými lanthanoidy jsou velmi malé. Současné technologie pro získání jednotlivých REE ve vysoké kvalitě využívají techniky: iontovou výměnu, chemické srážení, extrakce kapalina-kapalina a adsorpce. Prvky vzácných kovů jsou děleny do dvou skupin na lehké (LREE) a těžké (HREE). Gd patří do skupiny HREE, která je oproti LREE charakteristická tím, že prvky patřící do této skupiny mají vyšší atomové číslo, nižší rozpustnost a jsou méně alkalické [12]. REE jsou prvky litofilní, které se nacházejí v zemské kůře nejčastěji ve fosfátových nebo silikátových minerálech. Je známo přibližně 250 minerálů obsahujících REE [13].

Největší přírodní zdroje REE (až 80 %) má Čína, jež je významným dodavatelem pro světový trh. Strategický význam REE byl zdůrazněn politickými neshodami mezi Čínou a státy, které byly závislé na jejich exportu. Po první vlně zvýšeného zájmu okolo roku 2011 zavedla Čína exportní kvóty na prvky vzácných zemin a tím se tak dostala do sporu s ostatními státy. V roce 2014 došlo ke zrušení těchto kvót. Právě tyto politické a ekonomické problémy umožnily zviditelnění těchto kovů a zhodnocení jejich strategického využití ještě více než kdykoliv předtím. Důsledkem toho pak došlo k dramatickému nárůstu průzkumné činnosti zaměřené na objevování ložisek, což podpořilo jejich průmyslové využití [14].

Vzhledem ke svým neobvyklým fyzikálním i chemickým vlastnostem v posledních letech nachází uplatnění v širokém spektru aplikací zejména lanthan, gadolinium, lutecium a yttrium. Jsou používány při výrobě elektronických zařízení, např. mobilních telefonů. Dále se využívají jako součásti superkondenzátorů a vodičů nebo také jako kontrastní látky v lékařských zobrazovacích metodách. Uplatnění nacházejí také v zemědělství, a to jako přídavné látky do hnojiv.

Dlouhou dobu nebyly REE považovány za významné či esenciální prvky pro život a stejně tak nebyly ani pokládány za silně toxické a nebezpečné životnímu prostředí. Proto jejich šíření v životním prostředí nebylo předmětem zájmu. S nástupem moderních technologií, pokroku v oblasti vědy a jejich využití, začal růst zájem o tyto prvky. Rozsáhlým používáním v různých průmyslových odvětvích může nakonec docházet ke kontaminaci okolního prostředí, zemědělství, vodní fauny a půdy, což by mohlo následně způsobit i poškození lidského zdraví [15].

1.3.1.1 Prvky vzácných zemin jako potenciálně možné kontaminanty

V průběhu posledních pár let byl zaznamenán zvýšený zájem o využití REE. S rostoucí spotřebou ovšem začíná docházet i k narušení jejich přirozeného biogeochemického cyklu a k jejich zvýšenému výskytu v životním prostředí v přirozeně se nevyskytujících formách. Proto se o REE začíná čím dál více hovořit jako o potenciálně možných kontaminantech (emerging contaminants = EC). EC jsou přírodní nebo syntetické chemické látky či mikroorganismy, které nejsou běžně monitorovány v životním prostředí, ale mají potenciál do něho vstoupit a působit známé či podezřele nepříznivé ekologické účinky a/nebo účinky na lidské zdraví. Mezi takovéto kontaminanty se během posledních pár let začaly řadit i prvky vzácných zemin, které byly dlouhou dobu považovány za neškodné vůči životnímu prostředí [16].

Existuje několik důvodů, proč se až nyní hovoří o REE jako o potenciálně možných kontaminantech. Zaprvé zájem o využití REE nemá tak dlouhou historii a jejich produkce se zvyšuje v posledních několika letech. Druhým důvodem může být, že se jedná o mikropolutanty a proto je možné je detekovat pouze přístroji, které mají velmi nízké limity detekce. Možnost detekce REE byla usnadněna nástupem moderních analytických metod, a to zejména s rozšířením hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) v rutinních laboratořích. Dalším důvodem je také fakt, že není zatím provedeno dostatečné množství studií, prokazujících jejich toxické účinky pro životní prostředí a člověka. V současnosti tak zatím nejsou rutinně monitorovány v oblasti veřejného zdraví a životního prostředí [16, 17].

REE jsou přirozeně mobilizovány a transportovány do prostředí hydrologickými a atmosférickými procesy. Do prostředí se dostávají také vlivem antropogenní činnosti např. splachy ze zemědělských půd, průsaky ze skládek či v nemocničních odpadních vodách. Jejich ekotoxikologické účinky jsou snížený růst rostlin, snížený nebo nedostatečný metabolismus živin, genotoxicita a neurotoxicita u zvířat, trofická bioakumulace, chronická a akutní toxicita

v půdních organismech. K expozici REE u člověka dochází požitím kontaminované vody a potravin, či vdechováním a přímým příjmem během lékařského podání kontrastních látek při vyšetření zobrazovacími technikami. REE byly detekovány v lidských vlasech, nehtech a tělních tekutinách [17].

1.3.2 Gadolinium

Gadolinium patří mezi prvky vzácných zemin. Název získal tento kov po Johanu Gadolinu, který objevil v minerálu zvaném ytterbit první prvek vzácných zemin – yttrium. V roce 1880 Jean Charles Gallissard de Marignac izoloval z minerálu samarskit nový prvek a na jeho počest jej nazval „gadolinium“. Gadolinium lze nalézt také v dalších minerálech, včetně monazitu a bastnasitu, které jsou komerčně důležité. Globální zásoby Gd se odhadují na více než 1 milion tun. Největší ložiska Gd se nacházejí v Číně, další například ve Spojených státech, Brazílii, Austrálii, v Grónsku nebo Tanzanii [18]. Gd z jeho rud je získáváno převedením na chlorid nebo fluorid gadolinitý. Působením elektrického proudu na $GdCl_3$ dochází k uvolnění čistého kovu Gd. Kromě toho jej lze připravit redukcí bezvodého fluoridu gadolinitého kovovým vápníkem [19].

Jedná se o stříbřitě bílý měkký kov s ferromagnetickými účinky. Tento prvek se může vyskytovat ve dvou alotropických modifikacích, při pokojové teplotě krystaluje v hexagonální alfa-Gd modifikaci, která při teplotě 1235 °C přechází do kubické modifikace beta-Gd. V suchém prostředí je Gd relativně stabilní, je-li však ve vlhkém prostředí, zakalí se a začne tvořit oxidový film a celý kov je pak náchylnější k oxidaci. Gd reaguje pomalu s vodou a je rozpustné ve zředěných kyselinách. V roztocích se vyskytuje ve formě Gd^{3+} obvykle v komplexu až s 9 molekulami vody. Vodné roztoky jeho solí jsou bezbarvé a silně toxické. V přírodě se vyskytuje ve sloučeninách společně s ostatními lanthanoidy a zásadně jen ve III. oxidačním stupni. Svými fyzikálními i chemickými vlastnostmi je Gd^{3+} hodně podobný hliníku [20].

1.3.2.1 Toxicita gadolinia

Volný gadolinitý iont je toxický. Aby se zmírnily jeho toxické účinky při jeho použití v lékařské diagnostice, je podáván ve formě organických chelátů. Experimenty ohledně akutní toxicity ukazují, že 50% letální dávka (LD_{50}) volných iontů Gd^{3+} je 50x vyšší než dávka chelatovaného Gd. Volné ionty Gd mohou narušovat fyziologické procesy, jako je kontrakce hladkého, kosterního a srdečního svalu, přenos nervového vzruchu a srážení krve [21].

Sloučeniny Gd, které jsou ve vodě rozpustné, například chloridové nebo dusičnanové soli gadolinia jsou při orálním podání klasifikovány jako mírně toxické. Nerozpustné Gd soli, například fosfátové soli gadolinia jsou pokládány za netoxické chemikálie. Je známo, že při kontaktu solí Gd s pokožkou a očima dochází k jejich podráždění [22].

V současné době není známo množství Gd v lidském těle, ale jeho přítomnost je odhadována ve velmi nízké hladině s větší mírou akumulace v kostech. Současně nejsou známy ani žádné pozitivní účinky Gd na biologické funkce v organismu, Gd soli však mohou stimulovat metabolické procesy [18].

Gadolinium bylo nalezeno ve vzorcích kožní biopsie pacientů, kteří se podrobili MRI. Gd^{3+} se může z komplexu postupně uvolňovat dechelatací méně stabilních chelátů. To může vyvolat nefrogenní systémovou fibrózu u pacientů se selháním nebo nedostatečností ledvin a narušení homeostázy vápníku v organismu [23].

Hlavním mechanismem toxicity kovů, tedy i gadolinia, je koordinace kovu na donorovou skupinu biomakromolekuly (např. proteinu) s následnou modifikací molekulární struktury. Takovouto vazbou může dojít k narušení membránové funkce nebo aktivity enzymu. Gd^{3+} má relativně srovnatelný iontový poloměr (107,8 pm) s Ca^{2+} (114 pm). Proto v přítomnosti Gd^{3+} uvolněných z komplexu může dojít k blokaci napětově řízených vápníkových kanálů. Tím mohou být inhibovány některé fyziologické procesy, které jsou závislé na toku Ca^{2+} . Inhibovány tak mohou být například kontrakce hladkého, kosterního i srdečního svalstva, přenos nervového vzruchu či srážlivost krve [23].

Ionty gadolinia obsažené v komplexu kontrastní látky používané v magnetické rezonanci mohou být vyměňovány s kationty jako je Cu, Zn, Ca nebo Fe. Tento jev je známý jako **transmetalace**, během které dochází k přenosu ligandů z jednoho komplexu do druhého. V případě kontrastních látek na bázi gadolinia pak dochází k tomu, že organický komplex obsahující Gd^{3+} transmetalací přijme kationt, např. Ca^{2+} za současného uvolnění toxického Gd^{3+} . Transmetalace je tak považována za hlavní příčinu *in vivo* disociace kontrastních látek na bázi gadolinia. Stabilita chelátů Gd je proto kritickým parametrem při vývoji kontrastních látek. Musí být zajištěna stálost Gd^{3+} v komplexu za přítomnosti konkurujících biogenních ligandů nebo iontů kovu za rovnovážných podmínek i jeho kinetická stabilita. Transmetalace s endogenními kovovými ionty, jako je zinek (Zn^{2+}), měď (Cu^{2+}) a vápník (Ca^{2+}) v plazmě, může vést k uvolňování volných iontů gadolinia (Gd^{3+}), které se mohou ukládat v těle. Nejčastější je transmetalace se zinkem, a to díky jeho vysoké afinitě k chelátům Gd a jeho odpovídající

koncentraci v séru. Stanovení exkrece zinku močí je pak vhodným ukazatelem stanovení stupně transmetalace chelátových sloučenin [24].

Puttagunta a kol. (1996) srovnávali *in vivo* transmetalaci tří kontrastních látek v krvi a moči pacientů podstupující MRI. Pozorovali množství vyloučeného Zn, který se navázal na chelát kontrastní látky výměnou za Gd^{3+} v důsledku transmetalace. Bylo zjištěno, že gadolinium-HP-DO3A je nejvíce inertní ze tří testovaných léků. Nejvyšší hodnoty vylučování zinku močí byly pozorovány po podání 0,1 mmol/kg gadodiamidu (27,4 mmol) a gadopentetátu dimegluminu (5,9 mmol). Bylo také pozorováno, že lineární cheláty snáze procházejí transmetalací ve srovnání s cyklickými cheláty (např. Gadoteridol nevykazoval žádnou významnou transmetalaci při 0,009 % injikované dávky). K transmetalaci Gd-Zn může docházet u lidí, kteří mají nadbytek Zn v těle. Přebytek těchto iontů může tak vytlačit volné gadolinité ionty z jejich chelátů [25].

1.3.2.2 Zdroje gadolinia v prostředí

Gadolinium se v životním prostředí vyskytuje spolu s ostatními lanthanoidy v minerálech, které jsou velmi obtížně rozpustné. Gd se do životního prostředí dostává v důsledku lidské činnosti a obvykle ve formách mobilnějších než přirozeně se vyskytující. Původem je z různých zdrojů, přičemž největší množství pochází z **vyšetření magnetickou rezonancí**. Dalším zdrojem Gd jsou **automobilové katalyzátory**, jejichž koncentrace klesá s rostoucí vzdáleností od silnice. Část tohoto Gd pak může projít s odtokem z komunikace do kanalizace a může způsobit zvýšení Gd v čistírenském kalu. Takto emitované Gd má pravděpodobně odlišnou toxicitu a odlišně reaguje i na procesy v rámci čištění a ošetření vody v ČOV než Gd, které je obsaženo v kontrastních látkách, neboť se jedná o odlišné sloučeniny Gd [26].

Dalším ze zdrojů antropogenního Gd je jeho používání jako **přísady do hnojiv** společně s ostatními prvky vzácných zemin. Největším spotřebitelem a zároveň producentem těchto hnojiv je Čína. Používání hnojiv na bázi REE se v Číně praktikuje již od roku 1990. Jejich použití se jeví jako prospěšné pro růst rostlin. V Číně v zásadě existují 3 druhy hnojiv s přidanými REE. Prvním z nich je Changle-Yizhisu, které obsahuje nitrátové formy REE, konkrétně 19,78 % La_2O_3 , 4,66 % CeO_2 , 1,86 % Pr_6O_{11} , 5,4 % Nd_2O_3 , 0,34 % Sm_2O_3 , 0,07 % Eu_2O_3 a 0,08 % Gd_2O_3 . Dalším druhem hnojiva je Nongle, obsahující chloridové formy chloridů REE. Třetí druh hnojiva obsahuje organické formy prvků vzácných zemin, jedná se o komplexy La, Ce, Pr a Nd se směsí 17 aminokyselin [27, 28].

REE jako hnojiva jsou aplikována mícháním se semeny, ponořením semen a postřikem listů. U různých plodin se používají různá množství REE a různé metody ošetření. Aplikace REE jako hnojiva musí probíhat každý rok, jinak nedochází k významným účinkům. Akumulace REE je nejvyšší v kořenech (88 – 90 %), méně v kůře a stonku (10 – 12 %) a nejnižší v listech. Po aplikaci hnojiva s REE po dobu 11 let v jedné lokalitě, byl zvýšen obsah těchto prvků v kořeni, stonku a listech jarní pšenice, ale ve srovnání s kontrolními vzorky nedošlo k žádným výrazným změnám v osivu [29, 30].

Ačkoliv neexistují žádné jasné důkazy o tom, že jsou REE nezbytnými prvky pro růst rostlin, mnoho studií naznačuje, že mohou stimulovat rostliny k absorpci, přenosu a asimilaci živin. Ning a Xiao ve své studii uvedli, že po použití REE jako hnojiv se příjem N, P a K rýží zvýšil o 16,4 %, 12 %, respektive 8,5 %. V této studii také dokumentovali, že příjem síranu sójovými boby je v důsledku aplikace REE také zvýšen [31]. Lai v roce 1989 ve své studii zjistil, že rajčata absorbují o 8,1 % více dusičnanů po namočení semen v 50 mg/l REE [32]. Tang ve své publikaci uvádí, že obsahy P a K jsou zvýšeny o 10,3 % a 15,4 % po postřiku sazenic rajčat o koncentraci 5 mg/l $CeCl_3$. Tyto výsledky naznačují, že REE mají stimulační účinky na příjem živin [33].

Některými studiemi bylo také prokázáno, že použitím hnojiv na bázi REE dochází ke zrychlení metabolismu živin v rostlinách. Guo prokázal, že použitím REE v postřiku došlo ke zvýšené aktivitě enzymu nitratázy v arašidech a rajčatech. Zároveň byl také pozorován rychlejší přenos N z anorganické formy do formy organické, což je výhodou pro syntézu proteinů a regulaci nutriční rovnováhy [34].

Pozdější studie však ukázaly, že použití těchto hnojiv nepřináší plodinám pouze benefity, ale také některé negativní účinky. Roztoky o koncentraci vyšší než 10 μM La, Ce a Yb silně inhibují růst rostlin. Dále bylo zjištěno, že tato hnojiva mohou narušovat metabolismus Ca a v menší míře i metabolismus Mg. Bylo také popsáno, že nahrazují a soutěží s Ca o vazbu na proteiny a ovlivňují stabilitu buněčných membrán. Interference funkce vápníku způsobená REE, zejména lanthanem, je pravděpodobně důležitou příčinou jejich toxicity. Diatloff a kol. prokázali nedostatek Mg u rostlin mungo, které byly vystaveny roztokům Ce, jejichž koncentrace byla vyšší než 0,63 μM . REE s vysokou koncentrací by mohly zničit stabilitu buněčné membrány a zvýšit propustnost buněk, což může vést k toku K^+ a deregulaci metabolismu živin [35].

Přítomnost REE v hnojivech může mít kromě fyziologických účinků také výrazný vliv na průběh fotosyntézy. Například La, Ce a Pr o koncentracích nižších než 50 mg/l mohou zvýšit

fotosyntézu v řasách fixujících dusík. Pokud je však jejich koncentrace vyšší než 50 mg/l, fotosyntéza je inhibována [36]. Použijí-li se REE jako součást postřiku, může jejich přítomnost docílit zvýšení obsahu chlorofylu a i b v listech rostlin. Postřiky obsahující REE o koncentraci 400 mg/l se dle provedených studií jeví jako optimální bez viditelných negativních účinků. Pokud ale dojde k výraznému zvýšení koncentrace REE v postřicích, může docházet k nežádoucím až škodlivým účinkům.

Toxicita REE je obecně velmi nízká, ovšem s jejich zvyšujícím se pravidelným používáním v systému půda – rostlina je vyžadováno posouzení jejich možných důsledků. REE bývají v nízkých koncentracích přirozeně obsaženy v některých půdách, hnojení je ovšem významnou cestou vstupu REE do půdy. Například fosfátová hnojiva použitá v Austrálii obsahovala v průměru 45,2 mg/kg La a 61,0 mg/kg Ce. Celkovým přirozený obsah REE v superfosfátu produkovaném z apatitů je 2,6 g/kg těchto prvků. Každoročně aplikovaná fosfátová hnojiva obsahující REE o dávce 300 kg/ha tak umožní průnik 30 – 170 g REE do půdy o ploše 1 ha [37].

Největším producentem a zároveň spotřebitelem těchto hnojiv je Čína. Do roku 2001 bylo 6,5 milionů ha čínské půdy ošetřeno REE, a to buď ve formě postřiků na listy a ošetření semen, nebo jako přísada do kořenových médií. Celkem bylo aplikováno 11 000 tun REE ve formě chloridů a dusičnanů [37, 38].

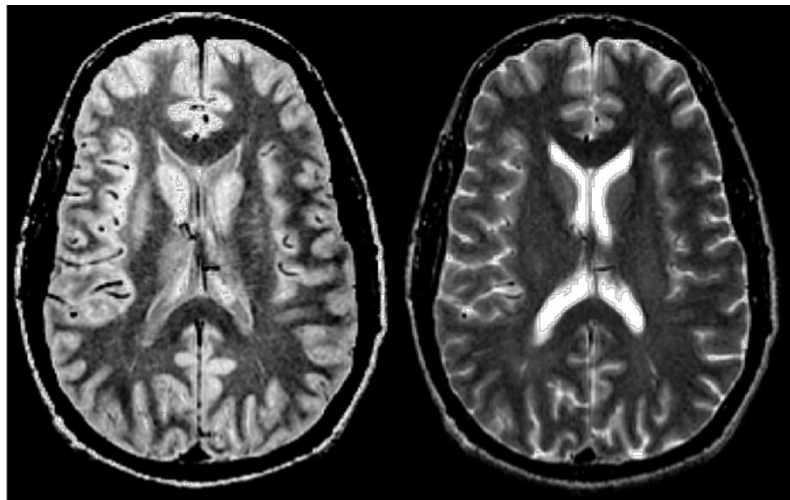
V Číně bylo praktikováno po dlouhou dobu také podávání prvků vzácných zemin jako doplňkových látek do **krmiv** hospodářským zvířatům. Je zaznamenáno, že malá množství kovů vzácných zemin v krmivu pro zvířata mohou zvýšit přírůstek tělesné hmotnosti u skotu, prasat, kuřat, ryb a králíků, stejně tak navyšují i produkce mléka u dojnic a produkce vajec u nosnic [39].

He a kol. (2001) ve své studii uvádějí, že po podání krmiv s přidavkem REE došlo ke zvýšení tělesné hmotnosti a zdraví selat a zároveň nebyly pozorovány žádné rozdíly v kvalitě a bezpečnosti masa a REE mohly být bezpečným a levným prostředkem pro zvýšení produkce vepřového masa, aniž by došlo k významné akumulaci REE ve svalech, játrech a ledvin prasat krmených REE [40].

1.3.3 Magnetická rezonance – nejvýznamnější zdroj antropogenního Gd

Magnetická rezonance (MRI) je neinvazivní zobrazovací technologie, která vytváří detailní trojrozměrné anatomické snímky. MRI vyniká především výborným kontrastním rozlišením jednotlivých tkání i vzájemným odlišením tkání s obdobnou strukturou. Odliší například bílou

a šedou kůru mozkovou a rozliší nepoškozenou tkáň od tkáně postižené patologickým procesem.



