

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Marek Tykva

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Možnosti nakládání s odpadními kontrastními látkami pro zobrazení  
magnetickou rezonancí z hlediska hodnocení životního cyklu

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek Tykva**  
Osobní číslo: **C21493**  
Studijní program: **N0711A130014 Udržitelný rozvoj v chemii a technologii**  
Téma práce: **Možnosti nakládání s odpadními kontrastními látkami pro zobrazení magnetickou rezonancí z hlediska hodnocení životního cyklu**  
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši mapující vývoj použití kontrastních látek na bázi gadolinia pro zobrazení magnetickou rezonancí. Zaměřte se na dopady jejich použití na životní prostředí a na nakládání s tímto typem odpadů v praxi.
2. Navrhněte a optimalizujte postup převedení kontrastních látek na jednodušší chemické formy vhodné pro jejich další zpracování. Navrhněte vhodný postup sledování procesu rozkladu kontrastních látek. Optimalizovaný postup porovnejte s konvenčním způsobem odstraňování zdravotnického odpadu z hlediska dopadu na životní prostředí.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a formulujte závěry.
4. 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:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Lenka Audrlická Vavrušová**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Oponent diplomové práce: **doc. Ing. Robert Baťa, Ph.D.**  
Ústav správních a sociálních věd  
Datum zadání diplomové práce: **25. února 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem *Možnosti nakládání s odpadními kontrastními látkami pro zobrazení magnetickou rezonancí z hlediska hodnocení životního cyklu* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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. Marek Tykva

## **Poděkování**

V první řadě bych rád poděkoval mé vedoucí diplomové práce, doc. Ing. Anně Krejčové, Ph. D., za kolegiální a vřelý přístup, věnovaný čas a rady, jež byly velice přínosné během vedení kvalifikační práce. Dostal jsem tak možnost zabývat se velmi zajímavým tématem, jenž na které bude navázáno v rámci doktorského studia. Také velice děkuji konzultantce Ing. Lence Audrlické Vavrušové za pomoc s modelováním LCA studie tvořící důležitou část experimentální části. Děkuji též i paní laborantce Dagmar Kopicové a Ing. Frederice Mišíkové za pomoc při seznamování s potřebným vybavením v laboratoři a za ochotu a věcné rady v průběhu celé experimentální části práce. Dále chci poděkovat studentce Petře Kubitové za poskytnutí vzorků oplachových vod a naměřených dat. Děkuji také doc. RNDr. Janě Holubové, Ph.D. a prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc. za možnost využití jejich termogravimetru.

Nakonec bych rád ze srdce poděkoval své rodině za neutuchající podporu v průběhu mého navazujícího studia, zejména pak svým rodičům, prarodičům a bratrovi Šimonovi. Chci též poděkovat mému dlouholetému kamarádovi Romanovi za udržení pozitivní nálady v průběhu psaní a svým kolegům z řad doktorandů naší katedry, kteří byli vždy ochotní pomoci s nejrůznějšími problémy v laboratoři či během samotného psaní diplomové práce.

## ANOTACE

Literární část diplomové práce je zaměřena na kontrastní látky na bázi gadolinia používané pro vyšetření magnetickou rezonancí. Mapuje jejich vývoj, v současnosti používané typy, těchto látek a metody jejich detekce. Dále je věnována způsobům nakládání s těmito odpadními kontrastními látkami, a to jejich zachytávání a degradace (rozklad). Experimentální část je zaměřena na optimalizaci metody mikrovlnného rozkladu kontrastních látek. Optimalizované podmínky jsou použity při zpracování reálných vzorků oplachových vod s obsahem kontrastních látek. Získaná data jsou základem pro sestavení modelů v rámci studie posuzování životního cyklu porovnávající alternativní a konvenční způsob nakládání s kontrastními látkami z hlediska jejich dopadu na životní prostředí.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Kontrastní látky, gadolinium, mikrovlnný rozklad, ICP-OES, LCA studie

## TITLE

Options for managing waste contrast agents for magnetic resonance imaging from a life cycle assessment perspective

## ANNOTATION

The literature part of the thesis is focused on gadolinium-based contrast agents used for MRI. It maps their development, currently used types of these substances and methods of their detection. Furthermore, the thesis is devoted to the methods of handling these waste contrast agents, namely their capture and degradation (decomposition). The experimental part is focused on the optimization of the microwave decomposition method of contrast agents. The optimized conditions are used in the treatment of real rinse water samples containing contrast agents. The obtained data are the basis for the construction of models in a life cycle assessment study comparing alternative and conventional management of contrast agents in terms of their environmental impact.

## KEYWORDS

Contrast agents, gadolinium, microwave digestion, ICP-OES, LCA study

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ .....	9
SEZNAM TABULEK .....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	12
ÚVOD .....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	14
1.1 Vzácné zeminy .....	14
1.2 Gadolinium .....	16
1.2.1 Těžba .....	16
1.2.2 Vlastnosti .....	18
1.2.2.1 Fyzikální vlastnosti .....	18
1.2.2.2 Chemické vlastnosti .....	19
1.2.3 Toxicita .....	20
1.2.3.1 Humánní toxicita .....	21
1.2.3.2 Ekotoxicita .....	22
1.2.4 Použití .....	23
1.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia .....	25
1.3.1 Vývoj kontrastních látek .....	25
1.3.2 Zobrazení magnetickou rezonancí .....	26
1.3.3 Typy GBCA .....	28
1.3.4 Vliv GBCA na životní prostředí .....	32
1.3.5 Metody detekce .....	34
1.4 Nakládání s odpadními GBCA .....	36
1.4.1 Pozadí problematiky .....	36
1.4.2 Metody zachycení GBCA .....	38
1.4.2.1 Adsorpce .....	38
1.4.2.2 Koagulace .....	43
1.4.2.3 Membránové procesy .....	45
1.4.2.4 Biosorpce a bioakumulace .....	54
1.4.3 Metody degradace GBCA .....	59
1.4.3.1 Ozonizace .....	59
1.4.3.2 UV záření .....	61
1.4.3.3 Fotokatalýza .....	62
1.4.3.4 Mikrovlnná mineralizace .....	64
1.4.4 Osud odpadních GBCA .....	66
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	69
2.1 Přehled chemikálií a vzorků .....	69



2.2	Laboratorní pomůcky .....	69
2.3	Použité přístroje a software .....	69
2.3.1	SpeedWave MWS-2 .....	70
2.3.2	ICP-OES spektrometr Integra 6000 .....	71
2.4	Příprava roztoků a vzorků .....	73
2.4.1	2M HNO <sub>3</sub> .....	73
2.4.2	Kalibrační roztoky .....	73
2.4.3	Vzorky kontrastních látek na bázi gadolinia .....	73
2.4.4	Vzorky popílku a strusky ze spaloven .....	75
2.5	Experimentální plán .....	75
3	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	79
3.1	Optimalizace MW rozkladu .....	79
3.1.1	Rozkladné činidlo .....	80
3.1.2	Teplotní podmínky .....	83
3.1.3	Doba mineralizace .....	84
3.2	Hydrátová anomálie .....	86
3.3	Rozklad a analýza oplachových vod .....	88
3.4	Loužení a analýza popílku a strusky .....	91
4	LCA POROVNÁNÍ MW ROZKLADU A SPALOVÁNÍ GBCA .....	93
4.1	Definice cílů a rozsahu .....	93
4.2	Inventarizace produktových systémů .....	97
4.3	Hodnocení dopadů .....	100
4.4	Interpretace .....	105
	ZÁVĚR .....	106
	POUŽITÁ LITERATURA .....	109

## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Počet publikací zabývající se toxicitou gadolinia za posledních 25 let .....	20
Obrázek 2: Distribuce antropogenního Gd v životním prostředí [25] .....	23
Obrázek 3: První MRI sken hrudníku z roku 1977 [28] .....	25
Obrázek 4: Zařízení na zobrazování magnetickou rezonancí [35] .....	27
Obrázek 5: Rozdíl snímků pořízených pomocí CT a MRI [28] .....	28
Obrázek 6: Rozdělení klinicky používaných GBCA podle struktury a náboje [40] .....	29
Obrázek 7: Pozitivní gadoliniová anomálie vztážená ke standardu PAAS [53].....	33
Obrázek 8: Životní cyklus Gd použitého v GBCA [55] .....	34
Obrázek 9: Trend používání GBCA v minulých 30 letech [19; 60].....	36
Obrázek 10: Princip membránové disperzní mikroextrakce (upraveno a převzato z [72]) .....	49
Obrázek 11: Zachycení REE organickými koloidy (upraveno a převzato z [72]).....	50
Obrázek 12: Schéma emulzní kapalné membrány (upraveno a převzato z [74]) .....	51
Obrázek 13: Mechanismus simultánní extrakce a stripování Gd (III) iontu v ELM [75] .....	52
Obrázek 14: Princip elektrodialýzy [72].....	53
Obrázek 15: Schéma dvoukomorového elektrodialytického článku [97].....	68
Obrázek 16: Opticko-emisní spektrometr Integra 6000 [98].....	71
Obrázek 17: Schéma převedení Gd do jednodušší formy .....	76
Obrázek 18: Experimentální plán diplomové práce .....	78
Obrázek 19: Kontrola analýzy uhlíku na ICP-OES pomocí TOC .....	82
Obrázek 20: Závislost rozkladu org. uhlíku na množství 65% HNO <sub>3</sub> .....	83
Obrázek 21: Závislost rozkladu org. uhlíku na teplotním programu MW rozkladu.....	84
Obrázek 22: Závislost rozkladu org. uhlíku na časovém programu MW rozkladu .....	85
Obrázek 23: Termogram rozkladu Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O.....	87
Obrázek 24: Účinnost rozkladu org. C - oplachové vody .....	89
Obrázek 25: Účinnost rozkladu org. uhlíku - oplachové vody .....	89
Obrázek 26: Koncentrace Gd - výluhy 2M HNO <sub>3</sub> .....	92
Obrázek 27: Detail lahvičky a předpřipravené stříkačky .....	94
Obrázek 28: Model mikrovlnného rozkladu .....	95
Obrázek 29: Model konvenčního spalování .....	95
Obrázek 30: Životní cyklus gadolinia pro syntézu GBCA .....	96
Obrázek 31: Produktový systém MW rozkladu GBCA.....	97
Obrázek 32: Produktový systém spalování GBCA.....	97

Obrázek 33: Globální oteplování - MW rozklad .....	101
Obrázek 34: Globální oteplování - Spalování.....	101
Obrázek 35: Acidifikace - MW rozklad .....	102
Obrázek 36: Acidifikace – Spalování .....	102
Obrázek 37: Eutrofizace - MW rozklad.....	102
Obrázek 38: Eutrofizace - Spalování .....	102
Obrázek 39: Poškození ozonové vrstvy - MW rozklad .....	103
Obrázek 40: Poškození ozonové vrstvy - Spalování .....	103
Obrázek 41: Prachové částice - MW rozklad .....	103
Obrázek 42: Prachové částice - Spalování.....	103
Obrázek 43: Humánní toxicita, rakovina - MW rozklad .....	104
Obrázek 44: Humánní toxicita, rakovina - Spalování.....	104
Obrázek 45: Smog - MW rozklad.....	104
Obrázek 46: Smog - Spalování .....	104

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled některých vlastností vybraných REE [3; 4].....	14
Tabulka 2: Zastoupení izotopů gadolinia v přírodě [9] .....	18
Tabulka 3: Vybrané vlastnosti GBCA (upraveno a převzato z [25; 30; 47].....	31
Tabulka 4: Průměrné ztráty GBCA [46].....	37
Tabulka 5: Účinnost adsorpce GBCA pomocí aktivního uhlí [38] .....	41
Tabulka 6: Účinnost zachycení Gd vybranými typy zeolitu [67].....	42
Tabulka 7: Přehled vybraných membránových procesů [64] .....	46
Tabulka 8: Vlastností zkoumaných membrán Zhaem a kol. (2022) [70].....	48
Tabulka 9: Přehled provedených experimentů Elbashierem a kol. (vytvořeno dle [72]).....	50
Tabulka 10: Porovnání vlastností biosorpce a bioakumulace (upraveno a převzato z [83]) ....	56
Tabulka 11: Typické reakční podmínky a produkty vybraných spalovacích procesů [95] .....	67
Tabulka 12: Základní podmínky mikrovlnného rozkladu .....	71
Tabulka 13: Parametry nastavení opticko-emisního spektrometru Integra 6000 .....	72
Tabulka 14: Specifikace analýzy C a Gd pomocí ICP-OES.....	72
Tabulka 15: Seznam reálných vzorků oplachových vod s GBCA.....	74
Tabulka 16: Navážky popílku a strusky pro loužení .....	75
Tabulka 17: Koncentrace, molární hmotnost, hustota a sumární vzorec Gadovistu® .....	77
Tabulka 18: Optimalizace množství 65% HNO <sub>3</sub> .....	81
Tabulka 19: Optimalizace teplotního rozsahu MW rozkladu .....	83
Tabulka 20: Optimalizace časových podmínek MW rozkladu.....	84
Tabulka 21: Optimalizované podmínky MW rozkladu pro modelové vzorky .....	85
Tabulka 22: Hydrátová anomálie, sušící experiment.....	86
Tabulka 23: Analýza MW rozkladu oplachových vod .....	88
Tabulka 24: Analýza výluhů vzorků popílku a strusky .....	91
Tabulka 25: Vážení lahvíček a stříkaček .....	98
Tabulka 26: Hmotnostní bilance pracovišť, přepočítání Gd na funkční jednotku.....	99
Tabulka 27: Výsledek inventarizační analýzy - přepočítání vstupů na funkční jednotku .....	100
Tabulka 28: Zvolené kategorie dopadu .....	100

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AEM	Aniontová výměnná membrána
CEM	Kationtová výměnná membrána
CT	Počítačová tomografie
ČOV	Čistička odpadních vod
ELM	Emulzní kapalné membrány
GAC	Granulované aktivní uhlí
GBCA	Kontrastní látky na bázi gadolinia
GDD	Onemocnění z ukládání gadolinia
HREE	Těžké prvky vzácných zemin
ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
ICP-OES	Optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu
IEM	Membrána pro výměnu iontů
LD <sub>50</sub>	Smrtná koncentrace
LOD	Limit detekce
LREE	Lehké prvky vzácných zemin
IUPAC	Mezinárodní unie čisté a aplikované chemie
MDME	Membránová disperzní mikroextrakce
MRI	Zobrazení magnetickou rezonancí
MW	Mikrovlny
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PAC	Práškové aktivní uhlí
REE	Prvky vzácných zemin
REO	Oxidy vzácných zemin
TOC	Celkový organický uhlík

## ÚVOD

V posledních 40 letech došlo ke značnému technologickému posunu v oblasti zdravotnických zobrazovacích technologií. Vývoj zařízení pro zobrazení magnetickou rezonancí poskytl lékařům nástroj pro včasnou diagnózu nejrůznějších nemocí, jenž klasické zobrazovací metody (ultrazvuk, rentgen) neumožňovaly. Pro zvýšení rozlišení snímků z magnetické rezonance byly na konci 80. let minulého století uvedeny do lékařské praxe tzv. kontrastní látky. Ty využívají specifických, paramagnetických vlastností gadolinia. Bohužel rozšiřující se používání kontrastních látek na bázi gadolinia vedlo k růstu antropogenního znečištění životního prostředí tímto kovem, neboť pacienti podanou kontrastní látku ze svého těla vylučují a konvenční techniky čištění odpadních vod nejsou schopné tyto látky efektivně zachytit. Ani lahvičky a stříkačky, které jsou používány pro uchovávání a dávkování kontrastních látek nejsou v nemocnicích speciálně zpracovávány a vzniklý odpad s obsahem nevyužitých kontrastních látek je spalován v nemocničních spalovnách. Vzniká tak další zdroj antropogenního gadolinia znečišťující životní prostředí. Každoročně se nevratně ztrácí velké množství gadolinia, které by mohlo za použití alternativních metod nakládání s nevyužitými kontrastními látkami být recyklováno a znovu využito.

Cílem diplomové práce je skrze literární rešerši nalézt vhodnou metodu nakládání s nevyužitými kontrastními látkami na bázi gadolinia a ověřit její použitelnost v laboratorním prostředí. Za optimalizovaných podmínek pak postup poslouží pro zpracování reálných vzorků oplachových vod z lahviček a stříkaček obsahujících nevyužitou kontrastní látku pro magnetickou rezonanci poskytnuté různými radiologickými pracovišti. Součástí experimentální části práce bude i analýza popílků a strusky z vybraných zdrojů spalování odpadu a uhlí k porovnání množství gadolinia v těchto materiálech s obvyklým výskytem přírodního gadolinia v životním prostředí. Optimalizovaná metoda nakládání s kontrastními látkami bude v závěru práce porovnána s konvenčním postupem, tedy spalováním nemocničního odpadu. Porovnání obou procesů (modelů) z hlediska vlivu na životní prostředí bude provedeno prostřednictvím studie hodnocení životního cyklu (Life Cycle Assessment, LCA). Výstupem diplomové práce bude optimalizovaný laboratorní postup převedení gadolinia z organické formy do jednodušší anorganické formy soli (dusičan) vhodné pro opětovné využití a závěry plynoucí z porovnání modelů nakládání pomocí metody LCA.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Vzácné zeminy

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) označuje jako vzácné zeminy (REE) sedmnáct prvků mezi které patří lanthanoidy, yttrium a skandium. Charakteristickým rysem REE jsou velmi podobné chemické a fyzikální vlastnosti. Název této skupiny prvků může být zavádějící. V zemské kůře se nachází více vzácných zemin než např. cínu, mědi, molybdenu, rtuti nebo stříbra. Nejhojněji je zastoupen cer, nejméně pak promethium, které patří mezi prvky nevyskytující se přirozeně. V přírodních materiálech se promethium vyskytuje ve velmi malém množství díky svému krátkému poločas rozpadu (2,62 let). S rostoucím protonovým číslem REE klesá přítomnost těchto prvků v zemské kůře. Lanthanoidy jsou tradičně děleny na lehké vzácné zeminy (LREE) – lanthan až europium ( $Z = 57$  až  $63$ ); a těžké vzácné zeminy (HREE) – gadolinium až lutecium ( $Z = 64$  až  $71$ ). Ačkoliv je yttrium nejlehčí vzácnou zeminou ( $Z = 39$ ), často je přiřazováno k HREE díky obdobným chemickým a fyzikálním vlastnostem. HREE jsou mnohem méně zastoupeny v přírodě než LREE. Podle Oddo-Harkinsonova pravidla prvky se sudým protonovým číslem jsou hojnější než prvky s lichým protonovým číslem [1; 2; 3].

Vzácné zeminy jsou litofilní prvky (prvky obohacující zemskou kůru), jež se přirozeně vyskytují společně v přírodních horninách v oxidačním stavu  $3+$ . Některé prvky vzácných zemin jsou schopné tvořit i ionty s oxidačními stavy  $2+$  (samarium, europium, ytterbium) a  $4+$  (cer, praseodymium, terbium). V přírodě se nenacházejí REE v kovové formě, ale v podobě oxidů, různých solí, komplexních a organokovových sloučenin, které jsou zabudované do krystalové mřížky minerálů. Prvky vzácných zemin mají velmi podobné atomové (iontové) poloměry, jejichž přehled je uveden v tabulce č. 1 [3; 4; 5].

