

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Alina Lipeiko

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH POLYAZA DERIVÁTŮ
Z ODPADNÍCH VOD

Bakalářská práce

2022

Alina Lipeiko

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Alina Lipeiko**
Osobní číslo: **C17322**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Možnosti odstranění vybraných polyaza derivátů z odpadních vod**
Téma práce anglicky: **Possibilities of removing selected polyaza derivatives from wastewater**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na vybrané polyaza deriváty, možnosti jejich odstraňování z odpadních vod a dokumentujte jejich rozšíření ve vodách na Pardubicku.
2. Laboratorně ověřte možnosti snižování biologicky obtížně odbouratelných znečištění vod způsobeného vytipovanými sloučeninami s použitím nekonvenčních způsobů.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

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

Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Možnosti odstranění vybraných polyaza derivátů z odpadních vod 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 užití jinému subjektu. Je Univerzita Pardubice oprávněna ode mně 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

Alina Lipeiko v.r.

Poděkování:

Nejprve bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce paní doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za poskytnutý čas, odborné rady pro formulaci textu, cenné materiály a trpělivost při vedení mé práce. Také bych chtěla poděkovat panu doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za spolupráci a pomoc při získávání potřebných informací a podkladů. Poděkování patří i mé rodině a přátelům, kteří mi byli po celou dobu mého studia oporou.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na vybrané polyaza deriváty, jejich výskyt v životním prostředí a způsoby jejich odstranění z odpadních vod. Jako významný představitel byla zvolena kontrastní látka na bázi gadolinia (Gadovist). Byly ověřené možné způsoby odstraňování této látky z vody pomocí komerčně dostupných sorbentů. Pro vyhodnocení výsledku sorpce byla využita metoda optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES).

KLÍČOVÁ SLOVA

Kontrastní látky, gadolinium, odpadní vody, adsorpce, biochar, ICP-OES.

TITLE

Posibilities of removing selected polyaza derivatives from wastewater.

ANNOTATION

This bachelor's thesis is focused on selected polyaza derivatives, their occurrence in the environment and methods of their removal from wastewater. A gadolinium-based contrast agent (Gadovist) was chosen as a significant representative. Possible methods for removing this substance from water using commercially available sorbents have been tested. The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) method was used to evaluate the sorption result.

KEYWORDS

Contrast agents, gadolinium, wastewater, adsorption, biochar, ICP-OES.

OBSAH

ÚVOD	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1 Polyaza deriváty	13
1.2 Kontrastní látky pro magnetickou rezonanci.....	13
1.2.1 Magnetická rezonance.....	13
1.2.2 Gadolinium.....	14
1.2.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti GBCA.....	15
1.2.5 GBCA v prostředí	19
1.2.6 GBCA ve východočeském regionu.....	20
1.3 Způsoby a možnosti odstraňování gadolinia z odpadních vod.....	22
1.3.1 Aktivní uhlí	23
1.3.2 Zeolity	25
1.3.3 Reverzní osmóza	25
1.3.4 Biosorbenty	26
1.3.5 Huminové látky.....	28
1.3.6 Biouhlí (biochar).....	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1 Seznam použitých chemikálií.....	30
2.2 Seznam použitých laboratorních pomůcek a zařízení	30
2.3 ICP-OES	31
2.3.1 Princip stanovení prvků metodou ICP-OES:	31
2.3.2 Metoda stanovení gadolinia	32
2.4 Příprava zásobního roztoku	33
2.5 Modifikovaný sorbent biochar BKC	33
2.6 Modifikovaný sorbent biochar CTAB.....	34
2.7 Postup přípravy vzorků pro vyhodnocení účinnosti odstranění Gd vybranými sorbenty	34

2.9 Experimentální plán	36
2.9.1 Použitá kontrastní látka	36
2.9.2 Vybrané biosorbenty	36
2.9.3 Podmínky sorpce a měření	36
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
3.1 Sorpce kontrastní látky Gadovist® na rozličné biosorbenty	37
3.2 Sorpce pomocí biocharu	38
3.3 Účinnost biocharu dle použité navážky	39
4 ZÁVĚR	42
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1	Komerčně dostupné kontrastní látky na bázi gadolinia
Obrázek 2	Schéma optického emisního spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu
Graf 1	Účinnost sorpce pro různé sorbenty
Graf 2	Účinnost sorpce pro různé typy biocharu
Graf 3	Účinnost sorpce pro různé navážky biocharu
Tabulka 1	Přehled vlastností vybraných kontrastních látek
Tabulka 2	Celková spotřeba kontrastních látek na pracovištích magnetické rezonance v Pardubicích a Hradci Králové za listopad 2021
Tabulka 3	Výsledné koncentrace gadolinia získané ze vzorků vod východočeského kraje
Tabulka 4	Účinnost sorpce Gd iontů závislé na použití vybraných sorbentů
Tabulka 5	Pracovní podmínky ICP-OES stanovení gadolinia
Tabulka 6	Složení suspensí pro adsorpci GBCA
Tabulka 7	Souhrn naměřených hodnot

SEZNAM ZNAČEK A ZKRATEK

MRI	Magnetická rezonance
GBCA	Kontrastní činidla na bázi komplexů gadolinia
ČOV	Čistírna odpadních vod
BČOV	Biologická čistírna odpadních vod
HK	Hradec Králové
BKC	Benzalkonium chlorid
CTAB	Cetyltrimethylamonium bromid
MR1	Modelový roztok 1
MR2	Modelový roztok 2
MR3	Modelový roztok 3
MR4	Modelový roztok 4
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu

ÚVOD

Lidská činnost, zejména těžba, průmysl, zemědělství, ale i specializované aplikace jsou zdrojem látek, které se přirozeně v životním prostředí nevyskytují a působí na jeho znečištění. Rozsáhlé množství škodlivých látek se dostává zejména do odpadních vod. Čistírny často nevykazují dostatečnou účinnost pro jejich odstraňování. V důsledku toho se toxické látky dostávají do povrchových vod, kde mohou mít nežádoucí dopad na vodní organismy, rostliny, živočichy i lidi. Příkladem takových látek jsou polyaza deriváty, jejichž zdrojem mohou být například kontrastní látky na bázi gadolinia podávané při vyšetření pomocí magnetické rezonance. Tyto látky se vyznačují vysokou stabilitou a po vyloučení z lidského organismu se dostávají do prostředí. Pokrok technologií, a s tím i přibývající zařízení magnetické rezonance, způsobují větší spotřebu kontrastních látek, které se následně vyskytují v odpadních a poté i povrchových vodách. Dalším zdrojem dusíkatých derivátů v životním prostředí mohou být např. průmyslově vyráběná barviva. Pro omezení vstupu těchto látek do životního prostředí je nutné vyvinout účinné, a především dostupné způsoby pro jejich odstranění. Mezi dobré kandidáty se řadí biosorbenty, které se vyznačují dobrou sorpční činností a také komerční dostupností.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polyaza deriváty

Dusík je podstatným makrobiogenním prvkem, který je nepostradatelný pro živé organismy. Tento prvek vytváří celou řadu anorganických a organických sloučenin. Ve sloučeninách se může vyskytovat s různým oxidačním číslem od $-III$ po $+V$, ale nejčastěji $+III$ a $+V$.^[1]

Do pestré škály organických dusíkatých sloučenin patří například polyaza deriváty, obsahující více atomů dusíku, které mohou být v různém strukturním uspořádání. Mezi nimi jsou také látky, ve kterých jsou atomy dusíku zapojené v cyklech a látky obsahující azoskupiny. Významnými zástupci těchto látek jsou azobarviva a makrocyclické ligandy. Azobarviva jsou organické látky, jejichž molekulární struktury obsahují funkční azoskupinu ($-N=N-$), která je spojena se dvěma uhlovodíkovými radikály. Jejich vlastnosti jsou závislé jak na azovazbě, která zahrnuje široké spektrum tepelných, chemických, fotochemických a biologických vlastností, tak i na skupinách po obou stranách můstku. Makrocyclické ligandy se používají například jako kontrastní látky v lékařských zobrazovacích technikách jako je magnetická rezonance.^[2,3]

1.2 Kontrastní látky pro magnetickou rezonanci

1.2.1 Magnetická rezonance

Zobrazování magnetickou rezonancí (MRI) se používá v medicíně již od 80. let.^[4] MRI je založena na měření vysokofrekvenčního záření, které je způsobeno přechody atomu vodíku mezi atomovými spiny v přítomnosti silného vnějšího magnetického pole. Protony vodíku jsou elektricky nabitě a točí se kolem své osy za vzniku magnetického pole. Rotací vzniká spin (vlastní moment hybnosti) a magnetický dipólový moment, který nadává jádrům vodíku vlastnosti "malých magnetů". V lidském organismu se více než 80 % tělesné tkáně skládá z vody a tuků, které mají velké množství atomů vodíku. Působením MRI zařízení protony vodíku mění svoji orientaci a řadí se podél magnetických siločar. Magnetická jádra, absorbující energii magnetického pole, přecházejí na vysokoenergetické úrovně. Po následném přerušení vysokofrekvenčního pulsu se protony vrací na původní nízkoenergetické úrovně a probíhá proces relaxace. Během návratu do své předchozí orientace protony uvolňují uloženou energii,

která je přijímána jako signál a následně pomocí tohoto signálu a doby trvání návratu se vytváří obraz.^[5]

Díky magnetické rezonanci je dnešní medicína schopna vytvářet 3D obraz jakékoliv části těla.^[6] MRI přinesla spousty výhod, jako je například hodnocení tkáňové anatomie a buněčného složení s vysokou kvalitou. Díky tomu, že není potřeba na rozdíl od počítačové tomografie ionizující záření, je toto vyšetření mnohem bezpečnější pro pacienty. MRI používá magnetické pole spolu s rádiovými vlnami a počítačovým zpracováním k vyobrazení 3 D obrazu. Jsou různé způsoby využití MRI. Lze ji využít spolu s kontrastními látkami nebo bez nich. Nekontrastní MRI se v dnešní době využívá pouze zřídka k vyobrazení některých tepen (tepny mozku, tepny lýtek). Pro kontrastní vyšetření MRI se využívá přídavek kontrastního činidla na bázi gadolinia (GBCA).^[7,8,9]

1.2.2 Gadolinium

V roce 1880 odhalil Jean-Charles Gallissard de Marignac existenci nového prvku v minerálu samarskit, který byl následně na počest Johana Gadolina pojmenován na gadolinium. Johan Gadolin se podílel na výzkumu prvního minerálu vzácných zemí yttrbit (gadolinit) a objevil první prvek z řady vzácných zemin yttrium. Gadolinium lze nalézt především v minerálech jako monazit a bastnasit.^[10,11] Celkový odhad zásob Gd představuje více než 1 milion tun. Hlavní oblasti těžby rud jsou v Číně, Spojených státech, Brazílii, Indii, Austrálii, Grónsku, Tanzanii a Srí Lance.^[11,12]

Gadolinium patří k prvkům vzácných zemin řady lanthanoidů. Gadolinium je lesklý stříbrno-bílý kov, který je tažný, kujný a zároveň velmi měkký. Na vzduchu je poměrně stabilní, ve vlhkém vzduchu má tendenci korodovat za vzniku oxidové vrstvy Gd_2O_3 . Pomalu reaguje s vodou a rozpouští se v kyselinách. Gadolinium má sedm přirozených izotopů.^[10,12] Ve sloučeninách gadolinia je jeho oxidační stav +3. Iontový poloměr gadolinia je 0,99 Å, tedy téměř stejný jak u Ca^{2+} . Díky tomuto patří gadolinitý iont v biologických systémech k velmi toxickým látkám. Ve všech biologických systémech, které ke správné funkci vyžadují Ca^{2+} , může kation gadolinia soutěžit s kationem vápníku, zatímco trojmocné ionty se vážou s vyšší afinitou. Když se kationy lanthanoidů vážou na enzym navázaný na Ca^{2+} , může docházet ke změně kinetiky biologického procesu, který je katalyzován tímto enzymem.^[13]

Je známo velké množství odvětví využití gadolinia, především jeho slitin, v průmyslu. K jednomu z nejdůležitějších způsobů aplikace gadolinia patří využití jeho Gd^{3+} iontu při přípravě kontrastních látek určených pro magnetickou rezonanci. Gd^{3+} iont má sedm nepárových elektronů a to způsobuje, že tento iont je vysoce paramagnetický. Proto jsou komplexy obsahující Gd^{3+} velmi vhodné kontrastní látky pro použití v magnetické rezonanci.^[11,14]