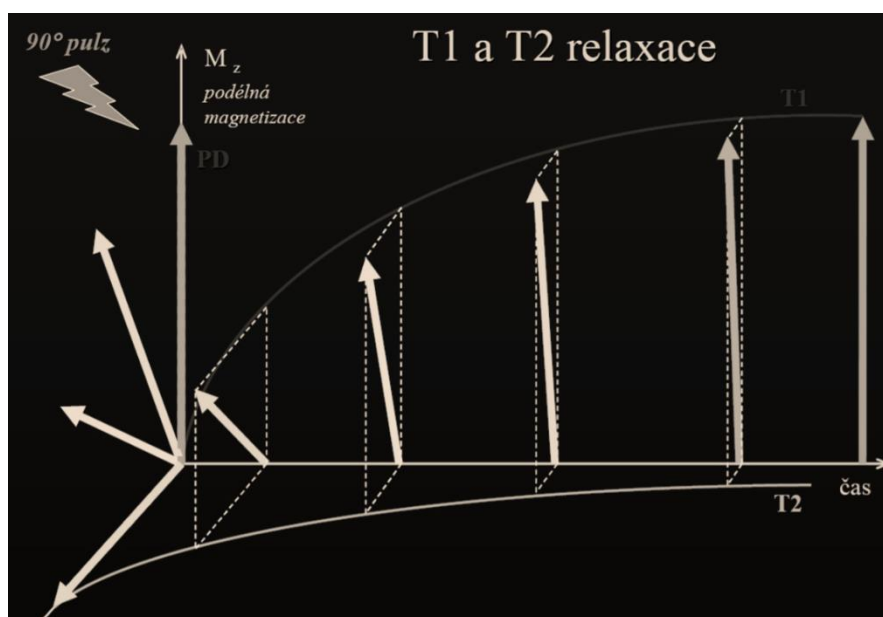
Obrázek 1 – Zobrazení mozku pomocí MRI [41]

Princip zobrazování v MRI vychází z podstaty nukleární magnetické rezonance. Atomové jádro se skládá z protonů a neutronů, které vykazují svůj vlastní moment, tzv. spin – vnitřní moment hybnosti částice. Jakákoliv nabitá částice vytváří magnetické pole a zároveň vykazuje magnetický moment. MRI využívá silného magnetického pole, v němž dochází ke změně chování atomového jádra. Změny v magnetickém poli jsou viditelné u prvků s lichým nukleonovým číslem. Lidské tělo je ze 2/3 tvořeno vodou, která je součástí každé buňky. Molekula vody obsahuje atom kyslíku a 2 atomy vodíku, jenž je právě nositelem lichého nukleonového čísla.

Současným působením magnetického pole a krátkých radiofrekvenčních pulsů dochází k vychýlení vodíkových jader od osy rotace. Dojde-li k přerušení radiofrekvenčního pulsu, vodíková jádra se začnou vracet do svého původního stavu a zároveň v tomto ději vysílají slabý, ale měřitelný elektromagnetický signál. Signály elektromagnetické rezonance jsou následně počítačově zpracovány a je utvořen konečný záznam průřezu vyšetřované části lidského těla. Jednotlivé orgánové struktury a tkáně jsou od sebe rozlišeny širokou škálou odstínů šedi [42, 43].

Magnetická rezonance je charakteristická dvěma specifickými časovými úseky, a to T1 a T2 relaxačními časy. Po magnetickém impulsu se celý systém vrací do svého původního ustáleného stavu. V této fázi není dodávána energie, ale dochází k rozfázování protonů.

V časovém úseku T1 opětovně roste podélná magnetizace a energie je vracena do okolí (obrázek 2). V relaxačním čase T2 dochází k úbytku příčné magnetizace (obrázek 2).



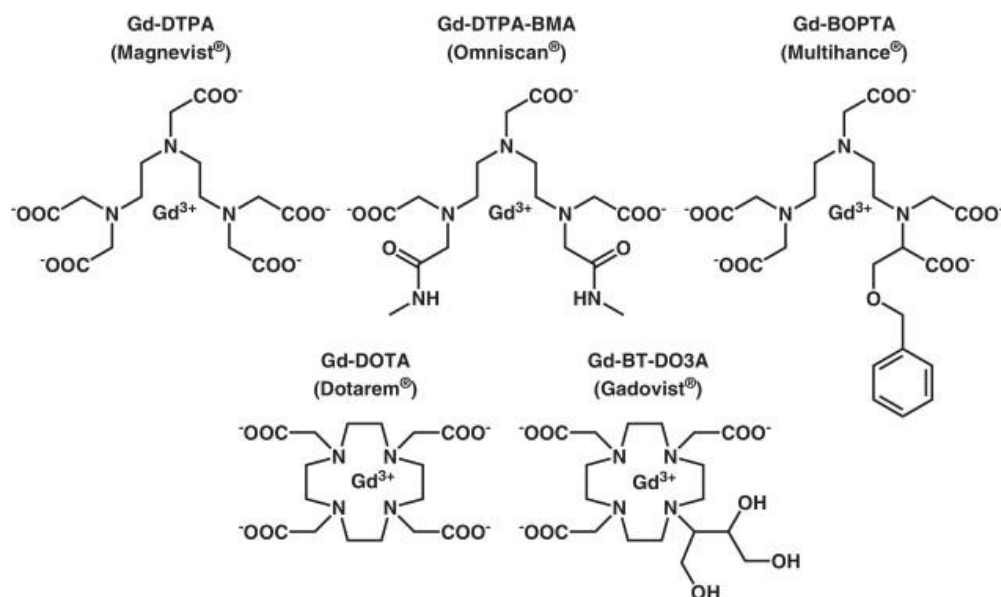
Obrázek 2 – T1 a T2 relaxační časy v MRI [44]

Rozdíly v biochemické struktuře tkání jsou pak zjištěny ze skutečnosti, že se zdravé a poškozené tkáně liší v T1 a T2 relaxačních časech a také v protonové hustotě [43, 45].

Pokud je kontrast záznamu zobrazované tkáně nedostatečný, využívají se k jeho zlepšení tzv. **kontrastní látky**. Jejich aplikací dojde k usnadnění relaxace protonů a tím ke snížení doby jednoho nebo obou relaxačních časů. Výsledný záznam má pak díky přítomnosti kontrastní látky vyšší míru rozlišení jednotlivých tkání a dochází také ke zvýšení viditelnosti případných patologických jevů v dané tkáni. Kontrastní látky pro MRI se podle svých vlastností dělí na dva typy. Paramagnetické obsahují ve své molekule lanthanoid, zejména gadolinium. Superparamagnetické látky jsou tvořeny především malými částicemi oxidů železa, které nacházejí své uplatnění zejména při vyšetření mízních uzlin [46].

V roce 1988 byly poprvé uvedeny na trh kontrastní látky s gadoliniovým základem (gadolinium based contrast agents – GdCAs) pro diagnostiku patologických nálezů v tkáni. Trojmocné gadolinium má díky přítomnosti sedmi nepárových elektronů silné paramagnetické účinky a výrazně zkracuje T1 a T2 relaxační časy. Gadolinitý iont je ovšem vysoce toxický, a tak je nutno ho navázat na ligandy, s nimiž pak utváří hydrofilní Gd-chelátové komplexy. Aby tyto komplexy byly netoxické je vyžadována jejich vysoká stabilita. Chelátory mohou mít různou

chemickou strukturu – ionickou, neionickou, lineární či makrocyclickou. [47]. Na obrázku 3 jsou znázorněny příklady lineárních a makrocyclických GdCAs.



Obrázek 3 – Příklady lineárních a makrocyclických kontrastních látek na bázi gadolinia [48]

Vhodným chelatačním činidlem je například kyselina diethylenetriaminpentaoctová. Současné schválené preparáty jsou: gadobenát (MultiHance), gadobutrol (Gadovist), gadodiamid (Omniscan), gadopentetate (Magnevist), gadoterát (Dotarem), gadoteridol (ProHance), gadoversetamid (OptiMARK), gadoxetát (Eovist), a gadofosveset (Ablavar). Volný Gd^{3+} je velmi toxický a svými rozměry téměř totožný s Ca^{2+} . Podobnost těchto dvou kationtů může vést ke kompetitivní inhibici biologických procesů vyžadujících přítomnost Ca^{2+} . Gd^{3+} se pak může vázat na Ca^{2+} vazebné enzymy (namísto Ca^{2+}) a ovlivňovat tak napěťově řízené vápníkové kanály, což způsobuje nepříznivé biologické účinky [49].

Počátkem 80. let minulého století se magnetická rezonance stala nepostradatelnou metodou v diagnostických zobrazovacích metodách. Od roku 1988 se v MRI začaly používat kontrastní látky na bázi Gd, které jsou v současnosti podávány při 33 – 50 % vyšetřeních. Šest z devíti dostupných látek je vylučováno pouze ledvinami, zbývající tři látky se vylučují i prostřednictvím hepatocytů do žlučového systému (rozmezí 4 – 50 %). Právě exkrece močí je cestou těchto kontrastních látek do odpadních vod. Vzhledem k jejich vysoké stabilitě žádná z nich není v čistírnách odpadních vod (ČOV) významně odstraněna, proto dochází k jejich naředění do povrchových vod skrze vyčištěné vody z ČOV. Teglmann a kol. ukázali, že úpravní vody dokáží odstranit méně než 10 % kontrastních látek na bázi Gd a že kontrastní látky jsou významným zdrojem antropogenního znečištění [50].

Od začátku používání těchto kontrastních látek bylo do září roku 2016 odhadem podáno celosvětově 200 milionů dávek GdCAs. Toto číslo se však rapidně navyšuje, a to zejména kvůli navyšování počtu MRI skenerů. Odhaduje se, že roční celosvětová spotřeba Gd pro tento účel činí 22 – 66 tun, což je významný podíl z celkové produkce Gd, které se odhaduje na 400 tun/rok. Tento fakt má za následek zvyšující se vstup Gd³⁺ do životního prostředí, a to zejména v hustě obydlených oblastech s rozvinutou zdravotní péčí [51].

Kummerer a Helmers zjistili, že roční emise Gd v roce 2000 z univerzitní nemocnice ve Freiburgu, která nabízí všechny lékařské služby včetně MRI, se pohybovaly mezi 2,1 a 4,2 kg ročně, což vede k teoretické koncentraci 8,5 – 30,1 mg/l v odpadu produkovaném danou nemocnicí. Odhadovaná roční emise německých nemocnic na základě počtu MRI skenerů v Německu se pohybovala v rozmezí 484 – 1160 kg. Podobná studie byla provedena i v San Francisco Bay, kde navíc pozorovali, že během posledních 2 dekad vzrostla koncentrace vyprodukovaného antropogenního Gd z 8,27 pmol/kg na 112 pmol/kg [26, 52].

1.4 Výskyt gadolinia v životním prostředí

1.4.1 Gadoliniová anomálie

V geologii se termín „anomálie“ používá pro stav vybočující od normálních hodnot. Důsledkem průniku antropogenního Gd do životního prostředí dochází k růstu jeho koncentrace ve vodě i půdě oproti jeho přirozené hladině geologického pozadí i ostatním REE. Bau a Dulski tuto anomálii zaznamenali v roce 1996. Od té doby byla gadoliniová anomálie dokumentována celosvětově a pozorována v mnoha řekách, jezerech, pobřežních vodách, a dokonce i v kohoutkové vodě [53].

V současné době neexistuje žádná standardní metodika, jak kvantifikovat geogenní pozadí Gd (Gd*) ve vzorcích vody/půdy, ale existuje několik možných postupů k jeho výpočtu. Určení distribuce REE je založeno na jeho normalizaci vzhledem k referenčnímu geologickému standardu, který zastupuje průměrné složení REE ve svrchní části zemské kůry. Výpočet Gd anomálie je možný např. pomocí rovnic (1 – 4). Mezi výsledky jednotlivých rovnic jsou mírné rozdíly. Použití rovnice s Nd a Dy má tendenci maximalizovat anomálii a použití Sm a Nd má tendenci ji naopak minimalizovat. Všechny rovnice však poskytují proporcčně shodné výsledky, tj. pro vzorek s nejnižší (nejvyšší) anomálií je vždy nejnižší (nejvyšší) výsledek bez ohledu na metodu výpočtu. Anomálie lze porovnávat pouze v případě, že jsou vypočítány stejným způsobem pro všechny vzorky [53, 54].

$$1. \quad \text{Gd} / \text{Gd}^* = \text{Gd}_{\text{PAAS}} / (0,33 \times \text{Sm}_{\text{PAAS}} + 0,67 \times \text{Tb}_{\text{PAAS}}) \quad [55]$$

$$2. \text{ Gd} / \text{Gd}^* = \text{Gd}_{\text{PAAS}} / 10^{(2 \times \log \text{Sm}_{\text{PAAS}} - \log \text{Nd}_{\text{PAAS}})} \quad [56]$$

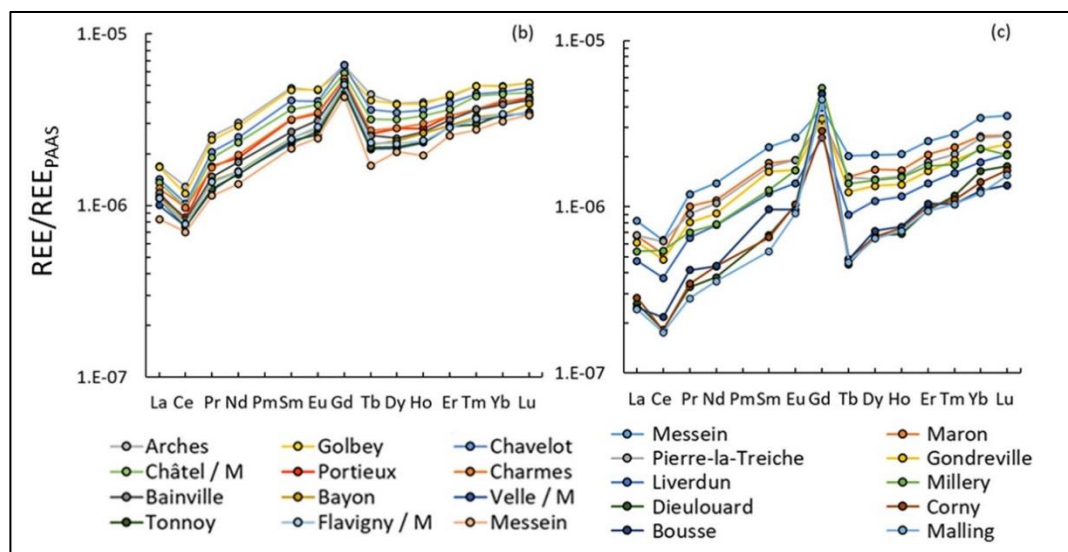
$$3. \text{ Log Gd}^* = (4 \times \log \text{Eu}_{\text{PAAS}} - \log \text{Nd}_{\text{PAAS}}) / 3 \quad [57]$$

$$4. \text{ Gd} / \text{Gd}^* = \text{Gd}_{\text{PAAS}} / (0,4 \times \text{Nd}_{\text{PAAS}} + 0,6 \times \text{Dy}_{\text{PAAS}}) \quad [58]$$

Antropogenní gadolinium je pak vypočítáno odečtením geogenního Gd od celkového Gd (Gd_{total}) viz rovnice

$$5. \text{ Gd}_{\text{total}} - \text{Gd}^* = \text{Gd}_{\text{anth}}$$

Gd^* je koncentrace geogenního Gd, Gd_{anth} je hodnota koncentrace antropogenního Gd, PAAS – Post-Archean Australian Shale. Grafické znázornění pozitivní Gd anomálie je znázorněno na obrázku 4.



Obrázek 4 – Grafické znázornění výpočtu Gd anomálie pomocí PAAS normalizace [54]

1.4.2 Gadolinium ve vodním prostředí

Vstup antropogenního Gd do vodního prostředí je největší mírou způsoben používáním kontrastních látek v magnetické rezonanci, které jsou rozpustné ve vodě a vysoce stabilní [59].

Pacientovi je aplikován přibližně 1 g Gd ve formě organického komplexu. Takovýto komplex Gd není v lidském těle metabolizován a v nezměněné podobě je vylučován ledvinami s následnou exkrecí močí. Doba, za kterou mohou být GdCAs kompletně odstraněna z lidského těla, se poměrně liší. Exkrece vykazuje nejprve počáteční rychlou eliminační fázi (poločas přibližně 2 hodiny) následovanou pomalejším uvolňováním o poločase přibližně 6 dní [60]. Existuje však také studie, která uvádí detekci kontrastních látek u pacientů 39 dní poté, co podstoupili MRI [54]. Po exkreci z těla ledvinami se komplex dostává do odpadního systému. V důsledku jeho vysoké stability dojde k jeho odstranění v ČOV maximálně z 10 %,

neodstraněný zbytek pak přechází do povrchových vod. Ve větších a rozvinutých městech (zejména s rozvinutou zdravotnickou péčí) tak dochází k detekci pozitivní Gd anomálie [61].

Dalším zdrojem antropogenního Gd, který způsobuje znečištění vod, je odpad z průmyslových závodů. Zde však míra znečištění není tak markantní, neboť převážná většina těchto závodů nelikviduje odpad prostřednictvím kanalizačního systému. Problém však může nastat v případě nelegálních skládek, s možnými průsaky nežádoucích antropogenních kontaminantů do životního prostředí [62].

Jakmile GdCAs dosáhnou vodního prostředí, jsou zředěny na koncentrace ng/l – µg/l, což je alespoň o jeden řád pod úroveň toxicity iontové formy pro člověka. Je ale potřeba brát v úvahu potenciální toxicitu Gd společně s dalšími prvky ze série lanthanoidů. Zvýšená koncentrace antropogenních lanthanoidů zvyšuje rizika pro vodní organismy, které mají schopnost přijímat lanthanoidy skrze kůži, žábry a trávící systém [53].

Jelikož klasické ČOV neodstraňují cheláty Gd, dochází k jejich uvolňování do životního prostředí. S příchodem moderních instrumentálních metod je možné provést podrobnou speciální analýzu těchto chelátů ve vzorcích životního prostředí [63]. Vliv kontaminované vody s vyšší koncentrací Gd na zdraví člověka zatím není dostatečně prozkoumán, neboť nebylo zatím provedeno dostatečné množství studií o tom, zda se projeví akumulace Gd v lidském těle při opakovaném požití kontaminované vody.

1.4.3 Antropogenní gadolinium v pitné vodě

Aby voda byla prohlášena za pitnou, je nezbytné, aby splňovala parametry, které jsou zakotveny v Zákoně 258/2000 Sb. O ochraně veřejného zdraví a Vyhlášce MZe ČR 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Pitná voda musí být zdravotně nezávadná a při trvalém používání nesmí vyvolat onemocnění nebo poruchy zdraví přítomností mikroorganismů nebo látek ovlivňujících akutním, chronickým či pozdním působením látek na zdraví fyzických osob a jejich potomstva [64].

Světová zdravotnická organizace vydala pokyny k chemické bezpečnosti pitné vody. Obsah REE ve vodě ovšem není nijak omezen. Existuje však návrh „bezpečné“ koncentrace 2 µg/l pro REE v pitné vodě dle De Boer a kol. (1996) [65].

Jak již bylo zmíněno, největším zdrojem antropogenního Gd je nemocniční odpad. Stále zvyšující se potřeba používání GdCAs v magnetické rezonanci vede k rozsáhlé kontaminaci sladkovodních systémů a systémů pitné vody. Předchozí předpoklady, že jsou GdCAs stabilní

během celého hydrologického cyklu, začínají být v posledních letech vyvraceny. Stabilita je závislá na typu organického ligandu, ale zároveň také na fyzikálně-chemických podmínkách. Tyto komplexy mohou být ve vodním prostředí degradovány. V čističkách odpadních vod, které dezinfikují vodu UV zářením, může docházet k degradaci stabilních komplexů GdCAs [66].

REE jsou transportovány řekami jak v pevné (suspendované částice), tak v rozpuštěné formě. Poprvé byla pozitivní anomálie Gd v řekách popsána v roce 1996 (Bau a Dulski) [55]. Od té doby byly GdCAs nalezeny v odpadních vodách z nemocnic, čištění odpadních vod a dalších povrchových vod, kterou zaznamenal například Birka a kol. (2013) [67]. Zvýšené koncentrace Gd byly detekovány i ve venkovských oblastech, kde nejsou v blízkosti odpadní vody odvádějící odpad z MRI. Toto dokládá studie Brünjes a kol. provedená v roce 2016 [68]. Přítomnost kontrastních látek ve vodách ve vzdálených lokalitách od nemocnic je způsobena velkým počtem ambulantních pacientů, kteří nejsou po MRI diagnostice hospitalizováni a jsou posláni domů. Kulaksiz a Bau (2011) [57] stejně jako další studie prokázali zvýšenou koncentraci Gd i v pitné vodě. To, že je pozitivní gadoliniová anomálie ve vzorcích vody celosvětová záležitost, dokládá tabulka 1.

Přítomnost antropogenního Gd v městské pitné vodě může být rizikové pro velké gastronomické řetězce jako jsou restaurace typu fast-food, které mají vysoký odbyt nápojů. V neznámějších a nejnavštěvovanějších takovýchto restauracích, jako jsou McDonalds a Burger King, se nealkoholické nápoje, jako je Coca-Cola, připravují v takzvaných soda fontánách, kde se koncentrovaný sirup dodávaný společností Coca-Cola Company mísí s místní vodou z vodovodu a CO₂ v poměru voda / sirup 4 : 5. Spolehlivé informace o čištění vody z vodovodu používané v takových soda fontánách jsou vzácné [69]. Antropogenní kontaminace nápojů na bázi vody z vodovodu, jako je Coca-Cola, byla zaznamenána pouze v jediné studii, kterou provedl Eschauzier a kol. v roce 2013. Tato studie potvrzuje, přítomnost antropogenního Gd ve fontánách a jejich přenos do nápojů [70]. Ačkoli kontrastní látky Gd nepředstavují v těchto koncentracích zdravotní riziko, jejich výskyt v takto připravených nápojích odhaluje potenciální expozici člověka jiným, možná škodlivým sloučeninám, které stejně jako Gd nejsou odstraněny v úpravách vody, jako jsou léčiva a látky narušující endokrinní systém [71].

Tabulka 1 – Celkové koncentrace Gd a anomálie Gd hlášené v nekontaminovaných vodných vzorcích.