Tabulka 1: Přehled některých vlastností vybraných REE [3; 4]

Vlastnosti	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Protonové č.	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Oxidační st.	3, 4	3, 4	3	3	2, 3	2, 3	3	3, 4	3	3	3	3	2, 3	3
Atom. pol. (pm)	181,8	182,4	181,4	183,4	180,4	208,4	180,4	177,3	178,1	176,2	176,1	175,9	193,3	173,8
Iontový pol. (pm)	102	99	98,3	97	95,8	94,7	93,8	92,3	91,2	90,1	89	88	86,8	86,1

Díky velmi podobným iontovým poloměrům REE dochází v přírodě vlivem vysokých teplot a tlaků pod zemským povrchem k záměně jednotlivých prvků REE v tvořících se krystalech. Tato substituce je příčinou širokého rozptylu REE v zemské kůře a charakteristického současného výskytu více prvků vzácných zemin v rámci jednoho minerálu. Nepatrné rozdíly v chemických a fyzikálních vlastnostech jednotlivých REE jsou zapříčiněny malými odchylkami v iontovém poloměru a obecně vedou k rozdělení REE do depositů obohacených buď LREE, nebo HREE plus yttriem. Iontový poloměr lanthanoidů klesá s rostoucím atomovým číslem. Tento jev, který je charakteristický pouze lanthanoidům, se nazývá **lanthanoidová kontrakce** [2; 3].

Samotné REE a jejich sloučeniny se vyznačují jedinečnými magnetickými, fosforescenčními a katalytickými vlastnostmi. Mezi největší spotřebitele REE patří sklářský a keramický průmysl, kde se vzácné zeminy (cer a jeho oxid) používají k leštění. Významnou spotřebu má také průmysl automobilových třístupňových katalyzátorů a ropný průmysl. Při zpracování ropy jsou chemické katalyzátory na bázi prvků vzácných zemin používány pro fluidní krakování. V ochraně životního prostředí se můžeme setkat s REE katalyzátory v přístrojích pro kontrolu znečištění. Magnetické vlastnosti jsou v současnosti využívány ve vysokopevnostních samarium-kobaltových permanentních magnetech, které nacházejí uplatnění v nejmodernější elektronice. V moderní medicíně jsou REE důležitou součástí kontrastních a stopovacích látek pro zobrazení magnetickou rezonancí (MRI), pozitronovou emisní tomografií (PET) nebo při radioizotopovém vyšetření. I výpočetní technologie se bez REE neobejdou. Výroba počítačových pamětí, dobíjecích baterií, mobilních telefonů, LED osvětlení nebo fluorescenčních materiálů je dnes možná výhradně díky vzácným zeminám. Přírodní zdroje REE jsou v současnosti spotřebovávány pro různé aplikace nebývalou rychlostí. Vzhledem ke své důležitosti v tolika průmyslových odvětvích, jsou prvky vzácných zemin označovány jako „vitamíny moderního průmyslu“ [1; 2].



## 1.2 Gadolinium

Gadolinium objevil švýcarský chemik Jean Charles de Marignac. Při svém výzkumu měl již delší dobu podezření, že didymium  $(\text{Ce, La, Nd, Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , údajně nový prvek periodické tabulky, je směsí více prvků. Jeho hypotéza byla potvrzena poté, co Marc Delafontaine a Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran v Paříži oznámili, že spektrální čáry didymia se liší podle ložiska, z něhož pochází. V roce 1880 pak Marignac extrahoval z didymia, novou vzácnou zeminu, kterou pojmenoval na počest finského chemika Johana Gadolina gadolinium. Izolovat kovové gadolinium oxidu gadolinitého  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , se podařilo o šest let později francouzskému chemikovi Paul Émile Lecoq de Boisbaudranovi [6; 7].

### 1.2.1 Těžba

Množství gadolinia v zemské kůře se odhaduje na 6,2 mg/kg zeminy, v oceánech se pak pohybuje okolo desítek ng/l mořské vody. Je součástí mnoha minerálů jako je například monazit  $(\text{Ce,La,Th,Nd,Y})\text{PO}_4$ , bastnázit  $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$  nebo gadolinit  $(\text{Ce,La,Nd,Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ . Ve všech těchto minerálech se gadolinium vyskytuje v podobě kationtu  $\text{Gd}^{3+}$ . Jediným známým minerálem obsahující elementární gadolinium je lepersonnit-(Gd) se sumárním vzorcem  $\text{Ca}(\text{Gd,Dy})_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{SiO}_4)_4(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_{24} \cdot 48 \text{H}_2\text{O}$ . Pro těžbu a získání gadolinia se využívá výhradně monazit a bastnázit [8; 9].

Hlavní těžební oblasti se nacházejí v Číně, USA, Austrálii, na Srí Lance, v Brazílii, Indii, Kyrgyzstánu, Jižní Africe, Malajsii a Thajsku. Významným zdrojem jsou také fosfátové rudy (apatity) nacházející se na poloostrově Kola v Rusku. Celosvětově se produkce čistého gadolinia pohybuje okolo 400 tun ročně [10]. Vytěžená a podrcená ruda podstupuje při získání jednotlivých REE řadu procesů fyzikálních a následně chemických. Minerály REE se oddělují od přidružených nerostů a zeminy pomocí kombinace gravitačních, magnetických a elektrostatických technik. Třídění a prekoncentrace minerálů je prováděna pomocí třepacích sít a mobilních prekoncentračních zařízení, které mohou být nainstalovány přímo na vozidlech převážející rudu k dalšímu kroku čištění [2].

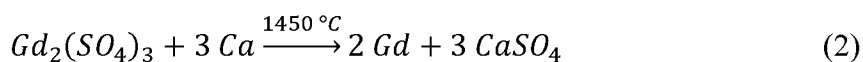
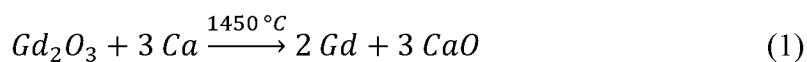
Existují dva způsoby chemického rozkladu rud obsahujících REE, kyselý a alkalický rozklad. Při **alkalickém rozkladu** je ruda loužena 73% NaOH při 140 °C. Vzniká suspenze směsi hydratovaných oxidů, jež jsou přidávány do vroucí kyseliny chlorovodíkové. Odpadá surový oxid thoričitý a roztok obsahující chloridy zbylých REE. Následně jsou pomocí selektivního srážení odstraněny nečistoty a roztok čistých chloridů je připraven k separaci zbylých prvků vzácných zemin buď iontovou výměnou, nebo extrakcí kapalina-kapalina.

U monazitu je důležité dbát na bezpečnost práce, neboť ruda může být kontaminovaná prvky rozpadových řad thoria, zejména silně radioaktivním radiem  $^{228}\text{Ra}$  [3].

Při **kyselém rozkladu** je monazitová a bastnázitová ruda loužena v koncentrované kyselině sírové při 200 °C, která konvertuje nerozpustné oxidy na rozpustné sírany. Kyselé filtráty jsou poté podrobeny částečné neutralizaci vodným roztokem amoniaku nebo hydroxidem sodným při pH 3 – 4. Tím se vysráží thorium ve formě zásaditých solí, které se společně s vysráženým radiem  $^{228}\text{Ra}$  ve formě síranů odfiltrují. Filtrát je následně upraven šťavelanem amonným. Zbylé prvky vzácných zemin jsou tak převedeny na nerozpustné šťavelany. Žiháním jsou šťavelany dále převedeny na oxidy. Zakoncentrované oxidy vzácných zemin (REO) se nechají rozpustit v kyselině dusičné. Tímto krokem se zbavíme jedné z hlavních složek, ceru, jehož oxid  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  je v  $\text{HNO}_3$  nerozpustný. Zbylá směs dusičnanových solí se upraví přidávkem dusičnanu hořečnatého, díky čemuž vznikne krystalizovaná směs podvojných solí REE [2].

Směs solí obsahující gadolinium, samarium a europium je kvůli chemické podobnosti prvků obtížně oddělitelná. Pro separaci v malých množstvích se používá frakční krystalizace a iontová výměna. V případě získání REE pro komerční účely se užívá procesu extrakce kapalina-kapalina. Při extrakci je využito principu odlišných rozdělovacích poměrů jednotlivých prvků (jejich sloučenin) mezi vodnou a organickou fází. Z vodné fáze se REE extrahují do organické fáze, např. roztoku tri-n-butylfosfátu v petroleji. Po vysrážení a vysušení lze získat jednotlivé prvky vzácných zemin ve formě anorganických solí s čistotou přesahující 99,99 % [2; 8].

Kovové gadolinium lze získat redukcí oxidu (rovnice č. 1) nebo solí (rovnice č. 2) za pomoci vápníku při teplotě 1450 °C. Tento proces prováděný v inertní atmosféře argonu se nazývá **kalcinace** [11].



## 1.2.2 Vlastnosti

Gadolinium je chemický prvek 6. periody, 8. prvkem řady lanthanoidů. V periodické tabulce se nachází mezi europiem vlevo a terbiem vpravo. Jeho protonové číslo je 64 a relativní atomová hmotnost je 157,25. Gadolinium spadá do skupiny prvků těžkých vzácných zemin (HREE) [9].

### 1.2.2.1 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti gadolinia jsou velmi podobné ostatním prvkům vzácných zemin. Jedná se o stříbřitě bílý, kujný, tvárný kov. Bod tání elementárního gadolinia je 1586 K (1313 °C), bod varu se pohybuje okolo 3546 K (3273 °C). Hustota gadolinia je 7,90 g/cm<sup>3</sup>. Elektronová konfigurace elementárního gadolinia podle nejbližšího vzácného plynu je [Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>7</sup> 5d<sup>1</sup>, obsahuje tedy 10 valenčních elektronů. Ačkoliv gadolinium disponuje 10 elektrony ve valenční slupce, může nabývat pouze oxidačních stavů 1+, 2+ a 3+ díky vysoké stabilitě z poloviny zaplněného orbitalu 4f. V přírodě se však setkáme výlučně s kationtem gadolinovým Gd<sup>3+</sup>. Sloučeniny obsahující gadolinový Gd<sup>1+</sup> a gadolinový Gd<sup>2+</sup> ion jsou chemické látky umělého původu, připraveny v laboratoři. Existuje sedm přírodních izotopů gadolinia <sup>152</sup>Gd, <sup>154</sup>Gd, <sup>155</sup>Gd, <sup>156</sup>Gd, <sup>157</sup>Gd, <sup>158</sup>Gd, <sup>160</sup>Gd. Nejrozšířenějším je izotop <sup>158</sup>Gd, představující 24,84 % veškerého gadolinia v přírodě. Jsou známy také syntetické izotopy, např. <sup>148</sup>Gd, <sup>150</sup>Gd a desítky dalších. Přírodní izotopy gadolinia patří mezi extrémně stabilní. Tabulka č. 2 obsahuje procentuální zastoupení všech přírodních izotopů gadolinia doplněné o poločasy rozpadu některých z nich [7; 9; 12].

Tabulka 2: Zastoupení izotopů gadolinia v přírodě [9]

Nukleové číslo	Zastoupení v přírodě (%)	Poločas rozpadu
152	0,20	1,08 · 10 <sup>14</sup> let
154	2,18	STABILNÍ
155	14,80	STABILNÍ
156	20,47	STABILNÍ
157	15,65	STABILNÍ
158	24,84	STABILNÍ
160	21,86	> 3,1 · 10 <sup>19</sup> let

Gadolinium se vyznačuje vysokou hodnotou neutronového záchytového průřezu, jednou z největších ze všech chemických prvků. Toho se využívá v jaderné energetice, kde je

gadolinium součástí moderátorových tyčí v jaderných reaktorech [11]. Gadolinium je jediným lanthanoidem, který je pod teplotou 18,9 °C (Curieho teplota) feromagnetický a dochází ke spontánní magnetizaci kovu. Nad Curieho teplotou je kov velmi silným paramagnetikem a je magnetický pouze v přítomnosti vnějšího magnetického pole [4; 13].

Gadolinium má dva tzv. NMR aktivní izotopy  $^{155}\text{Gd}$  a  $^{157}\text{Gd}$ . NMR (Nuclear Magnetic Resonance) je fyzikální jev, kdy jsou-li rotující jádra v konstantním magnetickém poli vystavena vnějšímu slabšímu magnetickému poli, dochází ke vzniku oscilací (rezonancí). Poté co se jádro atomu vrátí do své klidové polohy, přebytečnou energii emituje do okolí ve formě elektromagnetického záření. Tyto změny v rotaci jádra produkující elektromagnetický signál o určité intenzitě může například určovat polohu a typ tkáně v lidském těle. Této skutečnosti je využíváno ve zdravotnictví ke specializovaným radiologickým vyšetřením [14].

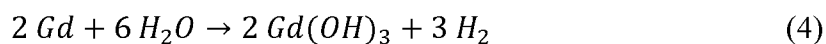
Charakteristická vlastnost lanthanoidů a též i gadolinia je luminiscence ve spektrálním rozsahu od ultrafialového záření (UV) až po blízkou infračervenou oblast (NIR). Luminiscence je typ záření tzv. chladného tělesa, záření nevyvolané jeho žhavením [4].

#### 1.2.2.2 Chemické vlastnosti

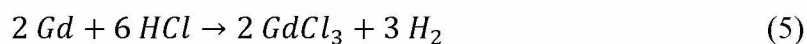
Díky nízké elektronegativitě (1,20) je gadolinium poměrně reaktivním kovem. V přírodě nalezneme výhradně sloučeniny obsahující trojmocné kationty gadolinia  $\text{Gd}^{3+}$ . Gadolinium je ve srovnání s ostatními lanthanoidy stabilní na suchém vzduchu. V přítomnosti vlhkého vzduchu dochází k pasivaci a vzniku volně ulpívajícího bílého oxidu gadolinitého na povrchu kovového gadolinia, viz rovnice č. 3 [15].



Pokud je gadolinium vystaveno vodě, vznikne hydroxid gadolinitý. Rychlost reakce je závislá na teplotě vody. Čím je voda teplejší, tím reakce poběží rychleji. Reakce je znázorněna v rovnici č. 4 [15].



Elementární gadolinium je silné redukční činidlo, čehož se využívá pro redukci mnoha kovových oxidů na odpovídající prvky. Gadolinium se ochotně rozpouští v silných i slabších minerálních kyselinách za vzniku příslušných solí, vyjma kyseliny fluorovodíkové, kdy na povrchu kovu vzniká tenká vrstva fluoridu gadolinitého, jenž brání dalšímu průběhu reakce. Reakce Gd s kyselinami je uvedena v rovnici č. 5 [11].



Gadolinium tvoří s plynným vodíkem za tepla hydrid gadolinitý. S halogeny reaguje obdobně při teplotách nad 200 °C za vzniku halogenidů gadolinitých (rovnice č. 6) [11].

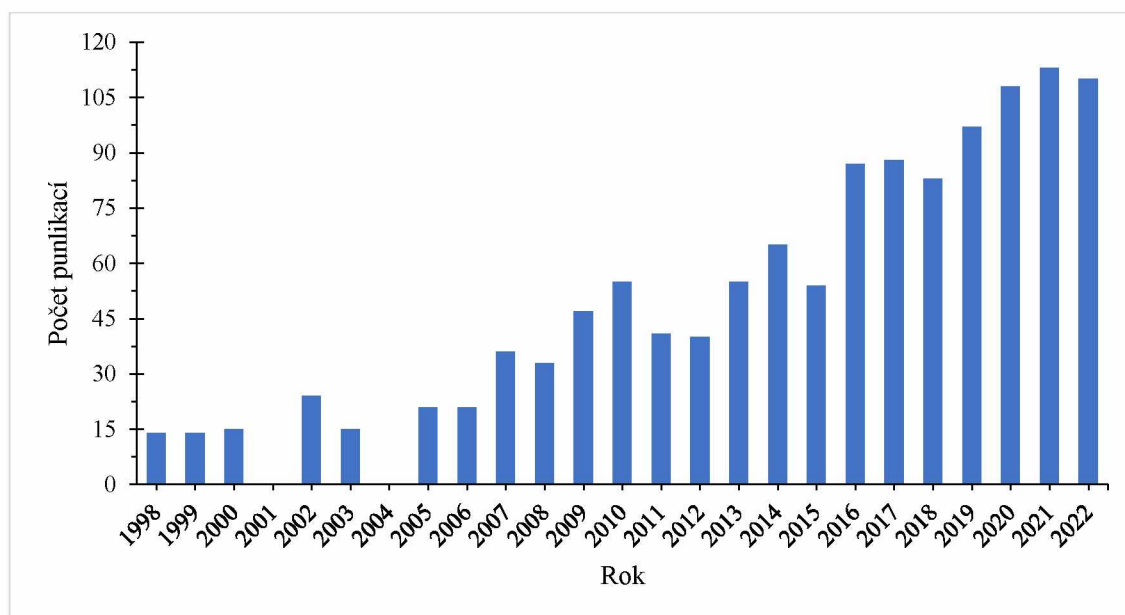


Fluorid, chlorid a bromid gadolinitý jsou bílé krystalické sloučeniny, jediný jodid gadolinitý je žlutý. S jodem lze v laboratorních podmínkách vytvořit i jodid gadolinitý [8; 12].

Gadolinium z mineralogického hlediska tvoří halogenidy, oxidy, uhličitany, fosforečnany, křemičitany, boritany nebo arseničnany nikoli však sulfidy. Tyto sloučeniny jsou přirozenou součástí minerálů monazitu, bastnázitu a dalších [15].

### 1.2.3 Toxicita

Gadolinium bylo v minulosti bráno jako netoxický kov díky téměř nulovému zkoumání jeho dopadů na lidský organismus a životní prostředí. V posledních letech však přibývají studie zabývající se zdravotními riziky tohoto kovu a jeho sloučenin, na člověka a další živé organismy. Graf na obrázku č. 1 znázorňuje trend ve zkoumání toxicity Gd za posledních 24 let. Data byla převzata a zpracována z databázi portálu „Web of Science“.



Obrázek 1: Počet publikací zabývající se toxicitou gadolinia za posledních 25 let

### 1.2.3.1 Humánní toxicita

Soli gadolinia působí při expozici dráždivě na kůži a oči. Vodné roztoky solí obsahující volné ionty  $Gd^{3+}$  jsou uváděny jako vysoce toxické. Provedené intravenózní testy toxicity na hlodavcích, konkrétně myších, ukázaly, že letální dávka  $LD_{50}$  se pohybuje mezi 100 – 200 mg/kg. Toxicita volných iontů gadolinia spočívá v blokaci fyziologických procesů, jež jsou závislé na přítoku  $Ca^{2+}$  iontů (blokace napětově řízených iontových kanálů vápníku). Díky velmi podobnému iontovému poloměru  $Gd^{3+}$  (107,8 pm) a  $Ca^{2+}$  (114 pm), ale i s dalšími ionty např.  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Cu^{2+}$ , může dojít mezi sloučeninami obsahující tyto ionty k **transmetalaci**, kdy dochází k substituci ligandů organokovových sloučenin z jednoho atomu kovu na druhý, a k uvolnění toxických  $Gd^{3+}$  iontů. Volné gadolinium může v těle člověka způsobit problémy v přenosu nervového vzruchu, srážení krve, kontrakce hladké svaloviny a inhibuje aktivitu některých enzymů [16; 17; 18; 19].