1.2.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia

Již v 80. letech byla aplikace kontrastních látek na bázi gadolinia (GBCA) na svém vzestupu. Několik desetiletí jsou GBCA používána pro kontrastní zobrazení MRI. Je známo, že více než 35 % MRI skenů je provedeno za použití kontrastních látek. Tato procedura za pomoci GBCA je velmi dobře hodnocena a považována za bezproblémovou pro pacienty, kteří netrpí žádným onemocněním ledvin.^[7,15,16,17] GBCA zlepšují kvalitu zobrazení a významně přispívají k diagnostice chorob.^[18] Jsou navrženy tak, aby byly stabilní a nereaktivní.^[16] Všechny klinicky používané GBCA jsou extracelulární látky, proto se pasivně distribuují v extracelulární tekutině a nevstupují do buňky.^[19] Díky vysoké toxicitě samotného gadolinia je pro klinické použití nutné navázání Gd s chelatačními molekulami.^[18] Kontrastní látky gadolinia se používají v relativně vysokých dávkách (0,1–0,3 mmol/kg tělesné hmotnosti), což odpovídá 1–3 g na průměrného dospělého pacienta, a jsou vylučovány pacientem ledvinami a také i hepatobiliární cestou, v rozmezí 6–12 h.^[17] Dle typu chelátu se kontrastní látky rozdělují na lineární (Omniscan®, MultiHance®, Magnevist®, Primovist®, OptiMark® a Vasovist®) a makrocyklické (Dotarem®, Gadovist® a Prohance®), a také dle náboje na iontové a neiontové.^[10,20]

Mezi nejstabilnější se považují iontové makrocyklické cheláty. Makrocyklické molekuly tvoří silné vazby s gadoliniem v kruhu, což výrazně zmenšuje riziko rozpadu molekuly a uvolňování volného gadolinia, který se v důsledku transmetalace ukládá ve tkáních a iniciuje proces fibrózy.^[10] Komerčně dostupné GBCA jsou znázorněné na obrázku 1.

1.2.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti GBCA

Obraz MRI se vytváří na základě T1 (podélných) a T2 (příčných) relaxačních časů vodíkových protonů. Kontrastní látky díky přítomnosti paramagnetických kovových iontů jsou schopné zrychlovat proces relaxace protonů v těle, což se následně odrazí na lepší kvalitě

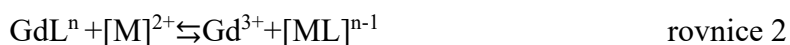
výsledného obrazu. Proto, jak již bylo řečeno, Gd je velmi vhodným pro kontrastní látky kvůli svým paramagnetickým vlastnostem.

Kvůli toxicitě volného gadolinia, pro použití v medicíně je důležité Gd začlenit do správně zvoleného ligandu tak, aby výsledný chelát vykazoval vysokou stabilitu a byl bezpečně vyloučen z těla, aniž by disocioval na volný Gd^{3+} a volný ligand. Tuto stabilitu popisují konstanty termodynamické stability při $pH=11$, podmíněné termodynamické stability měřené při fyziologickém $pH=7,4$ a kinetické stability (poločas disociace) při $pH=1$.

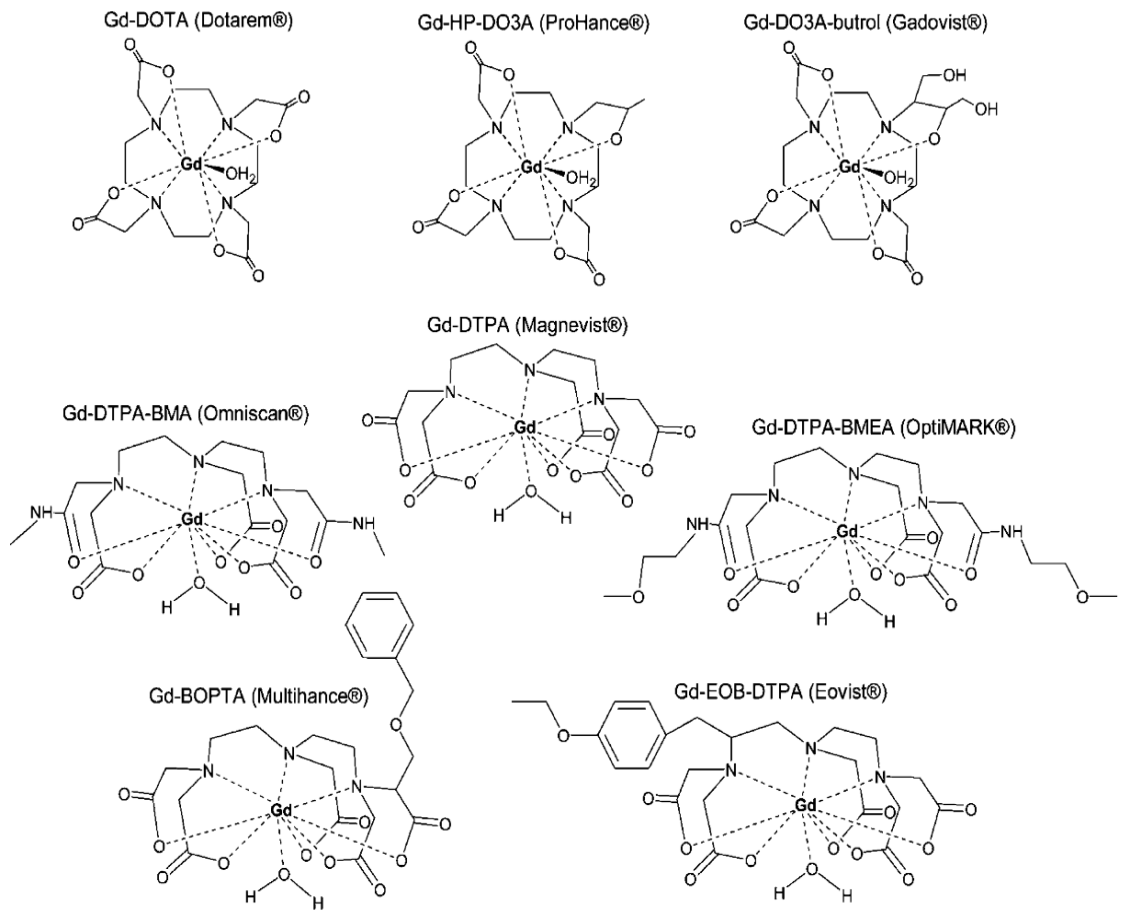
Termodynamická a podmíněná konstanty odrážejí afinitu gadolinia pro jeho ligand. Vysokou hodnotou termodynamických konstant se zabrání výskytu volného iontů gadolinia. V případě, že kontrastní látka má nízkou hodnotu podmíněné stability, mohou se zavádět přebytečné (volné) ligandy, například vápenaté a sodné soli. To může zabránit výskytu volných iontů gadolinia po dobu jejich skladování. Příkladem je Gd-DO3A, do kterého je zaveden chelát vápníku. Kinetická stabilita je spojená s disociací chelátových komplexů dle rovnice 1:



U nestabilních komplexů může docházet ke kinetické transmetalaci (výměně kovů) endogenními kovy (Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+}) dle rovnice 2:



Obecně platí, že čím vyšší jsou hodnoty výše uvedených konstant stabilit, tím jsou stabilnější cheláty gadolinia podávané in vivo.^[21,22] Přehled hodnot stabilit jednotlivých GBCA je znázorněn v tabulce 1.



Obrázek 1 Komerčně dostupné kontrastní látky na bázi gadolinia [23]

Tabulka 1 Přehled vlastností vybraných kontrastních látek ^[10,11]

chemický název	obchodní název	struktura	podm. konst. termodyn. stability (logK _{podm} ; pH=7,4)	termodyn. konst. stability (logK _{term})	kinet. stabilita T _{1/2} pH=1,0; T=25	doporučená dávka, mmol/kg tělové hmotnosti
Gadodiamid (Gd-DTPA-BMA)	Omniscan [®]	lineární neiontová	14,9	16,9	<5 s	0,1
Gadoversetamid (Gd-DTPA-BMEA)	OptiMARK [®]	lineární neiontová	15	16,6	<5 s	0,1
kyselina gadopentenová (Gd-DTPA)	Magnevist [®]	lineární iontová	17,7	22,1	<5 s	0,1
kyselina gadobenová (Gd-BOPTA)	MultiHance [®]	lineární iontová	18,4	22,6	<5 s	0,1
Gadoxetát disodný (Gd-EOB-DTPA)	Eovist/Primovist [®]	lineární iontová	18,7	23,5	neuvedeno	0,025
Gadoteridol (Gd-HP-DO3A)	ProHance [®]	makrocyclická neiontová	17,1	23,8	3,9 h	0,1
Gadobutrol (d-BT-DO3A)	Gadovist [®]	makrocyclická neiontová	14,7	21,8	43 h	0,1
Gadoterát meglumin Gd-DOTA)	Dotarem [®]	makrocyclická iontová	19,3	25,6	338 h	0,1

1.2.5 GBCA v prostředí

Znečišťující látky se prostřednictvím odpadních vod z čistíren odpadních vod (ČOV) dostávají do vodního ekosystému. Jedná se například o farmaceutické látky, produkty osobní péče, steroidy a hormony, jejichž následné chování může být ovlivněné použitým mechanismem čištění. Struktury kontrastních látek, které jsou široce používané pro magnetickou rezonanci, vykazují vysokou stabilitu, proto čistírny odpadních vod pravděpodobně nejsou dostatečně účinné pro jejich eliminaci. To způsobuje jejich následný vstup do životního prostředí.^[24] Díky použití GBCA pro vyšetření pomocí magnetické rezonance začalo docházet k uvolňování antropogenního Gd do odpadních vod, a tak do celého životního prostředí.^[14]

GBCA se intravenózně podávají pacientům před zahájením MRI, látka musí být podávána co v nejmenší dávce potřebné pro jasné zobrazení.^[25] Dávka kontrastní látky se vypočítá vždy individuálně, a to dle hmotnosti pacienta. Bylo vyzorováno, že 98 % podané kontrastní látky se v průběhu 24 hodin odstraní z plazmy procesem pasivní glomerulární filtrace.^[26] Tyto látky se vylučují močí z těla, a tak se dostávají do kanalizační sítě, kterou jsou následně dopraveny do čistírny odpadních vod.^[27] Vyčištěná voda se poté vypouští do životního prostředí.^[26] Chování chelátů Gd v prostředí není dostatečně prozkoumané. Kontrastní látky na bázi Gd vylučované v nemetabolizované formě nejsou s velkou pravděpodobností biologicky rozložitelné. Je proto možné, že gadolinium je neustále vázáno v původních komplexech. Důkazem je přítomnost gadoliniové anomálie, která je popsána ve větších řekách a dalších vodách z Austrálie, Ameriky, Evropy a Asie.^[15]

Nedostatečnou účinností ČOV pro odstranění GBCA se zabývali Verplanck a aj. Zjistili, že v čistírenském kalu z odpadních vod obsahujících GBCA, nejsou přítomné výrazné anomálie Gd, přičemž byla prokázána jejich přítomnost v odpadní vodě. Z toho vyplývá, že GBCA postupující do kanalizací v důsledku vyšetření MRI jsou stabilní v rutinním provozu ČOV. Navíc koncentrace Gd přítomná v odpadní vodě měla podobnou anomálii v řece po vypouštění z ČOV. Anomálie klesala dle vzdálenosti od ČOV po proudu. Předpokládá se, že ztrátou stability komplexů může docházet k navázání gadolinia na stabilní uhličitanové komplexy. Gadolinium také může tvořit komplexy s chloridy, fluoridy, hydroxyly, fosfáty a sírany. V řece

Boulder Creek byl potvrzen pozitivní výskyt fosfátových a uhličitanových komplexů gadolinia.^[29]

Stopy antropogenního gadolinia byly nalezené ve vzorcích pitné vody v Praze, navzdory tomu že množství bylo nepatrné, toxicita Gd^{3+} může vést k nežádoucím následkům pro zdraví lidí.^[30]