Typ vzorku	Zkoumaná oblast	LOD	Gd	Gd_{SN}/Gd*_{SN}	Publikace
Voda z vodovodu	Východní Berlín, Německo	-	2,3–4,2 pmol/l	0,95–1,70	Kulaksiz a Bau (2011) [57]
	Wivenhoe Dam, Austrálie	0,48 pmol/l	16,0 pmol/kg	1,07	Lawrence a kol. (2009) [72]
	Somerset Dam, Austrálie	0,48 pmol/l	64,3 pmol/kg	1,09	
	Brisbane, Austrálie	0,48 pmol/l	15,5 pmol/kg	1,04	
	Praha, Česká republika	-	2,1 nmol/l	1,2	Möller a kol. (2002) [73]
Podzemní voda	Hind Well, Hawaii	0,6–6,0 pmol/kg	41,2 pmol/kg	1,08	Johannesson a kol. (2017) [74]
	Berlín, Německo	-	8,4 pmol/l	1,12	Kulaksiz a Bau (2011) [57]
	Vlastějovický pramen, Česká rep.	-	19,4 nmol/l	1	Möller a kol. (2002) [72]
Řeky	Wangsuk stream, Jižní Korea	-	26,0 pmol/l	1,34	Song a kol. (2017) [75]
	Wiembach Creek, Německo	-	1,5 ng/kg	0,98	Kulaksiz a Bau (2011) [57]
	Spring Creek, USA	0,01–0,1 pg/ml	26,3 pmol/l	1,47	Bau a kol. (2006) [56]
	Amazon river, Jižní Amerika	-	0,0123 µg/l	1,2	Gaillardet a kol. (2003) [69]
	Västerdalälven River, Švédsko	-	265,0 pmol/kg	1,2	Bau a Dulski (1996) [55]
	Dhünn River, Germany	-	8,9 pmol/kg	1,6	
Jezera	Lake Värmeln, Švédsko	-	232,0 pmol/kg	1,2	

Dolní index, SN, označuje normalizaci obsahu Gd v kontinentální kůře (pravidelně se používal PAAS) a horní index * označuje hodnotu přirozeného pozadí.

1.4.4 Možnosti odstranění kontrastních látek na bázi Gd z pitné vody

Akumulace Gd vodními a suchozemskými organismy z okolního prostředí je vstupem do potravního řetězce. V této souvislosti je aktuální vyvinout metody, které efektivně a zároveň šetrně odstraní Gd z vodního prostředí, případně najít postupy, které zabrání úniku moči pacientů podstupujících diagnostiku MRI do odpadních vod [76].

Způsoby odstranění kontrastní látek se odvíjejí od jejich chemické struktury. Lineární GdCAs bývají díky jejich jednodušší struktuře snadněji odstranitelné malými úpravami konvenčních metod. Důležitou roli hraje také pracovní pH, od kterého se odvíjí protonovaná forma Gd. Při vývoji metod k odstraňování GdCAs je také nutné zohlednit jejich transformaci v prostředí, kde se v konečné fázi mohou vyskytovat jak původní (nezměněné) kontrastní látky, ve volné iontové formě nebo jako nově vzniklý chelát ovlivněný změnami při transportu. Dosud žádná studie nepopsala proces transmetalace s půdními kationty, přesto je třeba brát v úvahu i tento proces, který vede ke tvorbě nových komplexů [77].

Jedním z nejznámějších absorpčních prostředků je **aktivovaný (aktivní) uhlík**. Jedná se o uhlík vysoké čistoty, s velkým aktivním povrchem a velkou porozitou. Aktivovaný uhlík lze vyrábět z různých surovin např. z lignocelulózy, jejímž zdrojem jsou zemědělsko-průmyslové odpady. Vysoký obsah těkavých látek v těchto materiálech podporuje vznik pórovité struktury během procesu karbonizace. Kromě toho lze k získání porézního aktivního uhlí použít různé aktivační procesy [78]. Mechanismus účinku odstranění GdCAs pomocí aktivního uhlíku závisí na jeho porozitě a na přítomnosti funkčních skupin na jeho povrchu a zároveň na protonovaných formách GdCAs. Povrch aktivního uhlíku má amfoterní charakter a závisí na pH pracovního roztoku. Původní nezměněné formy GdCAs se vyskytují převážně jako neutrální nebo pozitivní molekuly. Sorpce GdCAs na aktivní uhlík tak silně závisí na pH roztoku [78, 79]. Ve většině ze studovaných případů se protonované formy GdCAs interagovaly skupinami obsahujícími kyslík [80].

Koagulace a flokulace, ke které dochází v procesu úpravy vody, není efektivním nástrojem pro odstranění všech druhů GdCAs, ale uvádí se, že dochází k odstranění alespoň některých lineárních GdCAs [81, 61]. Většina komerčně používaných koagulantů je na bázi železitých nebo hliníkových solí (např. FeCl_3 a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), což jsou Lewisovy kyseliny tvořící kyselá mikroprostředí. Za těchto podmínek jsou lineární GdCAs destabilizovány, což vede k rychlé transmetalaci. Tvorba vloček hydroxidu železitého také napomáhá odstranění Gd^{3+} z roztoku

kvůli vysoké sorpční afinitě lanthanoidů k této formě železa. Pokud je Gd^{3+} uvolněno z GdCAs komplexů lze tento postup využít k získání Gd ze splaškové vody [82].

Slibných výsledků v odstranění GdCAs bylo dosaženo pomocí pokročilých **oxidačních procesů** založených na tvorbě OH radikálů *in situ* pomocí různých chemických látek, fotochemické, sonochemické nebo elektrochemické reakce. Zatímco přímé reakce mezi GdCAs a ozonem jsou nevýznamné, ošetření kombinací UV-C záření a peroxidu vodíku účinně degraduje GdCAs během 24 hodin. Ukázalo se, že nízkenergetické (15 W) ozáření UV-C po dlouhou dobu (> 12 h) degraduje všechny typy GdCAs, ale tyto podmínky nemůže splnit většina komerčních zařízení na sanitaci vody [53].

Birka a kol. (2016) uvedli řadu produktů degradace z lineárních komplexů Gd-BOPTA (gadobenát-dimeglumin – Multihance) po aplikaci UV záření, zatímco jiné komplexy jako makrocyclické Gd-DOTA (gadoterát meglumin – Dotarem) a Gd-BT-DO3A (gadobutrol – Gadovist) a lineární Gd-DTPA (gadopentát dimeglumin – Magnevist) nevykazovaly žádnou degradaci ani po 300 min [83].

Během výroby pitné vody lze zlepšit čištění vody pomocí provozně drahé **reverzní osmózy**, protože to je jediný účinný způsob, jak účinně odstranit GdCAs. Reverzní osmózu lze použít jako úpravu pitné vody nebo jako poslední krok čištění odpadních vod, aby se zabránilo emisím Gd do vodního prostředí. Vzhledem k vysokému procentu ambulantních pacientů, kteří podstupují vyšetření magnetickou rezonancí, by ošetření pouze nemocničních odpadních vod nezabránilo rostoucímu vstupu GdCAs do zdrojů sladké vody [81].

Mezi technologiemi pro recyklaci REE se slibná alternativa jeví **biosorpce**. Sorpce je chemický proces, při kterém vzniká vazba mezi látkou v kapalném nebo plynném stavu a pevným povrchem. Pokud je sorbent biologického původu jedná se o biosorpci. Z široké řady biologických materiálů, které mohou být použity jako sorbenty, se ukázalo, že biomasa řas je schopná účinně odstraňovat kovy z kontaminovaných roztoků [84]

Schopnost vázat kovy na svou strukturu je výsledkem přítomností rozmanitých funkčních skupin a počtu dostupných vazebných míst na povrchu řas. Při sorpci se uplatňují procesy jako iontová výměna, komplexace a elektrostatické interakce. Pro sorpci prvků vzácných zemin byla se slibným výsledkem použita imobilizovaná biomasa řas, ale jsou sledovány i sorpční schopnosti živých řas. Henriques a kol. popsali použití *Ulva lactuca*, *Fucus vesiculosus* a *Gracilaria gracilis* pro odstraňování rtuti z vod kontaminovaných kovy [85].

Jacinto a kol. (2018) jako první použili pro sorpci REE žijící makrořasy, konkrétně *Gracilaria gracilis*. Makrořasy byly vystaveny roztokům solí jednotlivých Y, Ce, Nd, Eu a La a jejich směsi o koncentraci 500 µg/l. Došlo k odstranění až 70 % REE za 48 hodin. Při použití směsných modelových roztoků nebyla prokázána selektivní sorpce jednotlivých prvků. U jednoprvkových modelových roztoků byla pozorována větší míra sorpce REE makrořasou než pro smíšené roztoky obsahující více prvků. Zároveň nebyla zaznamenána žádná úmrtnost ani nepříznivý vliv na růst řasy [86]. Nevýhodou použití živých řas je fakt, že mohou absorbovat do buněk toxické prvky, které pak vlivem toxicity mohou omezit jejich použití [79]. Většina studií zabývající se odstraněním REE používá jako biosorbent inaktivní biomasu, jako např. Vijayaraghavan a kol., kteří hodnotili schopnost hnědé mořské řasy *Turbinaria conoides* odstranit La, Ce, Eu a Y. Dle jejich výsledků se tato řasa jeví jako dobrý biosorbent pro všechny čtyři sledované prvky. Bylo zjištěno, že pH významně ovlivňuje biosorpční proces. pH 4,9 ($\pm 0,2$) bylo shledáno jako optimální pro účinnou biosorpci REE. Studie také sledovala biosorpční mechanismus probíhající iontovýměnnými reakcemi mezi lanthanoidovými ionty a karboxylovými skupinami přítomnými na povrchu řasy [87].

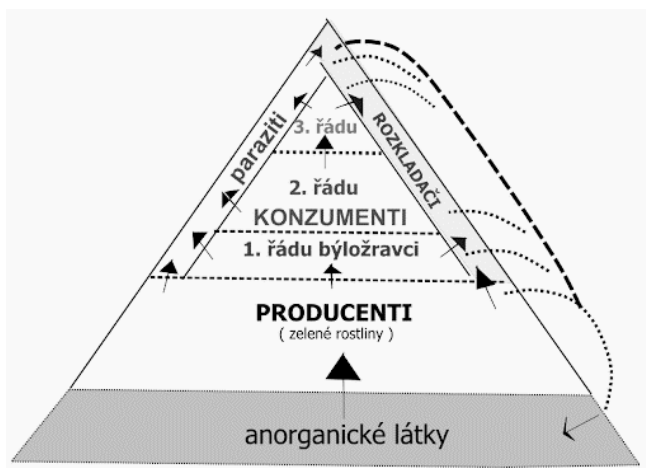
Mimo výše zmíněné postupy vedoucí ke snížení nebo odstranění GdCAs ve vzorcích vody byl také zkoumán mnohem jednodušší, avšak po personální stránce náročnější způsob odstranění GdCAs. **Sběrem moči přímo od pacientů** po dobu nejméně 24 hodin po podání GdCAs. To by vyžadovalo sběr moči nejen v nemocnicích, ale také v domácnostech pacientů. Lze vyrobit nepropustné pytle/vaky za použití superabsorpčních polymerů. Studie v Německu zjistila, že ačkoli byli zdravotničtí pracovníci skeptičtí ohledně integrace těchto vaků do jejich péče, došlo k příznivému přijetí ze strany pacientů. Sběr moči by takto umožnil získat a recyklovat Gd z GdCAs a zabránit úniku technologicky významného Gd do vodního prostředí. Na extrakci z polymerních materiálů či moči by musel navazovat rozklad GdCAs, ale výhodou jsou relativně vysoké koncentrace v těchto matricích na rozdíl od regenerace zředěného Gd z odpadních vod. GdCAs by mohly být degradovány kombinací H₂O₂ a UV záření a získány pomocí různých existujících metod zelené technologie, jako je biosorpce, které se již používají pro lanthanoidy z odpadních vod [88].

1.5 Přestup antropogenního gadolinia a ostatních REE do potravního řetězce

Se zvyšující se kontaminací vody antropogenním gadoliniem roste riziko jeho přenosu do potravních řetězců počínajících vodní biotou. Stejně tak může dojít ke vstupu Gd antropogenního původu prostřednictvím suchozemských rostlin rostoucích v oblastech

zavlažovaných znečištěnou vodou nebo rostlin a živočichů rostoucích v kontaminovaných vodních ekosystémech [89].

Potravní řetězec popisuje vzájemné vztahy mezi jednotlivými rostlinami a živočichy v ekosystému. Potravním řetězcem je znázorněn přesun energie a biologického materiálu z jedné trofické úrovně na další. Zařazení do určité trofické úrovně se odvíjí od toho, jak vzdáleny jsou od primárních producentů. Grafické znázornění potravního řetězce pomocí potravinové pyramidy je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 5 – Schéma potravní pyramidy v ekosystému [90]

První trofickou úrovní jsou primární producenti, tedy autotrofní organismy (především rostliny, případně fototrofní nebo chemotrofní bakterie), které z anorganických látek vytváří biomasu. Další částí potravního řetězce jsou konzumenti, heterotrofní organismy, které konzumují organické látky vytvořené rostlinami. Konzumenty lze dělit na konzumenty 1. řádu (fytofágové, bakteriofágové), následované konzumenty vyšších řádů (zoofágové). Součástí každého potravního řetězce jsou také rozkladači (dekompozitoři), kteří rozkládají zbytky těl a jejich odpady, tím je docíleno návratu látek do oběhu. Tyto látky pak slouží jako výživa pro producenty. Většina organismů je součástí více potravních řetězců [89].

Příjem potravy je nezbytný proces zajišťující organismu výživné látky, které slouží jako zdroj energie a materiálu pro život a růst organismu. S přijatou potravou však organismu kromě potřebných nutrientů přijímá i látky neesenciální a organismu škodlivé. Přestup kontaminujících látek z prostředí do těla konzumenta je důsledkem procesů jako biosorpce, bioakumulace, bioobohacování nebo biokoncentrace [91].

Biosorpce a bioakumulace jsou součástí koloběhu hmoty v životním prostředí, probíhají trvale v každé biomase. Při biosorpci se látky vážou na povrch buněčné stěny. Bioakumulace je

výsledkem buněčného metabolismu a látky se hromadí uvnitř buňky [91]. Dalším ze základních rozdílů mezi oběma procesy je jejich kinetika a hodnoty aktivační energie. Aktivační energie potřebná pro biosorpci je asi 21 kJ/mol, což je v souladu s fyzikální podstatou procesu. Aktivační energie pro bioakumulaci je asi 63 kJ/mol, což odpovídá biochemickému procesu [92].

Biosorpce nebo bioadsorpce jsou jednoduché fyzikálně-chemické procesy připomínající konvenční adsorpci nebo iontovou výměnu. Rozdíl spočívá v povaze sorbentu, který je v tomto případě materiálem biologického původu [91]. Mechanismus sorpce na povrchu buněk je nezávislý na buněčném metabolismu. Jedná se tedy o metabolicky pasivní proces. Biosorpce je založena na interakci mezi kovem a funkčními skupinami buněčné stěny. Buněčná stěna se skládá hlavně z polysacharidů, lipidů a proteinů, které mají mnoho vazebných možností pro kovy [92].

Bioakumulace je intracelulární akumulace kovů. Tento proces zahrnuje vazbu kovů na intracelulární sloučeniny, intracelulární srážení, methylyaci a další mechanismy [92]. V prvním kroku dochází k biosorpci s následným transportem kontaminujících látek do vnitřku buňky. K tomuto transportu dochází především prostřednictvím energeticky náročných aktivních transportních systémů. Jelikož je tento proces závislý na buněčném metabolismu, může být inhibován metabolickými inhibitory, jako je nízká teplota nebo nedostatek zdrojů energie [91]. Chemické látky jsou při bioakumulaci akumulovány organismy přímo z okolního média nebo prostřednictvím potravy.

Při **biokoncentraci** dochází k akumulaci kontaminující látky přímo ze zevního prostředí, nikoliv potravou. Výsledkem biokoncentrace je, že obsah kontaminující látky v organismu je vyšší než její obsah ve vodním prostředí. K tomu dochází v důsledku neschopnosti organismu vyloučit či snížit množství přijaté látky v důsledku kontinuálního příjmu a nedostatečnosti jejího vyloučení. K vyjádření úrovně biokoncentrace numerickým způsobem se využívá faktor biokoncentrace (BCF) definovaný jako poměr koncentrace kontaminantů v biotě (c_{biota}) ku jeho koncentraci v okolním prostředí ($c_{\text{prostředí}}$) v rovnovážném stavu (rovnice 6) [93]. Schopnost biokoncentrace je výrazně závislá na rozpustnosti dané látky ve vodě.

$$6. \quad \text{BCF} = c_{\text{biota}} / c_{\text{prostředí}}$$

Biokoncentrace a bioakumulace může vyústit v **biomagnifikaci** nebo-li bioobohacování. Původně byl termín biomagnifikace definován jako stav, kdy koncentrace kontaminující látky v organismu převyšuje koncentraci kontaminující látky v jeho stravě, pokud je hlavní cestou

expozice kontaminantu potravou. Biomagnifikace vede k nárůstu koncentrace kontaminantů s průchodem dvěma a více úrovněmi trofického řetězce. Numerické vyjádření biomagnifikace vyjadřuje biomagnifikační faktor (BMF), který lze vypočítat poměrem koncentrací látky v organismu ($C_{\text{organismus}}$) ku koncentraci látky obsažené v přijímané potravě (C_{potrava}) viz rovnice 7 [94].

$$7. \text{ BMF} = c_{\text{organismus}} / c_{\text{potrava}}$$

1.5.1.1 Přestup kontaminantů z vody a půdy do bioty

Prostředí je dynamický systém a každá změna se projeví v atmosféře, povodí, půdě i na živých organismech [95]. Kontaminanty mohou být ve vzduchu, vodě, sedimentu, půdě, prachu, potravinách, biotě i spotřebním zboží. Kontaminant uvolněný ze zdroje, podléhá transportu a transformaci. Po vstupu do prostředí je kontaminující látka unášena spolu se složkou, dochází k jejímu transportu v kompartmentu (např. ve vzduchu nebo půdě), přechází mezi složkami (např. mezi vzduchem a vodou, vzduchem a půdou nebo vodou a půdou) a je transportována chemicky či pomocí mikroorganismů. Pro posouzení distribuce dané látky je nutné nejprve charakterizovat dané prostředí. V prostředí je kontaminant ovlivňován prouděním, teplotou, světlem či jeho chemickým složením (pH, redoxní potenciál, přítomnost anorganických iontů, organický materiál či velikostí a typem přítomných částic prostředí). Jeho osud ovlivněn i vlastnostmi bioty (počtem, povrchem, množstvím tuku, stupněm v trofické pyramidě atd.) [96, 97].

Polarita kontaminantu výrazně ovlivňuje pohyb látek v prostředí a organismu. Je dána rozložením náboje v molekule, který má vliv na rozpustnost sloučeniny a její pohyb v biosystémech, na celkovou reaktivitu a na sorpční vlastnosti. Ionty jsou dobře rozpustné ve vodě a sledují při pohybu v prostředí pohyb vodního média. Neutrální látky nejsou nositeli elektrického náboje. Mohou se ale lišit rozložením parciálního náboje na molekule – svojí polaritou. Látky s vysokou polaritou mají tendenci být hydrofilní a málo rozpustné v tucích. V organismu se pohybují ve vodných roztocích a špatně překonávají hydrofobní bariéry (buněčné membrány). Naopak látky s nízkou polaritou mají tendenci se rozpouštět a hromadit v tucích a jsou málo rozpustné ve vodě. V biosystémech se váží na lipidy a lipoproteiny. Dochází tak k jejich hromadění v organismech i ekosystémech a kumulují se v potravním řetězci [98].

Fyzikálně-chemickým parametrem určeným pro predikci distribuce látek mezi složkami je rozdělovací koeficient oktanol – voda (K_{ow}) (rovnice 8). Voda představuje polární, oktanol

nepolární prostředí. Určení K_{ow} se provádí laboratorním testem, kdy je testovaná látka protřepávána ve směsi vody a oktanolu po dobu nutnou k dosažení rovnováhy s následným stanovením koncentrace testované látky v obou frakcích. Tím se ukáže, jestli je látka schopná přetrvat spíše v prostředí s vysokou nebo nízkou polaritou.

$$8. \quad K_{ow} = \frac{\text{koncentrace látky v oktanolu}}{\text{koncentrace látky ve vodě}}$$

Jelikož se hodnoty K_{ow} u různých látek řádově liší, pro jejich srovnání se tak používá $\log K_{ow}$. Čím je hodnota K_{ow} vyšší, tím je látka více lipofilní. Je-li například $\log K_{ow}$ vyšší než 2,6, daná látka je lipofilní a hydrofobní se schopností kumulovat se v tukové tkáni s následnou akumulací v potravním řetězci. Lipofilní látky mají tendenci se v prostředí pevně vázat na organické struktury, pomaleji se rozkládají, což jim umožňuje kumulaci v potravních řetězcích.

Kromě polarity hraje důležitou roli také forma výskytu daného kontaminantu (kovu) v prostředí. Jeli kov přítomen ve formě volného kationtu, zvyšuje se tím jeho mobilita ve vodném prostředí. V případě vazby kovu na nerozpustné sloučeniny dochází k jeho imobilizaci, jeho nedostupnosti pro živé organismy a snižuje se environmentální riziko. Vazbou kovu na organické molekuly dochází k tvorbě organokovových sloučenin, jejichž toxicita se liší od toxicity původního kovu a je ovlivněno i chování v prostředí. [97, 98].

Chování REE ve vodních systémech je velmi ovlivněno podmínkami prostředí. V prostředí povrchových vod podléhají REE frakcionaci mezi koloidními a rozpuštěnými frakcemi. REE, které tvoří mobilnější frakce, jsou velmi citlivé i na malé změny pH, redoxního potenciálu, přítomnosti jiných solí a koncentraci komplexotvorných činidel ve vodním prostředí [99].

K expozici kontaminujícím látkám ve vodě může dojít přímým požitím (např. pitnou vodou) nebo nepřímo např. konzumací potravin a nápojů připravených z vody. Může také dojít k náhodnému požití (např. polknutí vody při plavání), kontaktu s pokožkou nebo vdechováním vodních par. Vodní biota (ryby, koryši i rostliny) může být kontaminována v důsledku přítomnosti cizorodých látek ve vodních útvarech. Kontaminanty jsou akumulovány ve svalech, tuku a dalších tkáních [97]. K přechodu kontaminantu z vodního prostředí do bioty dochází skrze bentické organismy, které přijímají kontaminanty ze sedimentů a následně je bioakumulují, případně skrze znečištěné povrchové nebo podzemí vody, které jsou zvířaty nebo člověkem využívány jako zdroj pitné vody.

Přestup kontaminantů do bioty je možný i v půdě, která může být znečištěna v důsledku přímých nebo nepřímých emisí či depozicí atmosférických kontaminantů. Kontaminující látky

v půdě mohou migrovat prostřednictvím pórové vody. Půdní kontaminanty mohou erodovat a mohou být splachovány do blízké půdy nebo do sousedních vodních systémů. V půdě je důležitým mechanismem ovlivňujícím mobilitu látek sorpce a desorpce, ke kterým dochází na rozhraní dvou fází. Rovnovážný charakter sorpčního procesu je důležitý, neboť změnou koncentrace může docházet k změně množství zachycené látky. Významnou roli zde hrají přírodní sorpční materiály, jako je organická hmota, která má schopnost vázat organické lipofilní kontaminanty a těžké kovy. Hydroxidy hliníku a železa jsou schopny vázat organické látky a těžké kovy [98].