Chelatace volného gadolinia je způsob, jak výrazně snížit jeho toxicitu. Bylo zjištěno, že gadolinium zakomponované do chelátu vykazuje až 31násobně menší toxicitu oproti  $Gd^{3+}$  iontu [20; 21]. Ačkoliv je předpokládána toxicita kontrastních látek na bázi gadolinia velmi nízká, u pacientů se selháním ledvin nebo těžkým poškozením ledvin, kdy je doba renálního vylučování prodloužena, hrozí při používání těchto kontrastních látek riziko projevu velmi vzácné nemoci, nefrogenní systémové fibrózy (NSF). Nicméně není známa přesná příčina, zdali nemoc způsobuje gadolinium či organický skelet. Gadolinium je potenciální nefrotoxin (narušuje glomerulární filtraci ledvin), je potenciálně fibrogenní (jizvení tkáně) a je vyšetřováno pro vznik onemocnění koronárních tepen, hypertenze a roztroušené sklerózy [18; 20].

Od poloviny roku 2009 se podařilo nefrogenní systémovou fibrózu úplně eliminovat díky preventivnímu screeningu pacientů na přítomnost renálního onemocnění před MRI vyšetřením. Nicméně v roce 2014 bylo zaznamenáno ukládání gadolinia v mozkové tkáni a kostech. Dle metaanalýzy Ramalha a kol. (2016) obsahující přehled údajů studií možného ukládání gadolinia v těle bylo zjištěno, že organický skelet lineárních kontrastních látek na bázi gadolinia je vyloučen z organismu rychleji než gadolinitý ion. To znamená, že původní kontrastní látka disociovala, chelát byl vyloučen močí a gadolinium zůstalo v těle. Samotný ion gadolinia má poté tendenci přetrvávat v tkáňových zásobách a vázat se na enzymy či jiné chemické látky hostitele. Tím se pomalu dostává z tkáni do krevního řečiště. Následkem může být onemocnění Gadolinium deposition disease (GDD), při kterém dochází k nadměrné imunologické reakci pacienta v důsledku přítomnosti velkého množství gadolinia v těle, což způsobuje

symptomatologii. Ta je charakterizována souborem nejrůznějších příznaků, jako je nechutenství, žaludeční potíže, nevolnost a u mladých lidí může vyvolat syndrom skrytého nutričního nedostatku, který může v případě nedostatku vápníku vést k osteoporóze [21; 22].

Dle metaanalýzy provedené Ramalhem a kol. (2016) je gadolinium pro člověka nebezpečné zejména při akutní nežádoucí reakci organismu. Je to důsledek kombinace přemrštěné alergické reakce, celkového zdravotního stavu člověka a přítomnosti volného gadolinia v těle. Dalším důležitým faktorem je biochemická struktura použité kontrastní látky na bázi gadolinia. Makrocyclické kontrastní látky na bázi gadolinia vykazují větší stabilitu v těle pacienta než lineární, jsou tedy schopné déle udržet  $Gd^{+3}$  v komplexu [21].

### 1.2.3.2 Ekotoxicita

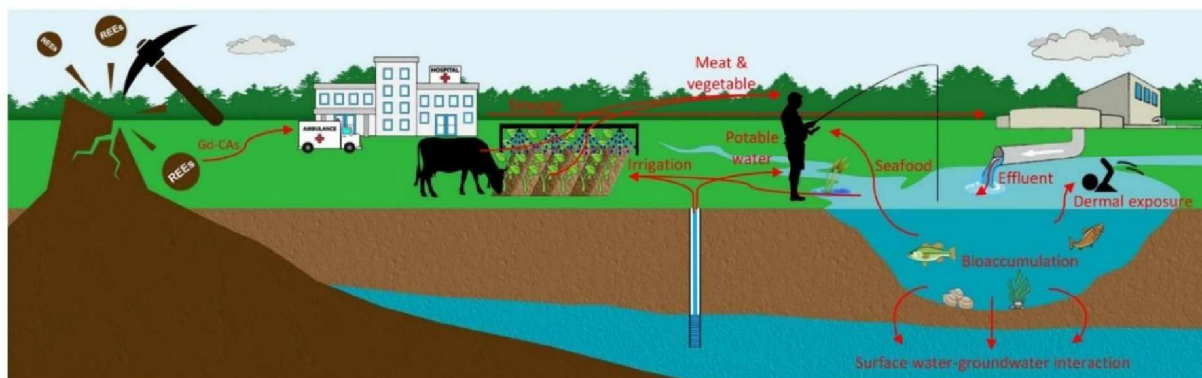
Kontrastní látky na bázi gadolinia jsou eliminovány konvenčními technikami čištění odpadních vod pouze z 10 %, nepodléhají degradačním procesům, a tak se dostávají do vodního prostředí. V důsledku byla zjištěna pozitivní gadoliniové anomálie ve vzorcích povrchových vod obydlených a průmyslových oblastí s vyspělým zdravotnickým systémem (MRI apod.). Rogowska a kol. (2018) ve své studii provedli analýzu vzorků kontaminovaných a nekontaminovaných vod antropogenním gadoliniem. V povrchových říčních neznečištěných vodách zjistili koncentraci gadolinia okolo 200 ng/l. Analýzou vod vypouštěných ČOV byly zjištěny koncentrace gadolinia až 1100 ng/l. Mořské vody vykazovaly velmi nízké koncentrace 26,9 ng/l, nicméně v blízkosti podmořských výtoků (trubek vypouštějící odpadní vody do moří) koncentrace vzrostla až k 409 ng/l [19; 23].

Pro vodní rostliny a živočichy je  $Gd^{3+}$  ion potenciálně nebezpečný stejně jako pro lidský organismus. Důležitým faktorem jsou vlastnosti chemické látky, do které je Gd zakomponováno. Cheláty gadolinia, především makrocyclické kontrastní látky, jsou stabilní ve vodním prostředí a existuje zde malá možnost uvolňování vysoce toxických  $Gd^{3+}$  iontů. Anorganické soli gadolinia (dusičnany, chloridy) používané jako přísada do hnojiv jsou méně stabilní a společně s lineárními kontrastními látkami na bázi gadolinia představují hlavní zdroj  $Gd^{3+}$  iontů, které vodní organismy přijímají z odpadních vod [19].

V roce 2021 Blinova a kol. zveřejnila studii zabývající se vlivem dlouhodobé expozice gadolinia na sladkovodní živočichy, přesněji na druh korýše *Daphnia magna*. Z výsledků vyplývá, že koncentrace 0,1 mg/l neměla na vodní korýše žádný negativní vliv. Vitalita, velikost a reprodukce rodičovských jedinců ani potomstva nebyla ovlivněna. V případě *Daphnia magna* byla expozice vyšší koncentraci gadolinia dokonce doprovázena zmírněním

dlouhodobých toxických účinků jiného těžkého kovů, niklu o koncentraci 0,2 mg/l. Je předpokladem, že současná úroveň kontaminace povrchových vod gadoliniem nepředstavuje žádné nebezpečí pro vodní organismy [24].

Do dnešní doby neexistují přesvědčivé důkazy o negativních účincích gadolinia na vodní organismy. Je zde však podezření bioakumulace gadolinia a jeho transportu do dalších organismů skrze potravní řetězec až k člověku. V této problematice je nutné provést řadu výzkumů k popsání mechanismu přenosu, bioakumulace, ekotoxicity a podrobnějšímu chování kovu v životním prostředí, neboť gadolinium je široce využíváno nejen v medicíně, ale i zemědělství, minoritní složkou některých průmyslových hnojiv. Obrázek č. 2 znázorňuje distribuci Gd a jeho potenciální vliv lidský organismus a okolní ekosystém [1].



Obrázek 2: Distribuce antropogenního Gd v životním prostředí [25]

#### 1.2.4 Použití

Gadolinium je široce využívaným prvkem v rozmanitých aplikacích. Vzhledem ke své schopnosti zachycovat neutrony a vysokému bodu tání se používá k regulaci neutronové aktivity v reaktorech jaderných elektráren. Moderační tyče s obsahem gadolinia regulují jaderné štěpení vysunutím nebo zasunutím do jádra reaktoru. Úniky záření z elektráren lze detekovat pomocí detektorů na bázi gadolinia, které jsou považovány v jaderné energetice za nejefektivnější [19; 25].

Díky svým metalurgickým vlastnostem je gadolinium přidáváno jako aditivum (1 %) k železu a slitinám chromu, což zlepšuje jejich zpracovatelnost a odolnost vůči oxidaci a vysokým teplotám. V mikrovlákné technice se využívají tzv. granáty gadolinia-ytria. Ve sklářském a keramickém průmyslu se setkáme s brusnými materiály na bázi Gd. V automobilovém průmyslu je gadolinium součástí třístupňových katalyzátorů, které snižují množství znečišťujících látek ve výfukových plynech katalýzou redoxních reakcí (oxidace CO, nespálených uhlovodíků a redukce NO<sub>x</sub>) [25].



Některé sloučeniny gadolinia jsou známé svým velkým magnetokalorickým efektem, což je jev, kdy dochází k pohlcení či výdeji tepla tělesem při změně vnějšího magnetického pole. V současnosti se vyvíjí a komercializují technologie využívající principu magnetického chlazení [13].

Hlavní využití gadolinia je jako luminoforu ve fluorescenčních lampách, rentgenových zesilovačích, jako scintilátor při použití rentgenové tomografie a ve formě stabilních organických komplexů jako kontrastních látek pro zobrazení magnetickou rezonancí. Roztoky organických komplexů gadolinia se podávají pacientovi k zesílení signálu a zvýšení rozlišení snímků pořízených magnetickou rezonancí. V medicíně se též využívá vysoký záchytový průřez neutronů gadolinia, a to v neutronové radiografii [19; 25].

Gd je využíváno v domácí elektronice, počítačích a mobilních telefonech, jak v zobrazovacích technologiích, tak i magnetooptické záznamové technologii pro zpracování a uchování počítačových dat [25].

## 1.3 Kontrastní látky na bázi gadolinia

### 1.3.1 Vývoj kontrastních látek

Radiologická vyšetření na bázi rentgenového záření a ultrazvuku se v minulém století potýkala s nedostatečnou kvalitou pořizovaných snímků a bylo velice obtížné najít a určit velmi malá ložiska např. rakovinného bujení či poškození některého z lidských orgánů. Příslib zlepšení přinesly až první snímky využívající jev nukleární magnetické rezonance (NMR) publikované v roce 1973 Lauterburem a Mansfieldem. V roce 1977 byl Raymondovi Vahan Damadianovi udělen patent na techniku NMR zobrazování a byl sestaven první přístroj pro zobrazování magnetickou rezonancí (MRI), jenž generoval obrazy živého lidského těla viz obrázek č. 3 [26; 27].



Obrázek 3: První MRI sken hrudníku z roku 1977 [28]

Nedlouho po prvních MRI snímcích byl realizován výzkum zabývající se prodloužením protonových relaxačních časů s cílem zlepšit rozlišení orgánů nebo částí těla pacienta, pomocí iontů kovů s paramagnetickými vlastnostmi. Na konci 70. let tak byl zahájen výzkum vhodných komplexů paramagnetických iontů pro použití jako kontrastních látek pro MRI. V roce 1982 Val Runge prezentoval výsledky výzkumu, který zahrnoval ionty mědi ( $\text{Cu}^{2+}$ ), chromu ( $\text{Cr}^{3+}$ ), železa ( $\text{Fe}^{3+}$ ), manganu ( $\text{Mn}^{2+}$ ) a gadolinia ( $\text{Gd}^{3+}$ ), a nastínil potenciální komplexy, které by mohly být dostatečně stabilní pro klinické použití jako perorální a intravenózní kontrastní látky. Výsledky zaznamenala německá firma Bayer HealthCare pod vedením Hilmara Weinmanna a začala pracovat na komplexu obsahující  $\text{Gd}^{3+}$  ion, jelikož ten se ukázal jako nejúčinnější, co se týče zesilujícího účinku. První kontrastní látka byla připravena z komerčně dostupného chelátu kyseliny diethylentriamin-pentaocetové. V roce 1983 byly zahájeny klinické studie na dobrovolnících prvními injekcemi gadopentátu dimegluminu.

Na základě výsledků klinických studií byl gadopentát dimeglumin v roce 1988 schválen pro klinické použití ve USA, Německu a Japonsku. Vznikla tak první kontrastní látka na bázi gadolinia pro MRI s obchodním názvem Magnevist® [27].

V následujících letech se objevily další kontrastní látky, které se vzájemně liší organickým ligandem vázajícím gadolinový ion, koncentrací a chemicko-fyzikálními vlastnostmi, jako je například termodynamická stabilita nebo relaxivita. Postupně se na trhu objevily látky ProHance® (1992), Omniscan® (1993), Optimark® (1999), MultiHance® (2004), Ablavar® (2008), Eovist® (2008), Gadovist® (2011) a Dotarem® (2013) [29; 30].

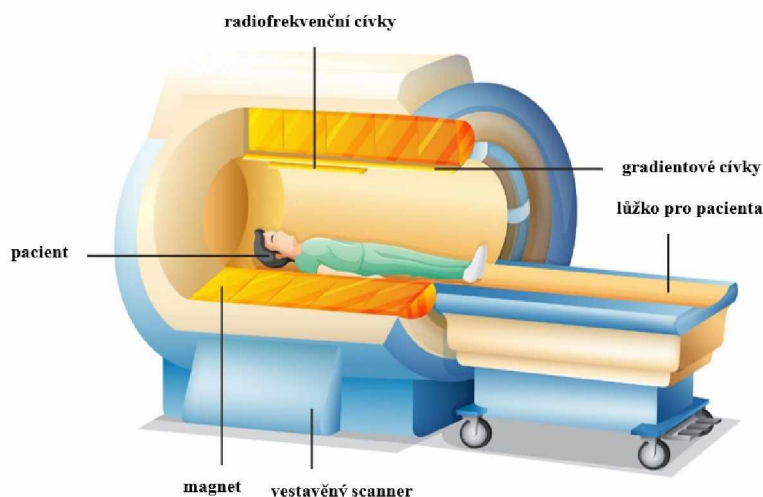
### 1.3.2 Zobrazení magnetickou rezonancí

Magnetic Resonance Imaging (MRI), v překladu zobrazení magnetickou rezonancí je zobrazovací technologie vytvářející trojrozměrné detailní obrazy tkání a orgánů v celém lidském těle, a to bez radiační zátěže jako v případě angiografických technik založených na počítačové tomografii (CT) [27].

MRI vychází z NMR (nukleární magnetická rezonance), která je založená na excitaci a detekci změny směru rotační osy protonů (atomů vodíku) nacházejících se ve vodě, která je součástí živé tkáně. MRI využívá silné magnety, které vytvářejí homogenní magnetické pole o velikosti v řádech jednotek Tesly (T), v případě frekvence desetitisíc MHz. To nutí protony v těle, přesněji magnetické momenty (spiny) protonů, aby se orientovaly ve směru siločar hlavního magnetického pole. Když poté pacientem projde radiofrekvenční pulz (střídavý el. proud), spiny protonů vodíku se vychýlí (rezonují) a po ukončení působení pulzu se spiny opět vracejí do klidové polohy. Během návratu do stabilní polohy emitují protony přebytečnou energii ve formě elektromagnetického záření, které je detekováno senzory přijímacích cívek MRI. Gradientové cívky zakódují pozici jader v rezonanci a naměřené signály v oblasti spektra rádiových vln (MHz) se matematicky zpracují do výsledného obrazu, který obsluha MRI uvidí na počítačovém monitoru v podobě jednotlivých řezů zorného pole [28; 31; 32].

Atomová jádra se sudým nukleonovým číslem se nechovají ke svému okolí magneticky (nemají spin), protože se jejich magnetické momenty ruší a nelze je používat pro vyšetření MRI. Atomová jádra s lichým nukleonovým číslem si svůj magnetický moment zachovávají. Charakteristickým zástupcem této skupiny je atom vodíku  $^1\text{H}$ , který má jeden proton a vykazuje relativně velký magnetický moment v porovnání s ostatními prvky. Lidský organismus obsahuje více než 60 % vody a  $^1\text{H}$  je tedy nejvhodnějším objektem pro MRI. Další prvky, které se mohou použít při magnetické rezonanci jsou  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  nebo  $^{31}\text{P}$  [33; 34].

V medicíně používané supravodivé cívky chlazené tekutým dusíkem vytvářejí pole obvykle v rozsahu 0,1 – 3 T. Pro výzkumné účely se však používají i velikosti až 9,4 T. Běžně používané pole o intenzitě 1,5 Tesla je asi 30 000krát silnější než magnetické pole Země (25 – 65 mT). Detekční zařízení musí být co nejbližší k pacientovi, proto ideálním tvarem je kruhový tunel o průměru asi 60 cm, do kterého pacient zajíždí na pohyblivém lůžku, jak je vidět na obrázku č. 4 [35].

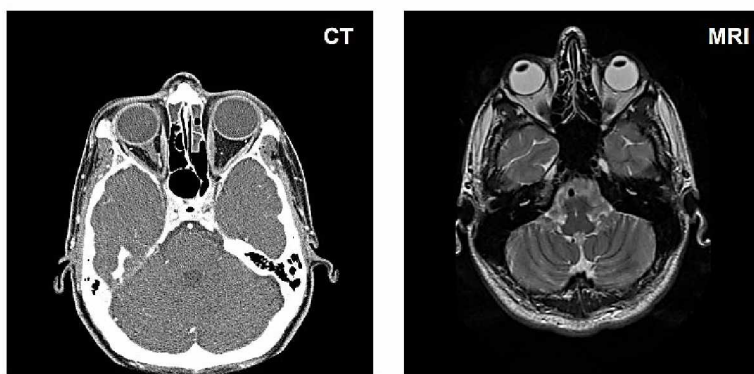


Obrázek 4: Zařízení na zobrazování magnetickou rezonancí [35]

Po skončení radiofrekvenčního impulsu již není protonům dodávána energie, a proto se vrací do původního, energeticky výhodnějšího postavení a mizí jejich synchronní pohyb. Tento děj se nazývá relaxace. Při něm dochází k zvětšování podélného vektoru magnetizace protonu. Čas, za jaký dojde k obnovení tohoto vektoru na 63 %, se označuje  $T_1$  (podélná relaxace). Zároveň ale dochází ke ztrátě vektoru příčné magnetizace. Čas, za který se vektor příčné magnetizace zmenší na 37 % své původní hodnoty, s označuje  $T_2$  (příčná relaxace). Relaxační časy v biologické tkáni se pohybují pro  $T_1$  v rozmezí 300 – 2000 ms, pro  $T_2$  30 – 150 ms. Ke zlepšení obrazu a zviditelnění struktur, které nejsou v nativním obraze rozlišitelné se pacientům podávají kontrastní látky na bázi gadolinia (GBCA). Sedm nespárovaných elektronů  $Gd^{3+}$  je příčinou jeho silného magnetického momentu, který umožňuje polarizovat protony vody v přilehlých tkáních. To vede ke zvýšené rychlosti relaxace protonů molekul vody orientovaných v magnetickém poli, čímž je zkrácena jejich relaxační doba  $T_1$  a  $T_2$ . GBCA zkracují převážně podélnou relaxaci  $T_1$ , neboť příčná relaxace  $T_2$  funguje jako stínění signálu  $T_1$  během skenování a snižuje tak kvalitu zobrazení. Zkrácení podélné relaxace  $T_1$  protonu má za následek zvýšení intenzity signálu a tím i poměru

signálu k šumu pozadí. Výsledkem jsou jasnější a kontrastnější detaily tkání ve MRI snímcích. V současnosti je více než 40 % všech MRI vyšetření prováděno s podáním GBCA [31; 33; 36].