Bau a kol. prokázali vstup Gd do potravního řetězce člověka, a to prostřednictvím nealkoholických nápojů v restauracích McDonald a Burger King. Došli k tomu, že stabilní cheláty gadolinia v řekách a jezerech, které pronikají do spodních vod, prochází čištěním a pak jsou použity do vodovodu. Antropogenní gadolinium ve vodovodu byl nalezen v některých městech Německa, a to v Berlíně, Drážďanech, Düsseldorfu, Essenu, Karlsruhe a Mnichově. Restaurace používají pro přípravu nealkoholických nápojů sirup zředěný vodou, a to právě z vodovodu. Pozitivní výskyt antropogenního gadolinia z kontrastních látek byl potvrzen u všech použitých vzorků Coca Coly v uvedených oblastech.^[31]

Ognard a kol. v průběhu jednoho roku sledovali spotřebu odpadu GBCA pro MRI v Singapurské republice (Singapur), Francii (Starsburg, Dijon, Lille, Brest, Lyon) a Spojených státech amerických (Boston). Údaje byly získány z 18 přístrojů MRI a celkem 68 886 vyšetření, při kterých byly používány různé GBCA. Průměrná hodnota nevyužitých GBCA za rok 2019–2020 dosáhla ve sledovaných centrech 11,71 %. Odpady z použití kontrastních látek spolu s jinými druhy nebezpečného odpadu se vyváží a následně spalují. Doteď není známo, jaké množství Gd se může uvolnit během spalování a zůstat v popelu, který se částečně může používat například pro stavební materiály.^[32]

V České republice pro nakládání s odpady obsahující GBCA se řídí platnou legislativou, a to zákonem o odpadech č. 541/2020 Sb. Zákon o odpadech a z něj vyplývajícími nařízeními. Z důvodu, že tento odpad patří do kategorie toxického odpadu, je nutné ho likvidovat procesem spalování.^[33]

1.2.6 GBCA ve východočeském regionu

V Pardubickém kraji jsou pro vyšetření pomocí zařízení MRI vybavena dvě pracoviště se třemi zařízeními. První z nich je Nemocnice pardubického kraje, pracoviště v Pardubicích a další je Onkologické a radiologické centrum Multiscan.^[4,34]

Nemocnice využívá zařízení TOSHIBA Vintage Atlas (s intenzitou magnetického pole 1,5 T) vybavené technologií PIANISSIMO, které je velmi moderní a umožňuje tak poskytnout pacientům rychlé a klidné vyšetření. Při vyšetření jsou využívány podání kontrastních látek pro lepší vyobrazení výsledných obrazů z vyšetření.^[4]

Radiologické centrum Multiscan, které se nachází v poliklinice Vektor, má k dispozici dvě MRI zařízení. První, menší a starší Siemens Magnetom Avanto (s intenzitou magnetického pole 1,5 T) a druhé na přístroji Siemens Magnetom Skyra (s intenzitou magnetického pole 3 T). Při vyšetření se zde také nitrožilně podává gadoliniová kontrastní látka. Vyšetření pomocí těchto zařízení trvají 20–50 minut.^[34]

Biologická čistírna odpadních vod (BČOV) Pardubice Rybitví byla vybudována již v roce 1978 předchozím vlastníkem Synthesia a.s. vedle svého areálu v Rybitví. Původně byla tato čistírna vybudována pouze pro čištění průmyslových odpadních vod. Na přelomu 80. až 90. let byly postaveny další biologické linky, které jsou určeny jak pro průmyslové odpadní vody, tak pro komunální odpadní vody z Pardubic a blízkého okolí. Aktuálně tuto čistírnu odpadních vod vlastní a zpravuje společnost Vodovody a kanalizace Pardubice a.s. BČOV má šest aktivačních nádrží, které mají celkový objem více než 23 000 m³. Z celkového ročního průtoku do BČOV se dostává přibližně 80 % komunálních a 20 % průmyslových odpadních vod.^[35]

Množství antropogenního gadolinia v odpadních vodách a následně v životním prostředí je závislé na spotřebě používaných kontrastních látek v okolí. V tabulce 2 je uvedena spotřeba jednotlivých GBCA podávaných na třech pracovištích v oblasti Hradec Králové a Pardubice: Fakultní nemocnice v Hradci Králové, Multiscan s.r.o. v Pardubicích a Nemocnice Pardubického kraje. Hodnoty jsou převzaty od interního zdroje z právě probíhajícího studia. Data odpovídají výsledkům získaným za jeden měsíc (listopad 2021). Ze získaných hodnot v tabulce 2 jsou uvedeny přepočítané hodnoty využívaných látek na celkové množství spotřebovaného Gd.

Výskyt Gd ve vzorcích vod východočeského kraje byl prokázán ve výzkumu Bendakovské aj. Pro stanovení obsahu geogenního a antropogenního gadolinia byla odebrána řada vzorků z různých lokalit Pardubic a Hradce Králové. Kromě vzorků z říčních vod byly také odebrané vzorky odpadních vod z čistírny odpadních vod a vzorky z kanalizačního potrubí

nemocnice, která využívá MRI zařízení. Výsledné hodnoty gadolinia geogenního a antropogenního původu jsou znázorněny v tabulce 3. Vzorky odebrané z kanalizačního potrubí nemocnice vykázaly nejvyšší anomálii gadolinia, což potvrzuje skutečnost toho, že hlavním zdrojem antropogenního gadolinia ve vodách jsou kontrastní látky využívané při MRI. Hodnoty získané z říčních vod potvrzují nedostatečnou účinnost čištění vod prostřednictvím ČOV.^[36]

Tabulka 2 Celková spotřeba kontrastních látek na pracovištích magnetické rezonance v Pardubicích a v Hradci Králové za listopad 2021

GBCA	V _{GBCA} [ml]	c [mol/l]	m _{Gd} [g]
Clarisan	45	0,5	4
Dotarem	420	0,5	33
Gadovist	3117,5	1	490
Primovist	460	0,25	18
ProHance	475	0,5	37
Celkem spotřeba Gd			582

Tabulka 3 Výsledné koncentrace gadolinia získané ze vzorků vod východočeského kraje ^[36]

Místo odběru	Gd _{anom}	Místo odběru	Gd _{anom}
MR (02/2015)	126	Soutok, Pardubice	3,10
MR (04/2015)	195	Loučná, Počápy	2,51
OV z ČOV (02/2015)	140	Orlice, Hradec Králové	2,28
OV z ČOV (04/2015)	146	Elbe, Předměřice	2,19
Vodní nádrž, Seč	2,28	Elbe, Hradec Králové	2,87
Chrudimka, Nemošice	2,40	Elbe, Kunětice	3,14
Chrudimka, Pardubice	3,27	Elbe, Valy	3,37

1.3 Způsoby a možnosti odstraňování gadolinia z odpadních vod

Životní prostředí vzhledem k neustálému technologickému rozvoji podléhá znečišťování organickými a anorganickými odpady, které jsou často toxické a mohou ohrozit zdraví člověka, zvířat, vodních organismů a rostlin. Mezi nejzávažnější znečišťující látky patří polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, chlorovaná rozpouštědla, těžké

kovy a mnoho dalších. Velkým problémem však je to, že mnoho z nich patří do skupiny těžko degradovatelných látek. Do takové skupiny patří látky organického, přírodního nebo syntetického původu, které jsou schopné odolávat technologii čištění běžných ČOV. Tak se dostávají do životního prostředí a mohou v něm mít nepříznivý vliv. Z tohoto pohledu jsou významnými polutanty také kovy, nebezpečnější rtuť, kadmium a olovo, či méně, ale stále toxické arsen, antimon, měď, zinek, hliník, chrom, kobalt, mangan, wolfram a další včetně gadolinia. Výzkum účinných a zároveň ekonomicky přijatelných metod je pro jejich odstraňování velmi důležitý.^[37]

1.3.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je díky svým schopnostem adsorbovat širokou škálu různých typů adsorbátů nejčastěji studovaným a komerčně využívaným sorbentem. V odpadních vodách se používá pro odstranění toxických a biologicky nerozložitelných látek organického původu.

Výroba aktivního uhlí je založena na tepelném zpracování látek organického původu, jako jsou například hnědé a černé uhlí, rašelina, jehličí, dřevo, aktivovaný kal, kosti a mnoho dalších procesem karbonizace. Během tohoto procesu vznikají malé grafitové krystalky a amorfní uhlík s pórovitou strukturou. Díky jemné struktuře aktivní uhlí má důležitou vlastnost pro účinnou adsorpci a tou je velký vnitřní povrch. Velikost vnitřního povrchu se pohybuje v rozmezí 400–3500 m²/g. Aktivní uhlí je vyráběno dvěma způsoby, a to aktivací vodní párou a chemickou aktivací.^[38,39,40]

V první fázi aktivace vodní párou probíhá proces karbonizace při teplotě do 600 °C, během které se odstraní neuhlíkaté látky. Uvolněný kyslík se shromažďuje do elementárních grafických krystalků a místo mezi krystalky se zaplňuje dehtovými látkami a amorfním uhlíkem. Dalším krokem je zahřívání v peci s párou při teplotě 900–1100 °C, tak se uvolňuje prostor mezi mikrokristaly a vznikají póry, které jsou jedním z nejdůležitějších faktorů pro účinnost adsorpce. Posledním krokem je úprava vzniklé hmoty kyselinou. Během aktivace vodní parou lze dosáhnout různé velikosti pórů. Dle struktury lze póry rozdělit na makropóry (2×10⁻⁶ m), mezopóry (3×10⁻⁸–2×10⁻⁹ m) a mikropóry (méně než 2×10⁻⁹ m). Adsorpční kapacitu v aktivním uhlí zvyšuje přítomnost mezopórů a mikropórů, a to zejména u velkých adsorbátů. Během adsorpce mohou být makropóry užitečné pro rychlejší průběh difuze, a tím pro přístup

k mezoporům a mikroporům. Velikost póru je závislá na druhu použité suroviny a způsobu výroby. Uhlí vzniklé pomocí aktivace vodní párou má alkalický charakter.

Chemická aktivace je založena na karbonizaci suroviny, ke které je předem přidána chemikálie, například kyselina fosforečná nebo chlorid zinečnatý. Karbonizace probíhá při teplotě 400–500 °C. Použitá chemikálie se vstřebává do suroviny, zvětší její objem a tím uvolní buněčnou strukturu. Také brání opětovnému zmenšení pórů a snižuje tvorbu dehtu. Uhlí připravené pomocí chemické aktivace má kyselý charakter. Obecně se upřednostňuje aktivace vodní parou, protože tímto způsobem výroby vzniká čistší aktivní uhlí. [38,39,40]

Mezi komerčně dostupné se řadí granulované uhlí o velikosti částic 0,25–5 µm a práškové aktivní uhlí o velikosti částic 5–150 µm. Granulované aktivní uhlí je dražší a vyžaduje instalování kolon, zatímco práškové aktivní uhlí je levnější a může být přidáno do biologické aktivační nádrže přímo. Rychlost adsorpce je závislá na velikosti částic, to znamená, že adsorpce na práškovém uhlí je rychlejší, na druhou stranu je granulované uhlí lépe separovatelné. Práškové aktivní uhlí se pro čištění dává do odpadní vody, rozptyluje se v ní a následně separuje, například sedimentací. Kvůli nedostatečné účinnosti sedimentace roztoků musí být do procesu zařazena také koagulace. Čištění aktivním uhlím lze kombinovat s fyzikálně-chemickým nebo biologickým čištěním odpadních vod. Je prokázáno, že přidáním aktivního uhlí na biologických čistírnách je značně zvýšená účinnost čištění, hlavně pro odstranění toxických látek, mezi které patří těžké kovy. [38,39,40]

Kvůli vysoké ceně je z ekonomického hlediska využívána možnost regenerace aktivního uhlí, díky které se dá zabránit jeho jednorázovému použití. Jsou známy tři typy regenerace: vodní párou, extrakcí nebo termicky. Nejčastěji je používána termická regenerace v kombinaci s vodní párou. Proces probíhá za vysokých teplot (800–1100 °C). Během regenerace dochází ke ztrátám podle typu použité pece, druhu aktivního uhlí a podmínek sorpce i regenerace. Obvykle se ztráty pohybují kolem 5 % a nepřesahují 15 %. [38,39,40]