Vlastnosti půdy mají vliv na osud a transport půdních kontaminantů. Kontaminující látky mohou být fyzikálně nebo chemicky adsorbovány na půdní částice nebo rozpuštěné v půdní vodě vyplňující póry mezi půdními částicemi. Vlastnosti půdy, jako je její struktura, uspořádání půdních částic podél pórů a složení (organická hmota, jíl, písek), hrají velkou roli v procesech přenosu kontaminantů půdou. Kontaminanty se mohou rychle pohybovat v písčítých půdách, protože ve srovnání s bahnem a jílem mají větší velikosti částic, větší póry a nižší obsah organické hmoty [100].

Chemické látky se snáze deponují v půdě s vyšším obsahem jílu a organických látek. Půdy s větší agregací a menšími pórovitými prostory zpomalí pohyb vody a obecně mají vyšší rozmanitost a populaci půdních organismů, které mohou metabolizovat kontaminující látku. [100]. Adsorpce La, Y, Pr a Gd závisí na pH a kapacitě kationtové výměny půdy a jejich dostupnost se zvyšuje s poklesem pH a redoxního potenciálu [101]. Adsorpce REE v půdách je ovlivněna typem a obsahem jílu, zejména koncentracemi křemičitanu hlinitého a oxidů železa a manganu, které mají velkou adsorpční kapacitu.

Rostliny rostoucí v kontaminované půdě mohou přijímat kontaminanty z vody v pórech půdy prostřednictvím svých kořenů. K přechodu kontaminantů z půdy do bioty může docházet i z nánosu znečištěné půdy na površích rostlin s jejich následným přesunem do rostlinných tkání. Případně mohou být kontaminující látky přítomné v půdě konzumovány pastvou zvířat, která tyto látky akumulují ve svých tkáních. K přímé expozici kontaminujícím látkám v půdě a prachu může dojít záměrným požitím (např. geofágie – porucha chování lidí a zvířat s účelem záměrného požívání hlíny), náhodným požitím (např. kontaktem z ruky do úst) nebo kontaktem s pokožkou [100, 101].

1.4.5.2 Přestup REE/Gd z vody či půdy do bioty

Lanthan je nejčastěji studovaným REE sloužící k hodnocení toxického účinku na modelové organismy. Výsledky studií s La poukázaly na jeho možnou toxicitu a zdůraznily tak potřebu porozumět mechanismům působení i ostatních REE v souvislosti uniformních vlastností celé této skupiny [102].

Qiang a kol. (1994) zkoumali bioakumulaci La, Gd a Y u kapra obecného za laboratorních podmínek. Ryby byly vystaveny roztokům obsahujícím 0,50 mg/l každého prvku po dobu 45 dnů při pH 6,0. La, Gd a Y byly poté sledovány v kostře, svalu, žábrech a vnitřních orgánech. Výsledky ukázaly nízkou bioakumulaci těchto prvků [103].

Lingott a kol. (2015) sledovali účinky GdCAs na řeřiše seté (*Lepidum sativum*). Semena byla kultivována po dobu devíti dnů na mořském písku, který byl předem smíchán s roztokem kyseliny gadopentetové obsahujícím 100 mg/l Gd. Kontrastní látka do rostliny vstupovala kořeny a byla lokálně akumulována v listových žilách a v horní části listu. Stopka ukázala zvýšení intenzity Gd ve vaskulárním válci, který transportuje vodu do listů, zatímco distribuce Gd v kořenech byla téměř homogenní. Zároveň byly sledovány účinky kontrastních látek na Hrotnatce velké (*Daphnia magna*), která je hojně využívána pro testy toxicity. Hrotnatka je schopna přijímat kontrastní látky obsahující Gd přímo z vody nebo alternativně výživou, ve které jsou obsaženy. Hrotnatky byly vystaveny působení kyseliny gadopentetové s koncentrací Gd 100 mg/l po dobu 19 hodin bez krmení. Došlo ke zvýšenému obsahu Gd na kůži a ve střevě. Větší schopnost přijímat Gd bylo pozorováno při příjmu potravou, kdy řasa použitá ke krmení byla pěstována v prostředí kyseliny gadopentetové o koncentraci Gd 50 mg/l. Došlo ke zvýšení obsahu Gd v oblasti střeva oproti ostatním tkáním [104].

Trifuoggi a kol. sledovali účinky chloridů Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu a Gd na dvou druzích mořského ježka: *Sphaerechinus granularis* a *Arbacia lixula*. Byly zaznamenány vývojové vady a cytogenetické anomálie u embryí/larev vystavených těmto chloridům a zároveň byla také zjištěna snížená schopnost oplodnění a poškození potomků po expozici spermií. Výsledky ukázaly různé modely cytotoxicity pro každý REE u různých druhů, což poskytuje důkazy o různé míře toxicity jednotlivých prvků [105].

Le Goff a kol. (2019) sledovali akumulaci antropogenního Gd skořápkami mlžů nasbíraných v Japonsku, Severním moři, Fuerteventuře, Kanárských ostrovech a v Bretském zálivu ve Francii. Skořáčky mlžů mohou sloužit jako indikátory znečištění antropogenním Gd díky jejich poměrně dlouhé délce života (nad 12 let) v jedné lokalitě. Ve vodách neznečištěných Gd nebyla

pozorována Gd anomálie, naopak ve vodách v blízkosti velkých měst, byla pozorována pozitivní Gd anomálie [106]. Chen a kol. (2000) sledovali toxikologické účinky Gd na karasu zlatém. Zároveň pozorovali spojitost mezi příjmem Gd a produkcí antioxidantních enzymů s cílem jejich použití jako možných biomarkerů REE ve vodním ekosystému. Pozorováno bylo hromadění Gd v játrech ryb se současnou zvýšenou produkcí antioxidantních enzymů [107].

1.5.2 REE v zemědělských plodinách a potravinách

Rýže je základní surovinou zejména v asijské kuchyni. Jedná se o jednoděložnou rostlinu patřící do čeledi lipnicovitých. Již několika studiemi byla prokázána akumulace těžkých kovů rýží. Například Rascio a kol. (2008) sledovali vliv Cd na semena rýže. Nejvyšší koncentrace Cd byla nalezena v kořenech. Přítomnost Cd negativně ovlivnila průběh fotosyntézy a také inhibovala růst kořene. Po sklizni rýže a zpracování pro lidskou spotřebu se zbytkové části rostliny (slupka, listy, kořeny atd.) používají jako krmivo pro hospodářská zvířata. Obsah REE v rýžovém zrnu je uváděn pouze v několika studiích. Informace o transportu REE do jiné části rostliny nejsou zaznamenány. V této souvislosti jsou hlavními cíli současného výzkumu jednak odhadnout obsah a distribuční vzorce REE v půdě a rýžových plodinách, jednak posoudit charakteristiky mobility a biologické dostupnosti REE ve vzorcích půdy [108].

Studiem účinků REE na rýži se zabývali například María Mesa-Pérez a kol. (2018), kteří sledovali distribuci a bioakumulaci REE v rostlinách rýže. Akumulace REE v jednotlivých částech rostlin byla pozorována v pořadí kořen > list > slupka > obilí. Pouze obsah REE v kořenech vykazoval významnou korelaci s koncentrací REE v půdě [109]. Zhang, a kol. (2019) sledovali akumulaci Gd u sazenic rýže. Sazenice byly podrobeny roztokům Gd o koncentraci 0, 1, 10, 100 a 1000 μM . Vyšší akumulace byla pozorována se zvyšující se koncentrací Gd. Nízká koncentrace měla podpůrný účinek na růst. Zvýšená koncentrace Gd zapříčinila inhibici růstu sazenic. Bylo pozorováno, že se sazenice rýže dokázaly vyrovnat s toxicitou Gd prostřednictvím kompartmentace buněčné stěny a také tvorbou sraženin s oxalátem a fosfátem [110].

Makroskopické houby přijímají prvky ze substrátu prostorným myceliem, zatímco jejich obsah v plodnicích je výrazně ovlivněn věkem. I když mechanismy asimilace a transportu REE u nevaskulárních rostlin jsou stále málo známé, literární údaje naznačují, že houby mají schopnost akumulovat vyšší koncentrace REE než některé vaskulární rostliny, tj. keře nebo jehličnaté stromy. Ve srovnání s cévnatými rostlinami mohou houby akumulovat vyšší koncentrace těžkých kovů, jako je olovo, nikl, kadmium a rtuť. Mohou být použity k absorpci

a eliminaci těžkých kovů z kontaminované půdy mykoremediací [111]. Bioakumulaci těžkých kovů v makroskopických houbách lze ovlivnit určitými půdními faktory, tj. přítomností humusu, pH, koncentrací kovů atd. [112]

Fiket a kol. (2017) sledovali úroveň a distribuci REE v půdách, mechu a houbách nedotčeného mírného deštného pralesa s cílem charakterizovat jejich environmentální dostupnost a mobilitu. Bylo zjištěno, že distribuce REE v houbách byla primárně ovlivněna místním pedologickým podložím. Vyšší hladiny REE v houbách v oblasti Prašniku byly přičítány přirozeně přítomným vyšším koncentracím REE v půdě. Byla detekována pozitivní Eu anomálie a v půdě převažovaly LREE nad HREE. Intenzita akumulace REE pozitivně korelovala s organickým obsahem půdy. Houby vykazovaly rozdíly v hladinách REE v různých částech plodnice. Nárůst obsahu REE byl pozorován od dolních hlíz k pileu (klobouku) [113]. Falandysz a kol. (2017) se zabývali výskytem a distribucí REE u Bedly vysoké (*Macrolepiota procera*). Nejhojněji rozšířeným prvkem z REE bylo Ce s nejvyššími hodnotami v pileu s průměrnou koncentrací $0,18 \pm 0,29$ mg/kg suché biomasy. Průměrná koncentrace pro 16 REE stanovená v kloboucích hub byla 0,50 mg/kg suché biomasy a v celých plodnicích byla 0,75 mg/kg suché biomasy [114]. Borovička a kol. (2011) sledovali koncentraci uranu, thoria a REE ve 36 druzích ektomykorhizních (26 vzorků) a saprobních (25 vzorků) makroskopických hub z neznečištěných lokalit s odlišnou geochemií podloží. Vzorky hub obecně nevykazovaly akumulaci vysokých hladin sledovaných prvků. Koncentrace REE nepřesáhly 360 μ g/kg (suché hmotnosti) a jejich distribuce více či méně vykazovala trend pozorovaný u PAAS [115].

Pšenice je celosvětově nejpěstovanější obilovina. S tíhou světové poptávky po její produkci dochází k optimalizaci jejího pěstování zejména použitím pesticidů, které kromě zvýšení produktivity pšenice však nesou nebezpečí jejich hromaděním v různých frakcích pšeničných zrn. Stejně tak může být pšenice náchylná i k akumulaci kovů, včetně REE [116].

Anitha a kol. (2010) pozorovali vliv REE na růst pšenice. Výsledky ukázaly významné zvětšení délky kořenů i výhonků a zároveň zvýšení suché hmotnosti u rostlin, které byly ošetřeny REE. Studie vykazovala vyšší akumulaci REE na místech se zvýšenou přirozenou koncentrací REE a naopak, nižší akumulace REE byla pozorována v místech s nižší přirozenou koncentrací REE. U semen ošetřených REE oproti semenům, která jimi nebyla ošetřena, byla pozorována vyšší akumulace REE [117]. Zhang a kol. provedli skleníkovou studii zkoumající akumulaci La, Ce, Pr a Nd u ozimé pšenice. Experiment potvrdil vyšší výnos plodiny v důsledku aplikace REE. Akumulační chování La, Ce, Pr a Nd v pšenici se lišilo v závislosti na koncentraci REE v hnojivu. Akumulace sledovaných prvků se zvyšovala s rostoucí koncentrací REE při nízké

frekvenci hnojení. Naopak při vysoké frekvenci hnojení byla pozorována nižší míra akumulace sledovaných prvků. Tato studie také prokázala významnou korelaci mezi obsahem REE v kořenech a pH půdy [118].

Carpenter a kol. se zabývali posouzením fyto toxicity a absorpcí chloridů Pr, Nd, Sm, Tb, Dy a Er z půdy na ředkvi seté (*Raphanus sativus L.*), rajčeti jedlém (*Solanum lycopersicum L.*) a klejiše hedvábné (*Asclepias syriaca*), stužkovci (*Desmodium canadense*) a prosu prutnatém (*Panicum virgatum*). Byly zjištěny omezené účinky REE na klíčení semen a rychlost klíčení. Účinky na nadzemní a podzemní biomasu byly výraznější zejména u vodních rostlin, které byly vždy citlivější než testované druhy plodin. Výzkum rovněž ukázal, že pH půdy hraje zásadní roli v biologické dostupnosti různých REE a jejich uvolňování do půd. V případě okyselení půdy, mohou být REE přítomné v půdě více toxické vůči rostlinám rostoucím na daném místě. Příjem REE rostlinami byl vyšší v podzemních částech než v nadzemních rostlinných tkáních [119]. Průměrné naměřené koncentrace REE v plodinách z dostupných literárních publikací jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 – Průměrné naměřené hodnoty REE v $\mu\text{g/kg}$ v plodinách z dostupných literárních publikací

Autor	Plodina	Část plodiny/Lokalita	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Mesa Perez [109]	rýže	kořen	11100	28600	3200	13600	3200	1000	4400	-	3100	800	1800	500	1810	410
		list	520	540	460	290	290	640	690	-	760	320	460	2210	1310	1340
		zrno	80	50	70	90	90	340	120	-	180	110	120	570	450	1820
Fiket [113]	houby	lokalita 1	1370	4140	530	2140	470	100	300	60	290	60	160	30	150	30
		lokalita 2	520	1060	120	470	90	30	80	20	60	10	30	10	30	10
Falandyzs [114]	houby	celé houby	130	280	28	96	17	5	16	2,5	14	3,2	9,0	1,4	10	1,5
		klobouk	83	180	17	63	12	3	11	2	10	2	7	1	7	1
Borovička [115]	houby	ektomykorhizní houby	23,1	42,1	5,6	19,9	4,1	0,7	2,4	0,6	2,2	0,4	1,3	0,17	1,3	0,1
		saprobní houby	13,4	21,8	2,5	10,9	2,5	0,7	1,4	0,3	1,2	0,2	0,8	-	0,9	0,1
Spalla [120]	rajčata	plod	7,49	8,0	2,0	4,6	1,6	0,4	1,0	0,3	1,4	0,2	0,6	0,06	0,6	0,1
		list	322	469,0	52,2	280,0	42,2	9,1	41,4	5,9	28,7	5,8	14,4	2,1	11,2	1,8
		kořen	341	613,0	133,0	562,0	152,0	27,0	150,0	18,1	112,0	19,2	56,7	6,2	43,9	5,6
Li [121]	brambory	celá plodina	17,7	38,90	7,6	15,6	8,8	1,8	7,2	1,0	2,9	0,8	2,2	0,2	1,9	0,2
	houby	celá plodina	18	68	5	39	6	1	4	0	5	1	2	0	1	0
Jin [122]	rýže	kořen	103460	81700	4810	71200	10300	4920	18800	2310	4560	2400	7800	930	5470	790
		stonek	2830	2350	560	1960	390	140	320	80	240	140	40	0	40	10300
		zrno	66,6	98,5	77,0	80,6	70,2	63,8	45,8	39,9	44,8	27,0	40,6	29,1	32,2	23,0
Hu [123]	pomerančová kůra	Jiangxi	0,341	0,613	0,133	0,562	0,152	0,027	0,150	0,018	0,112	0,019	0,057	0,006	0,044	0,006
		Hunan	0,018	0,039	0,008	0,016	0,009	0,002	0,007	0,001	0,003	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000
		Hubei	0,018	0,068	0,005	0,039	0,006	0,001	0,004	0,00	0,005	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000
Wytttenbach [124]	javor	celá plodina	1078	560	-	544,0	103,0	20,9	106,0	16,6	-	-	-	-	22,200	2,800
	ostružina	celá plodina	336	185	-	141,0	27,0	5,5	27,0	3,9	-	-	-	-	5,000	0,620
	ostružina	celá plodina	76	55	-	33	6	1	6	1	-	-	-	-	1,7	0,21
Catarino [125]	vinná réva - hroznový mošt	Dao	1,690	1,820	0,222	0,89	0,230	0,051	0,222	0,030	0,152	0,030	0,071	0,010	0,040	0,001
		Obidos A	1,964	1,403	0,325	1,439	0,291	0,071	0,314	0,035	0,166	0,031	0,083	0,009	0,046	0,007
		Obidos B	1,663	1,571	0,263	1,052	0,233	0,055	0,241	0,027	0,136	0,024	0,062	0,006	0,035	0,005
		Palmela	3,060	5,010	0,580	2,170	0,460	0,091	0,434	0,051	0,232	0,040	0,111	0,020	0,081	0,010
Joebstl [126]	dýně	semínka	0,371	0,784	0,090	0,346	0,069	0,015	0,064	0,009	0,047	0,009	0,022	0,003	0,017	0,003

1.5.3 Prvky vzácných zemin jako markery původu potravin

Sledovatelnost původu potravin je v současné době důležitým nástrojem na trhu s potravinami. Proto je věnována pozornost vývoji postupů, které jsou schopny nalézt souvislost mezi složením půdy a potravin. Hledají se chemické parametry, které mohou sloužit jako tzv. půdní markery původu. Jsou jimi například prvky vzácných zemin, které již byly předmětem zájmu studií, které se zabývaly kvalitou vína [127]. Pro vysledování původu produktu se ukazují jako vhodné zejména izotopy těžkých prvků, jako je olovo a stroncium. Poměry izotopů těchto prvků umožňují přiřazení produktů ke konkrétní lokalitě. Izotopy lehkých prvků jako vodík, kyslík, dusík a síra jsou spolehlivými indikátory autentizace potravin, ale jejich poměry jsou příliš variabilní na to, aby sloužily jako stopovací látky v půdě, kde produkt vznikl [128].

Kovy jsou další důležitou skupinou látek vhodných k určování původu a zejména REE mohou být použity jako geochemické markery [129]. Je však k dispozici relativně málo informací o použití REE při sledovatelnosti potravin. Potenciální výhodou REE je, že jsou v průmyslu využívány mnohem méně než jiné přechodné kovy, a proto nejsou v přírodním prostředí tak všudypřítomné. Velkou výhodou REE je, že nehrají specifickou roli v metabolismu rostlin, a proto jsou rostlinou přijímány bez rozdílu z půdy (i když ve zředěném množství) a bez jejich frakcionace. Právě izotopické složení chemických prvků je důležitým hlediskem ve studii sledovatelnosti konkrétní potraviny [126].

Několik studií využilo distribuce REE a dalších stopových a ultra-stopových prvků k autentizaci vín s cílem zjistit, zda lze vzorky rozlišit podle jejich zeměpisné provenience, odrůdy hroznů nebo podle enologických znaků, jako je stárnutí. Sledovatelnosti vína bylo věnováno jen velmi málo studií, aby se ověřila souvislost mezi konkrétním vínem a půdou, ve které byly jeho hrozny pěstovány [127].

Hopfer a kol. [130] dokázali klasifikovat vzorky kalifornských vín podle původu vinic a zpracovatelského vinařství, což ukazuje, že původ lze určit podle obsahu prvků v půdě i podle vinařských postupů. Taylor a kol. (2003) se zabývali korelací půda–víno ve dvou vinařských oblastech v Kanadě, v údolí Okanagan a na poloostrově Niagara [131]. Zjistili, že stroncium dokázalo rozlišit jak půdy, tak vína z obou oblastí. Studium REE jako půdních markerů se zabývala studie Aceto a kol. (2018). Distribuce REE ve vzorcích z každého kroku procesu výroby vína z vína Primitivo (vyrobeného v jižní Itálii) byla stanovena pomocí vysoce citlivé techniky hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Analyzované

vzorky zahrnovaly vzorky hroznů, moštu a vína po každém kroku procesu vinifikace. Výsledné údaje byly porovnány s distribucí REE v půdě, což odhalilo, že otisk půdy je udržován v meziproduktech až po hroznový mošt. K frakcionaci dochází poté v důsledku dalších vnějších zásahů, které mají tendenci měnit profil REE. Ke změnám složení REE dochází poté v důsledku přísad používaných k podpoře kvašení nebo v důsledku interakce s povrchy skladovacích nádrží [127].

1.6 Analytické metody pro stanovení gadolinia

Stanovení jednotlivých REE může být kvůli jejich podobným fyzikálním a chemickým vlastnostem komplikované. To platí zejména tehdy je-li třeba stanovit jeden vybraný prvek ve směsi s ostatními REE, v tomto případě může být stanovení ovlivněno četnými interferencemi. Stanovení REE je ztíženo i jejich obvykle velmi nízkými koncentracemi. V minulosti se pro stanovení REE v geologických materiálech používaly klasické analytické metody jako například gravimetrie, spektrofotometrie či titrační stanovení. Tyto metody však byly časově velice náročné, obtížné na přípravu vzorku kvůli separaci ostatních REE, případné prekoncentraci a nebyly dostatečně citlivé [132].

V současné době s dostupností moderních instrumentálních analytických metod se měření stopových koncentrací stalo rutinní záležitostí. Z instrumentálních metod, které jsou v současnosti k dispozici, se pro stanovení REE v různých druzích materiálů běžně používají především optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES), ICP-MS a rentgenová fluorescenční spektrometrie. Tyto metody jsou multielementární a v jedné analýze současně detekují více prvků, disponují vysokou citlivostí, širokým lineárním dynamickým rozsahem a jsou snadné na obsluhu. Možné je také použití spektrálních metod v ultrafialové a viditelné oblasti, či elektrochemických metod (diferenční pulzní voltametrie a polarografie). Ke stanovení REE je možné použít také neutronovou aktivační analýzu, která se však v laboratořích nevyužívá rutinně [133].