Výhodou MRI je, že se jedná o neinvazivní metodu. Pacient není vystaven ionizujícímu záření jako v případě CT. MRI je schopné zobrazit měkké tkáně jako je mozek, mícha orgány apod. CT je vhodné pro zobrazení tvrdších a hustších struktur jako jsou kosti a kalcifikované struktury. Nevýhodou MRI je vyšší cena vyšetření oproti CT a také delší doba provedení a menší dostupnost. Pro pacienty je pak často nepříjemné stísněné prostředí tunelu, které působí klaustrofobicky a intenzivní hluk připomínající údery kladivem způsobené zapínáním a vypínáním cívek. Obrázek č. 5 demonstruje výsledek CT a MRI vyšetření hlavy pacienta. Je třeba podotknout, že řezy pomocí CT je možné provádět pouze v axiální rovině, kdežto u MRI lze nastavit jakoukoliv rovinu [28; 32; 37].



Obrázek 5: Rozdíl snímků pořízených pomocí CT a MRI [28]

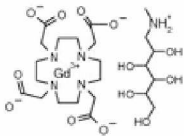
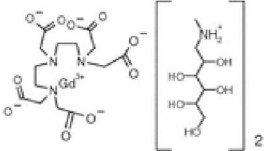
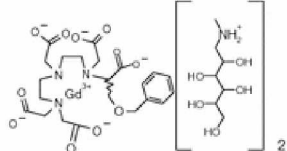
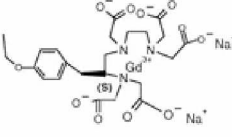
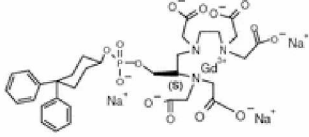
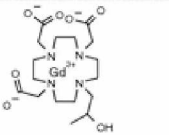
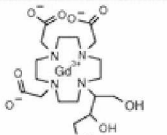
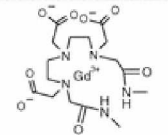
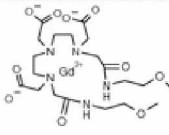
V posledních letech byly vyvinuty speciální aplikace MRI zaměřující se na konkrétní část lidského těla, např. na snímkování mozku a mozkových cév, MR angiografie pro analýzu průtoku krve cévami nebo mozkomíšního moku, funkční MR (fMR) sloužící k vizualizaci struktur mozku zapojených do mechanismů vnímání, myšlení a MR spektroskopie, která se osvědčila jako výzkumná technika k přesnému určení fyzikálních a chemických vlastností atomů nebo molekul [33].

### 1.3.3 Typy GBCA

Kontrastní látky na bázi gadolinia jsou komplexní sloučeniny iontu  $Gd^{3+}$  a nosiče (chelátor, chelatační činidlo). Účelem nosiče je stabilizace gadolinitého iontu ve formě, ve které bezpečně projde lidským tělem a tím zabrání ukládání toxického  $Gd^{3+}$  iontu v tkáních. Při výběru GBCA pro klinické použití se berou v úvahu tři faktory: účinnost (určená  $T_1$  relaxivitou), bezpečnost (stabilita chelátu) a cena. Od roku 2014 existuje devět různých typů kontrastních látek na bázi gadolinia, které jsou schváleny Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv

(FDA) a Evropskou agenturou pro léčivé přípravky (EMA) pro klinické použití. Patří mezi ně Magnevist<sup>®</sup>, Omniscan<sup>®</sup>, Optimark<sup>®</sup>, Multihance<sup>®</sup>, Primovist<sup>®</sup>, Ablavar<sup>®</sup>/Vasovist<sup>®</sup>, Dotarem<sup>®</sup>, Gadovist<sup>®</sup> a ProHance<sup>®</sup>. Ablavar<sup>®</sup>/Vasovist<sup>®</sup> již byl stažen z trhu a není k dispozici pro jeho nevyhovující vlastnosti. Celosvětově se používá nebo používalo 8 zbylých kontrastních látek na bázi gadolinia, jenž se liší zejména svojí strukturou a celkovým nábojem [38; 39].

GBCA můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin z hlediska struktury na lineární a makrocyclické, z hlediska náboje pak na iontové a neiontové. Nosné molekuly GBCA zahrnují příklady všech kombinací těchto dvou charakteristik viz obrázek č. 6 [40].

	Macrocylic	Open chain		
ionic	 Gd-DOTA, Dotarem <sup>®</sup>	 Gd-DTPA, Magnevist <sup>®</sup>	 BOPTA, MultiHance <sup>®</sup>	
		 Gd-EOB-DTPA, Primovist <sup>®</sup>	 MS325, Vasovist <sup>®</sup>	
Non ionic	 Gd-HP-DO3A, ProHance <sup>®</sup>	 Gd-BT-DO3A, Gadovist <sup>®</sup>	 Gd-DTPA-BMA, Omniscan <sup>®</sup>	 Gd-DTPA-BMEA, OptiMARK <sup>®</sup>

Obrázek 6: Rozdělení klinicky používaných GBCA podle struktury a náboje [40]

Specifické vlastnosti chelatačního ligandu určují, jak pevně je  $Gd^{3+}$  vázán, přičemž silnější vazby znamenají nižší riziko dechelatace. Spontánní disociace je při fyziologickém pH poměrně vzácná, zatímco asistovaná disociace probíhá za těchto podmínek snadněji. Asistovaná disociace probíhá prostřednictvím transmetalace, při které endogenní kationty, jako jsou  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Ca^{2+}$  soutěží s  $Gd^{3+}$  o vazbu na chelatační ligand. Makrocyclické GBCA mají obecně vyšší stabilitu než lineární GBCA a iontové GBCA mají obecně vyšší stabilitu než neiontové GBCA [29].

Kontrastní látky na bázi gadolinia se využívají pro MRI zobrazování téměř všech částí těla včetně centrální nervové soustavy nebo oběhového systému. Podle cílového místa účinku lze GBCA rozdělit do tří skupin na intravaskulární, extracelulární a orgánově specifické [41].

Zpráva Evropské agentury pro léčivé přípravky z roku 2017 posuzovala nebezpečnost používání lineárních a makrocyclických GBCA při MRI vyšetření mozku. Bylo zjištěno, že akumulace GBCA v mozkové kůře po provedení MRI byla mnohem vyšší v případě lineárních sloučenin než makrocyclických kontrastních látek. Vystaly tedy otázky možného pozastavení používání lineárních GBCA vzhledem k riziku neurologického poškození v důsledku ukládání Gd v mozku. Stejně obavy jsou aktuální i v případě použití GBCA u pacientů s poškozením ledvin či jater a riziku rozvoje nefrogenní systémové fibrózy [42].

Na tuto zprávu reagoval SÚKL (Státní úřad pro kontrolu léčiv), který téhož roku pozastavil používání kontrastních látek Magnevist<sup>®</sup> (intravenózně), Omniscan<sup>®</sup> a Optimark<sup>®</sup>. Zbylé lineární GBCA Primovist<sup>®</sup> a MultiHance<sup>®</sup> lze použít pouze k MRI zobrazení jater [43].

American College of Radiology rozdělila kontrastní látky na bázi gadolinia do tří skupin podle rizika vzniku nefrogenní systémové fibrózy (NSF). Skupina I zaujímá největší počet hlášených případů NSF a patří do ní Omniscan<sup>®</sup>, Magnevist<sup>®</sup> a Optimark<sup>®</sup>. Skupina II zahrnuje látky u kterých bylo zdokumentováno velmi málo případů NSF (MultiHance<sup>®</sup>, Gadovist<sup>®</sup> a ProHance<sup>®</sup>). Do skupiny III patří pouze Primovist<sup>®</sup> a to z důvodu omezeného množství údajů, kdy není jasné riziko používání této látky ve spojení s rozvojem NSF [44; 45].

GBCA se aplikují orálně nebo intravenózně. Doporučená dávka nesespecifické kontrastní látky pro většinu klinických indikací je 0,1 mmol/kg tělesné hmotnosti a v případě GBCA Magnevist<sup>®</sup> lze aplikovat až 0,3 mmol/kg tělesné hmotnosti bez zdravotních rizik. Kontrastní látky jsou v lidském těle vylučovány nemetabolizované zejména renální cestou (močí) do nemocničních odpadních vod během několika hodin po aplikaci [41].

V současnosti jsou nejpoužívanějšími GBCA zejména zástupci makrocyclických kontrastních látek. Je to dáno hlavně jejich termodynamickou a kinetickou stabilitou. Tyto veličiny nám říkají, jak dlouho jsou schopné tyto látky vydržet v nezměněné formě, pokud jsou vystaveny vyšší teplotě či velmi kyselému prostředí. Tabulka č. 3 shrnuje nejdůležitější vlastnosti všech doposud používaných kontrastních látek na bázi gadolinia. Především hodnoty kinetické stability při pH 1 ukazují, jak signifikantní rozdíl je mezi lineárními a makrocyclickými GBCA, co se týče jejich bezpečnosti [25; 46].

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti GBCA (upraveno a převzato z [25; 30; 47])

Obchodní název	Zkratka účinné látky	Termodynamická stabilita (-)	Kinetická stabilita pH 1	Relaxivita $r_1$ (s <sup>-1</sup> )	Dávkování (mmol/kg)	Využití k r. 2016 (%)
<b>Magnevist<sup>®</sup></b>	Gd-DTPA	22,10	10 min	4,3 (4,0 – 4,6)	0,1	15
<b>Omniscan<sup>®</sup></b>	Gd-DTPA-BMA	16,90	34 s	4,6 (4,3 – 4,9)	0,1	0
<b>Optimark<sup>®</sup></b>	Gd-DTPA-BMEA	16,60	< 5 s	5,2 (4,9 – 5,5)	0,1	0
<b>Multihance<sup>®</sup></b>	Gd-BOPTA	22,60	< 5 s	6,7 (6,3 – 7,1)	0,1	9
<b>Primovist<sup>®</sup>/Eovist<sup>®</sup></b>	Gd-EOB-DTPA	23,50	N/A	7,3 (6,9 – 7,7)	0,025	0
<b>Ablavar<sup>®</sup>/Vasovist<sup>®</sup></b>	MS-325	22,10	N/A	16	0,03	0
<b>Dotarem<sup>®</sup></b>	Gd-DOTA	25,80	338 h	4,2 (3,9 – 4,5)	0,1	38
<b>Gadovist<sup>®</sup></b>	Gd-BT-DO3A	21,80	43 h	5,3 (5,0 – 5,6)	0,1	42
<b>ProHance<sup>®</sup></b>	Gd-HP-DO3A	23,80	3,9 h	4,4 (4,1 – 4,7)	0,1	4



### 1.3.4 Vliv GBCA na životní prostředí

Gadolinium antropogenního původu bylo poprvé zjištěno v povrchových vodách v Berlíně v 90. letech 20. století. Antropogenní gadolinium je v současné době emitováno do životního prostředí zejména skrze odpadní vody vypouštěné ze zdravotnických zařízení z radiologických vyšetření, kde jsou GBCA používány. Do vodního prostředí se dostávají v nemetabolizované formě prostřednictvím moči pacientů s nemocničními odpadními vodami a dále do povrchových a podzemních vod [25; 48].

Pro posouzení antropogenních vlivů na šíření REE je obvyklé jejich množství vztáhnout ke standardu. Je popsáno několik možných postupů, které vycházejí z obsahu REE normalizovaného vzhledem k referenčnímu geologickému standardu, reprezentující průměrné složení REE ve svrchní části zemské kůry. Existuje více typů standardů, např. NASC (North American Shale Composite), ESC (European Shale Composite) anebo nejpoužívanější PAAS (post-Archean Australian Shale). Výsledkem normalizace je hladká křivka obsahu prvků vzácných zemin. Anomální chování je dáno odchylkou z této normalizované hladké křivky obsahu REE v životním prostředí. Antropogenní příspěvek gadolinia je dán rozdílem mezi koncentrací naměřenou a koncentrací interpolovanou z křivky normalizovaného obsahu podle standardu PAAS viz rovnice č. 7. Poměr celkového a geogenního obsahu Gd by měl být blízký hodnotě 1, jakákoliv hodnota převyšující alespoň 1,5–násobek měření Gd představuje antropogenní vstup viz rovnice č. 8:

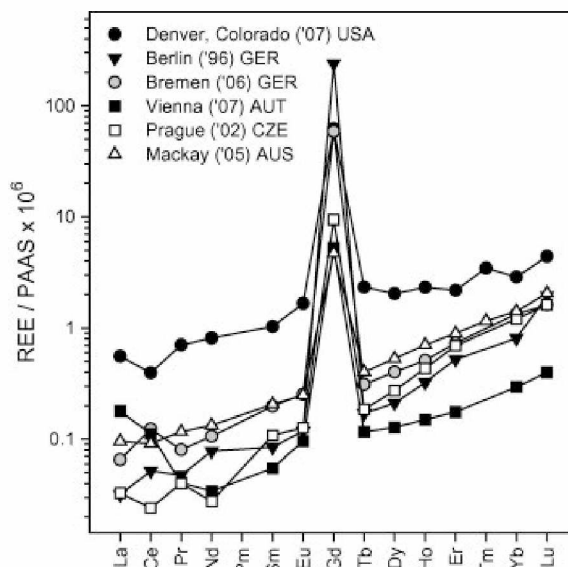
$$\frac{Gd_{PAAS-total}}{Gd_{PAAS-geo}} = \frac{Gd_{PAAS-total}}{0,33 Sm_{PAAS} + 0,67 Tb_{PAAS}}, \quad (7)$$

$$Gd_{anth} = Gd_{total} - 1,5 Gd_{geo}, \quad (8)$$

kde  $Gd_{PAAS-total}$  představuje naměřenou celkovou koncentraci Gd,  $Gd_{PAAS-natural}$  koncentraci Gd přirozeně se vyskytující v přírodě a  $Sm_{PAAS}$  a  $Tb_{PAAS}$  koncentrace samaria a terbia nalezené pro konkrétní vzorek.  $Gd_{anth}$ ,  $Gd_{total}$  a  $Gd_{geo}$  jsou koncentrace Gd antropogenního původu, celková koncentrace a koncentrace odpovídající přirozenému geologickému pozadí [49; 50; 51].

Obrázek č. 7 ilustruje výsledky gadoliniové anomálie v říčních vodách, jež byly pozorovány na třech nezávislých místech v Evropě. Z grafu je patrné, že v důsledku průmyslového, zemědělského a zdravotnického používání Gd je zvýšení koncentrace (pozitivní gadoliniová anomálie) v povrchových vodách signifikantní, kdy majoritní podíl zaujímají

kontrastní látky z MRI. Několik studií prokázalo že antropogenní Gd z nemocničních odpadních vod představuje 90 – 97 % celkového Gd [46; 52].



Obrázek 7: Pozitivní gadoliniová anomálie vztažená ke standardu PAAS [53]

Odpadní GBCA jsou v čističkách odpadních vod zachyceny ve velmi malém množství. Dekontaminační procesy používané v naprosté většině těchto zařízení jsou při degradaci GBCA neúčinné. Výsledkem je průnik gadolinia (v chelátové i nechelátové formě) do povrchových a podzemních vod. Toxicita  $Gd^{3+}$  iontu je obecně již dobře známá, u GBCA se v současné době diskutují možná rizika a porovnávají se s aktuálním přínosem pro společnost (zdravotnictví). Vysoké hodnoty termodynamické a kinetické stability jsou hlavním důvodem rizika akumulace kontrastních látek na bázi gadolinia v životním prostředí, potažmo v živých organismech. Potravním řetězcem se mohou kontrastní látky, pokud nebudou v průběhu přenosu degradovány, dostat zpět až k člověku [29; 54].

Gregorio a kol. testovali biodistribuci kontrastních látek na bázi gadolinia ve zdravých myších. Bylo zjištěno, že u malých savců dochází k akumulaci gadolinia zejména v ledvinách a játrech. Nicméně vyšší koncentrace byly pozorovány pouze v prvních 2 hodinách od podání, poté se koncentrace Gd velmi rychle snižovala díky jeho vylučování především renální cestou [54].

GBCA se mohou skrz povrchové a podzemní vody dostat i do recipientů, které člověk využívá jako zdroj pitné vody. Konvenční úpravní pitné vody nedisponují technikami, jež by účinně zachytily GBCA. Studie Souzy a kol. (2021) prokázala vysokou biologickou dostupnost GBCA po perorálním příjmu kontaminované pitné vody. Byla zkoumána i toxicita jednotlivých typů kontrastních látek, kdy bylo zjištěno, že makrocyclické komplexy představují vyšší

potenciální riziko než lineární GBCA. Díky vyšší stabilitě v gastrointestinálním traktu mají tendenci nedisociovat a setrvávat v nezměněné formě do chvíle, než se dostanou do blízkosti intestinální epiteliální bariéry nacházející se ve střevě. Zde se Gd obsažené v chelátu stává potenciálně biologicky dostupným a nebezpečným pro lidský organismus. Obrázek č. 8 popisuje životní cyklus Gd použitého v GBCA. Vysoká biologická dostupnost antropogenního Gd a rizika s tím spojená (pro člověka i ekosystém) vyžadují vypracování účinných postupů čištění odpadních vod kontaminovaných GBCA. Dodnes však nebyly žádné aktuálně zkoumané techniky uvedeny do širší praxe [55].



Obrázek 8: Životní cyklus Gd použitého v GBCA [55]

### 1.3.5 Metody detekce

Pro zkoumání vlivu GBCA na životní prostředí a člověka je důležité určit a sledovat jednotlivé látky obsahující Gd. Problémem však jsou velmi nízké koncentrace těchto látek v prostředí. Často tak musí být prováděna prekoncentrace, k čemuž jsou využívány zejména různé typy extrakcí, jako např. extrakce kapalina-kapalina nebo extrakce na pevné fázi (SPE). Obohacení vzorku může být provedeno i klasickým povrchovým odpařováním přebytečné vody z roztoku [56].