Ve výzkumu stanovení účinností odstranění kontrastních látek na bázi gadolinia pomocí aktivního uhlí byly použity tři druhy uhlí: komerční aktivní uhlí a aktivní uhlí ze dvou zemědělských odpadů připravené ze semen tropického ovoce guava a z jader avokáda. Pro sledování účinností odstranění byly vybrány kontrastní látky Dotarem®, Magnevist® a Primovist®. Mechanismus adsorpce byl závislý nejen na vlastnostech použitého aktivního uhlí, jako je poréznost a druh funkční skupiny na povrchu, ale také na protonované formě

GBCA a pH roztoku. GBCA jsou převážně pozitivně nabitě nebo neutrální molekuly, proto uhlí vyrobené z jader avokáda a komerční uhlí s bazickými skupinami byly účinné při adsorpci komplexů DOTA a DTPA s kladným nábojem. Nejlepší adsorbční schopnosti vykazovalo uhlí z jader avokáda s převahou mezopórů ve struktuře.^[41]

1.3.2 Zeolity

V roce 1913 byly připraveny první komerčně dostupné syntetické zeolity v Americe. Syntetické zeolity, které jsou komerčně využívány v současné době, vynalezl Milton v roce 1959. Zeolity mají velmi dobré adsorpční vlastnosti, a to díky své jedinečné povrchové chemii a krystalické struktuře pórů. Přírodní zeolity jsou hlinitokřemičité minerály s porézní trojrozměrnou strukturou vhodnou pro iontovou výměnu. Záporný náboj ve struktuře zeolitu je kompenzován kationty Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+} , které je možné vyměnit za organické a anorganické kationty. Přírodní ložiska zeolitu s relativně nízkým obsahem klinoptilolitu (50 %) vykazují vysokou adsorpční kapacitu pro těžké kovy. Přírodní zeolity mají negativní povrchový náboj v celém rozsahu pH, což zabraňuje adsorpci záporně nabitých molekul. Mezi zásadní nevýhodu zeolitů patří jejich špatná stabilita vůči kyselým a zásaditým roztokům.^[38,42]

Bronic a Subotic použili granulovaný zeolit jako náplň kolon pro sledování účinnosti odstranění iontů gadolinia. Použili tři druhy zeolitu: zeolit 4A, 13X a syntetický mordenit. Experimenty ukázaly, že zeolity jsou schopné vyměňovat ionty Na^+ za Gd^{3+} při neutrálním nebo kyselém pH roztoků. Účinnost je také značně závislá na volbě správného zeolitu. Většina zeolitů je použitelná k výměně kationtů s vyšším nábojem, ale jsou typy, které reagují přednostně s jednomocnými kationty. Ze všech použitých zeolitů největší účinnost projevil syntetický mordenit. Zeolity A a X mají tendenci tvořit gadoliniové hydroxykomplexy, to způsobuje snížení kladného náboje, který je pak nedostatečný pro výměnu se sodíkovými kationty.^[43]

1.3.3 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je technologie založená na procesu tlakové membránové separace. Voda, která vstupuje do systému reverzní osmózy, prochází přes membránu. Na koncentrovanější roztok působí tlak vyšší než osmotický tlak roztoku, a proto nedochází k rovnováze dvou rozdělených roztoků. Přítomné rozpuštěné látky ze vstupní vody jsou

zadržené membránou a tvoří koncentrát. Reverzní osmóza je schopná zadržovat částice o velikosti 0,1–1 nm. Použití reverzní osmózy vykazuje velmi dobrou účinnost při odstraňování GBCA z vod. Daná technologie je přítomná v pokročilých úpravnách vody, které se vyznačují třemi kroky: mikrofiltrace, reverzní osmóza a pokročilá oxidace pomocí UV/H₂O₂. Lawrence aj. sledovali množství antropogenního gadolinia v koncentráte získaném reverzní osmózou. Snížení koncentrace antropogenního gadolinia vykazovalo účinnost 99,85 %. Přestože gadolinium je účinně odstraňováno z vody pomocí reverzní osmózy, je však dalším problémem obsah antropogenního gadolinia ve výsledném koncentráte, což může být následujícím možným zdrojem vstupu toxického kovů do životního prostředí. Mezi další z nevýhod patří vysoká cena dané technologie.^[44,45]

1.3.4 Biosorbenty

Využití reverzní osmózy a aktivního uhlí navzdory své účinnosti jsou velmi nákladné. Proto se z ekonomického hlediska stále hledají způsoby efektivního a levnějšího odstraňování iontů těžkých kovů, mezi které patří i gadolinium z odpadních vod. Předpokládá se, že jako alternativní technologie může být využívána biosorpce. Tento způsob se ukázal jak dostatečně účinný pro odstraňování široké škály těžkých toxických kovů.

Biosorpce je definována jak schopnost využití neživé, často chemicky aktivované biomasy mikroorganismů ke komplexnímu procesu zachycování iontů těžkých kovů z roztoku. Důležitou roli v tomto procesu hrají iontová výměna, chemická vazba na konkrétní skupiny a elektrochemická redukce na povrchu.^[37]

Možnost využití biosorbentů pro čištění vod se začala zkoumat již na konci 80. let 20. století. Oproti sorbentům syntetického původu se biosorbenty mohou získávat z různých průmyslových odpadních materiálů, což značně snižuje finanční náklady. Biosorbenty se mohou získávat z různých neživých a živých organismů. Mezi nejznámější zdroje biomasy z neživých organismů pro biosorpci patří například kůra stromů, lignin, chitosan, arašídové a rýžové slupky, šišky borovice a celulóza. Používané živé organismy jsou různé druhy hub, plísní (*Rhizopus arrhizus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum* aj.), vodních rostlin, řas (*Chlorella vulgaris*, *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum natans* aj.), mechu, bakterií (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Zoogloea ramigera*, *Pseudomonas putida*, *Arthrobacter viscosus* aj.) a kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae* aj.). V polysacharidech, proteinech

a lipidech obsažených v sorbentech je velké množství funkčních skupin, které jsou schopné vázat ionty kovů. Jsou to zejména karboxylové, karbonylové, hydroxylové, sulfonylové, fosfátové a amino skupiny. Účinnost sorpčních schopností biosorbentů je dána dostatečným množstvím zmíněných funkčních skupin. Některé z uvedených přírodních látek mají také velký poměr oxidu křemičitého (15–22 %), který v hydratovaném stavu má vlastnosti sorbentu. Významným biosorbentem je například chelatující biopolymer vyráběný ze schránek krabů, humrů a jiných korýšů, který se vyrábí deacetylací chitinu.^[42,46] Niu, Valesky a Cleiman se věnovali studiu biosorpce některých kovů s využitím krunýřů krabů.^[47,48,49]

Čištění vod s obsahem toxických kovů pomocí biosorbentů je široce využívaná technologie. Využívají se procesy jak biosorpce, tak i bioakumulace. Bioakumulace je definovaná jak schopnost zachycování a navázání iontů kovů z prostředí prostřednictvím buněk živých organismů.^[37]

Dobré biosorpční výsledky byly prokázány využitím sladkovodních řas typu *Chlorella*, které jsou podobné mořským autotrofním organismům. Řasa *Chlorella kessleri* jak biosorbent byla použita ve výzkumu Bendakovské aj. Studium bylo provedeno na třech vybraných vzorcích obsahujících gadolinium: $Gd(NO_3)_3$ a dvě kontrastní látky s různou hodnotou termodynamické stability, a to cyklický iontový Dotarem® (28,8) a lineární MultiHance® (22,6). Pro výzkum byly použité následující sorbenty: živá biomasa řasy *Chlorella kessleri* a její vysušená biomasa, huminová kyselina, jezerní sediment a také aktivní uhlí. Výsledné naměřené hodnoty účinností jsou uvedeny v tabulce 4. Pomocí čerstvých řas byl sledován vliv přítomných vzorku Gd o různé koncentraci na průběh jejich růstu po dobu až 33 dnů. Bylo zjištěno, že po celou dobu experimentu se růst řas v roztoku s Gd snížil o 20 % v porovnání s roztokem neobsahujícím žádné gadolinium. Analýza živé biomasy řas po 24 h přebývání v roztoku se vzorky Gd ukázala nejvyšší hodnotu zachyceného kovu, která se nezměnila v průběhu měsíce, což svědčí o tom, že se ionty kovu neuvolňují zpátky do roztoku. Lepších hodnot zachycení bylo dosaženo pomocí vysušené biomasy *Chlorella kessleri*. Nejúčinnější sorpce bylo dosaženo u dusičnanu, což svědčí o dobré účinnosti použitých sorbentů pro uvolněné ionty gadolinia. Vysoká stabilita komplexu MultiHance® a Dotarem® se projevila na nižší afinitě k sorbentům, především u Dotaremu®. Však přesto se ukázalo, že řasy (živé a vysušené), huminové látky, aktivní uhlí a jezerní sediment vykazují účinnost a mohou být využívány pro snížení obsahu Gd^{3+} ve vodných roztocích.^[50]

Tabulka 4 – Účinnost sorpce Gd iontu závislé na použití vybraných sorbentů^[50]

látka	živá <i>Ch. klesseri</i>	sušená <i>Ch. klesseri</i>	huminová kyselina	aktivní uhlí	jezerní sediment
	účinnost adsorpce [%]				
Gd(NO ₃) ₃	42	91	85	93	51
MultiHance®	17	67	59	69	18
Dotarem®	11	30	39	65	21

1.3.5 Huminové látky

Huminové látky jsou směsí organických látek, které mohou vznikat v důsledku rozličných procesů, např. během biochemických drah v mikroorganismech, transformaci v rostlinách a rozkladem jejich odumřelých buněk, syntetickou oxidací sloučenin fenolů a pražením (například kávy). Vyskytují se hlavně v povrchových vodách, ale také v půdě, jezerních sedimentech, rašelině, hnědém uhlí a břidlicích. Huminové látky patří k nejrozšířenějším organickým látkám přírodního charakteru na Zemi. Jejich struktura může být tvořena z alifatických řetězců, aromatických jader, karboxylových, fenolových, hydroxylových, amidových a dalších funkčních skupin. Rozmanitost struktur se odráží na velkém rozsahu molekulových hmotností. Huminové látky mají především kyselou povahu a disociují v alkalickém prostředí. V dnešní době jsou využívány v různých odvětvích, například v zemědělství, průmyslu, farmacii a ochraně životního prostředí. Obecně huminové látky lze rozdělit na huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy. Ve strukturách huminových kyselin jsou přítomné aromatické a hydroaromatické kyseliny, které jsou spojené za vzniku komplexních aromatických makromolekul. Díky tomu, že tyto struktury mají polyiontový charakter, jsou schopné vázat ionty kovů. Mezi možné typy interakci huminových látek je důležitá interakce prostřednictvím koordinační vazby. Díky přítomným karboxylovým, fenolovým a samozřejmě dalším funkčním skupinám ve struktuře mohou probíhat komplexotvorné reakce s toxickými kovy. Tato vlastnost se může využívat pro odstraňování kovů z podzemních a odpadních vod. Stabilita vzniklých komplexů je závislá na pH, obecně platí, že při vyšším pH vznikají stabilnější komplexy.^[42,51,52,53]

1.3.6 Biouhlí (biochar)

Biouhlí je produktem tepelného rozkladu (pyrolýzy) rostlinné a živočišné biomasy bez přítomnosti kyslíku. Vysoké teploty (200–900 °C) způsobují přeměny chemického složení biomasy. Výsledný pevný materiál je až ze 70 % tvořen uhlíkem a vyznačuje se velkým obsahem pórů ve struktuře. Biouhlí se využívá především v zemědělském hospodářství, v energetice, a hlavně jako adsorbent toxických látek. Důležité vlastnosti pro účinnou sorpci, jako velikost povrchu, obsah uhlíku a různých funkčních skupin, množství a velikost pórů jsou závislé na podmínkách rozkladu a druhu použité biomasy. Mezi běžné suroviny pro přípravu biouhlí patří zemědělský a lesní odpad, hnůj, řasy, odpad z potravinářského průmyslu (arašídové skořápky, rýžové slupky) aj. Zásadní roli pro získání účinného sorbentu má aktivace. Pomocí páry, oxidu uhličitého, dusíku, UV záření, kyselin, zásad a anorganických solí se zvyšuje poréznost, velikost povrchu, a také se zavádějí různé funkční skupiny. Pomocí aktivace je biouhlí schopno výrazně efektivněji adsorbovat různé anorganické a organické kontaminanty ve vodě a půdě. Biouhlí má potenciál velmi účinného ekologického a zároveň ekonomického sorbentu.^[54,55,56]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Seznam použitých chemikálií