Pro stanovení stopových koncentrací REE v biologických vzorcích a ve vzorcích životního prostředí se obvykle vyžaduje zařazení separačního a prekoncentračního kroku. Prekoncentrací daného prvku lze docílit lepšího detekčního limitu i o několik řádů. Mezi běžně používané techniky patří srážení, extrakce kapalina-kapalina, mikroextrakce kapalná fáze, extrakce na pevné fázi a mikroextrakce na pevné fázi [134]. Využívanou metodou, která spojuje krok prekoncentrace a separace je iontovýměnná chromatografie. Existují dva typy postupů při

prekoncentraci – *offline* a *online*. *Online* prekoncentrace se využívá v místě odběru, postupy *offline* prekoncentrace jsou prováděny až v laboratoři.

Mezi běžně používané metody v současné době patří ICP-OES a ICP-MS. Při použití ICP-OES je nezbytné zařazení separačního kroku k oddělení jednotlivých REE, kterým je možné řešit spektrální interference v důsledku těsné blízkosti spektrálních čar jednotlivých prvků. LOD této metody je pro prvky vzácných zemin od jednotek po desítky $\mu\text{g/l}$ [133]. Častěji používanou metodou je ICP-MS, a to zejména kvůli tomu, že nevyžaduje separaci a prekoncentraci prvků. Nicméně zařazením těchto kroků lze docílit lepších detekčních limitů i o několik řádů. Detekční limit ICP-MS se pohybuje v okolo 1 ng/l. Prvky vzácných zemin kromě Pr, Tm, Ho a Tb se vyskytují ve více izotopech, proto může docházet k jejich vzájemným izobarickým interferencím při stanovení [135].

Pro sledování osudu kontrastních látek na bázi Gd v životním prostředí je důležitá speciální analýza například pomocí moderních metod, jako je chromatografie hydrofilních interakcí (HILIC), na kterou navazuje jako analytická koncovka hmotnostní spektrometrie. Jedná se o chromatografii polárních látek na kolonách typických pro systémy s polárními stacionárními fázemi, které využívají vodně-organické mobilní fáze. Slovo "hydrofilní" charakterizuje afinitu k vodě, která se přidává do mobilních fází při HILIC separacích na polárních kolonách. Pro detekci gadolinia byla nejprve HILIC použita v kombinaci s hmotnostní spektrometrií s elektrosprejovou ionizací. Tato metoda ale nebyla dostatečně citlivá. Běžné eluenty v HILIC obsahují vodné roztoky s velmi vysokým obsahem organických rozpouštědel, což je pro detekci ICP-MS poměrně nepříznivé. Kunemeyer a kol. (2009) se zabývali speciální analýzou chelátů Gd v odpadních vodách pomocí HILIC spojené s ICP-MS. Spojení těchto dvou metod vykazovalo vysokou separační účinnost pro oddělení 5 sledovaných kontrastních látek a požadovanou citlivost pro detekci jejich stopových množství ve vzorcích odpadních vod [136].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 PRVKOVÁ ANALÝZA A GADOLINIOVÁ ANOMÁLIE

2.1.1 Chemikálie

- Multielementární kalibrační standard M 008 20 ±0,02 mg/l Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb a 100 ±0,02 mg/l Ce, La, Nd, Pr (Analytika spol., s.r.o., ČR)
- Referenční materiál: GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, Čína)
- Referenční materiál: BCR 670 Aquatic Plant (Duck Weed) (IRMM, Belgie)
- Referenční materiál: GBW 10052 Green Tea (GBW, Čína)
- 65% kyselina dusičná, p.p. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- 96% ethanol, p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Aceton, p.a. (Lach-Ner, s.r.o., ČR)
- Peroxid vodíku (Sigma Aldrich, CO., Spojené státy americké)

2.1.2 Použité přístrojové vybavení a software

- Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým analyzátozem a ortogonální akcelerací iontů (oaTOF-ICP-MS spektrometr) OptiMass 9500 (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Austrálie)
- Mikrovlnné rozkladné zařízení Speedwave XPERT (Berghof GmbH, Německo)
- Podvarové destilační zařízení Distillacid BSB-939-IR (Berghof GmbH, Německo)
- Zařízení pro přípravu ultra-čisté vody Ultra Clear GP TWF UV UF TM (vodivost 0,07 pS/cm) (Evoqua Water Technologies, Německo)
- Laboratorní váhy VIBRA SA-120CE (Shinko Denshi Co., Ltd., Japonsko)
- Laboratorní sušárna UM 400 (Memmert, Německo)
- Kancelářský balík Microsoft Office 2016 (Microsoft corporation, USA)

oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500

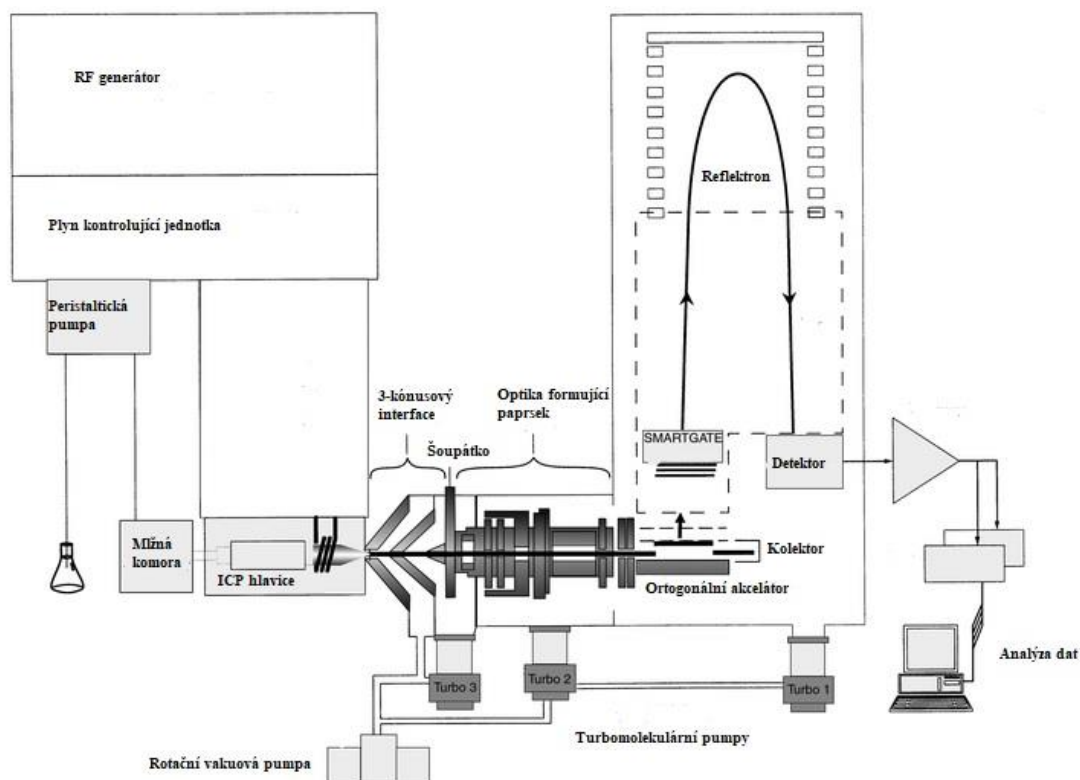
Ultra-stopová prvková analýza byla prováděna pomocí hmotnostního spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu s ortogonální akcelerací iontů OptiMass 9500, viz obrázek 6. Výhodou použití tohoto přístroje je rychlá simultánní analýza.



Obrázek 6 – oaTOF-ICP-MS spektrometr OptiMass 9500 [137]

Přístroj je složen ze systému pro vnášení vzorků, zdroje indukčně vázaného plazmatu, interface a hmotnostního spektrometru. Vzorek je nasáván pomocí peristaltické pumpy. Kapalínu je nutné převést na aerosol, který vzniká zmlžením v koncentrickém zmlžovači. Takto dispergovaný vzorek je unášen argonem přes mlžnou komoru do plazmové hlavice. V argonovém plazmatu o přesně definovaných parametrech dochází k ionizaci prvků na formu iontů M^+ . Detekce obsahu jednotlivých iontů je na rozdíl od ionizace prováděna za velice nízkého tlaku. Proto je potřeba prostory pracující při rozdílných tlacích oddělit. Regulace rozdílů tlaků je zajištěna pomocí tříkónusového systému, který zabezpečuje prostředí mezi těmito tlaky snižováním tlaku za využití rotační pumpy a 3 výkonných turbomolekulárních pump. Prošlé ionty jsou následně analyzovány v hmotnostním analyzátoru Time of flight (TOF). TOF je založen na principu měření doby letu fragmentu z iontového zdroje do detektoru. Všechny ionty mají stejnou dráhu, ale čas doby letu je závislý na poměru jejich hmotnosti ku náboji (m/z). Ionty s nižším m/z se dostávají do detektoru jako první následovány těžšími ionty. Na začátku spektrometru je umístěna „Smart Gate“, která vyřezává nežádoucí části izotopy z analyzovaného spektra. Před dopadem na detektor jsou ionty usměrňovány filtrem a reflektorem, které jsou součástí spektrometru [137, 138, 139]. Schéma přístroje je popsáno na obrázku 7.

Parametry přístroje oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500 pro měření vzorků hub v této práci jsou shrnuty v tabulce 3.



Obrázek 7 – Schematické znázornění aoTOF-ICP-MS [137]

Tabulka 3 – Nastavení přístrojových parametrů oaTOF-ICP-MS spektrometru OptiMass 9500

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
ICP zdroj			
Příkon plazmatu	1200 W	Průtok vnějšího plynu	0,55 l/min
Průtok plazmového zdroje	12 l/min	Průtok nosného plynu	0,91 l/min
Hmotnostní spektrometr			
Skimmer	-1200 V	Pushout plate	640 V
Extraction	-1250 V	Blanker	150 V
Z1	-995 V	Reflectron	670 V
Y mean	-200 V	Multiplier gain	2770 V
Y deflection	0 V	Integration windows	Auto
Z lens mean	-1120 V	Measurement mode	Pulse, counting/anal.
Z lens deflection	-1 V		
Lens body	-185 V	Acquisition Time	5 s
Fill	-37 V	Replicates	3
Fill bias	-0,7 V	Sample introduction Time	20 s
Fill grid	-35 V	Stabilization Time	20 s
Pushout grid	-480 V	Sample pump Speed	10 rpm

Mikrovlnné zařízení Speedwave XPERT

Mineralizace vzorků hub byla provedena pomocí mikrovlnného mineralizačního systému Speedwave XPERT (obrázek 8). Mineralizační systém je určen pro tlakové rozklady při teplotách do 260 °C a tlaku do 100 bar. Vnitřní prostor zařízení je tvořen mikrovlnnou pecí, která je potažena teflonem zajišťující ochranu před korozi. Vnitřní prostor je nepřetržitě ventilován proudem vzduchu o průtoku 1,2 m³/min. Do mikrovlnné pece lze umístit 8 rozkladných nádob vyrobených z vysoce kvalitního teflonu o objemu 100 ml. Pro mineralizaci vzorků hub byly použity rozkladné nádoby typu DAK-100X. Tabulka 4 shrnuje nastavení parametrů mineralizačního přístroje Speedwave XPERT pro mineralizaci vzorků hub v této práci [138].



Obrázek 8 – Mikrovlnné rozkladné zařízení Speedwave XPERT [140]

Tabulka 4 – Parametry nastavení mikrovlnného zařízení Speedwave XPERT pro mineralizaci vzorků hub

Krok	T (°C)	p (bar)	Nárůst (min)	Držení (min)	P (%)
1	170	50	5	15	80
2	220	75	3	20	80
3	50	75	0	30	0
4	50	40	0	0	0
5	50	40	0	0	0

T – Teplota, p – Tlak, P – Využitý výkon

Podvarové destilační zařízení distilacid BSB-939-IR

Ultra-čistá HNO₃ byla připravena pomocí podvarového destilačního zařízení distilacid BSB-939-IR (obrázek 9). Takto předestilovaná kyselina byla použita při ultra-stopové analýze a loužení chemického nádobí. Ultra-čistá kyselina je získána bezkontaktním ohřevem pomocí infračervené lampy za nastolení rovnováhy mezi absorbovaným infračerveným zářením a

výparným teplem kyseliny. Tohoto rovnovážného stavu je dosaženo při cca 10 °C pod bodem varu kyseliny. To kyselině umožňuje pomalé odpařování a pozvolnou destilaci. Při destilaci se používají jen teflonové materiály, díky čemuž nedochází ke korozi, a to ani při nepřetržitém provozu [141].



Obrázek 9 – Podvarové destilační zařízení distillacid BSB-939-IR [141]

2.1.3 Pomůcky

- PE uzavíratelné lahvičky 50 – 500 ml (Vitrum spol., s.r.o., ČR)
- Plastové laboratorní nádobí (Vitlab, ČR)
- Skleněné laboratorní nádobí (SIMAX, ČR)
- Sada automatických pipet (Biohit Inc., Německo)
- Filtrační papíry: průměr 100 mm, typ KA 4, středně vysoká filtrační rychlost (PAPÍRNY Pernštejn, s.r.o., ČR)
- Porcelánová třecí miska s tloučkem

2.1.4 Příprava roztoků

2.1.4.1 2M HNO₃

2M HNO₃ byla připravena doplněním 140 ml podvarově destilované HNO₃ demineralizovanou vodou do objemu 1000 ml. Kyselina byla použita k loužení veškerého laboratorního nádobí po dobu alespoň 24 hodin.

2.1.4.2 Kalibrační roztoky

Všechny multielementární kalibrační standardy pro ICP-MS byly připraveny z multielementárního kalibračního standardu M 008 o koncentraci 20 mg/l Dy, Er, Eu, Gd, Ho,

Lu, Sm, Tb, Tm, Y, Yb a 100 mg/l Ce, La, Nd, Pr. Pro stabilizaci kalibračních roztoků byla přidána podvarová 65% HNO₃ v množství 100 µl na 10 ml roztoku. Pro ICP-MS analýzu byl použit interní standard In s výslednou koncentrací 1 µg/l. Pro přípravu všech kalibračních roztoků byla použita demineralizovaná voda. Tabulka 5 zobrazuje složení multielementárních kalibračních roztoků pro ICP-MS analýzu vzorků hub.

Tabulka 5 – Koncentrace kalibračních roztoků pro ICP-MS analýzu vzorků hub

Standard	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
A*	0,01	0,05	0,1	0,5	1	5	10
B*	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1	2

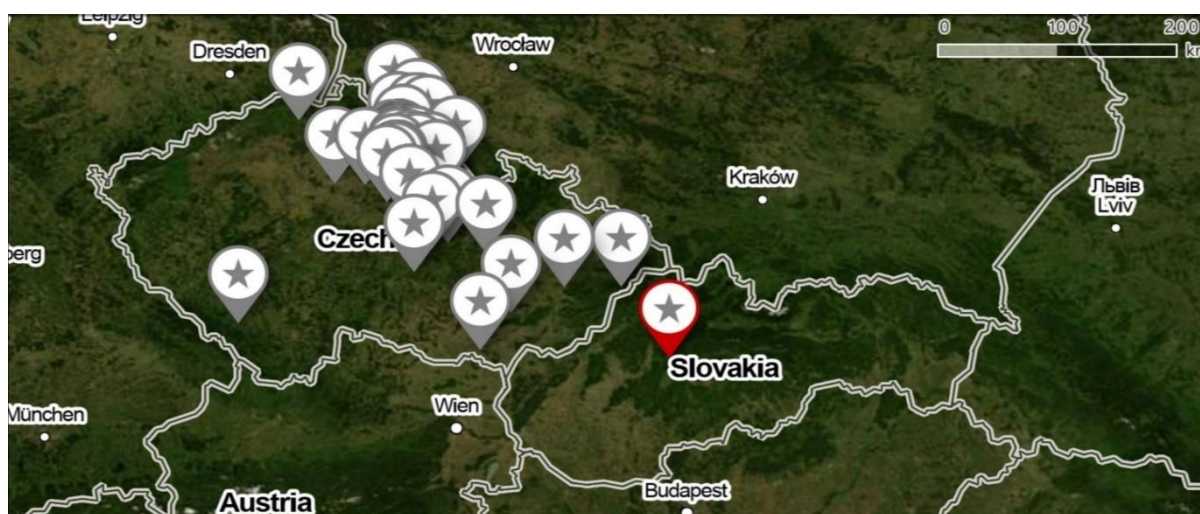
A* Y, Yb, Ce, La, Nd, Pr; B*: Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sm, Tb, Tm,

2.1.5 Kontrola kvality analytických výsledků

Přesnost a správnost analytických výsledků byla ověřena použitím certifikovaných referenčních materiálů (CRM) GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, Čína), GBW 10052 Green Tea (GBW, Čína) a BCR 670 Aquatic Plants (Duck Weed) (IRMM, Belgie). Referenční materiály byly mineralizovány a následně upraveny stejným postupem jako vzorky hub.

2.1.6 Vzorky

Pro účely diplomové práce bylo zpracováno 46 vzorků hub z různých lokalit, z nichž 45 vzorků bylo nasbíráno na území České republiky a 1 na území Slovenska. U některých vzorků hub lze určit jejich druhové zařazení, některé vzorky naopak obsahují směs více druhů hub. Vzorky obsahují všechny části hub. 45 vzorků pochází od sběratelů a 1 vzorek byl pořízen v supermarketu Albert. Tabulka 6 popisuje jednotlivé vzorky hub – jejich druh a jejich lokalitu sběru. Obrázek 10 znázorňuje lokality sběru jednotlivých vzorků hub.



Obrázek 10 – Lokalita sběru vzorků hub použitých v této práci [142]

Tabulka 6 – Vzorky hub s lokalitou sběru a jejich druhové určení

Vzorek	Lokalita sběru – obec	Kraj	Druh houby
1	Rohoznice	Pardubický	Směs hub
2	Živanice	Pardubický	Směs hub
3	Kohoutov	Královehradecký	Směs hub
4	Zvíčina	Královehradecký	Směs hub
5	Velké Karlovice, Beskydy	Zlínský	Směs hub
6	Oblast Krkonoš	Královehradecký	Směs hub
7	Přelouč	Pardubický	Směs hub
8	Skála	Pardubický	Směs hub
9	Výsonín	Pardubický	Směs hub
10	Polička	Pardubický	Směs hub
11	Radíkovice	Královehradecký	Směs hub
12	Libčany	Královehradecký	Směs hub
13	Radostov	Královehradecký	Směs hub
14	Soběslav (Kupované– Albert)	Jihočeský	Žampion zahradní
15	Neratov	Pardubický	Vějřívec obrovský
16	Klentnice	Jihomoravský	Pstřeň dubový
17	Nechanice	Královehradecký	Penízovka sametonohá
18	Dolní Přím	Královehradecký	Hnojník inkoustový
19	Hřibsko	Královehradecký	Hnojník třpytivý
20	Býšť	Pardubický	Čirůvka fialová
21	Libčany – Želí	Královehradecký	Václavka smrková
22	Stěžery	Královehradecký	Hnojník obecný
23	Dlouhopolsko	Středočeský	Strmělka mlženka
24	Lhota pod Libčany	Královehradecký	Hlíva plicní
25	Česká Skalice	Královehradecký	Opeňka měnlivá
26	Seč - Ždárské vrchy	Pardubický	Mochomůrka červená
27	Albrechtice nad Orlicí	Královehradecký	Holubinky – směs
28	Těchlovice	Královehradecký	Hříby - směs
29	Hrádek u Nechanic	Královehradecký	Hřib smrkový
30	Nový Hradec Králové	Královehradecký	Hříby - směs
31	Svatá Máří	Jihočeský	Rezavec šikmý
32	Jevíčko	Pardubický	Outkovka pestrá
33	Pádolí	Královehradecký	hříby - směs
34	Bučovice	Jihomoravský	Hlíva ústříčná
35	Bohdalov	Vysočina	Liška nálevkovitá
36	Jankovice	Zlínský	Jidášovo ucho
37	Kostomlaty nad Labem	Středočeský	Sírovec žlutooranžový
38	Jankovice	Zlínský	Stroček trubkovitý
39	Bohdalov	Vysočina	Hřib žlučový
40	Česká Lípa	Liberecký	směs hub
41	Malá Čermná	Královehradecký	Směs hub
42	Trutnov	Královehradecký	Směs hub
43	Dubové a Sklené pri Handlovej	*Slovensko	Směs hub
44	Velký Vřešťov	Královehradecký	Směs hub
45	Lesní hřbitov	Královehradecký	Směs hub
46	Vysoká nad Labem	Královehradecký	Směs hub

2.1.6.1 Úprava vzorků před analýzou

Vzorky hub byly od sběratelů obdrženy nakrájené a ve vysušeném stavu. Všechny vzorky byly přesušeny v laboratorní sušárně při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin. Následně byly jednotlivé vzorky hub homogenizovány v keramické třecí misce s tloučkem na jemný prášek. Takto připravené vzorky byly převedeny do PET lahviček a uchovány na tmavém místě při pokojové teplotě. Vzhled obdržných hub a jejich následná homogenizace jsou znázorněny na obrázku 11.



Obrázek 11– Vysušené vzorky hub a jejich následná homogenizace

Mikrovlnná mineralizace vzorků hub a referenčních materiálů byla provedena v rozkladných nádobách typu DAK-100. Do nádob bylo naváženo přesně kolem 0,3 g v případě vzorků, u referenčních materiálů GBW 07603 a GBW 10052 navážka činila 0,3 g, u referenčního materiálu BCR 670 byla navážka snížena na 0,15 kvůli přítomným nečistotám. K naváženým vzorkům a referenčním materiálům bylo přidáno 6 ml podvarové HNO₃ (65 %) a 1 ml H₂O₂. Pro mineralizaci byl použit rozkladný program uvedený v tabulce 4. Ochlazený mineralizát byl převeden do odměrné baňky o objemu 25 ml a následně uchován v PE uzavíratelných lahvičkách o objemu 50 ml.

2.2 Experimentální plán práce

Při naplnění zadání diplomové práce, tedy sledování prvků vzácných zemin v plodinách určených pro potravinářské účely, je volen následující postup. Předmětem práce je analýza vzorků jedlých hub. Tento typ vzorku je volen proto, že volně rostoucí druhy jedlých hub jsou zastoupeny v našem jídelníčku a obsahy kovů v nich nejsou nijak přísně sledovány. V případě obsahu prvků vzácných zemin není žádné legislativní omezení. Dalším důvodem je schopnost hub kumulovat kovy z prostředí ve značném množství. Proto bývají využívány i pro monitoring

znečištění životního prostředí. Houby tedy mohou být vstupní bránou kovů do potravních řetězců.