Pro stanovení GBCA či Gd v biologických a jiných vzorcích existuje řada speciálních technik. Velmi nízké koncentrace GBCA ve vodním prostředí lze účinně analyzovat pomocí spektrofotometrických metod. Bendakovská a kol. (2016) hledali vhodnou metodu detekce Gd ve vzorcích řas *Parachlorella kessleri* a vzorcích nemocničních odpadních vod. Jako nejefektivnější spektrofotometrické metody se ukázaly být hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) a opticko-emisní spektrometrie s buzením

v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES). Detekční limity ICP-MS pro Gd v říčních vodách (0,010 – 0,016 µg/l) a v odpadních vodách (0,026 – 0,040 µg/l) umožnily sledování Gd pro jak vzorek řas, tak i nemocničních odpadních vod. U ICP-MS díky své vysoké citlivosti a mezi detekce není potřeba, v případě velmi malých koncentrací, kroku zakoncentrování. Metoda ICP-OES byla autory preferována díky dostatečné citlivosti a nižším analytickým i časovým nárokům pro sledování biosorpce/bioakumulace Gd v řasách. ICP-MS byla hodnocena jako vhodná metoda pro hodnocení gadoliniové anomálie v odpadních a říčních vodách [57].

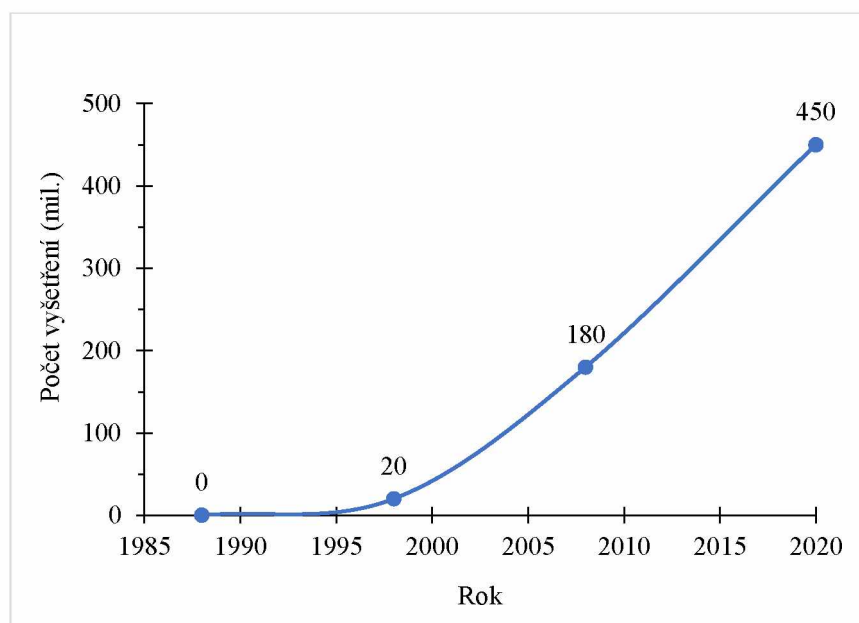
Další používanou metodou pro detekci Gd je rentgenová fluorescenční spektrometrie. Společně s ICP-OES a ICP-MS jsou to metody multielementární analýzy, kdy je možné současně detekovat více prvků v jedné analýze. Lze také použít elektrochemické metody pro stanovení jednotlivých prvků, např. diferenčně pulzní voltametrii či polarografii [58].

Pro sledování GBCA v životním prostředí je důležitá speciální analýza. Moderní metody nabízejí řešení ve formě hydrofilní interakční kapalinové chromatografie (HILIC) na kterou navazuje zvolená analytická koncovka. Principem HILIC je separace polárních a hydrofilních látek. K separaci dochází vlivem různé polarizace složek kapalně směsi, kdy jednotlivé spíše eluují v pořadí rostoucí polarizace. Birka a kol. (2013) zkoumali přítomnost Gd a jeho specií ve vzorcích kůže odebrané biopsií pacienta trpícího onemocněním NSF (nefrogenní systémová fibróza), kterému byly podány GBCA 8 a 11 let před provedenou kožní biopsií. Byla zkoumána kombinace HILIC a ICP-MS pro následnou analýzu jednotlivých druhů GBCA. Ukázalo se, že HILIC je vhodná metoda pro separaci vysoce polárních látek, zatímco ICP-MS umožňuje detekci specifických prvků s vysokou citlivostí a mezi detekce (LOD) v rozmezí < ng/l. Modifikace ICP-MS, kdy byl vzorek přiváděn do přístroje ve formě suchého aerosolu, vedla ke zlepšení meze citlivosti i detekce ve srovnání s konvenčními metodami zavedení vzorku (roztok do zmlžovače). Kontrastní látky Gd-DOTA, Gd-DTPA a Gd-BT-DO3A byly pomocí kombinace metod HILIC a ICP-SFMS stanoveny v povrchových vodách s koncentracemi < 10 nmo/l [59].

## 1.4 Nakládání s odpadními GBCA

### 1.4.1 Pozadí problematiky

Od roku 1988, kdy byly kontrastní látky na bázi gadolinia poprvé použity při vyšetření magnetickou rezonancí, bylo podáno do roku 2020 více než 450 milionů dávek GBCA po celém světě. Provedené studie pracují s předpokladem, že na každou dávku je spotřebováno průměrně 1,2 g Gd. S přihlédnutím k počtu MRI vyšetření provedených s látkami zvyšující rozlišení snímků bylo za 30 let využito 540 tun Gd pouze pro zdravotnické účely. Tato suma přepočítaná na jeden rok představuje 5 % roční světové produkce Gd (400 tun/rok). Graf v obrázku č. 9 ukazuje trend v používání GBCA během minulých 30 let. Je zjevné, že od začátku nového tisíciletí se počet provedených MRI vyšetření s GBCA zvyšuje téměř exponenciálně [19; 46; 60; 61].



Obrázek 9: Trend používání GBCA v minulých 30 letech [19; 60]

Kontrastní látky na bázi gadolinia jsou vylučovány renální cestou, močí z 73 – 90 % do 24 hodin od podání a až z 95 % po 72 hodinách. Novější studie prokázaly u části pacientů s pomalejší glomerulární filtrací (horší funkcí ledvin) vylučování Gd i 39. den po intravenózním podání GBCA, což významně nabeurává předpoklad, že použité GBCA jsou vylučovány výhradně v místě jejich použití, tedy v nemocnicích a dalších zdravotnických zařízeních [46; 60].

Ognard a kol. (2021) ve svém výzkumu zahrnující 18 MRI zařízení ve Francii, USA a Singapuru zjistili, že nevyužito zůstává 5,98 – 14,65 % GBCA v závislosti na objemu

použitých lahviček a předpřipravených injekčních stříkaček, což je znázorněno v tabulce č. 4. Průměrně se tak přímo stává odpadem okolo 11 % Gd-komplexů na jednu lahvičku/stříkačku. Ztráty GBCA jsou dány zejména individuálním dávkováním pro každého pacienta dle jeho hmotnosti, cílovým orgánem a koncentrací roztoku GBCA, která je dána typem kontrastní látky. Nejnižších ztrát bylo dosaženo u lahviček o objemu 10 ml, což je pravděpodobně dáno průměrnou podávanou dávkou GBCA na pacienta, která se pohybuje okolo 10 ml. Zbytkové GBCA v již použitých injekčních stříkačkách a lahvičkách je bráno jako nebezpečný odpad. Stříkačky a lahvičky s nepoužitým objemem kontrastních látek jsou vloženy do kontejneru na zdravotnický odpad a následně spáleny v nemocničních spalovnách odpadu. Použitá část GBCA se dostává prostřednictvím moči do kanalizace a posléze do městských ČOV, kde je odstraněna s velmi nízkou účinností [46; 60].

Tabulka 4: Průměrné ztráty GBCA [46]

Objem lahvičky/stříkačky (ml/ks)	Průměrné ztráty GBCA (%)	Objem odpadních GBCA na jednu lahvičku/stříkačku (ml/ks)
5	10,12	0,51
7,5	14,65	1,1
10	5,98	0,6
15	13,38	2,0

Telgmann a kol. (2012) provedli vsádkové experimenty simulující provzdušňovací nádrž konvenční čistírny odpadních vod. Bylo zjištěno, že konvenční postupy čištění odpadních vod biologickou cestou (aktivovaným kalem), jež se běžně využívají v ČOV blízko zdravotnických zařízení, odstraní maximálně 10 % GBCA. Zbylých 90 % odchází s vyčištěnou vodou a dostává se do vodního environmentu [62].

Vzhledem k velmi vysoké stabilitě kontrastních látek na bázi gadolinia se do odpadních vod dostává většina GBCA použitých během MRI vyšetření. Ve spojení s neefektivními ČOV a spalováním nepoužitých GBCA vyvstává problém znečištění životního prostředí kontrastními látkami. Vědci nicméně pracují na technologiích, jež by mohly zachytit nebo degradovat GBCA v odpadních vodách a v nejlepším případě recyklovat separované gadolinium či dokonce celý Gd-komplex.

## 1.4.2 Metody zachycení GBCA

### 1.4.2.1 Adsorpce

Adsorpce je proces separace látek z roztoku (adsorbátu) jejich vazbou na povrch tuhé látky (adsorbentu). Postupem času se mezi látkou v roztoku a jejich adsorbovaným množstvím vytvoří dynamická rovnováha. Tu lze kvantitativně vyjádřit pomocí adsorpčních izoterm, např. Langmuirovy a Freundlichovy. Množství látky  $a$ , které se při adsorpci zachytí na určitém množství adsorbentu  $m$ , lze vyjádřit buď jako hmotnost, nebo počet molů (koncentraci adsorbované látky můžeme vyjádřit jak koncentrací hmotnostní  $\rho$ , tak látkovou  $c$ ) na hmotnostní jednotku adsorbentu. Pro výpočet množství adsorbované látky lze využít vztah rovnice č. 9:

$$a = \frac{V \cdot (\rho_0 - \rho_r)}{m}, \quad (9)$$

kde  $a$  je adsorbované množství látky na 1 gram adsorbentu (mg/g),  $m$  je množství použitého adsorbentu,  $V$  objem roztoku (l) a  $\rho_0$  s  $\rho_r$  charakterizují koncentraci látky v roztoku (adsorbátu) před a po adsorpci (mg/l nebo mol/l) [63; 64].

Pro adsorpci velkých molekul jako jsou GBCA se využívá fyzikální adsorpce, jež uplatňuje poměrně slabé mezimolekulární van der Waalsovy síly a je charakterizována Freundlichovou izotermou, jejíž vztah je uveden v rovnici č. 10 [63].

$$a = k \cdot \rho_r^n \quad (10)$$

Freundlichova izoterma obsahuje dva empiricky zjišťované koeficienty, a to  $k$  Freundlichův koeficient a  $n$  Freundlichův exponent [65].

Podle typu adsorbentu, jeho pórovitosti a specifického povrchu, může adsorbent vázat několik vrstev adsorbované látky, poté se jedná o vícevrstvou sorpci. Jelikož jsou vazebné síly u fyzikální adsorpce slabé, lze za určitých podmínek (vyšší teplota, působení činidla nebo vodní páry) uvolnit zachycené látky a provést desorpci. Fyzikální adsorpce je tedy reverzibilní proces [63].

Adsorbenty se obecně aplikují ve třech formách – práškové, granulované či vláknité (jako netkaná textilie). Práškové sorbenty jsou používány ve vsádkových nebo kontinuálních reaktorech. V obou případech je voda s adsorbentem míchána po určitou dobu, načež se sorbent vhodným způsobem oddělí (sedimentace, filtrace, odstředování). Pokud není adsorpce dostatečná, lze k práškovému aktivnímu uhlí přidat koagulační a flokulační činidla. Sorbenty

v granulované formě se využívají jako náplň v kolonách (adsorpční filtry), přes které protéká čištěná odpadní voda, poté mluvíme o dynamické adsorpci. Rozdíl mezi práškovými a granulovanými sorbenty spočívá především ve způsobu jeho použití. Dražší sorbenty je z ekonomického hlediska vhodné používat opakovaně. Díky reverzibilitě fyzikální adsorpce je toto možné a lze u adsorbentů obnovit adsorpční schopnosti jejich regenerací. Způsob regenerace závisí na druhu sorbentu a charakteru zachycených látek. Regenerace může být provedena termicky, vodní parou, extrakcí či biologickou regenerací. Nejběžnější je termická regenerace a regenerace vodní parou používající se při regeneraci aktivního uhlí [63; 64].

#### 1.4.2.1.1 Aktivní uhlí

Nejrozšířenějším adsorbentem pro čištění odpadních vod s obsahem GBCA je aktivní uhlí (AC). Aktivní uhlí je materiál na bázi uhlíku s mimořádně velkým specifickým povrchem. Ten se pohybuje od 600 do 1700 m<sup>2</sup>/g. Účinnost adsorpce obecně závisí na typu uhlíku, který se použije, a na charakteru znečištění odpadních vod. V případě velkých organických molekul jako jsou kontrastní látky na bázi gadolinia je vhodnější granulované aktivní uhlí (GAC) než práškové aktivní uhlí (PAC). GAC je dražší a vyžaduje přítomnost *ad hoc* reaktoru, například reaktoru s pevným ložem. PAC je levnější, lze jej přidat přímo do biologické provzdušňovací nádrže, avšak póry PAC nejsou dostatečně velké pro účinné zachycení GBCA molekul. Proto se přistupuje k GAC [63; 66].

Aktivní uhlí lze vyrábět z různých surovin, u nichž jsou hledanými vlastnostmi nízká cena, určitá čistota, možnost aktivace a dostupnost. Jsou používány hlavně lignocelulózy materiály tvořené z velké škály zemědělsko-průmyslových zbytků. Příkladem může být dřevo, piliny, rašelina, černé uhlí, kokosové skořápky, zrní, dále pak tropická ovoce jako guava nebo avokádo (jejich pecky a jádra) a další. Pro výrobu aktivního uhlí lze využít i tuhé odpady jako PET láhve, pneumatiky nebo odpad generovaný během fermentace kyseliny mléčné z odpadků. Produkce aktivního uhlí z tuhých odpadů a odpadů zemědělské výroby je jedním z nejekologičtějších způsobů, jak odpad s prakticky nulovou přidanou hodnotou transformovat na užitečnou chemikálii [38; 63; 66].

V posledních letech se začíná experimentovat i s biologickou složkou městského odpadu. Do ní lze zahrnout vyhozený biologicky rozložitelný odpad, zbytky potravin nebo splaškový kal z čistíren odpadních vod. Ačkoliv je tento typ odpadu považován za nehomogenní, jeho bohatost na uhlík z něj udělalo zajímavý zdroj suroviny pro výrobu aktivního uhlí s uspokojujícím specifickým povrchem. Též bylo prokázáno, že aktivní uhlí vyrobené



z biosložky městského odpadu je stejně efektivní jako jiné adsorbenty používané pro čištění odpadních vod [66].

Pro účely adsorpce velkých organických molekul je nezbytné, aby aktivní uhlí obsahovalo větší množství makropórů ( $> 50$  nm) a mezopórů (2 – 50 nm) než mikropórů ( $< 2$  nm). To lze ovlivnit způsobem aktivace organického materiálu. Existují dva způsoby aktivace, termická a chemická. **Aktivace termická** je dvoustupňový proces. V první fázi je materiál karbonizován při teplotě  $600$  °C, kdy dojde k odstranění většiny neuhlíkatých složek. V druhé fázi při zahřívání na  $900 - 1100$  °C dochází k vlastní aktivaci, tvorbě porézní struktury. Termickou aktivací vzniká aktivní uhlí s větším podílem mikropórů, má polární charakter a na jeho povrchu převažují bazicky reagující centra. **Aktivace chemická** je jednostupňový proces, kdy odlišností od termické aktivace je zejména impregnace suroviny příslušnými chemikáliemi (např.  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ). Tato směs se karbonizuje za teplot  $450 - 800$  °C. Vzniklé aktivní uhlí má spíše kyselý charakter a obsahuje větší póry, je tedy vhodnější pro adsorpci velkých molekul [63].

Aktivní uhlí má amfoterní charakter a jeho povrchový náboj se odvíjí od pH roztoku. Pokud je hodnota pH bodu nulového náboje (izoelektrický bod) nižší než pH roztoku, je povrch aktivního uhlí záporně nabitý a naopak. Elektrostatická přitažlivost podporuje fyzikální adsorpci, není však jediným jevem, kterým se proces zachytávání adsorbátu adsorbentem řídí. I v případě ideálních podmínek může adsorpce probíhat s nižší účinností vlivem nesespecifických interakcí zapříčiněné disperzními silami [38].

Elizalde-González a kol. v roce 2017 sledovali odstraňování GBCA pomocí aktivního uhlí z různých surovin. Byly použity tři vzorky adsorbentů, komerční aktivní uhlí CC ( $1690$  m<sup>2</sup>/g), aktivní uhlí připravené ze semen guavy CG ( $637$  m<sup>2</sup>/g) a aktivní uhlí připravené z jader avokáda CA ( $1068$  m<sup>2</sup>/g). Jako adsorbované látky byly vybrány kontrastní látky na bázi gadolinia s obchodním názvem Dotarem<sup>®</sup>, Magnevist<sup>®</sup> a Primovist<sup>®</sup>, jež byly analyzovány v modelové odpadní vodě. Adsorbenty byly aktivovány chemicky pomocí kyseliny fosforečné  $H_3PO_4$  pro vytvoření většího množství mezopórů a makropórů. Bylo zjištěno, že míra adsorpce závisí na mnoha faktorech, zejména pak pH pracovního prostředí, vlastnostech aktivního uhlí (pórovitost, povrchové funkční skupiny, bod nulového náboje) a protonovaných formách GBCA přítomných při pracovním pH. Vzorky aktivního uhlí CC a CA obsahují více fenolových bazických skupin ve srovnání s CG, jež vykazuje kyselý charakter. Bazické uhlíky CC a CA častěji interagovaly s komplexy Dotarem<sup>®</sup> a Magnevist<sup>®</sup>, jejichž náboj byl ve studovaných

případech kladný. Na druhou stranu vzorek uhlíku CG obsahující hlavně kyselé skupiny dobře adsorboval komplex Primovist<sup>®</sup>. Nejlepších výsledků dosahovalo aktivní uhlí na bázi avokádových jader CA, které bylo schopné adsorbovat z vody 70 – 90 % všech tří GBCA. Větší podíl mezopórů u CA umožňoval difúzi, a proto byla adsorpce účinnější. Tabulka č. 5 shrnuje efektivnost adsorpce vybraných GBCA na analyzované typy aktivního uhlí [38].