- demineralizovaná voda
- injekční roztok kontrastní látky Gadovist® 1 mmol/ml (ekvivalentní 604,72 mg/ml gadobutrolum) číslo šarže: KT03BFK, Bayer Pharma AG, Berlín
- biochar, prášek, ENERGO, Zlatá Olešnice
- cetyltrimethylamonium bromid, Sigma-Aldrich Co., Praha
- biochar CTAB
- biochar BKC
- dřevní štěpka z listnatých stromu (odpadní biomasa z prořezu městské zeleně)
- dřevní odřezky z jehličnanů (odpadní biomasa z prořezu městské zeleně)
- Aliquat 336 (Methyltrioktylamonium chlorid), číslo šarže: BCBP0447V, Sigma Aldrich
- biomasa *Chlorella kessleri* desintegrovaná MBÚ AU, Třeboň
- benzalkonium chlorid, číslo šarže: BCBT7666, Sigma Aldrich
- odprašky celulózy, Synthesia a.s., Pardubice
- kávová sedlina s obsahem huminové kyseliny (separována z domácího kávovaru)

2.2 Seznam použitých laboratorních pomůcek a zařízení

- odměrné banky o objemu 50, 1000 ml
- kulaté banky o objemu 250 ml
- odměrné válce
- nálevky pro filtraci
- skleněné tyčinky
- automatická pipeta, Biohit
- digitální pH metr
- filtrační papír
- analytické váhy, Vibra SA-120 CE, Shinko Denshi

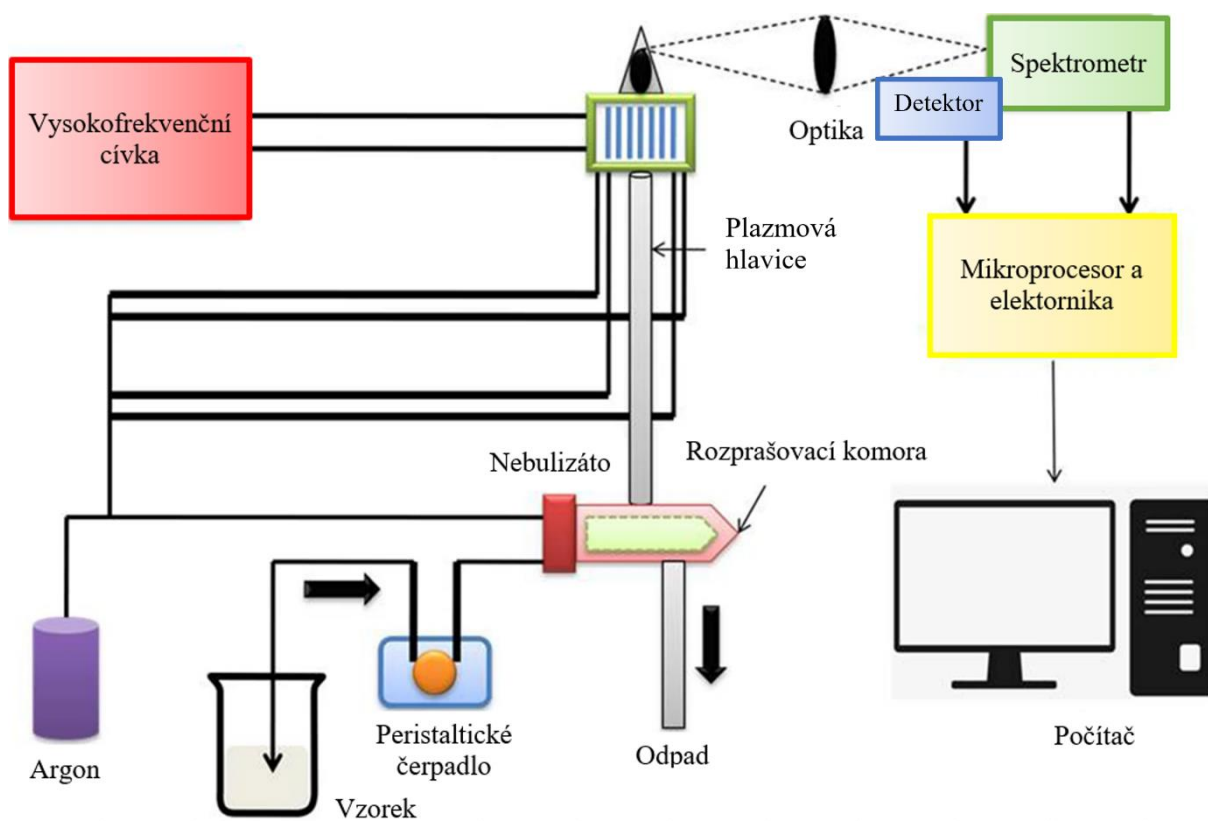
- Starfish nástavec na magnetickou míchačku
- magnetická míchačka, Hei-Standard, HEIDOLPH
- Erlenmayerovy banky
- optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu Integra 6000 (GBC, Austrálie)

2.3 ICP-OES

Optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu je metoda, která je široce používaná v současné době pro identifikaci a stanovení většiny prvků periodické soustavy. Mezi výhody této metody patří rychlost analýzy, nízké detekční limity, široký lineární rozsah kalibrací a také možnost analýzy různých typů vzorků. Především se uplatňuje v geologii, v životním prostředí, zemědělství, potravinách, biologicky-klinických analýzách a také v chemickém, petrochemickém, sklářském, keramickém, metalurgickém průmyslu atd.

2.3.1 Princip stanovení prvků metodou ICP-OES:

Kapalný vzorek je pomocí peristaltické pumpy vnášen do zmlžovače spolu s argonem. Roztok se přeměňuje na aerosol, který se následně dostává do mlžné komory. Jemné částice se přenášejí vnitřním proudem argonu do centrální trubice (injektoru) plazmového hořáku. Působením vysoké teploty (až 10 000 K) v plazmatu se odpařuje rozpouštědlo a zbylý pevný podíl ze vzorku se přeměňuje na plynnou formu. Molekuly vzorku disociují na volné atomy a ionty, které jsou následně excitovány na vyšší energetické hladiny. Vybuzené atomy kovu vyzařují při návratu do základního stavu elektromagnetické záření (uvolňují fotony). Emitované polychromatické záření je pomocí monochromátoru separováno na individuální vlnové délky. Pomocí fotonásobiče je tok elektromagnetického záření převáděn na elektrický signál zpracováváný detektorem. Detektor měří intenzitu vyzařovaného světla pro každou vlnovou délku. Každý prvek má svoje charakteristické vlnové délky, dle kterých je možná jeho identifikace. Naměřena intenzita je přímo úměrná koncentraci prvku ve vzorku. Na obrázku 2 je znázorněno schéma ICP-OES.^[57,58,59]



Obrázek 2 Schéma optického emisního spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu^[57]

2.3.2 Metoda stanovení gadolinia

V experimentální části bakalářské práce byla pro analýzu roztoků ke stanovení koncentrace gadolinia použita rutinní metoda Laboratoře prvkové analýzy ústavu environmentálního a chemického inženýrství. Stanovení bylo prováděno na dvou nejcitlivějších spektrálních liniích 342,247 nm (korekce pozadí -0,05 nm) a 336,223 nm (korekce pozadí -0,05 nm). Výsledky měření z obou čar byly průměrovány. Záznam spektra byl prováděn v 60 bodech s dobou odečtu signálu 0,15 s, každé měření bylo provedeno ve 3 opakováních, doba integrace signálu v místě maxima píku a v místě pevné korekce pozadí byla 1 s. Další pracovní podmínky jsou uvedeny v Tabulce 5. Byla použita řada kalibračních roztoků o koncentracích 1–2–5–10 mg/l.

Tabulka 5 Pracovní podmínky ICP-OES stanovení gadolinia^[60]

Parametr	Hodnota
Příkon do plazmatu	1000 W
Výška pozorování	6 mm
Napětí na fotonásobiči	600 V
Rychlost pumpy	10 rpm
Doba integrace signálu	1 s
Průtok vnějšího plynu	0,6 l/min
Průtok nosného plynu	0,65 l/min
Průtok plazmového plynu	10 l/min

2.4 Příprava zásobního roztoku

Z injekčního roztoku kontrastní látky Gadovist® byl připraven zásobní roztok o koncentraci 157,25 mg Gd/l. Do odměrné banky o objemu 1000 ml byl přidán 1ml kontrastní látky Gadovist® a následně doplněn pitnou vodou po rysku.

2.5 Modifikovaný sorbent biochar BKC

Byl připraven 5 % roztok benzalkonium chloridu (BKC) rozpuštěním 100,11 g 50 % BKC v demineralizované vodě v celkovém objemu 1000 ml. Následně k tomuto roztoku bylo přidáno 200 g biocharu a suspenze byla míchána 1 hodinu 20 minut. Po filtraci této suspenze pomocí Büchnerovy nálevky byl pevný podíl dvakrát promyt 500 ml demineralizované vody a vysušením na vzduchu byl získán modifikovaný sorbent biochar BKC s podílem 64,2 mg benzalkonium chloridu na 1 g sorbentu.^[61]

2.6 Modifikovaný sorbent biochar CTAB

Sorbent byl připraven z 50 mM roztoku cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB), který byl připraven z 18,2 g CTABu rozpuštěním v demineralizované vodě ohřáté na 60 °C v celkovém objemu 1000 ml. Následně byla připravena suspenze z 50mM roztoku CTABu a biocharu v poměru 12,5 ml roztoku na 1 g biocharu. Suspenze byla míchána po dobu 24 hodin. Po filtraci výsledné suspenze pomocí Büchnerovy nálevky byl pevný podíl dvakrát promyt 250 ml demineralizovanou vodou a vysušením na vzduchu byl získán modifikovaný sorbent biochar BKC s podílem 28,9 mg cetyltrimethylamonium bromidu na 1 g sorbentu.^[61]

2.7 Postup přípravy vzorků pro vyhodnocení účinnosti odstranění Gd vybranými sorbenty

Připravený zásobní roztok kontrastní látky byl použit pro přípravu jednotlivých vzorků s vybranými sorbenty. Pro přípravu roztoků se sorbenty byl vždy použit modelový roztok připravený z 50 ml zásobního roztoku a 50 ml vody. Pro každou sérii vzorků byl vždy připraven čerstvý modelový roztok (MR1, MR2, MR3 a MR4). Do kulatých baněk o objemu 250 ml s umístěným míchadlem bylo přidáno určité množství jednotlivých sorbentů. Poté byly baňky pomocí nástavce Starfish na 5 kusů umístěné na magnetickou míchačku.

Míchání roztoků probíhalo rychlostí 450 otáček/min po dobu 55 minut za laboratorní teploty. V průběhu míchání byly připraveny Erlenmayerovy baňky s vloženými nálevkami vybavenými skládanými filtry pro každý roztok. Po 55 minutách míchané suspenze sorbentů s matečnými louhy byly přefiltrovány a poté bylo změřeno pH filtrátů. Následně pomocí automatické pipety byly filtráty desetkrát naředěné demineralizovanou vodou: 5 ml filtrátu se přidalo do 50 ml odměrné baňky a bylo doplněno vodou po rysku. V těchto roztocích byl stanoven obsah gadolinia pomocí metody ICP-OES. V tabulce 6 jsou znázorněné postupy přípravy roztoků pro jednotlivé sorbenty a hodnoty pH jejich filtrátů.