Houby ve studii jsou získány v sušené formě od příbuzných a blízkých známých z co nejrozmanitějších lokalit České republiky, případně Slovenska. Vzorky hub je třeba řádně vysušit a následně převést do roztoku. Způsob rozkladu vzorků hub je možné provést v prostředí kyseliny dusičné, případně za přidavku dalších rozkladných činidel v mikrovlnném zařízení. Koncentrace kyseliny dusičné i dalších látek (např. peroxid vodíku) a podmínky rozkladu (teplota, příkon zařízení, doba) v mikrovlnném zařízení jsou předmětem optimalizace pracovního postupu.

Z důvodu předpokládaných velmi nízkých koncentrací REE ve vzorcích hub, bude vlastní analýza provedena na přístroji ICP-MS. Předmětem práce je i validace metody, zejména ověření spolehlivosti metody s využitím certifikovaných referenčních materiálů a materiálů pro řízení jakosti.

2.3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Cílem diplomové práce je sledování prvků vzácných zemin v plodinách určených pro potravinářské účely. Jako potravinářsky využívané plodiny byly vybrány houby, neboť jsou schopny do značné míry přijímat cizorodé látky z prostředí, nejsou získávány s použitím zemědělských technologií a pro obsah REE neexistují legislativní limity. V diplomové práci je věnována pozornost obsahu REE, na jejichž základě může být hodnocen příspěvek gadolinia antropogenního původu, např. jako gadoliniová anomálie. Součástí práce bylo vytvoření plánu experimentu a navržení vhodných analytických postupů pro účely sledování REE v plodinách určených pro potravinářské účely. Samotná realizace práce spočívala ve sběru vzorků, jejich přípravě k analýze, vlastním stanovením REE ve vzorcích hub s následným statistickým zpracováním získaných výsledků a vyhodnocením gadoliniové anomálie. Ve vzorcích hub byly pomocí ICP-MS sledovány Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb.

2.3.1 Optimalizace a validace metod

2.3.1.1 Optimalizace přípravy vzorků před analýzou

Vzorky hub bylo třeba před prvkovou analýzou pomocí ICP-MS převést do čirého roztoku. Přesušení vzorky byly homogenizovány a následně mineralizovány na mokré cestě v prostředí HNO_3 a H_2O_2 . Navážka hub k rozkladu činila 0,3500 g. Před rozkladem všech vzorků byly testovány rozdílné koncentrace HNO_3 , rozdílné navážky vzorku a zvýšení teploty mineralizace. Testována byla 65% HNO_3 , HNO_3 v poměru 1:2 (1 díl 65% HNO_3 a 2 díly H_2O) a 1:1 (1 díl

65% HNO₃ a 1 díl H₂O) vždy v množství 7 ml. V případě zředěných kyselin nedošlo k úplné mineralizaci hub a docházelo ke vzniku intenzivně žlutozeleně zbarveného roztoku se zákalem. Byla proto zvýšena teplota mineralizace ze 200 °C na 220 °C, která vedla k viditelnému zeslabení zákalu. Následně byl proto ještě testován rozklad za pomoci HNO₃ naředěné v poměru 1:1 s H₂O v objemu 6 ml s přidáním 1 ml H₂O₂, který již vedl ke vzniku čirého roztoku bez zákalu. Původní testovaná navážka 0,30 g byla pro analýzy stopových koncentrací prvků vzácných zemin nízká. Zvýšením navážky na 0,35 g za uvedených podmínek, byl i při tomto mineralizovaném množství získán čirý roztok.

2.3.1.2 Ověření spolehlivosti analytických metod

Některé z prvků vzácných zemin se přirozeně vyskytují ve více izotopech. Pro analýzu polyizotopických prvků byl vybrán vždy jeden izotop, a to na základě jeho nejvyššího zastoupení a zároveň takový, který nevykazuje izobarické a polyatomické překryvy. Pracovní podmínky ICP-MS analýzy byly kontrolovány a případně upravovány před každou analýzou pracovníky laboratoře s cílem získat kompromis mezi co nejvyšší intenzitou signálu a rozlišením, při každé analýze se tedy trochu odlišovaly (příklad nastavení podmínek viz tabulka 7).

Metoda byla validována analýzou certifikovaných referenčních materiálů CRM GBW 10052 Green Tea (GBW, Čína), GBW 07603 Bush Twings and Leaves (GBW, Čína) a BCR 670 Aquatic Plant (Duck Weed) (IRMM, Belgie). Sledována byla dlouhodobá opakovatelnost, návratnost a pravdivost analýzy a byly určeny instrumentální limity detekce a limity detekce metody. Nalezené koncentrace sledovaných prvků (v µg/kg) byly porovnány s hodnotami uvedenými pro CRM v certifikátech, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8. Experimentálně naměřené hodnoty se shodovaly s certifikovanými hodnotami deklarovanými výrobcem. Pouze obsah Nd byl nižší než hodnota udávaná výrobcem. Návratnosti pro CRM GBW 10052 Green Tea se pohybovaly v rozmezí 79 – 96 %, pro GBW 07603 Bush Twings and Leaves 66 – 105 % a pro BCR 670 Aquatic Plant 82 – 96 %.

ICP-MS analýza vyžaduje časté zařazení prvků řízení jakosti, proto byla používána recalibrace po zpracování 6 vzorků ve dvou replikách a kontrolní vzorky, což byly vybrané kalibrační standardy analyzované v každé sérii vzorků (S4, S5 a S6). Dlouhodobá opakovatelnost a návratnost ICP-MS analýz byla ověřena analýzou kalibračních standardů S4, S5 a S6 (koncentrace jednotlivých standardů viz tabulka 5). Výsledky vyhodnocení opakovatelnosti a návratnosti metod ICP-MS jsou uvedeny v tabulce 7. Návratnosti výsledků analýz byly

vyjádřeny jako poměr nalezené a teoretické koncentrace a pohybovaly se mezi 94 – 114 % pro ICP-MS. Dlouhodobá opakovatelnost vyjádřená jako RSD byla pro ICP-MS analýzu 0,2 – 8,9 %.

Tabulka 7 – Instrumentální limity detekce a limity detekce metody vybraných izotopů pro ICP-MS analýzu. Návratnost a opakovatelnost (RSD) výsledků ICP-MS analýzy.

Izotop	LOD _{Inst} (ng/l)	LOD _{Houby} (µg/kg)	S4		S5		S6	
			Návratnost (%)	RSD (%)	Návratnost (%)	RSD (%)	Návratnost (%)	RSD (%)
¹⁶³ Dy	0,033	0,002	97–105	1,2–6,1	97–103	1,1–4,6	96–105	0,8–3,4
¹⁴⁰ Ce	0,020	0,001	98–108	0,4–2,5	97–103	0,5–3,6	98–108	0,6–2,1
¹⁶⁶ Er	0,202	0,015	100–106	2,1–3,9	98–103	1,9–4,7	95–105	0,8–2,0
¹⁵³ Eu	0,075	0,005	100–108	1,2–3,5	100–104	1,7–3,2	97–103	0,2–2,6
¹⁵⁵ Gd	0,350	0,025	99–101	2–3,2	96–100	0,5–5,0	94–100	0,9–1,8
¹⁶⁵ Ho	0,037	0,003	99–106	1,6–2,8	98–102	0,4–1,0	96–104	0,7–1,4
¹³⁹ La	0,075	0,005	97–114	0,4–2,5	97–111	0,4–1,6	95–107	1,0–2,3
¹⁷⁵ Lu	0,055	0,004	99–105	0,8–1,4	97–100	0,4–1,8	95–104	0,6–2,3
¹⁴⁶ Nd	0,280	0,020	100–106	0,4–3,1	100–102	0,6–2,3	97–101	0,2–1,7
¹⁴¹ Pr	0,017	0,001	101–104	0,3–1,4	99–100	0,3–1,0	98–103	0,4–1,7
¹⁴⁷ Sm	0,340	0,024	100–107	1,7–8,4	99–104	0,5–8,9	97–107	1,0–2,5
¹⁵⁹ Tb	0,037	0,003	100–102	1,1–2,0	98–101	0,8–1,3	96–103	1,0–2,5
¹⁶⁹ Tm	0,086	0,006	100–105	0,7–2,7	99–103	0,6–2,1	95–104	0,3–1,4
⁸⁹ Y	0,427	0,031	103–113	2,6–4,0	102–106	0,4–5,2	100–102	0,4–1,2
¹⁷² Yb	0,415	0,030	100–103	4,4–7,6	97–102	0,5–5,0	95–104	0,8–2,5

LOD_{Inst} - Instrumentální limit detekce, LOD_{Houby} - Limit detekce metody houby, RSD – Relativní směrodatná odchylka, S4, S5 a S6 – standard 4, 5 a 6

Tabulka 8 – Analýza certifikovaných referenčních materiálů GBW 07603, GBW 10052 a BCR 670

Prvek	GBW 07603 (µg/kg)		GBW 10052 (µg/kg)		BCR 670 (µg/kg)	
	Certifikováno	Nalezeno	Certifikováno	Nalezeno	Certifikováno	Nalezeno
Ce	2200 ±200	1989 ±115	810 ±30	750 ±180	990 ±40	957 ±42
Dy	130	105 ±8,8	necertifikováno		79 ±7	73 ±6
Er	necertifikováno		37 ±6	30 ±4	44 ±2,8	39 ±4,4
Eu	39 ±6	41 ±4	necertifikováno		23,2 ±1,5	
Gd	190	190 ±14	76 ±11		98 ±8	
Ho	33		13 ±2	10 ±2	15,8 ±1,8	13,6 ±1,2
La	1250 ±120	1026 ±14	540 ±40	518 ±84	487 ±20	470 ±48
Lu	11		6,2 ±0,9	5,1 ±1,1	6,3 ±0,5	5,3 ±0,5
Nd	1000 ±200		350 ±40		473 ±15	
Pr	240	208 ±23	necertifikováno		121 ±6	
Sm	190 ±40	155 ±11	66 ±10	59 ±18	94 ±7	85 ±7
Tb	25 ±6	20 ±2	11,4 ±1,9	9,2 ±1,6	14 ±1,1	13 ±0,4
Tm	necertifikováno		5,9 ±1,1	4,8 ±0,6	5,7 ±0,7	5,0 ±0,1
Y	680 ±40		520 ±30	469 ±37	460 ±60	432 ±24
Yb	63 ±18	44 ±1	38 ±5	29 ±5	40 ±4	37 ±2

2.3.2 Prvková analýza pomocí ICP-MS

Výsledky analýz ICP-MS vzorků hub pro vybrané prvky vzácných zemin jsou uvedeny v tabulce 9. Veškerá naměřená data jsou shrnuta v elektronické příloze A. Pro naměřená data jednotlivých prvků jsou uvedeny minima, maxima, medián, aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

Tabulka 9 – Koncentrace prvků vzácných zemin naměřené ve vzorcích hub pomocí ICP-MS

Prvek	Minimum	Maximum	Průměr	Medián	SD
µg/kg					
Dy	0,27	178	13,3	3,35	34
Ce	3,97	5780	393	62,2	1159
Er	0,85	81,7	7,34	2,21	15
Eu	0,17	87,8	6,72	1,86	17
Gd	1,41	360,5	33,7	6,61	80
Ho	<LOD	30,7	2,38	0,67	5,6
La	2,47	2807	194	34,9	559
Lu	0,03	8,80	1,13	0,35	2
Nd	0,78	1371	92,5	13,4	277
Pr	0,40	544	36,6	5,94	108
Sm	0,67	358	24,6	4,62	71
Tb	<LOD	39,4	2,87	0,77	8
Tm	<LOD	9,80	0,92	0,30	2
Y	2,41	866	71,3	21,6	160
Yb	0,18	61,5	6,44	1,81	12

SD = Směrodatná odchylka

Nalezené koncentrace prvků vzácných zemin ve vzorcích hub byly řádově v rozmezí jednotek až desítek µg/kg. Výjimku tvořily vzorky 13, 23, 31 a 38, u nichž byla naměřená koncentrace prvků vzácných zemin podstatně vyšší. U všech těchto vzorků poskytla obě opakovaná stanovení shodné výsledky všech prvků, což vyvrací možnost chyby či kontaminaci při přípravě a zpracování vzorků. Srovnají-li se výsledky s publikací od Fiket a kol., který sledoval REE v oblasti Prašniku, kde horninové podloží obsahuje přirozeně vyšší koncentraci REE [113], průměrné koncentrace ve vzorcích hub naměřených v této práci jsou nižší než ve zmíněné publikaci. Oproti tomu průměrné koncentrace, které byly naměřeny u vzorků celých hub v publikaci Falandysz a kol. [114], dosahovaly téměř u všech prvků vzácných zemin nižších hodnot než průměrné koncentrace naměřené v této práci. U normalizovaných hodnot vzorků hub je z grafu na obrázku 12 patrné, že zastoupení jednotlivých REE ve vzorcích hub je shodné. Viditelnou výjimku tvoří vzorek 31, který kromě výrazně zvýšené koncentrace Gd oproti ostatním REE obsahuje také zvýšenou koncentraci Eu. Ovšem zvýšená koncentrace Eu může dle nedávných studií být zapříčiněna polyatomickými interferencemi, které mohou souviset

s přítomností Ba. Ba v přítomnosti LREE (mezi které se právě Eu řadí) mohou způsobovat falešně pozitivní europiovou anomálii. Již několik studií se začalo zabývat problematikou interferencí Eu a Ba a to zejména jeho oxidického a hydroxidického iontu [143]. Z důvodů těchto možných interferencí způsobených nevhodně nastavenými pracovními podmínkami nebylo Eu vyneseno do grafu normalizovaných hodnot (obrázek 12), aby se zabránilo případnému překryvu s Gd anomálií.

2.3.3 Gadoliniová anomálie

REE jsou přirozeně přítomny v půdě. Jejich koncentrace je přímo závislá na složení horninového podloží. Zvýšený obsah jednoho z REE oproti ostatním je označován jako pozitivní anomálie. Tato pozitivní anomálie je pozorována především u Gd. Pozitivní gadoliniová anomálie byla sledována u vzorků hub viz tabulka 10. Pro výpočet této anomálie byly naměřené hodnoty REE normalizovány ke geologickému standardu PAAS. Obsah přirozeně se vyskytujícího Gd byl vypočítán dle rovnice $Gd_{PAAS-geo} = 0,33 \times Sm_{PAAS} + 0,67 \times Tb_{PAAS}$. Gadoliniová anomálie byla následně vypočítána pomocí vztahu $Gd_{anom} = Gd_{PAAS-total} / Gd_{PAAS}$. Gadoliniová anomálie byla rovněž vypočítána pro vzorky hub z dostupných literárních publikací viz tabulka 11.

Prahová hodnota pro Gd anomálii je dle Bau a kol. 1,5 [55]. Průměrná hodnota Gd anomálie ve vzorcích hub zpracovaných v této práci byla vyšší, konkrétně byla získána průměrná hodnota 2,92.

Nejvyšší Gd anomálie byla zaznamenána u vzorku 31. Jedná se o Rezavec šikmý, jehož lokalita sběru byla obec Svátá Máří na Šumavě. Není známo, že by tento druh houby vykazoval zvláštní absorpční schopnosti vůči Gd. Proto zvýšená koncentrace antropogenního gadolinia bude spíše zapříčiněna lokalitou. V blízkosti sběru se nachází rychlostní silnice R4. Nejbližším městem je Vimperk, který je vzdálený od obce 3,4 km vzdušnou čarou. V blízkém okolí se nacházejí 4 větší města, která disponují nemocnicemi s MRI. Konkrétně se jedná o Prachatice, Strakonice, Písek a České Budějovice. V Prachaticích se zároveň nachází společnost VISHAY ELECTRONIC s.r.o., která je jedním z největších světových výrobců elektrotechnických a polovodičových součástek a integrovaných obvodů. Antropogenní gadolinium se do prostředí dostává prostřednictvím vodního systému. V okolí obce Svátá Máří se nachází několik menších vodních toků. Větší řekou pak je Volyňka protékající Vimperkem.

Tabulka 10 – Hodnoty gadoliniové anomálie a antropogenního Gd v $\mu\text{g}/\text{kg}$ pro vzorky hub zpracované v této

Vzorek	Gd anomálie	Antropogenní Gd	Vzorek	Gd anomálie	Antropogenní Gd
1	1,50	2,10	24	1,85	5,16
2	2,15	7,68	25	2,46	6,45
3	1,21	0,64	26	1,60	10,5
4	0,93	-0,28	27	2,54	3,41
5	1,29	1,22	28	1,81	2,59
6	2,21	8,17	29	1,59	2,22
7	1,43	2,83	30	1,74	1,09
8	1,56	1,16	31	42,6	270
9	1,47	2,11	32	1,87	13,0
10	1,43	2,11	33	1,94	6,15
11	1,23	1,08	34	2,39	0,97
12	1,51	2,88	35	1,86	9,55
13	2,04	4,92	36	3,01	23,5
14	–	–	37	2,50	2,13
15	2,21	2,91	38	1,46	86,1
16	1,68	4,57	39	2,55	2,52
17	1,77	7,10	40	1,64	2,60
18	1,46	16,8	41	1,89	1,07
19	1,37	60,6	42	1,77	2,29
20	2,57	4,80	43	1,57	1,05
21	2,01	2,09	44	2,21	10,3
22	2,24	1,56	45	2,44	1,60
23	1,40	102	46	2,21	0,77

Dalším vzorkem s vyšší Gd anomálií byl vzorek 36, Jidášovo ucho, jehož lokalita sběru byly Jankovice ve Zlínském kraji. V blízkosti se nachází několik dopravních spojnic jako je dálnice D1, rychlostní silnice E50 a E55. V blízkosti se nachází město Zlín vzdálené 19,5 km vzdušnou čarou, jenž je významným průmyslovým centrem východní Moravy. Ve stejné vzdálenosti se nachází město Kroměříž. Ve Zlínském kraji se nacházejí celkem 4 zdravotnická zařízení disponující MRI. Dvě MRI zařízení jsou v Krajské nemocnici T. Bati ve Zlíně, další MRI se nachází v nemocnici v Uherském Hradišti a Kroměříži. Obcí Jankovice protéká řeka Rusava, která ale neprotéká významně vlivným místem. Zlínský kraj je dominantní ve

strojírenském průmyslu, zejména ve výrobě kovových konstrukcí a kovodělných výrobků následovaný gumárenským průmyslem. Dominantou je také obuvnická firma BAŘA.

Houby zakoupené v obchodním řetězci Albert (vzorek 14) vykazovaly poměrně nízké hodnoty REE. Gd anomálie nemohla být vypočítána, neboť koncentrace Tb, potřebná pro normalizaci dle PASS, byla v tomto vzorku pod limitem detekce metody. Nízké hodnoty REE u tohoto vzorku svědčí o tom, že lokalita nemá přirozeně zvýšené hladiny REE a ani není znečištěna antropogenním Gd.

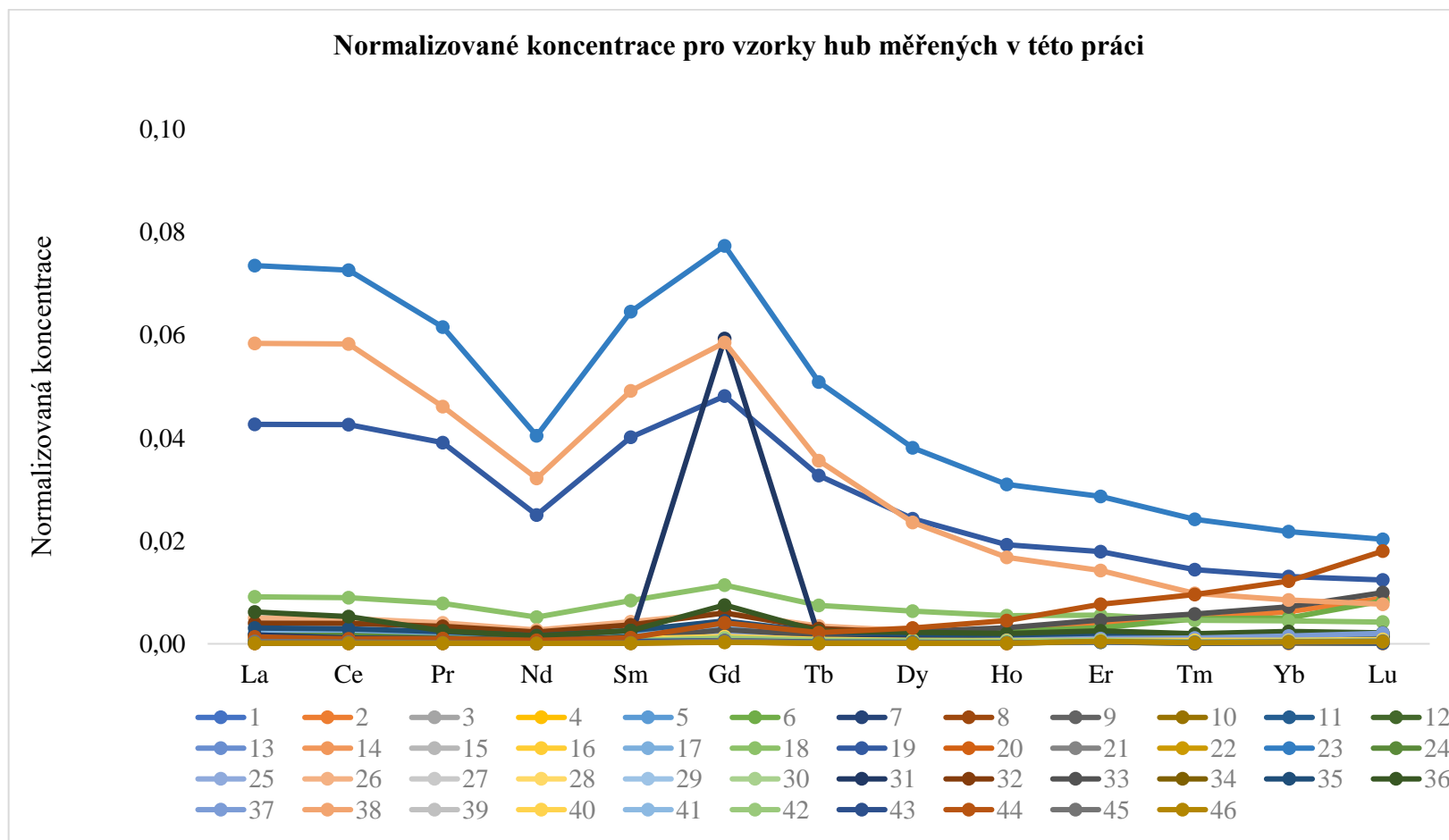
Nejnižší hodnota Gd anomálie byla zaznamenána u vzorku 4, který byl směsí více hub s lokalitou sběru v okolí obce Zvíčina v okrese Trutnov. V lokalitě se nenachází významné průmyslové zdroje znečištění (tabulka 10).