Tabulka 5: Účinnost adsorpce GBCA pomocí aktivního uhlí [38]

Komplex	Účinnost adsorpce (%)		
	CA (avokádo)	CC (komerční)	CG (guavo)
Dotarem <sup>®</sup>	77	80	41
Magnevist <sup>®</sup>	75	71	50
Primovist <sup>®</sup>	85	91	62

Maike Cyris ve své práci diskutovala možnosti použití adsorpce na aktivní uhlí v pokročilých čističkách odpadních vod specializující se na odstranění léčiv z vod. Provedenými experimenty bylo prokázáno, že komplexy kovů jsou adsorbovány hůře než samotné volné ionty gadolinia. Pomocí komerčního aktivního uhlí bylo při experimentu adsorbováno více než 90 % gadolinia, nicméně stejný pokus s kontrastní látkou Gadovist<sup>®</sup> dopadl neuspokojivě. Nakonec bylo konstatováno, že adsorpce na aktivní uhlí není vhodným procesem pro odstranění chelátů kovů (např. kontrastních látek na bázi gadolinia) [65].

Ačkoliv jsou výsledky studií rozdílné, již vybudované čistírny odpadních vod disponující technologií adsorpce pomocí aktivního uhlí a situované za zdravotnickými zařízeními jsou vhodnými kandidáty pro bližší zkoumání účinnosti zachycení GBCA nebo volného iontu gadolinia. Kontrolu účinnosti procesu může představovat analýza průniku gadolinia skrz čističku odpadních vod až do vodního recipientu nebo řeky. Pro tyto analýzy jsou již známé metody detekce Gd [38; 65].

#### 1.4.2.1.2 Zeolity

Přírodní zeolity jsou levné hlinitokřemičitany se strukturou podobnou kleci vhodné pro iontovou výměnu. Díky izomorfní záměně  $Al^{3+}$  s  $Si^{4+}$  ve struktuře vzniká nábojová dysbalance, která je vyvažována mono a bivalentními kationty jako například  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  a  $Mg^{2+}$ . Tyto kationty mohou být vyměněny s organickými či anorganickými kationty. Sorpce na částicích zeolitu je komplexní proces díky jejich porézní struktuře, vnitřnímu a vnějšímu povrchovému náboji, mineralogické heterogenitě, existenci krystalových hran, přerušených

vazeb a jiných nedokonalostí na povrchu. Typickým představitelem přírodních zeolitů, je klinoptiolit  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ . Je pravděpodobně nejrozšířenějším zeolitem v přírodě s celosvětovými zdroji okolo 4,5 milionů tun. Přírodní zeolit s relativně nízkým obsahem klinoptiolitu (50 %) vykazuje vyšší adsorpční kapacitu těžkých kovů. Takové množství potenciálního adsorbentu těžkých kovů vytvořil tlak na výzkum využití tohoto materiálu v čištění odpadních vod. Přírodní zeolity mají negativní povrchový náboj v celém rozsahu pH, proto jsou vhodné k adsorpci volných  $\text{Gd}^{3+}$ , potenciálně i protonovaných forem GBCA [66].

Syntetické zeolity jsou známé již z počátku 20. století. Vyrábí se pomalou krystalizací gelu oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mezi současně komerčně využívané patří například syntetický mordenit [67].

Bronic a Subotic (1986) ve své publikaci studovali možnost použití granulovaných zeolitů pro odstraňování iontů gadolinia z vodných roztoků. Experiment byl realizován pomocí kolon, které byly naplněné granulovanými zeolity různého typu (zeolit A, zeolit 13X a syntetický mordenit). Granule sorbentu byly válcovitého tvaru o délce přibližně 2,5 mm a průměru 1,7 mm. Zdroj gadolinia představoval připravený modelový roztok dusičnanu gadolinitého o pH 6,0. Bylo zjištěno, že nejúčinnějším typem zeolitu pro odstranění gadolinia z vodných roztoků je syntetický mordenit, kdy kolonou prošlo pouze 0,33 – 0,45 % z počátečního množství gadolinia (tabulka č. 6) a zbytek byl zachycen sorbentem. Při stejných podmínkách byl průnik gadolinia u zeolitu A a 13X mnohem vyšší, 13 % respektive 20 % původního množství. Obecně byl problém s disociací přírodních zeolitů A a 13X při styku s vodou. Část  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Si}^{4+}$  iontů se při interakci s vodou vyměnila s ionty z vodného roztoku. Důsledkem bylo zvýšení pH roztoku z 6,0 na 8,6 u zeolitu A respektive z 6,0 na 8,0 u zeolitu 13X. Zvýšením pH na slabě alkalické vedlo u vodného roztoku  $\text{Gd}^{3+}$  iontů k formování jejich hydroxy-komplexů, jež nemohly být vyměněny s  $\text{Na}^+$  ionty zeolitů. U syntetického zeolitu mordenit tento problém se zvýšeným pH nenastal [67].

Tabulka 6: Účinnost zachycení Gd vybranými typy zeolitu [67]

Typ sorbentu	Průnik Gd kolonou (%)	pH <sub>poč.</sub> (-)	pH <sub>kon.</sub> (-)
<b>Zeolit A</b>	13	6,0	8,6
<b>Zeolit 13X</b>	20	6,0	8,0
<b>Syntetický mordenit</b>	0,33 – 0,45	6,0	6,0

Výsledky studie ukázaly, že určité typy zeolitů v granulované formě mohou představovat velmi účinný způsob sorpce iontů gadolinia z téměř neutrálních nebo kyselých roztoků. Vzhledem k podobnosti chemických vlastností lanthanoidů, lze předpokládat, že ionty ostatních lanthanoidů mohou být také zachyceny. Důležitým faktorem je především hodnota pH roztoku, kdy alkalické prostředí může negativně ovlivnit adsorpci  $Gd^{3+}$  iontů pomocí zeolitů [67].

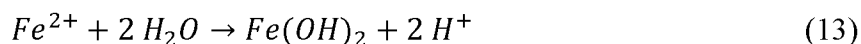
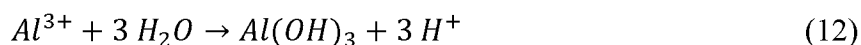
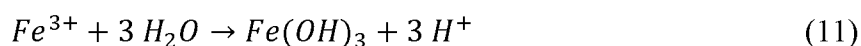
Není jisté, zda by stejným způsobem mohly být zachyceny i GBCA, tento problém nebyl řešen žádným projektem ani výzkumem. Nicméně adsorpce gadolinia pomocí zeolitů může, po předchozím kroku degradace chelátu gadolinia a jeho rozložení, představovat alternativní koncový proces čištění odpadních vod od GBCA.

#### 1.4.2.2 Koagulace

Koagulace je soubor procesů, které vedou k tvorbě suspenze tzv. vloček nebo agregátů. Ty jsou tvořeny interakcemi koagulačních činidel s částicemi znečišťujících látek. Separace vzniklých vloček lze provést běžnými fyzikálními procesy, jako je sedimentace, flotace a filtrace (mikrofiltrace, ultrafiltrace atd.). Někdy může koagulaci představovat pouze destabilizace, tj. potlačení, překonání nebo odstranění odpudivých sil působící mezi částicemi, jež brání k tvorbě agregátů. Pro proces agregace se užívá termín flokulace [68].

Tvorba suspenze při čištění odpadních vod probíhá ve dvou na sebe navazujících krocích: (1) destabilizace znečišťujících látek a (2) agregace destabilizovaných částic ve větší agregáty, které je možné z vody odstranit. K destabilizaci polutantů se používají činidla, která lze rozdělit na hydrolyzující soli kovů (Al a Fe), předpolymerizovaná činidla a polymery. Jejich úkolem je destabilizovat látku, ale také pomáhají při agregaci, kdy zvyšují její účinnost [68].

V úpravě a čištění odpadních vod se používají zejména soli hliníku a železa. Ty se dávají do vody, přičemž se tvoří ve vodě nerozpustný hydroxid hlinitý a hydroxid železitý (rovnice č. 11 a 12). Reakcí dvojmocného iontu železa vzniká hydroxid železnatý (rovnice č. 13) [64].



Agregací částic hydroxidů dochází k tvorbě hrubé disperze, která do sebe strhává, případně na svém povrchu sorbuje nebo chemicky poutá látky obsažené ve vodě. Soli přidávané do znečištěné vody za účelem vzniku agregačních částic hydroxidů se nazývají koagulanty. Patří mezi ně oktadekahydrát síranu hlinitého, hlinitan sodný, síran železitý, chlorid železitý či heptahydrát síranu železnatého, od jehož používání se však v poslední době upouští [64].

Řada studií ukázala, že koagulace je neúčinná pro organické látky s molekulovou hmotností nižší než 10 000 g/mol, do této skupiny spadají i kontrastní látky na bázi gadolinia. Monitoring výskytu a případného odstraňování GBCA pomocí koagulace je zatím v počátcích. Ačkoliv se koagulace nemusí ukázat jako ideální způsob separace GBCA z odpadních vod, je žádoucí zařadit ji do procesu ČOV jako předstupeň dalších technik, neboť umožňuje odstranění anorganických a vysokomolekulárních organických látek, které by mohly následující postupy čištění inhibovat [68].

Rabiet a kol. (2014) zkoumali stabilitu GBCA při procesu koagulace v přítomnosti iontů vybraných kovů ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ). Tato studie byla zaměřena na potenciální transmetalaci Gd z komplexu GBCA. Experimenty byly realizovány vsádkově v uzavřených baňkách obsahující roztok GBCA s různými koncentracemi konkurenčních iontů. Ukázalo se, že  $\text{Cu}^{2+}$  má silnou afinitu k organickému chelátu a může vést k úplnému uvolnění  $\text{Gd}^{3+}$  iontu během velmi krátké doby, pokud je měď přítomna v pětinasobném přebytku. I  $\text{Fe}^{3+}$  ionty silně soutěžily s gadoliniem o vazbu s chelátem, protože až 80 % Gd-komplexu bylo disociováno za podmínek přebytku  $\text{Fe}^{3+}$ . U  $\text{Zn}^{2+}$  výměna volného gadolinia zůstala velmi nízká nezávisle na podmínkách. Pětinasobný přebytek  $\text{Zn}^{2+}$  iontů vedl k uvolnění pouze 15 %  $\text{Gd}^{3+}$  iontů. Během experimentu se simulovanou koagulací a flokulací byl studován vliv  $\text{Fe}^{3+}$  na vytěsňování Gd-komplexu. Aby bylo možné rozlišit odstranění Gd-komplexu transmetalací s Fe a adsorpcí na vločky hydroxidu železitého, byl proveden další experiment, při kterém se Gd-komplex přidal do koloidní suspenze těsně po kroku flokulace, tj. po vytvoření vloček. V prvotním experimentu po přidání  $\text{FeCl}_3$  do roztoku kontrastní látky došlo k okamžitému vytěsnění 27 % chelátu. Po koagulaci a flokulaci zůstala koncentrace Gd-komplexu konstantní, tudíž reakce dále neběžela. To může naznačovat, že mezi vločkami a komplexem gadolinia nedošlo k žádné interakci, ani k zachycení ani k adsorpčnímu mechanismu. V druhém experimentu, kdy byl komplex gadolinia přidán až po vytvoření vloček  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , nebylo pozorováno žádné snížení koncentrace kontrastní látky, což dokazuje, že hydroxid železitý nemůže adsorbovat a tvořit agregáty s kontrastními látkami na bázi gadolinia za podmínek experimentu [69].

I když tyto výsledky vyvolávají otázku možného rizika uvolňování toxického  $Gd^{3+}$  ve vodním prostředí obsahující vysoké koncentrace železa nebo mědi, lze se na tuto skutečnost dívat i z druhé strany. Případné odpadní proudy  $Fe^{3+}$  a  $Cu^{2+}$  iontů z jiných průmyslových odvětví nám mohou sloužit jako činidlo k transmetalaci a vytěsnění gadolinia z organického skeletu, a to pak snáze zachytit například adsorpcí či technikami čištění odpadních vod založenými na principu membránové filtrace.

### 1.4.2.3 Membránové procesy

Membránová separace je využívána k úpravě pitných vod již téměř 30 let. V posledním desetiletí s modernizací a inovací v oblasti selektivních membrán došlo k značnému nárůstu jejich použití v technologii čištění odpadních vod s obsahem léčiv, pesticidů a farmaceuticky aktivních látek [66].

Po použití koagulace nebo adsorpce při čištění odpadních vod od organického znečištění vznikají suspenze, které je nutno z vody odstranit. Suspenze obsahující GBCA mohou být zachyceny separačními postupy na principu membránové filtrace, tedy oddělení tuhé látky z roztoku pomocí polopropustné přepážky. Využívá se při tom vlastností membrán, které jsou definovány jako fyzikální bariéra, jíž některé látky procházejí a jiné jsou zadržovány. Nástřik se tak rozdělí na dvě části, permeát (část, prostupující membránou) a koncentrát neboli retentát (část, zůstávající v nástřikové části zařízení) [64].

Na rozdíl od klasické filtrace, kde většinou suspenze proudí proti přepážce, se u membránových procesů využívá proudění nástřiku podél membrány, tzv. cross-flow. Kalkulace membránových procesů se řídí dvěma základními rovnicemi. Součinitel rejekce posuzuje kvalitu separačního procesu a je definován rovnicí č. 14 jako:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F}, \quad (14)$$

kde  $R$  značí součinitel rejekce (účinnost rejekce),  $C_P$  koncentraci separované látky v permeátu a  $C_F$  definuje koncentraci separované látky v nástřiku.  $R$  může nabývat hodnot 0 – 1, respektive 0 – 100 %. Druhou základní rovnicí je rovnice intenzity průtoku permeátu/vody membránou. Udává množství permeátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času. Díky ní lze navrhovat provozní zařízení membrány a je definována rovnicí č. 15 jako:

$$J = \frac{V_P}{t \cdot P \cdot A_m}, \quad (15)$$

kde  $J$  značí intenzitu průtoku permeátu,  $V_P$  objem prošlého permeátu,  $t$  dobu permeace,  $P$  provozní transmembránový tlak a  $A_m$  definuje efektivní plochu membrány. Jednotkou intenzity průtoku permeátu je  $l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  [70].

Z hlediska použitých materiálů mohou být membrány anorganické i organické. Anorganické membrány vyráběné z kovových, a především keramických materiálů nacházejí díky své odolnosti vůči vysokým tlakovým rozdílům uplatnění v tlakových membránových procesech (mikrofiltrace a ultrafiltrace). Organické membrány se vyrábějí z modifikovaných přírodních (acetát, celulóza...) nebo syntetických organických polymerů (polyamid, polyakryláty, fluoroplasty...). Všechny membrány, neohledě na druh materiálu, ze kterého jsou vyrobeny, musí splňovat základní požadavky, jako je vysoká selektivita a permeabilita (tj. schopnost oddělovat cílový polutant a propustnost pro vodu a její ostatní složky), odolnost vůči mechanickému, chemickému, tepelnému nebo biologickému poškození, dlouhá životnost a příznivá cena [63].

Vzhledem k velikosti molekul GBCA a jejich molární hmotnosti (250 – 1000 g/mol) se jeví jako potenciálně účinný typ membránové filtrace ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Ve všech třech případech se jedná o tlakově řízené membránové procesy, kde hnací silou je rozdíl tlaků před a za membránou. Liší se velikostí pórů a v případech iontově selektivních membrán i elektrickým nábojem. Tabulka č. 7 obsahuje základní charakteristiky vybraných druhů membránových procesů [64; 66].

Tabulka 7: Přehled vybraných membránových procesů [64]

Proces	Velikost zachycených částic	Tlakový rozdíl
<b>Mikrofiltrace</b>	> 0,1 mm	100 – 400 kPa
<b>Ultrafiltrace</b>	10 – 100 nm	500 – 1000 kPa
<b>Nanofiltrace</b>	1 – 10 nm	2 – 4 MPa
<b>Reverzní osmóza</b>	0,1 – 1 nm	3 – 6 MPa

#### 1.4.2.3.1 Nanofiltrace a reverzní osmóza

Nanofiltrace (NF) společně s reverzní osmózou (RO) jsou typem membránové filtrace schopné zachytit větší či menší rozpuštěné částice, cukry organické molekuly ionty kovů z odpadních vod. Velikost pórů nanofiltrace se pohybuje okolo 0,5 – 2 nm, u reverzní osmózy pak 0,2 – 1,0 nm. Základním rozdílem mezi nanofiltrací a reverzní osmózou je jejich rejekce (míra zachycení částic membránou) iontů. Pro NF membrány je typické, že rejekce bivalentních

a multivalentních iontů je téměř úplná, přičemž účinnost zadržení jednovalentních iontů bývá menší než 70 %. Rejekce různých iontů pomocí RO membrán se liší méně a řídí se především velikostí hydratovaných iontů. V případě organických molekul není jasně daná hranice mezi nanofiltrací a reverzní osmózou, tudíž v otázkách odstranění GBCA jsou NF membrány a RO membrány považovány za jeden proces [63; 66].

Reverzní osmóza se v nedávných studiích ukázala být účinnou technikou pro odstranění stabilních antropogenních kontaminantů GBCA z odpadních vod. Filtrační techniky zachytávající velmi nízké koncentrace polutantů se obecně zařazují jako poslední stupeň čištění v ČOV. Lawrence a kol. v roce 2010 provedli experiment zkoumající účinnost zachytávání GBCA pomocí reverzní osmózy. V úpravných vod byli schopni dosáhnout účinnosti odstranění 99,85 % z počátečního množství GBCA. Do dnešní doby je reverzní osmóza jedinou obecně uznávanou technikou pro separaci GBCA z odpadních vod. Negativem je však značná energetická náročnost procesu z důvodu velmi vysokých tlakových rozdílů. Náklady spojené s chodem RO membrán omezují jejich praktické zařazení do ČOV [48; 71].

Řešením může být nanofiltrace, u které jsou tlakové ztráty menší. Nicméně se snižující se tlakovou ztrátou a většími póry membrány zákonitě dojde ke snížení účinnosti zachycení GBCA. V kontextu věci je zapotřebí v budoucnu technologických inovací a vývoje cenově dostupného procesu reverzní osmózy, který bude ekonomicky přívětivý nejen pro nejmodernější ČOV. Problémem stále zůstává organický skelet, na který je gadolinium navázáno. Pro membránové procesy je snadnější zachytit volný ion gadolinia než organickou komplexní sloučeninu. Za tímto účelem byl navržen hybridní systém čištění *in-situ*, který rozkládá komplexní GBCA v odpadní vodě pomocí koagulace a následné tansmetalace Gd s Fe a Al pro lineární GBCA a Fentonovou reakcí, rozkladem kontrastních látek pomocí hydroxylových radikálů  $\text{OH}^*$  pro makrocyclické GBCA. Tato hybridní technika předúpravy GBCA je však stále ve fázi výzkumu. Existují rizika možného vzniku toxičtějších sekundárních transformačních produktů během koagulace a neschopnosti účinně a úplně rozložit lineární a makrocyclické cheláty v rámci jedné techniky předúpravy [48].