Tabulka 6 Složení suspenzí pro adsorpci GBCA

Pokus	Postup přípravy	pH filtrátu
1-a	Modelový roztok + 1 g sorbentu biochar	8,8
1-b	Modelový roztok + 1g biochar / BKC	8,8
1-c	Modelový roztok + 1 g sorbentu biochar + 0,2 g benzalkonium chloridu	8,8
1-d	Modelový roztok + 1 g odprášků celulózy	8,7
1-e	Modelový roztok + 1 g huminové kyseliny v kávové sedlině	4,8
2-a	Modelový roztok + 1 g dřevných štěpek z listnatých stromů	8,5
2-b	Modelový roztok + 1 g dřevných odřezků jehličnanů	8,1
2-c	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar	8,7
2-d	Modelový roztok + 1 g sorbentu biochar a po 30 minutách míchání + 0,21 g methyltrioctylammonium chloridu	8,4
2-e	Modelový roztok + 1 g vysušené biomasy <i>Chlorella kessleri</i>	7,8
3-a	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar	9,2
3-b	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar / CTAB	9
3-c	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar / BKC	8,6
3-d	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar / BKC + 0,2 g činidla Aliquat 336	8,6
3-e	Modelový roztok + 2 g sorbentu biochar / CTAB + 0,2 g činidla Aliquat 336	8,7
4-a	Modelový roztok + 0,3 g sorbentu biochar	8,5
4-b	Modelový roztok + 0,6 g sorbentu biochar	8,7
4-c	Modelový roztok + 1,3 g sorbentu biochar	8,7
4-d	Modelový roztok + 1,7 g sorbentu biochar	8,8
4-e	Modelový roztok + 2,5 g sorbentu biochar	9,1

2.9 Experimentální plán

2.9.1 Použitá kontrastní látka

Pro studium účinnosti odstranění gadolinia pomocí biosorbentů byla zvolená neutrální makrocyclická kontrastní látka Gadovist® 1 mmol/ml, Bayer Pharma AG. Na základě získaných informací z probíhající interní studie je zvolený preparát nejpoužívanějším pro zobrazování pomocí magnetické rezonance ve východočeském regionu. Z toho vyplývá, že největším zdrojem antropogenního gadolinia ve vodách těchto oblastí je právě tato látka.

2.9.2 Vybrané biosorbenty

Biosorbenty mohou být potenciálně vhodnou alternativou pro odstranění iontů gadolinia ze znečištěných vod. Největší výhodou daného způsobu čištění je jejich dostupnost a samozřejmě menší ekonomické náklady. V práci byly použité následující sorbenty: biochar (prášek), biochar BKC, biochar CTAB, biomasa z řas *Chlorella kessleri*, huminová kyselina obsažená v kávové sedlině, dřevní štěpky z listnatých stromů, dřevní odřezky z jehličnanů a odprašky celulózy. Díky schopnosti vybraných sorbentů vázat toxické kovy lze předpokládat, že mohou být účinné pro sorpci gadolinia ze stabilního makrocyclického komplexu. Za předpokladu možného zvýšení sorpční kapacity přidáním iontové kapaliny k sorbentu biochar byly také použity kvartérní amoniové skupiny Aliquat 336 a benzalkonium chlorid. Účinnost vybraných sorbentů byla sledována v závislosti na jejich množství a kombinaci s činidly v roztoku vody s kontrastní látkou.

2.9.3 Podmínky sorpce a měření

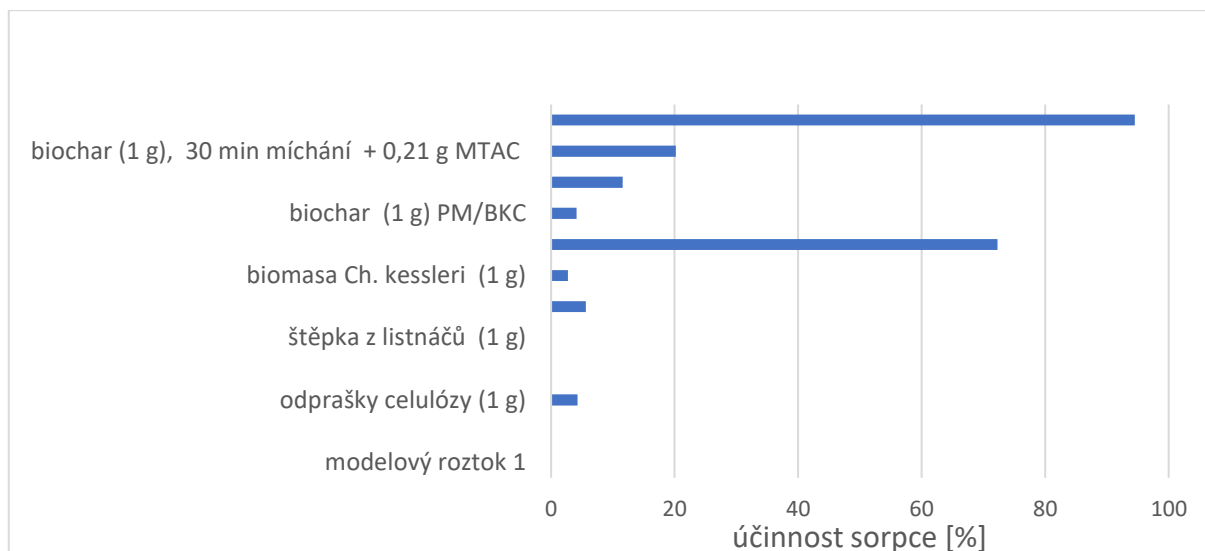
Sorpce probíhala po dobu 55 minut za stálého míchání pomocí magnetického míchadla při laboratorní teplotě (25 ± 5 °C). Pro stanovení výsledné koncentrace gadolinia byla použita ICP-OES. Stanovení byla prováděná na dvou spektrálních liniích: 342,247 nm a 336,223 nm. Každé měření bylo provedeno ve třech opakováních. Prvně byly analyzovány kalibrační roztoky o koncentracích 1, 2, 5 a 10 mg/l, poté slepý pokus a následně proběhlo měření 10krát nařaděných vzorků.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Sorpce kontrastní látky Gadovist® na rozličné biosorbenty

Cílem první části experimentu bylo stanovit účinnost sorpce pro vybrané biosorbenty. V této části byly použity sorbenty biochar, biochar BKC, biochar s přídavkem benzalkonium chloridu, biochar s přídavkem methyltrioctylammonium chloridu (Aliquat 336), celulóza, huminová kyselina, biomasa zelené řasy *Chlorella kessleri*, dřevní štěpka z listnatých stromů a dřevní odřezky z jehličnanů. Vždy bylo přidáno stejné množství sorbentu 1 g (s výjimkou opakovaného použití sorbentu biochar násobením dávky dvakrát). Účinnost byla sledovaná po uplynutí 55 minut pro každý vzorek.

Po vyhodnocení výsledku se ukázalo, že sorpce pomocí huminové kyseliny obsazené v kávové sedlině a dřevných štěpek z listnatých stromů neprokázala žádné snížení koncentrace gadolinia ve vzorku, účinnost tak byla 0 %. Nepatrného snížení obsahu gadolinia bylo dosaženo využitím vysušené biomasy *Chlorella kessleri* (2,7 %), modifikovaného biocharu BKC (4,1 %), celulózy (4,3 %) a dřevných odřezků jehličnanů (5,6 %). O něco vyšší výsledky byly stanovené ve vzorcích s biocharem v kombinaci s iontovou kapalinou. Biochar s benzalkonium chloridem snížil koncentraci gadolinia o 11,6 %. Methyltrioctylammonium chlorid, který byl po uplynutí poloviční doby sorpce přidán do modelového roztoku s biocharem, projevil snížení koncentrace o 20,2 %. Účinnost výše uvedených sorbentů je velmi nízká ve srovnání s výsledky sorpce samotného biocharu. Stejná dávka biocharu jak u ostatních sorbentů (1 g) odstranila 72,3 % gadolinia z modelového roztoku. Dvojnásobná dávka adsorbovala ještě větší množství iontů a to 94,5 %. Výsledky jsou zobrazeny v grafu 1.



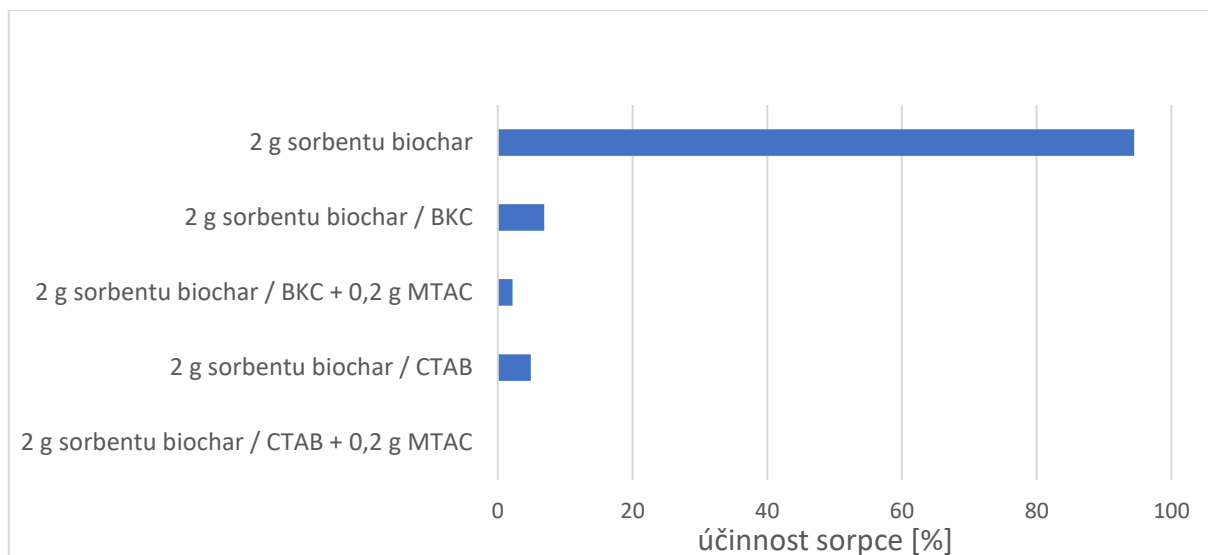
Graf 1 Účinnost sorpce pro různé sorbenty

3.2 Sorpce pomocí biocharu

V první části experimentu, kde byly použité různé druhy sorbentů, bylo nejlepších výsledků dosaženo pomocí sorbentu biochar. Vzhledem k tomu je druhá část věnována dalšímu pokusu sorpce pomocí samotného biocharu, modifikovaného biocharu BKC, modifikovaného biocharu CTAB a také přidáním činidla Aliquat 336 k biocharu BKC a CTAB. Navíc v této části bylo použito dvojnásobné množství sorbentů a to 2 g.

Stejně jako v předchozí části experimentu bylo i zde dosaženo totožného výsledku ve vzorku s 2 g biocharu (94,5 %). Modifikované sorbenty naopak nezpůsobily patrné změny koncentrace. Sorbent s podílem cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB) odstranil pouze 4,9 % gadolinia. Přidáním biocharu s benzalkonium chloridem (BKC) se dosáhlo hodnoty snížení koncentrace gadolinia na 6,9 %, což je o 2,8 % vyšší hodnota v porovnání s poloviční navázkou tohoto sorbentu, přičemž i navzdory tomu je to velmi málo. Činidlo Aliquat 336 způsobilo naopak výrazné snížení sorpčních schopností. Přídavek činidla k biocharu BKC se projevil na výsledku snížením koncentrace na 2,2 %, čili sorpční účinnost se snížila více než dvakrát oproti biocharu BKC bez přídavku činidla. Aliquat 336 v kombinaci se sorbentem biochar CTAB ve výsledku neprojevil žádné snížení množství gadolinia.