Zpracována byla také literární data zabývající se prvkovou analýzou REE v plodinách. Literárních publikací zabývajících se sledováním REE v plodinách je v současné době hodně a to zejména v souvislosti s jejich využitím jako půdních markerů původu. Limitujícím faktorem při studiu antropogenního Gd z dat obsažených v literárních publikacích je skutečnost, že se zabývají sledováním buď jen některých REE, a to znemožňuje výpočet Gd anomálie, nebo se v nich REE vyskytují v koncentracích pod limitem detekce.

Pro vzorky hub získaných z dostupných literárních publikací byla průměrná hodnota Gd anomálie 0,97. Gd anomálie byla ze 4 zpracovaných literárních publikací zaznamenána pouze u vzorků hub od Li [121] a činila 1,62. Tyto houby byly pro zpracování obdrženy z lokálních supermarketů v čínském městě Tianjin. Gd anomálie byla sledována také u dalších plodin, jejichž přehled je uveden v tabulce 11. Gd anomálie byla nalezena u vzorků pomerančových slupek z čínské provincie Hubei a v kořeni rýže také pěstované v Číně.

Tabulka 11 – Hodnoty gadoliniové anomálie a antropogenního Gd v $\mu\text{g}/\text{kg}$ u vzorků hub získaných z dostupných literárních publikací

Publikace	Plodina	Část plodiny/Lokalita	Gd anomálie	Antropogenní Gd
Fiket [113]	houby	lokalita 1	–	nedetekováno
		lokalita 2	–	nedetekováno
Falandysz [114]	houby	celé houby	1,08	1,21
		klobouk	1,04	0,41
Borovička [115]	houby	ektomykorhizní houby	–	nedetekováno
		saprobní houby	–	nedetekováno
Spalla [120]	rajčata	plod	–	nedetekováno
		list	1,17	5,87
		kořen	1,30	34,9
Li [121]	brambory	celá plodina	1,11	0,73
	houby	celá plodina	1,63	1,51
Jin [122]	rýže	kořen	1,54	6627
		stonek	–	nedetekováno
		zrno	–	nedetekováno
Hu [123]	pomerančové slupky	Jiangxi	1,30	0,04
		Hunan	1,11	0,001
		Hubei	1,63	0,002
Wyttenbach [124]	javor	celá plodina	1,11	10,5
	ostružina	celá plodina	1,16	3,79
	ostružina	celá plodina	1,13	0,71
Catarino [125]	vinná réva - hroznový mošt	Dao	1,20	0,04
		Obidos A	1,41	0,09
		Obidos B	1,39	0,07
		Palmela	1,30	0,10
Joebstl [126]	dýně	semínka	1,15	0,01



Obrázek 12 – Normalizovaná koncentrace REE pro vzorky hub

2.4 ZÁVĚR

Byla vypracována literární rešerše zabývající se významem kulturních plodin. V souvislosti s mechanismy výživy rostlin byla popsána možná kontaminace kulturních plodin těžkými kovy a monitoring těchto cizorodých látek. V práci bylo zdůrazněno rostoucí využívání prvků vzácných zemin a s tím související jejich zařazení mezi potenciálně možné kontaminanty životního prostředí. Práce se soustředila zejména na gadolinium a jeho přestup a osud v životním prostředí. Největší zdroj antropogenního gadolinia je jednoznačně jeho využití jako kontrastní látky v MRI, dalšími významnými vstupy jsou hnojiva, využití REE jako růstových stimulátorů a použití REE v elektrotechnických technologiích. V souvislosti s gadolinem byla také popsána gadoliniová anomálie, která slouží jako indikátor gadolinia antropogenního původu v životním prostředí. Množství prvků vzácných zemin v kulturních plodinách bylo demonstrováno na vzorcích hub a dalších plodinách jako je rýže, vinná réva atd., viz tabulka 2 a 11.

Byl sestaven experimentální plán práce. Samotná experimentální část práce představovala sběr vzorků hub, zpracování těchto vzorků před analýzou a vývoj a následné použití metody pro prvkovou analýzu vzorků pomocí ICP-MS. Vzorky získané pro tuto práci pocházely ze 46 různých lokalit, z nichž 45 vzorků bylo z území České republiky a 1 vzorek byl původem ze Slovenska. Byla provedena optimalizace postupů při přípravě vzorků. Vzorky hub pak po pečlivé optimalizaci byly rozloženy na mokré cestě v prostředí 65% HNO₃ s přídavkem H₂O₂. Prvky vzácných zemin, konkrétně Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb byly stanoveny pomocí aoTOF-ICP-MS spektrometru. Byly vypočítány instrumentální limity detekce (0,17 – 0,43 ng/l) a limity detekce metody (0,001 – 0,031 µg/kg) a stanovitelnosti (0,004 – 0,1 µg/kg) pro jednotlivé prvky, které byly dostatečně citlivé a spolehlivé pro stanovení REE ve vzorcích hub. Ověření spolehlivosti navržené metody bylo realizováno pomocí certifikovaných referenčních materiálů, kde bylo dosaženo shody výsledků s certifikovanými hodnotami pro všechny sledované prvky kromě Nd (návratnost 66 – 105 %). Dále byla sledována dlouhodobá opakovatelnost (0,2 – 8,9 %) a návratnost (94 – 114 %) pro kontrolní vzorky.

Získaná data byla statisticky zpracována. Nalezené koncentrace prvků vzácných zemin se pohybovaly od nedetekovatelného množství (Ho, Tb, Tl) až po jednotky mg/kg (Ce 5,78 mg/kg), průměrně od jednotek až po stovky µg/kg. V případě sledovaného gadolinia byla minimální nalezená hodnota (v µg/kg) 1,41, maximální 361, průměrná 33,7. Příspěvek gadolinia antropogenního původu se pohyboval od 0,77 do 270 µg/kg. Extrémní hodnoty byly

naměřeny u vzorků 13, 23, 31 a 38. Následně byla vypočítána gadoliniová anomálie. Průměrná hodnota činila 2,92 a oproti prahové hodnotě uváděné jako 1,5, je to hodnota zvýšená. Data naměřená v této práci pak byla porovnána s daty dostupnými v literárních publikacích zabývajících se rovněž vzorky hub. Po porovnání těchto dat bylo zjištěno, že vzorky použité v této práci dosahovaly vyšších hodnot antropogenního gadolinia. U literárních dat zabývajících se vzorky hub, byla nejvyšší zaznamenaná hodnota antropogenního Gd 1,21 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Z ostatních plodin byl nejvyšší obsah antropogenního Gd nalezen ve vzorcích kořenů rýže, konkrétně 6627 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tato práce byla zaměřena na sledování přítomnosti gadolinia antropogenního původu ve vzorcích hub sloužících pro potravinářské účely. Gadolinium v koncentracích nalezených v rámci této práce nemá na zdraví konzumenta patrně škodlivé účinky. Nicméně v důsledku stále zvyšujícího počtu MRI přístrojů ve zdravotnických zařízeních a diagnostik jimi provedených a rostoucímu technologickému i zemědělskému využití skupiny prvků vzácných zemin, je vhodné věnovat antropogenní zásahům do biogeochemických cyklů Gd a ostatních REE a jejich osudu a pohybu v životním prostředí pozornost.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] ØSTERBERG, Jeppe Thulin, Wen XIANG, Lene Irene OLSEN, et al. Accelerating the Domestication of New Crops: Feasibility and Approaches. *Trends in Plant Science* [online]. 2017, **22**(5), 373-384 [cit. 2021-02-23]. ISSN 13601385. Dostupné z: doi:10.1016/j.tplants.2017.01.004
- [2] PULKRÁBEK, Josef, Ivana CAPOUCHOVÁ a Karel HAMOUZ. *Speciální fytotechnika*. Praha: Česká zemědělská univerzita, Katedra rostlinné výroby, 2003. ISBN 80-213-1020-0.
- [3] NÁTR, Lubomír. *Rostliny, lidé a trvale udržitelný život člověka na zemi*. Praha: Karolinum, 1998. ISBN 80-7184-681-3.
- [4] TAUFEROVÁ, Alexandra. *Rostlinná produkce*. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014. ISBN 9788073057169.
- [5] DANIELS, W. Lee. *The Nature and Properties of Soils*, 15th Edition Ray R. Weil and Nyle C. Brady. Pearson Press, Upper Saddle River NJ, 2017. 1086 p. \$164.80. ISBN-10: 0-13-325448-8; ISBN-13. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2016, **80**(5), 1428-1428 [cit. 2021-03-29]. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2016.0005br
- [6] PROCHÁZKA, Stanislav. *Fyziologie rostlin*. Praha: Academia, 1998. ISBN 80-20005-86-2.
- [7] UHLÍŘ, Zdeněk a Jaromír SOCHA. *Agrochemie*. 2. vyd., opr. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-51-1
- [8] ONAKPA, Michael Monday, Anoka Ayembe NJAN a Ogbureke Chidiebere KALU. A Review of Heavy Metal Contamination of Food Crops in Nigeria. *Annals of Global Health* [online]. 2018, **84**(3), 488-494 [cit. 2020-12-16]. ISSN 2214-9996. Dostupné z: doi:10.29024/aogh.2314
- [9] D'SURNEY, Steve J. a Mike D. SMITH. Chemicals of Environmental Concern. *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Elsevier, 2005, 2005, s. 526-530 [cit. 2021-03-05]. ISBN 9780123694003. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-369400-0/00206-4
- [10] JÄRUP, Lars. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* [online]. 2003, **68**(1), 167-182 [cit. 2020-12-16]. ISSN 1471-8391. Dostupné z: doi:10.1093/bmb/ldg032

- [11] POUSTKOVÁ, Ivana. Zpráva o výsledcích sledování a vyhodnocování cizorodých látek v potravních řetězcích v rezortu zemědělství v roce 2015, 2016, *Ministerstvo zemědělství*, Praha 1, 77, ISBN 978-80-7434-317-9
- [12] RUÍZ-HERRERA, León F., Lenin SÁNCHEZ-CALDERÓN, Luis HERRERA-ESTRELLA a José LÓPEZ-BUCIO. Rare earth elements lanthanum and gadolinium induce phosphate-deficiency responses in *Arabidopsis thaliana* seedlings. *Plant and Soil* [online]. 2012, **353**(1-2), 231-247 [cit. 2020-10-20]. ISSN 0032-079X. Dostupné z: doi:10.1007/s11104-011-1026-1
- [13] BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* [online]. 2019, **10**(4), 1285-1303 [cit. 2021-6-22]. ISSN 16749871. Dostupné z: doi:10.1016/j.gsf.2018.12.005
- [14] CHARALAMPIDES, Georgios, Konstantinos I. VATALIS, Baklavaridis APOSTOLOS a Benetis PLOUTARCH-NIKOLAS. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance* [online]. 2015, **24**, 126-135 [cit. 2021-03-04]. ISSN 22125671. Dostupné z: doi:10.1016/S2212-5671(15)00630-9
- [15] PANG, Xin, Decheng LI a An PENG. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2002, **9**(2), 143-148 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/BF02987462
- [16] PETRIE, Bruce, Ruth BARDEN a Barbara KASPRZYK-HORDERN. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* [online]. 2015, **72**, 3-27 [cit. 2021-03-04]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2014.08.053
- [17] GWENZI, Willis, Lynda MANGORI, Concilia DANHA, Nhamo CHAUKURA, Nothando DUNJANA a Edmond SANGANYADO. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **636**, 299-313 [cit. 2020-10-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.235
- [18] EMSLEY, John. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. 2. edit. New York: Oxford University Press, 2011, 720 p. ISBN-13 978-0199605637

- [19] TALENS PEIRÓ, Laura a Gara VILLALBA MÉNDEZ. Material and Energy Requirement for Rare Earth Production. *JOM* [online]. 2013, **65**(10), 1327-1340 [cit. 2021-6-22]. ISSN 1047-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-013-0719-8
- [20] LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY. *Periodic table of elements: Gadolinium* [online] 2017 [cit. 2020-10-20]. Dostupné z: <http://periodic.lanl.gov/64.shtml>.
- [21] CACHERIS, William P., Steven C. QUAY a Scott M. ROCKLAGE. The relationship between thermodynamics and the toxicity of gadolinium complexes. *Magnetic Resonance Imaging* [online]. 1990, **8**(4), 467-481 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0730725X. Dostupné z: doi:10.1016/0730-725X(90)90055-7
- [22] MURPHY, K J, J A BRUNBERG a R H COHAN. Adverse reactions to gadolinium contrast media: a review of 36 cases. *American Journal of Roentgenology* [online]. 1996, **167**(4), 847-849 [cit. 2021-03-04]. ISSN 0361-803X. Dostupné z: doi:10.2214/ajr.167.4.8819369
- [23] KULAKSIZ, Serkan a Michael BAU. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International* [online]. 2011, **37**(5), 973-979 [cit. 2021-6-21]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2011.02.018
- [24] SPENCER, Andrew J., Susan A. WILSON, John BATCHELOR, Alexandra REID, Jeremy PEES a Ernest HARPUR. Gadolinium Chloride Toxicity in the Rat. *Toxicologic Pathology* [online]. 1997, **25**(3), 245-255 [cit. 2020-11-19]. ISSN 0192-6233. Dostupné z: doi:10.1177/019262339702500301
- [25] PUTTAGUNTA, N. RAO, WENDELL A. GIBBY a G. TRACY SMITH. Human In Vivo Comparative Study of Zinc and Copper Transmetallation After Administration of Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Investigative Radiology* [online]. 1996, **31**(12), 739-742 [cit. 2020-11-19]. ISSN 0020-9996. Dostupné z: doi:10.1097/00004424-199612000-00001
- [26] KÜMMERER, Klaus a Eckard HELMERS. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* [online]. 2000, **34**(4), 573-577 [cit. 2021-03-29]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es990633h
- [27] EBRAHIMI, Pooria a Maurizio BARBIERI. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences* [online]. 2019, **9**(2) [cit. 2020-12-17]. ISSN 2076-3263. Dostupné z: doi:10.3390/geosciences9020093

- [28] GUO, B. S. The application of rare earth elements on agriculture and breeding. *Journal of the Chinese Rare Earths Society*, 1993, 15: 37-43.
- [29] LIU S. J., S. ZHANG, L.J. WANG, X.J. GAO. The effects of long-term foliage-dressing with micro-fertilizer of rare earth elements on contents, distribution patterns and accumulation of REES in soil-spring wheat system. Proceeding of the First Sino-Dutch. *Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements*. Beijing, 1996.
- [30] YU, Zongsen (ed.). *Rare earth elements and their applications*. Metallurgical Industry Press, 1995.
- [31] NING, J. B.; XIAO, S. L. Effects of rare earth elements application on day lily. *Chinese Rare Earths*, 1989, 10.5: 52-54.
- [32] LAI, Z. S.; WEN, Q. K.; ZHAO, W. H. Studies on the effects of rare earth elements on tomato yield and quality. *Chinese Rare Earths*, 1989, 10.3: 59-62.
- [33] TANG, X. K.; TONG, Z. Effects of rare earth elements on plant root growth and activity. *Chinese Rare Metal*, 1988, 5: 22-24.
- [34] GUO, B.S et.al.: Rare earth elements in agriculture. *Chinese Agriculture Press*, 1988, Beijing. pp 117-119
- [35] DIATLOFF, E., F.W. SMITH a C. J. ASHER. Rare earth elements and plant growth: II. Responses of corn and mungbean to low concentrations of lanthanum in dilute, continuously flowing nutrient solutions. *Journal of Plant Nutrition* [online]. 1995, **18**(10), 1977-1989 [cit. 2021-4-21]. ISSN 0190-4167. Dostupné z: doi:10.1080/01904169509365038
- [36] WANG, L. X.; XU, Zhong; WU, X. Y. Effects of rare earth elements on photosynthesis of fixing-nitrogen alga. *J Chinese Rare Earth Society*, 1985, 3.3: 72-75.
- [37] HU, Zhengyi, Silvia HANEKLAUS, Gerd SPAROVEK a Ewald SCHNUG. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [online]. 2006, **37**(9-10), 1381-1420 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0010-3624. Dostupné z: doi:10.1080/00103620600628680
- [38] WEN, Bei, Dong-an YUAN, Xiao-quan SHAN, Fu-liang LI a Shu-zhen ZHANG. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. *Chemical Speciation & Bioavailability* [online]. 2015, **13**(2), 39-48 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0954-2299. Dostupné z: doi:10.3184/095422901783726825

- [39] TARIQ, Hujaz, Amit SHARMA, Srobana SARKAR, Lamella OJHA, Ravi Prakash PAL a Veena MANI. Perspectives for rare earth elements as feed additive in livestock — A review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* [online]. 2020, **33**(3), 373-381 [cit. 2021-03-04]. ISSN 1011-2367. Dostupné z: doi:10.5713/ajas.19.0242
- [40] MIGASZEWSKI, Zdzisław M. a Agnieszka GAŁUSZKA. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2014, **45**(5), 429-471 [cit. 2020-10-28]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2013.866622
- [41] LUCIE SÚKUPOVÁ. Výhody a nevýhody jednotlivých zobrazovacích modalit. *Radiodiagnostika*. 2012, Dostupné z: <http://www.sukupova.cz/vyhody-a-nevyhody-jednotlivych-zobrazovacich-modalit/>
- [42] CLEARY, J.O.S.H. a A.R. GUIMARÃES. Magnetic Resonance Imaging. *Pathobiology of Human Disease* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 3987-4004 [cit. 2020-12-17]. ISBN 9780123864574. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-386456-7.07609-7
- [43] CHARVÁT, František a Bohumil MARKALOUS. *Zobrazení hlavy: metodika vyšetřování, anatomie, patologie, klinika: CT, MR, RTG, PET, PET/CT, sonografie, endoskopie, angiografie, intervenční neuroradiologie, navigovaná chirurgie*. Praha: Triton, c2006. ISBN isbn8072549049.
- [44] PALEČEK, Tomáš. *MRI srdce*. II. interní klinika kardiologie a angiologie, 1. LF UK a VFN, Praha ICRC, Brno. Dostupné z: <https://www.kardio.cz.cz/data/clanek/420/dokumenty/763-mrisrdcepalecekproatestanty.pdf>
- [45] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze. Vyd. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-392-8.
- [46] TWEEDLE, Michael F. The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging Edited by André E. Merbach and Éva Tóth (University of Lausanne). J. Wiley & Sons: Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. 2001. xii + 472 pp. \$160.00. ISBN. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2002, **124**(5), 884-885 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja0152963
- [47] FRAUM, Tyler J., Daniel R. LUDWIG, Mustafa R. BASHIR a Kathryn J. FOWLER. Gadolinium-based contrast agents: A comprehensive risk assessment. *Journal of Magnetic*

Resonance Imaging [online]. 2017, **46**(2), 338-353 [cit. 2020-12-17]. ISSN 10531807. Dostupné z: doi:10.1002/jmri.25625

[48] BIRKA, Marvin, Christoph A. WEHE, Oliver HACHMÖLLER, Michael SPERLING a Uwe KARST. Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2016, **1440**, 105-111 [cit. 2021-6-22]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2016.02.050

[49] ERSOY, Hale a Frank J. RYBICKI. Biochemical safety profiles of gadolinium-based extracellular contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis. *Journal of Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2007, **26**(5), 1190-1197 [cit. 2020-10-28]. ISSN 10531807. Dostupné z: doi:10.1002/jmri.21135

[50] TELGMANN, Lena, Christoph A. WEHE, Marvin BIRKA, Jens KÜNNEMEYER, Sascha NOWAK, Michael SPERLING a Uwe KARST. Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater. *Environmental Science & Technology* [online]. 2012, **46**(21), 11929-11936 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es301981z

[51] GWENZI, Willis, Lynda MANGORI, Concilia DANHA, Nhamo CHAUKURA, Nothando DUNJANA a Edmond SANGANYADO. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, 636, 299-313 [cit. 2020-10-28]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.235

[52] HATJE, Vanessa, Kenneth W. BRULAND a A. Russell FLEGAL. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(8), 4159-4168 [cit. 2021-03-23]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b04322

[53] BRÜNJES, Robert a Thilo HOFMANN. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water Research* [online]. 2020, 182 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.115966

[54] LOUIS, Pauline, Abdelkrim MESSAOUDENE, Hayfa JRAD, Barakat A. ABDOUL-HAMID, Davide A.L. VIGNATI a Marie-Noëlle PONS. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a

case study. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 742 [cit. 2020-10-28]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140619

[55] BAU, Michael a Peter DULSKI. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* [online]. 1996, **143**(1-4), 245-255 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0012821X. Dostupné z: doi:10.1016/0012-821X(96)00127-6

[56] BAU, Michael, Andrea KNAPPE a Peter DULSKI. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Geochemistry* [online]. 2006, **66**(2), 143-152 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00092819. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemer.2006.01.002

[57] KULAKSIZ, Serkan a Michael BAU. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry* [online]. 2011, **26**(11), 1877-1885 [cit. 2021-03-04]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.011

[58] HISSLER, Christophe, Peter STILLE, Cédric GUIGNARD, Jean François IFFLY a Laurent PFISTER. Rare Earth Elements as Hydrological Tracers of Anthropogenic and Critical Zone Contributions: A Case Study at the Alzette River Basin Scale. *Procedia Earth and Planetary Science* [online]. 2014, **10**, 349-352 [cit. 2021-6-27]. ISSN 18785220. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeps.2014.08.036

[59] THOMSEN, Henrik S. Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous? *Acta Radiologica* [online]. 2016, **58**(3), 259-263 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0284-1851. Dostupné z: doi:10.1177/0284185116666419