Zhao a kol. (2022) publikovali studii zabývající se možností využití nanofiltrace k separaci iontů kovů s různou valencí. Byly zkoumány tři druhy NF membrán (NF5, NF270 a NF90) viz. tabulka č. 8 a jejich účinnost při separaci prvků vzácných zemin ( $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ ) ve formě chloridů, síranů a dusičnanů. Experiment byl realizován membránami v nastavení cross-flow. Membrány byly stlačovány ultračistou vodou tlakem 6 barů po dobu 1 hodiny,



dokud nebyla permeace vody stabilní. Poté byly přidány roztoky solí a každou hodinu bylo odebíráno 5 ml vzorku k analýze koncentrace iontů kovů a výpočtu rejekce. Použitá koncentrace solí byla ve všech pokusech 0,2 g/l. Zhao a kol. došli k závěru, že trojmocné ionty kovů vzácných zemin byly zachyceny NF membránami všech tří typů s účinností 60 – 95 % u síranů, 85 – 97 % u chloridů a 82 – 90 % u dusičnanů při pH 6. Separace iontů vzácných zemin pomocí NF membrán se jeví jako slibná technologie a otevírá nové možnosti v čištění odpadních vod a recyklaci cenných kovů [70].

Tabulka 8: Vlastnosti zkoumaných membrán Zhaem a kol. (2022) [70]

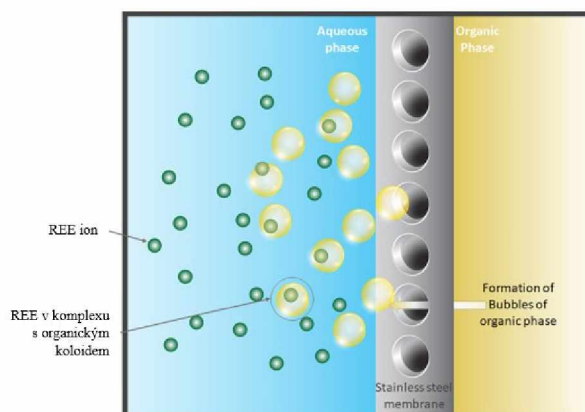
	NF270	NF5	NF90
<b>Mezní molekulová hmotnost (g/mol)</b>	200 – 300	300 – 400	100 – 200
<b>Velikost pórů (nm)</b>	0,48	0,59	0,37
<b>Maximální tlakový rozdíl (MPa)</b>	4,1	4,1	4,8
<b>Doporučený rozsah pH</b>	3 – 10	3 – 10	3 – 10

Experiment byl realizován membránami v nastavení cross-flow. Membrány byly stlačovány ultračistou vodou tlakem 6 barů po dobu 1 hodiny, dokud nebyla permeace vody stabilní. Poté byly přidány roztoky solí a každou hodinu bylo odebíráno 5 ml vzorku k analýze koncentrace iontů kovů a výpočtu rejekce. Použitá koncentrace solí byla ve všech pokusech 0,2 g/l. Zhao a kol. došli k závěru, že trojmocné ionty kovů vzácných zemin byly zachyceny NF membránami všech tří typů s účinností 60 – 95 % u síranů, 85 – 97 % u chloridů a 82 – 90 % u dusičnanů při pH 6. Separace iontů vzácných zemin pomocí NF membrán se jeví jako slibná technologie a otevírá nové možnosti v čištění odpadních vod a recyklaci cenných kovů [70].

Elbasher a kol. (2021) zkoumali možnost znovuzískání gadolinia z odpadních proudů pomocí membránových procesů. Předmětem zkoumání byly čtyři typy tlakových membránových procesů mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. MF a UF membrány nejsou schopné z odpadních toků získat volné ionty gadolinia. Nicméně tyto techniky lze spojit s dalšími technologiemi, aby se zvýšila celková účinnost zachycení [72].

Extrakce kapalina-kapalina je vhodnou technikou pro odstraňování rozpuštěných látek, bohužel je méně účinná pro extrakci iontů kovů o velmi nízké koncentraci. **Membránová disperzní mikroextrakce (MDME)** je metoda, při níž se účinnost extrakce iontů gadolinia zvyšuje použitím MF membrán jako disperzního média. Mikrokapičky organické fáze jsou vytvořeny skrz malé póry MF membrány a prochází jí, hnány tlakovým rozdílem, do vodné

fáze. Na druhé straně membrány mikrokapičky organické fáze interagují s ionty gadolinia, které jsou rozptýlené ve vodné fázi a tvoří Gd-komplex, jež se následně extrahuje např. s použitím EHEHPA (2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester) jako extrakčního činidla, jak je vidět na obrázku č. 10 [72; 73].

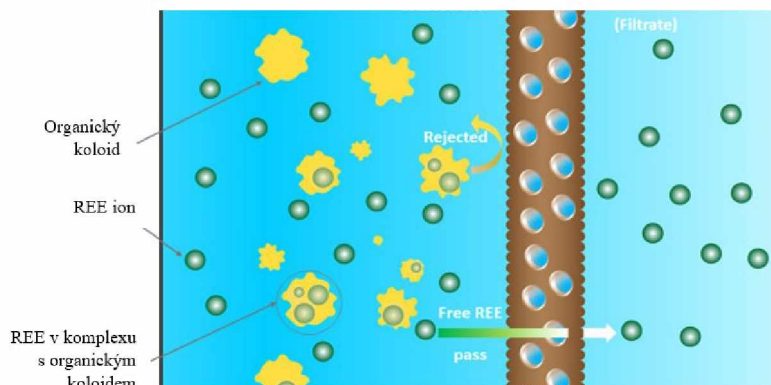


Obrázek 10: Princip membránové disperzní mikroextrakce (upraveno a převzato z [72])

Metodou MDME lze extrahovat více než 90 % gadolinia přítomného v odpadní vodě. Naneštěstí MF membrány trpí důsledkem akumulace suspendovaných částic, které ucpávají póry a nevratně poškozují celou membránu a zkracují její životnost. Řešení mohou přinést odolné membrány z kvalitní nerezové oceli [72].

UF membrány jako MF membrány nejsou schopné samy zachytávat gadolinium z odpadních vod. Je ale možné spojit technologii UF membrán s technologií koagulace, kdy působením koagulačních činidel (anorganické i organické povahy) vznikají komplexované koloidy, které jsou rozměrově větší než volné ionty gadolinia. Koagulační činidla na bázi Fe/Al solí lze zaměnit za organická komplexační činidla a ve spojení s UF membránami provést tzv. polymerní komplexaci. U ní, stejně jako v případě Fe/Al koagulantů vznikají velkorozměrové látky, které jsou UF membrány schopné zachytit. Účinnost zachycení se udává mezi 89 – 99 % počátečního množství kovu. Nanofiltrací a reverzní osmózou již lze zachytávat volné ionty gadolinia bez pomoci jiných technik. Pro zvýšení selektivity komerční NF membrány Desal G10 ve prospěch gadolinia se přidávají k odpadní vodě s obsahem LREE i HREE organické látky s chelatačními vlastnostmi např. DTPA (kyselina diethylentriaminpentaoctová), která preferuje zakomplexování lehčích iontů kovů vzácných zemin před Gd (obrázek č. 11). Membrána Desal G10 má takové vlastnosti, které umožňují zachytit vzniklé organické komplexy, a naopak propustit volné ionty Gd skrze membránu

do permeátu. Účinnost získání čistého Gd z modelového roztoku REE NF membránami se po přidání DTPA zvýšila nad 93 % [72].



Obrázek 11: Zachycení REE organickými koloidy (upraveno a převzato z [72])

Rejekce Gd byla Elbashierem a kol. zkoumána ve dvou pokročilých úpravnách vody disponujících reverzní osmózou. Odpadní vody z průmyslu tavení REE byly čištěny pomocí RO membrán. Koncentrace volného gadolinia v odpadní vodě se na výtoku snížila o 99,8 %, což značí vysokou účinnost rejekce [72].

Tabulka č. 9 shrnuje provedené experimenty Elbashiera a kol. Účinnost všech procesů se pohybovala mezi 89 – 99 %, nicméně jak již bylo zmíněno výše, pokročilé membránové procesy jsou stále značně nákladné, ať už se jedná o technickou náročnost nebo materiální a energetické náklady. Spojení extrakčních a koagulačních technik pro zvětšení filtrovaných částic a membránových procesů mikrofiltrace a ultrafiltrace se jeví jako levnější řešení v případě znečištění odpadních vod gadoliniem a GBCA.

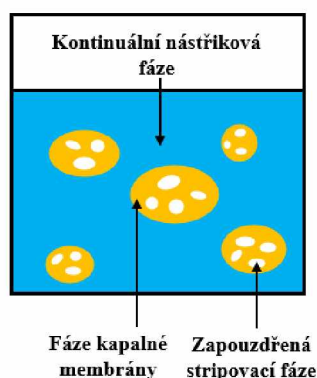
Tabulka 9: Přehled provedených experimentů Elbashierem a kol. (vytvořeno dle [72])

Proces	Účinnost rejekce Gd (%)
Mikrofiltrace + MDME	90
Ultrafiltrace + koagulace/komplexace iontů Gd	89 – 99
Nanofiltrace + chelatační činidla	93
Reverzní osmóza	99,8

#### 1.4.2.3.2 Emulzní kapalné membrány

Pro extrakci gadolinia z kyselých roztoků existují alternativy k vysoce účinným membránovým procesům reverzní osmózy a nanofiltrace, a to tzv. emulzní kapalné membrány (ELM). ELM kombinují výhody membrán a extrakce kapalina-kapalina. Je uplatňována při čištění odpadních vod s velmi nízkými koncentracemi iontů těžkých kovů. Typická emulzní

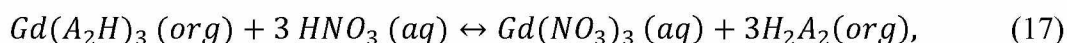
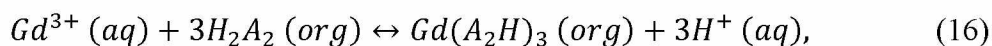
kapalinová membrána se skládá z nosiče, povrchově aktivní látky, ředidla a vstupního (vnější fáze) a stripovacího roztoku (vnitřní fáze). Proces ELM se sestává ze tří kroků. Nejprve je vytvořena emulze z membránové fáze a stripovacího roztoku pomocí vysokorychlostního mechanického míchání nebo ultrazvuku. Vzniklá emulze kapalně membrány a stripovacího roztoku funguje jako vysoce selektivní pohlcovač cílových molekul a iontů ze vstupního (vnějšího) roztoku. Nakonec dojde k oddělení fází (vnitřní od vnější) a emulze se vhodným způsobem rozloží. Jednoduché schéma v obrázku č. 12 znázorňuje ELM [74].



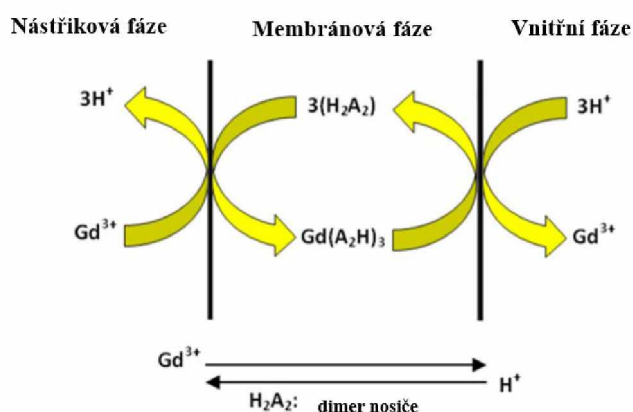
Obrázek 12: Schéma emulzní kapalně membrány (upraveno a převzato z [74])

Nosiče hrají zásadní roli v procesu membránové separace pomocí ELM. Správný výběr nosiče může výrazně zvýšit selektivitu membrány pro danou látku. Nosiče transportují cílové molekuly a ionty ze vstupního roztoku do stripovacího skrze membránu. Jejich základní rozdělení je na kyselé, zásadité a neutrální. Nejvýhodnějšími nosiči pro transport iontů Gd a dalších REE jsou látky na bázi organofosfátů jako např. P204, P507 nebo Cyanex272. Povrchově aktivní látky jsou amfifilní činidla s hydrofobními i hydrofilními skupinami, která jsou schopna snižovat mezifázové napětí mezi vodnou a organickou fází. V procesu ELM hrají zásadní roli tím, že ovlivňují rychlost transportu a stabilitu emulze vodné s organickou fází. Mezi komerčně používané povrchově aktivní látky patří Span 80. Výběr ředidel obvykle závisí na kompatibilitě s nosičem, povrchově aktivní látkou a koordinačním komplexem a je vyžadována nízká rozpustnost ve vstupní a stripovací vodné fázi. Mezi používaná ředidla patří petrolej, n-heptan a toluen [74].

Použití ELM pro extrakci a separaci volných iontů gadolinia se řídí následujícími rovnicemi č. 16 a 17:



kde  $\text{H}_2\text{A}_2$  představuje organický nosič (extraktor) a zkratky „aq“ a „org“ specifikují, zda se jedná o vodnou nebo organickou fázi. Rovnice č. 16 znázorňuje tvorbu komplexu a extrakční reakci, ke které dochází na rozhraní vstupní fáze a membrány. Rovnice č. 17 charakterizuje stripovací reakci  $\text{Gd}^{3+}$  iontu na rozhraní membrána-vnitřní fáze. Nejúčinnější látkou pro stripování iontů gadolinia je kyselina dusičná, kdy vzniká vodný roztok dusičnanu gadolinitého  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ . Lze použít i další minerální kyseliny jako  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Celý proces extrakce a stripování je znázorněn na obrázku č. 13 [75].



Obrázek 13: Mechanismus simultánní extrakce a stripování  $\text{Gd}(\text{III})$  iontu v ELM [75]

Rahbar-Kelishami a kol. (2017) vynalezli účinnou strategii stabilizovaných částic ELM pro extrakci  $\text{Gd}^{3+}$  s využitím vícestěnných nanotrubiček. Bylo zjištěno, že za optimalizovaných podmínek lze extrahovat až 92,05 %  $\text{Gd}^{3+}$ , což dokazuje vysokou účinnost emulzních kapalinových membrán [76].

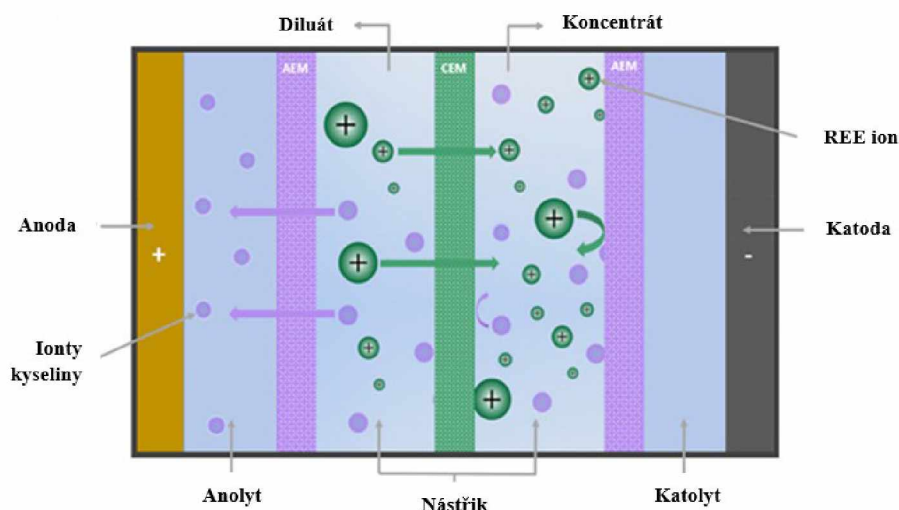
Navazujícím experimentem Davoodi-Nasab a kol. (2018) byla realizována extrakce a stripování  $\text{Gd}^{3+}$  iontů pomocí ELM a  $\text{HNO}_3$ . Bylo zjištěno, že při optimálních podmínkách bylo 99 % gadolinia extrahováno velmi rychle, již po 10 minutách. Z tohoto množství se podařilo současně převést 79 % gadolinia do vnitřní stripovací fáze ve formě dusičnanu gadolinitého [75].

Hasan a kol. (2009) studovali účinnost permeace iontů gadolinia z dusičnanového média s využitím 8-hydroxychinolinu v toluenu jako extrahovadla s použitím ELM. Jako stripovací činidlo byla použita  $\text{HNO}_3$  a roztok Span-80 jako povrchově aktivní látka. Výsledky získané při permeaci  $\text{Gd}^{3+}$  iontů přes ELM ukázaly, že po 5 minutách míchání lze extrahovat 95 %  $\text{Gd}^{3+}$  z vnějšího vodného roztoku kyseliny dusičné o koncentraci 0,001 M. Efektivitu stripování pomocí  $\text{HNO}_3$  experiment nezahrnoval [77].

Davoodi-Nasab a kol. (2018) také testovali různé typy nosičů. V tomto experimentu použili nový komerční nosič Cyanex 572. Účinnost extrakce Gd se pohybovala okolo 67,45 %. Testovali také vliv kyseliny chlorovodíkové HCl jako vnitřní stripovací fáze na účinnost stripování Gd pro eventuální náhradu HNO<sub>3</sub>. Při koncentraci 0,5 M HCl ve vnitřní fázi došlo k vystripování 89,04 % Gd, což značí, že HCl může představovat alternativu k HNO<sub>3</sub> pro zachycení extrahovaného gadolinia z vnitřní fáze [78].

#### 1.4.2.3.3 Elektrodialýza

Elektrodialýza je proces používající ionově výměnné membrány (IEM). Dialyzační membrány jsou semipermeabilní (polopropustné) IEM, u kterých jsou k jádru membrány připojeny ionové funkční skupiny, které mohou být disociovány nebo ionizovány. Tyto funkční skupiny usnadňují koncentraci, separaci a zpětné získávání iontů kovů z vodného prostředí. Membrány IEM jsou dvou typů: kationtové výměnné membrány (CEM) a aniontové výměnné membrány (AEM). Separace iontů kovů pomocí AEM nebo CEM se dosahuje především vyloučením iontů nesoucích stejný náboj jako pevné ionty membránové struktury a částečně se realizuje pomocí pórů membrány. Hnací silou při elektrodialýze je rozdíl elektrických potenciálů mezi elektrodami. Během elektrodialýzy prochází vnějším obvodem stejnosměrný elektrický proud, který způsobuje pohyb kationtů a aniontů směrem ke katodě, resp. anodě. Tato technika selektivně odděluje ionty přes IEM, čímž vznikají dva proudy: zředěný a koncentrovaný proud. Obrázek č. 14 znázorňuje princip elektrodialýzy [72].



Obrázek 14: Princip elektrodialýzy [72]

Využití elektrodialýzy pro separaci gadolinia závisí na aplikaci vysokého proudu, napětí a rovnoměrně kyselého pH pro eliminaci vzniku hydroxy-komplexů gadolinia. Byla zkoumána použitelnost elektrodialýzy pro separaci REE, nikoliv však samotného Gd. Zatím nejsou známy

studie, které by se zabývaly přímo separací Gd elektrodialýzou z odpadních vod. Nicméně jsou známy ideální podmínky pro separaci jiných REE, ytterbium či terbium, které stejně jako gadolinium patří mezi HREE [12; 67; 72].