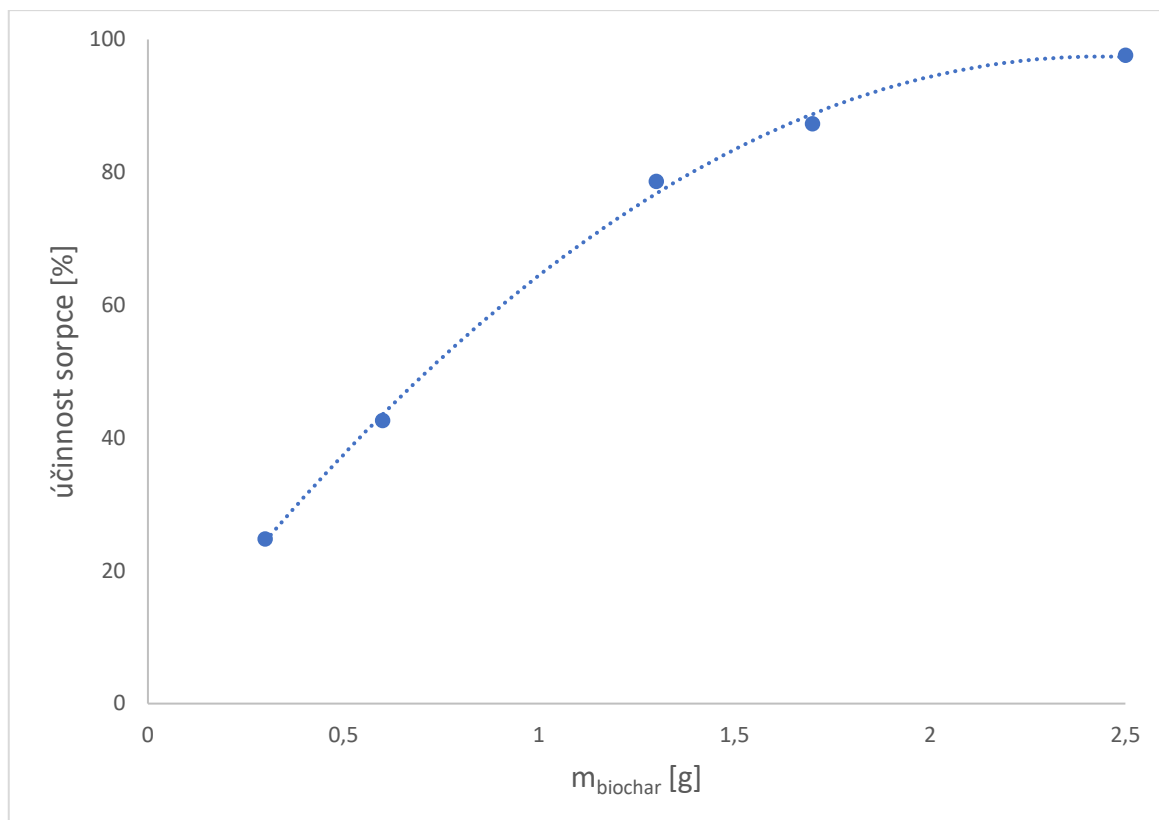
V této části experimentu se opět potvrdilo, že nejlepší adsorpční schopnosti pro velice stabilní komplex kontrastní látky Gadovist® je dosaženo pouze pomocí sorbentu biochar.



Graf 2 Účinnost sorpce pro různé typy biocharu

3.3 Účinnost biocharu dle použité navážky

Předchozí pokusy o snížení koncentrace gadolinia z modelového roztoku připraveného z kontrastní látky Gadovist® prokázaly úspěšnost pomocí sorbentu biochar. V dalším kroku experimentální části byl sledován vliv účinnost sorpce v závislosti na použité dávce tohoto sorbentu. Byly použity různé navážky biocharu, které byly následně přidány do stejného objemu modelového roztoku. Sorpce probíhala v časovém intervalu 55 minut. Již nejmenší množství (0,3 g) biocharu snížilo množství gadolinia v roztoku o 24,8 %. Se zvyšováním dávky hodnoty účinnosti postupně stoupaly a maximální adsorbce (97,6 %) bylo dosaženo při navážce 2,5 g sorbentu.



Graf 3 Účinnost sorpce pro různé navážky biocharu

Tabulka 7 Souhrn naměřených hodnot

pokus	složení	c [mg/l]	účinnost [%]
MR1	Modelový roztok 1:1	75,5	-
1-a	1 g biochar	20,9	72,3
1-b	1 g biochar / BKC	72,4	4,1
1-c	1 g biochar + 0,2 g benzalkonium chlorid	66,5	11,6
1-d	1 g odprášků celulózy	72,3	4,3
1-e	1 g huminové kyseliny v kávové sedlině	76,7	0,0
MR2	Modelový roztok 1:1	76,2	-
2-a	1 g dřevních štěpek z listnatých stromů	79,5	0,0
2-b	1 g dřevních odřezků jehličnanů	71,9	5,6
2-c	2 g biochar	4,19	94,5
2-d	1 g sorbentu biochar a po 30 minutách míchání + 0,21 g methyltrioctylammonium chloridu	60,9	20,2
2-e	1 g vysušené biomasy <i>Chlorella kessleri</i>	74,1	2,7
MR3	Modelový roztok 1:1	76,3	-
3-a	2 g sorbentu biochar	4,22	94,5
3-b	2 g sorbentu biochar / CTAB	72,5	4,9
3-c	2 g sorbentu biochar / BKC	71,0	6,9
3-d	2 g sorbentu biochar / BKC + 0,2 g činidla Aliquat 336	74,6	2,2
3-e	2 g sorbentu biochar / CTAB + 0,2 g činidla Aliquat 336	78,2	0,0
MR4	Modelový roztok 1:1	72,2	-
4-a	0,3 g sorbentu biochar	54,3	24,8
4-b	0,6 g sorbentu biochar	41,4	42,6
4-c	1,3 g sorbentu biochar	15,5	78,6
4-d	1,7 g sorbentu biochar	9,19	87,3
4-e	2,5 g sorbentu biochar	1,76	97,6

4 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na možné způsoby odstranění polyaza derivátů vyskytujících se v odpadních vodách. Literární část práce byla věnována popisu látek daného typu, průběhu jejich vstupu do odpadních vod, jejich následnému chování a možným zdrojům těchto látek v odpadních vodách v okolí Pardubic. Pozornost byla zaměřena na kontrastní látky na bázi gadolinia, které jsou běžně využívány pro zlepšení obrazu při vyšetření magnetickou rezonancí, jsou velmi stabilní a nemetabolizované se tak dostávají do kanalizačních vod. Jejich výskyt v říčních a jiných přírodních vodách svědčí o tom, že jsou stabilní i vůči běžně používaným procesům v čistíčkách odpadních vod. Další část literární rešerše se zabývala mechanismy odstraňování kontaminantů z odpadních vod a možnými adsorpčními materiály.

V rámci experimentální části byl vytvořen plán pokusů s cílem vybrat adsorpční materiály vhodné pro odstranění kontrastních látek na bázi gadolinia z odpadních vod. Jelikož účinné metody čištění vod od těchto derivátů jsou z ekonomického hlediska velmi nákladné, v práci byla sledována účinnost odstranění s využitím alternativních a dostupnějších sorpčních metod pomocí biosorbentů. Byly použity zástupci daných sorbentů biochar, biochar BKC, biochar CTAB, biochar s přídavkem iontové kapaliny, huminová kyselina obsažená v kávové sedlině, biomasa vysušených řas *Chlorella kessleri*, celulóza, dřevní štěpka z listnatých stromů a dřevní odřezky z jehličnanů. Studie byla provedena s použitím látky Gadovist®, která je nejčastěji používána v MRI vyšetřeních v pardubickém regionu. Všechny experimentální pokusy byly provedeny za stejných podmínek: adsorpce po dobu 55 minut, 100 ml 0,0005 M roztoku kontrastní látky a podle záměru pokusu 1 g, 2 g nebo proměnlivé množství sorbentu (0,3–2,5 g).

Účinnost odstranění byla sledována porovnáním koncentrací gadolinia v modelovém roztoku před sorpcí a ve výsledném roztoku po provedení sorpce pomocí jednotlivých sorbentů. Ukázalo, že práškový biochar (72,3 % při 1 g sorbentu, 94,5 % při 2 g sorbentu na 100 ml modelového roztoku) je vhodný a velmi účinný sorbent pro snížení koncentrace dané kontrastní látky ve vodě. Ostatní sorbenty ve srovnání s biocharem prokázaly velmi malou účinnost. Kávová sedlina s obsahem huminové kyseliny a dřevní štěpka z listnatých stromů nevykazovaly žádnou sorpci, u ostatních byly účinnosti řádově v jednotkách procent. Přídavek iontových kapalin přispěl ke snížení účinnosti sorpce při stanovených podmínkách experimentu.

V případě použití biocharu byla evidentní závislost na obsahu adsorbentu. Při nejvyšším dávkování biocharu došlo k odstranění až 97,6 % kontrastní látky.

Použití biocharu pro odstranění Gadovistu® se jeví jako účinné. V další práci by bylo vhodné jej otestovat i pro adsorpci dalších kontrastních látek a srovnávacího dusičnanu gadolinitého jako zástupce iontové formy gadolinia pro případ uvolnění gadolinitého iontu z kontrastní látky vlivem podmínek prostředí nebo technologie zpracování odpadní vody. Změna sorpčních podmínek může přinést i lepší účinnosti i sorbentů použitých testovaných v této práci.

Jelikož v konkrétním studiu sorpce probíhala za stejných zvolených podmínek a v poměrně krátkém intervalu, nelze vyloučit lepší účinnost použitých sorbentů při změně sorpčního mechanismu, zvětšení časového průběhu sorpce a kombinaci s dalšími látkami.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. STREBLOVÁ, Eva. *Souhrnné texty z chemie: pro přípravu k přijímacím zkouškám (přírodovědné obory, lékařství)*. 3., upr. vyd. Praha: Karolinum, 2013, s.158-160. ISBN:978-80-246-2135-7.
2. ČERNYKH, V. P., ZIMENKOVSKY, B. S. a GRITSENKO, I. S. *Organická chemie: uhlovodíky a jejich funkční deriváty*. 2 vyd. Charkov: Osnova, 1995, s. 239-244. ISBN: 5-7768-0137-0.
3. LI, Yang, BEIJA, Mariana, LAURENT, Sophie, ELST, Luce Vander, MULLER, Robert N., DUONG, Hien, LOWE, Andrew B., DAVIS, Thomas P. A BOYER, Cyrille. Macromolecular Ligands for Gadolinium MRI Contrast Agents. *Macromolekules*. ©2012, **45**(10), s.4196-4204. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1021/ma300521c>
4. *Nemocnice Pardubického kraje, a. s.*, [online]. [cit. 05.02.2022]. Dostupné z: <https://www.nempk.cz>
5. KAGAWA, Toyohiro, YOSHIDA, Shoko, SHIRAIISHI, Tomoko, HASHIMOTO, Marie, INADOMI, Daisuke, SATO, Mamoru, TSUZUKI, Takashi, MIWA, Kunihiko a YUASA, Kenji. Basic principles of magnetic resonance imaging for beginner oral and maxillofacial radiologists. *Oral Radiology*. 2017, **33**, s.92–96. DOI: 10.1007/s11282-017-0274-z.
6. KHOO, Vincent S., DEARNALEY, David P., FINNIGAN, David J., PADHANI, Anwar, TANNER, Steven F. a LEACH, Martin O. Magnetic resonance imaging (MRI): considerations and applications in radiotherapy treatment planning. *Radiotherapy and oncology*. 1997, **42**,(1), s.1-15. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0167-8140\(96\)01866-X](https://doi.org/10.1016/S0167-8140(96)01866-X)
7. RASHID, Haroon Ur, UTRERA MARTINES, Marco Antonio, JORGE, Juliana, MORAES, Paula Martin, UMAR, Muhammad Naveed , KHAN, Kamin a REHMAN, Hanif Ur. Cyclen-based Gd³⁺ complexes as MRI contrast agents: Relaxivity enhancement and ligand design. *Bioorganic&Medical chemistry*. 2016, **24**(22), s.5663-5684. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.09.069>
8. HRDINA, Lukas, KOCHER, Martin, HERMAN, Miroslav, CERNA, Marie, KOZAK, Jiri, TUDOS, Zbynek, MAHATHMAKANTHI, Shankari a LANGOVA, Katerina. Comparison of the quality of lower limb magnetic resonance angiographies performed with different

paramagnetic contrast agents in relation to body mass index and ejection fraction. *Biomedical papers*. 2012, **156**(2), s.164-170. DOI: 10.5507/bp.2011.058

9. GALE, Eric M., CARAVAN, Peter, RAO, Anil G., McDONALD, Robert J., WINFELD, Matthew, FLECK, Robert J., GEE, Michael S.. Gadolinium-based contrast agents in pediatric magnetic resonance imaging. *Pediatric radiology*. 2017, **47**(5), 507-521. ISSN: 0301-0449.