[60] CZOCK, D. Pharmakokinetik von gadoliniumhaltigen Kontrastmitteln. *Der Radiologe* [online]. 2019, **59**(5), 408-412 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0033-832X. Dostupné z: doi:10.1007/s00117-019-0496-7

[61] TELGMANN, Lena, Michael SPERLING a Uwe KARST. Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2013, **764**, 1-16 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2012.12.007

[62] ROGOWSKA, Justyna, Ewa OLKOWSKA, Wojciech RATAJCZYK a Lidia WOLSKA. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. *Environmental*

Toxicology and Chemistry [online]. 2018, **37**(6), 1523-1534 [cit. 2021-6-22]. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.4116

[63] KÜNNEMEYER, Jens, Lydia TERBORG, Björn MEERMANN, Christine BRAUCKMANN, Ines MÖLLER, Andy SCHEFFER a Uwe KARST. Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environmental Science & Technology* [online]. 2009, **43**(8), 2884-2890 [cit. 2021-6-22]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es803278n

[64] ČESKO. Zákon č. 258/2000 Sb. s účinností od 01.01.2001, o ochraně veřejného zdraví. 252/2004 Sb., Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění účinném k 27.4.2018. In: *Sbírka zákonů České republiky*. Dostupné z: <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=6636>

[65] TURRA, Christian. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food – a review. *International Journal of Environmental Health Research* [online]. 2017, **28**(1), 23-42 [cit. 2021-03-04]. ISSN 0960-3123. Dostupné z: doi:10.1080/09603123.2017.1415307

[66] BIRKA, Marvin, Jörg ROSCHER, Michael HOLTKAMP, Michael SPERLING a Uwe KARST. Investigating the stability of gadolinium based contrast agents towards UV radiation. *Water Research* [online]. 2016, **91**, 244-250 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2016.01.012

[67] BIRKA, Marvin, Christoph A. WEHE, Lena TELGMANN, Michael SPERLING a Uwe KARST. Sensitive quantification of gadolinium-based magnetic resonance imaging contrast agents in surface waters using hydrophilic interaction liquid chromatography and inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2013, **1308**, 125-131 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2013.08.017

[68] BRÜNJES, Robert, Andrea BICHLER, Philipp HOEHN, Frank Thomas LANGE, Heinz-Juergen BRAUCH a Thilo HOFMANN. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment* [online]. 2016, **571**, 1432-1440 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.105

[69] GAILLARDET, J., J. VIERS a B. DUPRÉ. Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry* [online]. Elsevier, 2003, 2003, s. 225-272 [cit. 2021-6-21]. ISBN 9780080437514. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-043751-6/05165-3

- [70] ESCHAUZIER, Christian, Maria HOPPE, Martin SCHLUMMER a Pim DE VOOGT. Presence and sources of anthropogenic perfluoroalkyl acids in high-consumption tap-water based beverages. *Chemosphere* [online]. 2013, **90**(1), 36-41 [cit. 2020-12-18]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2012.06.070
- [71] SCHMIDT, Katja, Michael BAU, Gila MERSCHEL a Nathalie TEPE. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **687**, 1401-1408 [cit. 2020-10-22]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.075
- [72] LAWRENCE, Michael G. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2010, **60**(7), 1113-1116 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2010.03.027
- [73] MÖLLER, P., T. PACES, P. DULSKI a G. MORTEANI. Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environmental Science & Technology* [online]. 2002, **36**(11), 2387-2394 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es010235q
- [74] JOHANNESSEN, Karen H., C. Dianne PALMORE, Joseph FACKRELL, et al. Rare earth element behavior during groundwater–seawater mixing along the Kona Coast of Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2017, **198**, 229-258 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2016.11.009
- [75] SONG, Hyeongseok, Woo-Jin SHIN, Jong-Sik RYU, Hyung Seon SHIN, Heesun CHUNG a Kwang-Sik LEE. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* [online]. 2017, **172**, 155-165 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.135
- [76] LINGOTT, Jana, Uwe LINDNER, Lena TELGMANN, Diego ESTEBAN-FERNÁNDEZ, Norbert JAKUBOWSKI a Ulrich PANNE. Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2016, **18**(2), 200-207 [cit. 2021-03-04]. ISSN 2050-7887. Dostupné z: doi:10.1039/C5EM00533G
- [77] SCHMITT-WILLICH, H., M. BREHM, Ch. L. J. EWERS, et al. Synthesis and Physicochemical Characterization of a New Gadolinium Chelate: The Liver-Specific

- Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent Gd-EOB-DTPA. *Inorganic Chemistry* [online]. 1999, **38**(6), 1134-1144 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic981072i
- [78] ELIZALDE-GONZÁLEZ, María P., Esmeralda GARCÍA-DÍAZ, Mario GONZÁLEZ-PEREA a Jürgen MATTUSCH. Removal of gadolinium-based contrast agents: adsorption on activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(9), 8164-8175 [cit. 2021-03-04]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-017-8491-x
- [79] ANASTOPOULOS, Ioannis, Amit BHATNAGAR a Eder C. LIMA. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2016, **221**, 954-962 [cit. 2021-03-04]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2016.06.076
- [80] POURRET, Olivier a David HOUBEN. Characterization of metal binding sites onto biochar using rare earth elements as a fingerprint. *Heliyon* [online]. 2018, **4**(2) [cit. 2021-03-04]. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00543
- [81] LAWRENCE, Michael G., Jurg KELLER a Yvan POUSSADE. Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Water Science and Technology* [online]. 2010, **61**(3), 685-692 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2010.885
- [82] STEPEK, Iain A a Jeffrey W BODE. Synthetic fermentation of bioactive molecules. *Current Opinion in Chemical Biology* [online]. 2018, **46**, 18-24 [cit. 2021-03-04]. ISSN 13675931. Dostupné z: doi:10.1016/j.cbpa.2018.03.014
- [83] BIRKA, Marvin, Jörg ROSCHER, Michael HOLTKAMP, Michael SPERLING a Uwe KARST. Investigating the stability of gadolinium based contrast agents towards UV radiation. *Water Research* [online]. 2016, **91**, 244-250 [cit. 2021-6-21]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2016.01.012
- [84] ZERAATKAR, Amin Keyvan, Hossein AHMADZADEH, Ahmad Farhad TALEBI, Navid R. MOHEIMANI a Mark P. MCHENRY. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2016, **181**, 817-831 [cit. 2021-03-04]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.059
- [85] HENRIQUES, Bruno, Luciana S. ROCHA, Cláudia B. LOPES, Paula FIGUEIRA, Rui J.R. MONTEIRO, A.C. DUARTE, M.A. PARDAL a E. PEREIRA. Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: Prospecting for a new remediation

- biotechnology applied to saline waters. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **281**, 759-770 [cit. 2021-03-25]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.07.013
- [86] JACINTO, Jéssica, Bruno HENRIQUES, A.C. DUARTE, Carlos VALE a E. PEREIRA. Removal and recovery of Critical Rare Elements from contaminated waters by living *Gracilaria gracilis*. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, **344**, 531-538 [cit. 2021-03-25]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.054
- [87] VIJAYARAGHAVAN, K., M. SATHISHKUMAR a R. BALASUBRAMANIAN. Biosorption of Lanthanum, Cerium, Europium, and Ytterbium by a Brown Marine Alga, *Turbinaria Conoides*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2010, **49**(9), 4405-4411 [cit. 2021-03-25]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie1000373
- [88] NIEDERSTE-HOLLENBERG, Jutta, Katharina ECKARTZ, Anja PETERS, Thomas HILLENBRAND, Ursula MAIER, Meinrad BEER a Andrea RESZT. Reducing the Emission of X-Ray Contrast Agents to the Environment: Decentralized Collection of Urine Bags and Its Acceptance. *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society* [online]. 2018, **27**(1), 147-155 [cit. 2021-03-04]. ISSN 0940-5550. Dostupné z: doi:10.14512/gaia.27.1.10
- [89] BRANIŠ, Martin. *Základy ekologie a ochrany životního prostředí: učebnice pro střední školy*. 2., přeprac. vyd. Praha: Informatorium, 1999. ISBN 80-86073-52-1.
- [90] *Interaktivní učebnice - 2. stupeň ZŠ: Voda* [online]. Univerzita J. E. Purkyně [cit. 2021-6-28]. Dostupné z: http://enviregion.pf.ujep.cz/inter_uc/2st/main.php?kap=a10p&iddata=010
- [91] CHOJNACKA, Katarzyna. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International* [online]. 2010, **36**(3), 299-307 [cit. 2021-03-15]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2009.12.001
- [92] KADUKOVÁ, Jana a Edita VIRČÍKOVÁ. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. *Environment International* [online]. 2005, **31**(2), 227-232 [cit. 2021-03-15]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2004.09.020
- [93] SCHMITZ, Kenneth S. Life Science. *Physical Chemistry* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 755-832 [cit. 2021-6-21]. ISBN 9780128005132. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-800513-2.00004-8
- [94] GRAY, John S. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2002, **45**(1-12), 46-52 [cit. 2021-03-26]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-326X(01)00323-X

- [95] WALKER, Colin Harold, et al. *Principles of ecotoxicology*. CRC press, 2012.
- [96] VAN DE MEENT, Dik, Anne HOLLANDER, Willie PEIJNENBURG a Ton BREURE. Fate and Transport of Contaminants. VAN DEN BRINK, Paul J. a Reinier M. MANN, MANSURIPUR, Francisco, ed. *Ecological Impacts of Toxic Chemicals (Open Access)* [online]. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2011, 2011-08-27, s. 13-42 [cit. 2021-03-22]. ISBN 9781608051212. Dostupné z: doi:10.2174/978160805121210013
- [97] *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments* [online]. Washington, D.C: National Academies Press, 2003 [cit. 2021-03-22]. ISBN 978-0-309-08625-7. Dostupné z: doi:10.17226/10523
- [98] ANDĚL, Petr. *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. Liberec: Evernia, 2011. ISBN 9788090378797.
- [99] MIGASZEWSKI, Zdzisław M. a Agnieszka GAŁUSZKA. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2014, **45**(5), 429-471 [cit. 2021-03-26]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2013.866622
- [100] U.S. EPA. Exposure Factors Handbook Chapter 5 (Update): *Soil and Dust Ingestion*. U.S. EPA Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/R-17/384F, 2017.
- [101] RAMOS, Silvio J., Guilherme S. DINALI, Cynthia OLIVEIRA, Gabriel C. MARTINS, Cristiano G. MOREIRA, José O. SIQUEIRA a Luiz R. G. GUILHERME. Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports* [online]. 2016, **2**(1), 28-50 [cit. 2021-03-29]. ISSN 2198-6592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-016-0026-4
- [102] PAGANO, Giovanni, Marco GUIDA, Franca TOMMASI a Rahime ORAL. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2015, **115**, 40-48 [cit. 2021-6-22]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2015.01.030
- [103] QIANG, Tu, Wang XIAO-RONG, Tian LI-QING a Dai LE-MEI. Bioaccumulation of the rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Pollution* [online]. 1994, **85**(3), 345-350 [cit. 2021-03-25]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/0269-7491(94)90057-4
- [104] LINGOTT, Jana, Uwe LINDNER, Lena TELGMANN, Diego ESTEBAN-FERNÁNDEZ, Norbert JAKUBOWSKI a Ulrich PANNE. Gadolinium-uptake by aquatic and

terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2016, **18**(2), 200-207 [cit. 2021-03-26]. ISSN 2050-7887. Dostupné z: doi:10.1039/C5EM00533G

[105] TRIFUOGGI, Marco, Giovanni PAGANO, Marco GUIDA, et al. Comparative toxicity of seven rare earth elements in sea urchin early life stages. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(25), 20803-20810 [cit. 2021-6-22]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-017-9658-1

[106] LE GOFF, Samuel, Jean-Alix BARRAT, Laurent CHAUVAUD, Yves-Marie PAULET, Bleuenn GUEGUEN a Douraid BEN SALEM. Compound-specific recording of gadolinium pollution in coastal waters by great scallops. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2021-6-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-44539-y

[107] CHEN, Y., X. D. CAO, Y. LU a X. R. WANG. Effects of Rare Earth Metal Ions and Their EDTA Complexes on Antioxidant Enzymes of Fish Liver. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2000, **65**(3), 357-365 [cit. 2021-03-26]. ISSN 0007-4861. Dostupné z: doi:10.1007/s001280000136

[108] RASCIO, Nicoletta, Francesca DALLA VECCHIA, Nicoletta LA ROCCA, Roberto BARBATO, Cristina PAGLIANO, Marco RAVIOLO, Cristina GONNELLI a Roberto GABBRIELLI. Metal accumulation and damage in rice (cv. Vialone nano) seedlings exposed to cadmium. *Environmental and Experimental Botany* [online]. 2008, **62**(3), 267-278 [cit. 2021-02-18]. ISSN 00988472. Dostupné z: doi:10.1016/j.envexpbot.2007.09.002

[109] MESA-PÉREZ, María Aurora, et al. Soil-to-Plant Transfer Factors of Rare Earth Elements in Rice (*Oryza sativa* L.). *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 2018, 27.2.

[110] ZHANG, Caiyun, Dongwu LIU, Kailun SHI, Chengkun LIU, Keliang LYU, Jie CHEN a Xue WANG. Gadolinium accumulation, distribution, chemical forms, and influence on the growth of rice seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2019, **179**, 265-271 [cit. 2021-02-18]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2019.04.074

[111] KALÁČ, Pavel. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: A review for the period 2000–2009. *Food Chemistry* [online]. 2010, **122**(1), 2-15 [cit. 2021-02-24]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2010.02.045

[112] SESLI, Ertugrul, Mustafa TUZEN a Mustafa SOYLAK. Evaluation of trace metal contents of some wild edible mushrooms from Black sea region, Turkey. *Journal of Hazardous*

Materials [online]. 2008, 160(2-3), 462-467 [cit. 2021-02-24]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.020

[113] FIKET, Željka, Gordana MEDUNIĆ, Martina FURDEK TURK, Maja IVANIĆ a Goran KNIEWALD. Influence of soil characteristics on rare earth fingerprints in mosses and mushrooms: Example of a pristine temperate rainforest (Slavonia, Croatia). *Chemosphere* [online]. 2017, **179**, 92-100 [cit. 2021-6-22]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.089

[114] FALANDYSZ, Jerzy, Atindra SAPKOTA, Małgorzata MĘDYK a Xinbin FENG. Rare earth elements in parasol mushroom *Macrolepiota procera*. *Food Chemistry* [online]. 2017, **221**, 24-28 [cit. 2021-03-27]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2016.10.047

[115] BOROVIČKA, Jan, Jaroslava KUBROVÁ, Jan ROHOVEC, Zdeněk ŘANDA a Colin E. DUNN. Uranium, thorium and rare earth elements in macrofungi: what are the genuine concentrations? *BioMetals* [online]. 2011, **24**(5), 837-845 [cit. 2021-03-27]. ISSN 0966-0844. Dostupné z: doi:10.1007/s10534-011-9435-4

[116] RANDHAWA, Muhammad Atif, Anwaar AHMED a Muhammad Sameem JAVED. Wheat Contaminants (Pesticides) and their Dissipation during Processing. *Wheat and Rice in Disease Prevention and Health* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 263-277 [cit. 2021-03-27]. ISBN 9780124017160. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-401716-0.00020-9

[117] ANITHA, S.; EMMANUEL, ES Challaraj; SARANRAJ, P. A Study on Impact of Rare Earth Elements and Bacteria in Growth of Wheat (*Triticum aestivum*). *Journal of Ecobiotechnology*, 2010, 2.7.

[118] ZHANG, Shuzhen a Xiao-quan SHAN. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environmental Pollution* [online]. 2001, **112**(3), 395-405 [cit. 2021-03-27]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/S0269-7491(00)00143-3

[119] CARPENTER, David, Céline BOUTIN, Jane E. ALLISON, Jessica L. PARSONS, Deanna M. ELLIS a P.C. ABHILASH. Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. *PLOS ONE* [online]. 2015, **10**(6) [cit. 2021-03-28]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0129936

- [120] SPALLA, S., C. BAFFI, C. BARBANTE, C. TURRETTA, G. COZZI, G. M. BEONE a M. BETTINELLI. Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* [online]. 2009, **23**(20), 3285-3292 [cit. 2021-6-28]. ISSN 09514198. Dostupné z: doi:10.1002/rcm.4244
- [121] LI, Yan, Jia-lin YANG a Yan JIANG. Trace Rare Earth Element Detection in Food and Agricultural Products Based on Flow Injection Walnut Shell Packed Microcolumn Preconcentration Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2012, **60**(12), 3033-3041 [cit. 2021-6-25]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf2049646
- [122] JIN, Shulan, et al. Effects of rice straw, rice straw ash, and bone charcoal on uptake and accumulation of rare earth elements in rice plants. *BioResources*, 2018, 13.4: 8593-8613.
- [123] HU, Shanling, Jun XUE, Yan LIN, Jian-Ping YU a Jianguang ZHOU. Determination of Rare Earth Elements in Navel Oranges from Different Geographical Regions of China by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Letters* [online]. 2014, **47**(8), 1400-1408 [cit. 2021-6-25]. ISSN 0003-2719. Dostupné z: doi:10.1080/00032719.2013.867500
- [124] WYTTENBACH, A., V. FURRER, P. SCHLEPPI a L. TOBLER. *Plant and Soil* [online]. **199**(2), 267-273 [cit. 2021-6-28]. ISSN 0032079X. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004331826160
- [125] CATARINO, S., et al. Rare earths data for geographical origin assignment of wine: a Portuguese case study. *Le Bulletin l'OIV*, 2011, 84: 333-346.
- [126] JOEBSTL, D., D. BANDONIENE, T. MEISEL a S. CHATZISTATHIS. Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. *Food Chemistry* [online]. 2010, **123**(4), 1303-1309 [cit. 2021-6-28]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2010.06.009
- [127] ACETO, Maurizio, Federica BONELLO, Davide MUSSO, Christos TSOLAKIS, Claudio CASSINO a Domenico OSELLA. Wine Traceability with Rare Earth Elements. *Beverages* [online]. 2018, **4**(1) [cit. 2021-02-22]. ISSN 2306-5710. Dostupné z: doi:10.3390/beverages4010023

- [128] ROSSMANN, Andreas. DETERMINATION OF STABLE ISOTOPE RATIOS IN FOOD ANALYSIS. *Food Reviews International* [online]. 2001, **17**(3), 347-381 [cit. 2021-6-22]. ISSN 8755-9129. Dostupné z: doi:10.1081/FRI-100104704
- [129] BROWN, Patrick H., et al. Rare earth elements in biological systems. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 1990, 13: 423-452.
- [130] HOPFER, Helene, Jenny NELSON, Thomas S. COLLINS, Hildegard HEYMANN a Susan E. EBELER. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chemistry* [online]. 2015, **172**, 486-496 [cit. 2021-6-22]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2014.09.113
- [131] TAYLOR, Vivien F., Henry P. LONGERICH a John D. GREENOUGH. Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2003, **51**(4), 856-860 [cit. 2021-6-22]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf025761v
- [132] TRAPASSO, Giacomo, Stefania CHIESA, Rosa FREITAS a Eduarda PEREIRA. What do we know about the ecotoxicological implications of the rare earth element gadolinium in aquatic ecosystems? *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **781** [cit. 2021-5-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146273
- [133] MAKOMBE, Martin, Charlton van der HORST, Bongiwe SILWANA, Emmanuel IWUOHA a Vernon SOMERSET. Optimisation of Parameters for Spectroscopic Analysis of Rare Earth Elements in Sediment Samples. ORJUELA, Jose Edgar Alfonso, ed. *Rare Earth Element* [online]. InTech, 2017, 2017-07-26 [cit. 2021-5-27]. ISBN 978-953-51-3401-5. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68280
- [134] B HU, Bin, Man HE, Beibei CHEN a Zucheng JIANG. Separation/Preconcentration Techniques for Rare Earth Elements Analysis. *Physical Sciences Reviews* [online]. 2016, **1**(10) [cit. 2021-5-27]. ISSN 2365-659X. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2016-0056
- [135] BENDAKOVSKÁ, Lenka, Anna KREJČOVÁ, Tomáš ČERNOHORSKÝ a Jana ZELENKOVÁ. Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment. *Chemical Papers* [online]. 2016, **70**(9) [cit. 2021-5-27]. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.1515/chempap-2016-0057
- [136] KÜNNEMEYER, Jens, Lydia TERBORG, Björn MEERMANN, Christine BRAUCKMANN, Ines MÖLLER, Andy SCHEFFER a Uwe KARST. Speciation Analysis of

Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environmental Science & Technology* [online]. 2009, **43**(8), 2884-2890 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es803278

[137] OptiMass 9500. Gbcscom [online]. [cit. 2021-05-16]. Dostupné z: <http://www.gbcscom/products/icp-tofms/optimass-9500/>

[138] DURAN, Jonah David. *The Application of Mass Spectrometry Techniques for the Benefit of Tungsten Impurity Transport Research and Nuclear Fusion*. Tennessee, 2017. Master's Thesis. University of Tennessee, https://trace.tennessee.edu/utk_gradthes/5014

[139] MIŠÍKOVÁ, Frederika. Prvková analýza vína a transport živin a těžkých kovů z půdy do vinné révy, 2020.103 s. Pardubice, Fakulta chemicko-technologická 2020.

[140] Speedwave XPERT. Berghof-instruments.com [online]. [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.berghof-instruments.com/en/product/speedwave-xpert/>

[141] Distillacid BSB-939-IR. Berghof-instruments.com [online]. [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.berghof-instruments.com/en/products/accessory/distillacid-bsb-939-ir/>

[142] *Mapy.cz* [online]. 2021 [cit. 2021-6-28]. Dostupné z: <https://mapy.cz/zakladni?mojemapy&x=16.3368827&y=49.8256866&z=7&cat=mista-trasy&mid=6066f2c5ef9172336b1231f3>

[143] XU a LI. Threshold Value Determination Using Machine Learning Algorithms for Ba Interference with Eu in Coal and Coal Combustion Products by ICP-MS. *Minerals* [online]. 2019, **9**(5) [cit. 2021-6-20]. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min9050259

ELEKTRONICKÉ PŘÍLOHY

Příloha A je k dispozici na přiloženém CD.

Příloha A - Výsledné tabulky s naměřenými koncentracemi analyzovaných prvků ve vzorcích hub