10. EBRAHIMI, Pooria a BARBIERI, Maurizio. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences*. 2019, **9**(2), s.93. Dostupné z:

<https://pdfs.semanticscholar.org/3001/24f7bdc95af9d432676964a3c6d652536873.pdf>

11. ROGOWSKA, Justyna, OLKOWSKA, Ewa, RATAJCZYK, Wojciech a WOLSKA, Lidia. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2018, **37**(6), s.1523-1534. Dostupné z:

<https://doi.org/10.1002/etc.4116>

12. EMSLEY, John. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. New York: Oxford University Press. 2001, s.154-157. ISBN 0-19-850341-5

13. SHERRY, Dean A., CARAVAN, Peter a LENKINSKI, Robert E. Primer on gadolinium chemistry. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. 2009, s.1240-1246. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jmri.21966>

14. CLOUGH, Thomas J., JIANG, Lijun, WONG, Ka-Leung a LONG, Nicholas J. Ligand design strategies to increase stability of gadolinium-based magnetic resonance imaging contrast agents. *Nature Communications*. 2019, **10**(1420), s.1-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09342-3>

15. KUNNEMEYER, Jens, TERBORG, Lydia, MEERMANN, Björn, BRAUCKMANN, Christine, MOLLER, Ines, SCHEFFER, Andy a KARST, Uwe. Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environmental science & technology*. 2009, **43**(8), s.2884-2890. ISSN: 0013-936X

16. CARAVAN, Peter, ELLISON, Jeffrey J., McMURRY, Thomas J. a LAUFFER, Randall B. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chemical Reviews*. 1999, **99**(9), s.2293-2352. DOI: 10.1021/cr980440x

17. LAWRENCE, Michael G., ORT, Christoph a KELLER, Jurg. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water research*. 2009, **43**(14), s.3534-3540. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>
18. LANGNER, Soenke, KROMREY, Marie-Luise, KUEHN, Jens-Peter, GROTHE, Matthias a DOMIN, Martin. Repeated intravenous administration of gadobutrol does not lead to increased signal intensity on unenhanced T1-weighted images-a voxel-based whole brain analysis. *European Radiology*. 2017, **27**(9), s.3687-3693. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00330-017-4777-0>
19. FRENZEL, Thomas, APTE, Chirag, JOST, Gregor, SCHOCKEL, Laura, LOHRKE, Jessica a PIETSCH, Hubertus. Quantification and Assessment of the Chemical Form of Residual Gadolinium in the Brain After Repeated Administration of Gadolinium-Based Contrast Agents Comparative Study in Rats. *Investigative radiology*. 2017, **52**(7), s.396-404. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1097/RLI.0000000000000352>
20. PERRAT, Emilie, PARANT, Marc, PY, Jean-Sebastien, ROSIN, Christophe a COSSU-LEGUILLE, Carole. Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environmental science and pollution research*. 2017, **24**, s.12405-12415. DOI: 10.1007/s11356-017-8869-9.
21. PORT, Mark, IDEE, Jean-Marc, MEDINA, Christelle, ROBIC, Caroline, SABATOU, Monique a COROT, Claire. Efficiency, thermodynamic and kinetic stability of marketed gadolinium chelates and their possible clinical consequences: a critical review. *BioMetals*. 2008, **21**(4), s.469-490. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1007/s10534-008-9135-x>
22. MOCROS, S.K. a THOMSEN, H.S. Nephrogenic Systemic Fibrosis: More Questions and Some Answers. *Nephron Clinical Practice*. 2008, **110**, s.25-26. Dostupné z: <https://doi.org/10.1159/000151228>
23. VILLARAZA, Aaron Joseph L., BUMB, Ambika a BRECHBIEL, Martin W. Macromolecules, Dendrimers, and Nanomaterials in Magnetic Resonance Imaging: The Interplay between Size, Function, and Pharmacokinetics. *Chemical Reviews*. 2010, **110**(5), s.2927. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr900232t>
24. VERPLANCK, Philip L., FURLONG, Edward T., GRAY, James L., PHILIPS, Patrick J., WOLF, Ruth E. a ESPOSITO, Kathleen. Evaluating the Behavior of Gadolinium and Other Rare Earth Elements through Large Metropolitan Sewage Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*. 2010, **44**(10), s.3876–3882. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es903888t>

25. *Státní ústav pro kontrolu léčiv*, [online].[cit. 09.06.2022]. Dostupné z: <https://www.sukl.cz/informacni-stredisko>
26. INOUE, Kazumasa, FUKUSHI, Masahiro, FURUKAWA, Akira, SAHOO, Sarata Kumar, VEERASAMY, Ken Ichimura, KASAHARA, Shogo, ICHIHARA, Mai, TSUKADA, Mizuho, TORII, Minori, MIZOGUCHI, Manami, TAGUCHI, Yoshiaki a NAKAZAWA, Shuto. Impact on gadolinium anomaly in river waters in Tokyo related to the increased number of MRI devices in use. *Marine Pollution Bulletin*. 2020, **15**(111148), s.1-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111148>
27. OGNARD, Julien, BARRAT, Jean-Alix, COTTON, Francois, MIAN, Asim, KREMER, Stephane, SITO, Yih Yian, VERCLYTTE, Sebastien, LOFFROY, Romaric, TRIPIER, Raphael, ALAVI, Zarrin a BEN SALEM, Douaied. A roadmap towards pollution prevention and sustainable development of Gadolinium. *Journal of Neuroradiology*. 2021, **48**(6), s. 409-411. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.neurad.2021.08.002>
28. BAU, Michael a DULSKI, Peter. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*. 1996, **79**(1-2), s.37-55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
29. VERPLANCK, Philip L., TAYLOR, Howard E., NORDSTROM, Kirk D. a BARBER, Larry B. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environmental Science & Technology*. 2005, **39**(18), s.6923–6929. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es048456u>
30. MOLLER, P., PACES, T., DULSKI, P. a MORTEANI, G. Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environmental Science & Technology*. 2002, **36**(11), s.2387–2394. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es010235q>
31. SCHMIDT, Katja, BAU, Michael, MERSCHEL, Vila a TEPE, Nathalie. 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* . 2019, **687**(15), s.1401-1408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.075>
32. OGNARD, Julien, BARRAT, Jean-Alix, COTTON, Francois, MILAN, Asim, KREMER, Stephane, SITO, Yih Yian, VERCLYTTE, Sebastien, LOFFROY, Romaric, TRIPIER,

- Raphael, ALAVI, Zarrin a BEN SALEM, Douraied. A roadmap towards pollution prevention and sustainable development of Gadolinium. *Journal of neuroradiology*. 2021, **48**(6), s.409-411. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.neurad.2021.08.002>
33. *Zákony pro lidi*, [online].[cit. 11.06.2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541#cast2>
34. *Multiscan s.r.o.*, [online].[cit. 05.02.2022]. Dostupné z: <https://www.multiscan.cz>
35. VODIČKA, Oldřich, BARTÁČEK, Jan, KOUBA, Vojtěch a ŠVEHLA, Pavel. BČOV Pardubice-příjem a likvidace odpadních vod a kapalných odpadů. *Časopis Sovák*. 2018, **27**(4).
36. BENDA KOVSKÁ, Lenka, KREJČOVÁ, Anna, ČERNOHORSKÝ, Tomáš, a ZELENKOVÁ, Jana. Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment. *Chemical papers*. 2016, **70**(9), s.1155-1165. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0057>
37. RAUCH, Pavel. *Biochemie životního prostředí*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, s. 49-67. ISBN 80-7080-382-7.
38. BARCELO, D. a PETROVIC, M. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. Removal Technologies*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer. 2008, **5**(S2), s.240-261. ISBN: 978-3-540-79210-9
39. MALÝ, Josef a HLAVÍNEK, Petr. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno: NOEL 2000. 1996, s.129-144. ISBN 80-86020-05-3.
40. BARTUŠEK, Pavel. *Odpadní vody v textilním průmyslu*. Ochrana životního prostředí. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. 1985, s.100-109. ISBN 04-833-85.
41. ELIZALDE-GONZÁLEZ, Maria P., GARCIA-DIÁZ, Esmeralda, GONZÁLEZ-PEREA, Mario a MATTUSH, Jurgen. Removal of gadolinium-based contrast agents: adsorption on activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, **24**, s.8164–8175. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8491-x>
42. JELÍNEK, Luděk. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. s. 44-170. ISBN 978-80-7080-705-7.
43. BRONIC, J. a SUBOTIC, B. Removal of gadolinium ions from solutions using granulated zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1986, **100**(1), s.91-101. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/bf02036503>

44. BINDZAR, Jan. *Základy úpravy a čištění vod*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2009. s.236-238. ISBN 978-80-7080-729-3.
45. LAWRENCE, Michael G., KELLER, Jurg a POUSSADE, Yvan. Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Water Science & Technology*. 2010, **61**(3), s.685–692. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2010.885>
46. DEMNEROVÁ, Kateřina, PAZLAROVÁ, Jarmila a PAZLAR, Milan. Biotechnologie životního prostředí. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. s.5-34. ISBN 80-7080-376-2.
47. NIU, Hui Catherine a VOLESKY, Bohumil. Biosorption of chromate and vanadate species with waste crab shells. *Hydrometallurgy*. 2006, **84**(1-2), s.28-36. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.057>
48. NIU, Hui Catherine a VOLESKY, Bohumil. Modeling chromium (VI) biosorption by acid washed crab shells. *Aiche journal*. 2007, **53**(4), s.1056-1059. DOI: 10.1002/aic.11131
49. NIU, Hui Catherine, VOLESKY, Bohumil a CLEIMAN, Daniel. Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells. *Water research*. 2007, **41**(11), s. 2473-2478. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.013>
50. BENDA KOVSKÁ, Lenka, KREJČOVÁ, Anna a WEIDLICH, Tomáš. Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment. *Chemical papers*. 2018, **73**, s.2995-3003. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-019-00751-8>
51. KLOCKING, Renate a HELBIG, Bjorn. Humic Substances, Medical Aspects and Applications of Humic Substances. *Biopolymers online*. 2005. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol1013>
52. WEBER, Jerzy, CHEN, Yona, JAMROZ, Elzbieta a MILANO, Teodoro. Preface: humic substances in the environment. *Journal of Soils and Sediments*. 2018, **18**, s.2665-2667. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2052-x>
53. VESELÁ, Lenka, KUBAL, Martin, KOZLER, Jozef a INNEMANOVÁ, Petra. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*. 2005, **99**, s.711-717. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf
54. PANDEY, Deepshikha, DAVEREY, Achlesh a ARUNACHALAM, Kusum. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. *Journal of*

Cleaner Production. 2020, **255**, s.120267. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120267>

55. AHMAD, Mahtab, RAJAPAKSHA, Anushka Upamali, LIM, Jung Eun, ZHANG, Ming, BOLANOVÁ, Nanthi, MOHAN, Dinesh, VITHANAGE, Meththika, LEE, Sang Soo, a OK, Yong Sik. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. 2014, **99**, s.19-31. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>

56. BRAGHIROLI, Flavia Lega, BOUAFIF, Hassine, NECULITA, Carmen Mihaela, a KOUBAA, Ahmed. Activated biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water. *Water air and soil pollution*. 2018, **229**(7). Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3889-8>

57. KHAN, Sharib, SHARMA, Babita, CHAWLA, Pooja A. a BHATIA, Rohut. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*. 2022, **15**, s.666-673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>

58. SOMMER, Lumír, KANICKÝ, Viktor, OTRUBA, Vítězslav a TOMAN, Jiří. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992. Pokroky chemie, s.9-79. ISBN 80-200-0215-4.

59. HOU, Xiandeng, AMAIS, Renata S., JONES, Bradley T. a DONATI, George L. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Atomic Spectroscopy*. Wiley:Encyclopedia of Analytical Chemistry. 2016. s.1-15. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.pub3

60. BENDA KOVSKÁ, Lenka. *o-TOF-ICP-MS analýza prvků vzácných zemin v řasách a vodách*. Pardubice, 2013. s.90. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.

61. MATĚJÍČEK, Pavel. *Využití spolupůsobení uhlíkatých sorbentů a iontových kapalin pro odstraňování biologicky obtížně odbouratelné kyseliny Flufenamové z kontaminovaných vod*. Pardubice, 2021. 110 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.