#### 1.4.2.4 Biosorpce a bioakumulace

Biosorpce a bioakumulace patří k základním mechanismům biotechnologických metod čištění odpadních vod. Při biosorpci jsou polutanty vázány na povrch buněčné stěny, zatímco u bioakumulace dochází k hromadění uvnitř buňky [79].

Schopnost buněk selektivně zachytávat rozpuštěné látky z vodných roztoků, prostřednictvím nemetabolicky zprostředkovaných cest, se označuje jako **biosorpce**. Jinými slovy lze biosorpci definovat jako odstraňování látek z roztoku pomocí biologického materiálu [80].

Vzhledem k vysoké absorpční kapacitě a velmi cenově dostupnému zdroji surovin jsou mikroorganismy (bakterie, řasy, houby, kvasinky...) studovány za účelem odstraňování znečišťujících látek (iontů těžkých kovů a organických látek) z odpadních vod a také pro jejich sledování pohybu a osudu v životním prostředí, v němž jsou vstupní branou do potravních řetězců. V případě těžkých kovů je biosorpce založena na fyzikálně-chemických interakcích kovů a funkčních skupin buněčných stěn živých mikroorganismů (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). Buněčné membrány hrají v procesu sorpce důležitou roli. Všechny ionty kovů před vstupem do buněčné membrány a cytoplazmy procházejí buněčnou stěnou. Její struktura je složena z různých polysacharidů a proteinů, a tudíž je zde mnoho aktivních míst pro zachycení iontů kovů. Biosorpce může probíhat následujícími mechanismy: iontovou výměnou mobilních iontů o stejném náboji, komplexací iontů těžkých kovů funkčními skupinami přítomnými v membránách nebo fyzikální adsorpcí vyvolanou mezimolekulárními van der Waalsovými silami. Bylo prokázáno, že ačkoliv mají těžké kovy negativní vliv na buňky živých organismů, mrtvé buňky mohou rovněž vázat ionty kovů prostřednictvím stejných fyzikálně-chemických mechanismů. Výhodou biosorpce je, že kovy mohou být vázány buňkami, které nevykazují metabolickou aktivitu. To dělá z biosorpce velmi jednoduchý a levný proces zachytávání kontaminantů, neboť odpadá problém s vyživováním a kultivací živé biomasy [79; 81].

Proces biosorpce je reverzibilní. Hlavními ovlivňujícími faktory je teplota, pH, koncentrace biomasy a typ sorbovaných iontů. Pravděpodobně nejdůležitějším parametrem pro biosorpci je pH. Biosorpce může probíhat v širokém rozmezí hodnot pH 3 – 9, záleží

však na druhu kovů, který chceme zachytit. Například u iontů kovů jako je Cu, Cd, Ni, Co a Zn klesá účinnost biosorpce při pH 3 a menším. Je tedy velmi důležité zvolit správnou hodnotu pH s ohledem na okolní prostředí (vypouštění vyčištěných odpadních vod), ale i na druh kovů, které chceme sorbovat [80; 81].

Biosorpce je ukončena, když všechna aktivní místa na povrchu buněk jsou zaplněna. V tu chvíli se biosorbent stává odpadním materiálem, který se buď spaluje, nebo ukládá na skládky. Tím se však nezbavíme těžkých kovů a organických látek, v případě spalování pouze snížíme objem vzniklého odpadu. Řešení představuje recyklace biosorbentu desorpčí. Výhodou desorpce je regenerace biosorbentu a zpětné získání kovů, které se mohou eventuelně znovupoužít. K desorpci je potřeba zvolit vhodnou látku, tj. eluční činidlo. Jeho výběr závisí především na biosorbentu a mechanismu odpovědnému za sorpci. Desorpce kovů se často provádí pomocí minerálních kyselin ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ), organických kyselin (citronová, octová, mléčná) nebo chelatačními činidly jako jsou EDTA a NTA [79; 82].

**Bioakumulace** se liší od biosorpce tím, že po sorpci kovů nebo organických látek dochází k zabudování těchto polutantů do buněčných struktur prostřednictvím metabolických procesů, tudíž při bioakumulaci musí být biomasa živá. Různé organismy přijímají živiny a znečišťující látky jinými cestami. Jednobuněčné organismy absorbují těžké kovy společně s esenciálními prvky skrze buněčnou stěnu, rostliny prostřednictvím kořenového systému z vody nebo půdy a živočichové přes trávicí trakt z potravy [79].

Bioakumulaci lze rozdělit do dvou fází. V první fázi jsou látky vázány na povrchu buněk, což je totožný proces s biosorpčí. V druhé fázi procesu, mnohem pomalejší, jsou zachycené polutanty transportovány do vnitřního prostoru buňky, a pokud jsou zachovány vhodné podmínky pro růst mikroorganismů, stávají se těžké kovy, popřípadě organické látky, součástí nových buněčných struktur nebo jsou vyloučeny. V intracelulárním prostoru jsou kovy vázány na cytoplazmatické ligandy, fytochelatiny a metalothioneiny. Při procesu bioakumulace je možné dosáhnout nižší koncentrace znečišťujících látek, protože buňky poskytují vazebná místa na povrchu i uvnitř buňky. Tím, že je během bioakumulace část znečišťujících látek transportována do vnitřku buňky, se uvolní vazebná místa na povrchu, kde mohou být vázány další látky. Vzhledem k neustálému růstu živých mikroorganismů dokáží postupem času absorbovat větší množství látek ve srovnání s biosorpčí, a tak dosáhnout nižších zbytkových koncentrací znečišťujících látek v životním prostředí [50; 79].



Tabulka č. 10 porovnává biosorpci a bioakumulaci z ekonomického hlediska, účinnosti procesu, pracovních podmínek, způsobu manipulace a další.

Tabulka 10: Porovnání vlastností biosorpce a bioakumulace (upraveno a převzato z [83])

	<b>Biosorpce</b>	<b>Bioakumulace</b>
<b>Cena</b>	nízká, používané biosorbenty z průmyslových, zemědělských a jiných odpadních biomas	vysoká, proces zahrnuje živé buňky
<b>pH</b>	silně ovlivňuje absorpční kapacitu biomasy, lze provozovat v širokém rozsahu pH	silně ovlivněna jak absorpce, tak samotné živé buňky
<b>Teplota</b>	nemá na proces vliv vzhledem k neaktivní biomase	silně ovlivněna, zaznamenání zvýšení příjmu se zvýšením teploty
<b>Údržba / skladování</b>	snadné na skladování i použití	k udržení kultury je zapotřebí externí energie
<b>Citlivost</b>	nízká, lze zlepšit úpravou biomasy	lepší než biosorpce
<b>Všestrannost</b>	přiměřeně dobrá, vazebná místa mohou pojmout různé ionty	ne příliš flexibilní, náchylná na vysoké obsahy kovů a solí
<b>Stupeň příjmu</b>	velmi vysoký	obvykle nízký
<b>Rychlost příjmu</b>	rychlý mechanismus	pomalejší mechanismus
<b>Regenerace / znovupoužití</b>	vysoká / vhodným výběrem elučního činidla (kyselé nebo alkalické roztoky)	velmi omezené / biomasa nemůže být využita pro další cyklus

Obecně platí, že použití živých organismů nemusí být pro kontinuální zpracování vysoce toxických organických či anorganických kontaminantů vhodné. Jakmile je koncentrace toxické látky příliš vysoká nebo proces funguje po dlouhou dobu, množství akumulované toxické látky dosáhne úrovně nasycení. Po překročení této hranice může dojít k přerušení metabolismu organismu, což může mít za následek jeho smrt. Tomuto scénáři lze předejít v případě mrtvé biomasy, která je flexibilní vůči podmínkám prostředí a koncentracím toxických látek. Díky svým příznivým vlastnostem se biosorpci v posledních letech věnuje velká pozornost [83].

Bendakovská a kol. (2019) studovali biosorpci dusičnanu gadolinitého a kontrastních látek Dotarem<sup>®</sup> a MultiHance<sup>®</sup> čerstvou (živou) a suchou (mrtvou) biomasou zelené řasy *Chlorella kessleri*. Sorpční experiment se suchou biomasou řas trval relativně krátce, a to 30 minut – 12 hodin. Čerstvé řasy byly kultivovány delší dobu (12 hodin – 33 dní), aby bylo možné zjistit, jak sorpce Gd ovlivňuje růst biomasy. Kultivace čerstvých řas probíhala 12 hodin denně

pod umělým bílým světlem v laboratoři při pokojové teplotě v BBM médiu (Bold's Basal Medium). GBCA Dotarem<sup>®</sup>, MultiHance<sup>®</sup> a Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> byly použity v dávkových experimentech, kdy do 500ml Erlenmayerových baněk bylo přidáno 50 ml suspenze řas a 200 ml BBM média s přidavkem sloučenin Gd o koncentraci 100, 20 a 2 µg/l. Řasa byla kultivována po definované dobu a po kultivaci odseparována pomocí centrifugy. Množství absorbovaného Gd bylo stanoveno pomocí ICP-MS. Bylo zjištěno, že suché mrtvé řasy druhu *Chlorella kessleri* dokáží již po necelé hodině adsorbovat většinu Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (okolo 90 %), v případě GBCA se výsledky pohybovaly mezi 20 – 60 %. U živé biomasy došlo přibližně po 24 – 48 hodinách k maximální absorpci Gd, a to 30 mg/kg pro Dotarem<sup>®</sup>, 40 mg/kg pro MultiHance<sup>®</sup> a 80 mg/kg pro Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Koncentrace Gd v čerstvé biomase se na konci experimentu snížila přibližně na polovinu až třetinu, patrně důsledkem růstu nové biomasy a zředění celkové koncentrace. Dalším vysvětlením může být obranný mechanismus mikroorganismu, který při zvýšené koncentraci toxických látek začne tyto látky vylučovat do okolí. Je patrné, že volné ionty gadolinia jsou lépe zachytitelné jak biosorpcí neživé biomasy, tak bioakumulací biomasy živé. Gd komplexy mohou být také částečně imobilizovány, což alespoň z části brání jejich přenosu do trofického řetězce. Biosorpce na mrtvých řasách *Chlorella kessleri* se jeví jako výrazně účinnější oproti bioakumulaci [81].

V další studii Kartamihardjaa a kol. (2021) byl zkoumán vodní hyacint druhu *Eichhornia crassipes* a jeho schopnost sorbovat gadolinium a kontrastní látky na bázi gadolinia. Vodní hyacint byl pěstován ve skleněné nádobě po dobu 30 dnů buď s GdCl<sub>3</sub>, a s kontrastní látkou na bázi Gd v říční vodě. Koncentrace Gd ve vodě i v rostlinách byla stanovena ICP-MS. Po 30 dnech bylo 98,5 % GdCl<sub>3</sub> ve vodě absorbováno kořeny a 3,5 % Gd přešlo do listů. Naproti tomu kořeny vodního hyacintu absorbovaly pouze 12 % GBCA. Při vystavení 5 mg/l GdCl<sub>3</sub> mohou kořeny vodního hyacintu účinně odstraňovat ionty Gd ve vodním prostředí bez viditelného vlivu na celkový zdravotní stav rostliny. Kořeny vodního hyacintu však GBCA neabsorbovaly. To může mít za následek zvyšování koncentrace Gd ve vodním prostředí [84].

Ferreira a kol. (2020) studovali příjem Gd z kontaminované mořské vody třemi živými makroskopickými řasami, *Ulva lactuca* (*Chlorophyta*), *Fucus spiralis* (*Phaeophyta*) a *Gracilaria* (*Rhodophyta*). Všechny řasy se od sebe lišily především barvou, *Chlorophyta* jsou zelené, *Phaeophyta* hnědé a *Rhodophyta* červené. Byly sesbírány na severozápadním pobřeží Portugalska. Pro odstranění nečistot byly řasy promyty filtrovanou mořskou vodou a udržovány v provzdušněných akváriích s umělou mořskou vodou o požadované salinitě a přirozeném osvětlení a teplotě okolo 20 °C. Řasy byly vystaveny po dobu 72 hodin třem různým

koncentracím Gd 10, 157 a 500  $\mu\text{g/l}$ . 10 a 500  $\mu\text{g/l}$  představují dolní a horní limit, zatímco 157  $\mu\text{g/l}$  odpovídá ekvimolární koncentraci umožňující porovnání s jinými kontaminanty při multiprvkové analýze. Pokusy byly prováděny v průhledných plastových lahvích o objemu 1,5 l, který obsahoval 1 l umělé mořské vody a 3 g/l řas. Z výsledků je patrné, že nejlepší účinnosti odstranění Gd vykazovaly zelené řasy (85 %), poté červené (75 %) a nakonec hnědé (25 %). Ve složitějších roztocích simulujících skutečné kontaminované prostředí obsahující směsi dalších REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy) si zelené a červené makrořasy zachovaly svou účinnost okolo 84 – 88 %. Potvrdilo se tak, že živé makrořasy by mohly být vhodným materiálem zabraňující rostoucímu znečištění mořských vod antropogenním Gd [85].

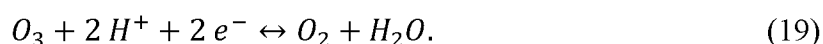
### 1.4.3 Metody degradace GBCA

#### 1.4.3.1 Ozonizace

Ozón je alotropickou modifikací kyslíku s tříatomovými molekulami, který vzniká z kyslíku podle rovnice č. 18:



Za normálních podmínek je v plynném stavu, je poměrně nestálý, výrazně zapáchající s mírně namodralou barvou. Je silným oxidačním činidlem (redoxní potenciál 2,07 V). Oxidace ozónem probíhá podle rovnice č. 19:



Přeměna kyslíku v ozón je velice energeticky náročným procesem (114,44 kJ/mol). Umělý ozón se vyrábí v ozonizátorech ze vzduchu zbaveného vlhkosti. Pokud by nebyl vzduch prostý vody, místo ozónu by se tvořily oxidy dusíku, které by poškozovaly elektrody zařízení. Suchý vzduch je veden do prostoru, v němž za působení napětí 8 000 – 15 000 V a vzniklého tichého výboje dochází k přeměně  $O_2$  na  $O_3$ . Z 1 m<sup>3</sup> vzduchu lze za normálních podmínek získat z ozonizátoru 5 – 10 g  $O_3$ . Výtěžek může být zvýšen změnou frekvence střídavého proudu. Při 500 Hz je výtěžnost výroby ozónu dvojnásobná oproti 50 Hz [63; 64].

Míchání vzduchu obohaceného ozónem s odpadní vodou se provádí injektorem nebo v tlakových mísičích. Po dokonalém promísení vzduchu s odpadní vodou je třeba zjistit požadovanou dobu kontaktu ozónu s vodou, což se děje v kontaktních nádržích. Doba kontaktu se odvíjí od aktuální teploty vody. Čím je teplota vyšší, tím kratší dobu musí ozonizace probíhat [64].

Při ozonizaci část ozónu reaguje přímo s látkami ve vodě. Přímé reakce molekul  $O_3$  jsou pomalé a selektivní. Část ozónu se však rozkládá ještě předtím, než začne interagovat s organickými polutanty. Výsledkem rozkladných procesů  $O_3$  ve vodném prostředí jsou volné radikály  $OH^*$  a  $HO_2^*$ . Především hydroxylové radikály  $OH^*$  patří mezi nejreaktivnější z oxidačních činidel s redoxním potenciálem 2,8 V. Jejich reakce probíhají ve velmi krátkém čase a disponují nízkou selektivitou, tudíž jimi lze oxidovat celou řadu organických, i anorganických látek [86].

Proces ozonizace je ovlivňován celou řadou faktorů. Mimo koncentrace organických a anorganických látek, teploty a pH se uplatňuje i vliv pevné fáze, se kterou je kapalina

ve styku. Pro oxidaci organických látek je nutné zajistit co nejjemnější rozptýlení ozónu ve vodě. Obecně platí, že reakce ozónu či hydroxylových radikálů je tím rychlejší, čím je vyšší koncentrace cílového polutantu a nižší koncentrace znečištění konkurenčních akceptorů oxidačních činidel. Radikálový typ reakce (oxidace pomocí hydroxylových radikálů) převládá při vyšším pH, naopak při nižším pH dominují přímé selektivní reakce ozónu [63; 86].

Významnou nevýhodou kromě nestability a energetické náročnosti výroby ozónu je jeho značná toxicita, která může být rizikem pro obsluhu ozonizační stanice. Z téhož důvodu jsou stanovovány přísné limity pro zbytkové koncentrace ozónu na výtoky z ČOV [63].

Použití ozónu se v posledních desetiletích rozšířilo nejen v úpravách pitných vod, ale i čističkách vod odpadních či pro dezinfekci uzavřených prostorů. Ozonizace má výborné baktericidní a virocidní účinky, je však účinná i při odstraňování organických látek ve vodě, mezi které patří i GBCA [86].

Aplikace procesů oxidace založených na působení ozónu a hydroxylových radikálů v čištění průmyslových a farmaceutických odpadních vod byla již značně prostudována řadou výzkumů. Bylo zjištěno, že samotný proces ozonizace je schopen kompletně rozložit lineární alkylbenzen sulfonáty, zástupce tenzidů, pesticidy a z více než 90 % antibiotika, steroidy, beta-blokátory a kontrastní látky pro radiologická vyšetření. Účinnost ozonizace je možné zvýšit způsoby např. katalýzou těžkými kovy, UV zářením, ultrazvukem, přidávkem peroxidu vodíku  $H_2O_2$  nebo biologickým čištěním [66].

GBCA, zejména makrocyclické GBCA, jsou vysoce stabilní komplexy. V ČOV je možné tyto cheláty gadolinia oxidovat za rozložení organického skeletu a uvolnění volných iontů  $Gd^{3+}$ . Cyris Maiké (2013) ve své kvalifikační práci zkoumala možnost chemické degradace chelátů Gd pomocí ozonizace. Účinky ozónu a hydroxylových radikálů byly zkoumány odděleně, aby se předešlo zkreslení výsledků. Ozón byl vytvářen ozonizátorem BMT 802X. Hydroxylové radikály byly generovány peroxonovou reakcí ( $H_2O_2 + O_3$ ) z peroxidu vodíku. Byly vybrány tři kontrastní látky pro experiment, Gadovist<sup>®</sup> (makrocyclická), Magnevist<sup>®</sup> (lineární) a Omniscan<sup>®</sup> (lineární) o koncentracích 0,01 M. Míra degradace kontrastních látek byla zjištěna pomocí rychlostních konstant reakcí chelátů s ozónem a hydroxylovými radikály. Rychlostní konstanty reakce s ozónem byly stanoveny za podmínek reakce pseudoprvního řádu. Pro eliminaci hydroxylových radikálů byl použit terc-butylalkohol a celá reakce byla vedena při pH 7. Rychlostní konstanty reakce s hydroxylovými radikály byly stanoveny pomocí experimentů s pulzní radiolýzou, což je konečná referenční metoda pro stanovení  $OH^*$

realizovaná pomocí lineárního urychlovače částic (elektronů) či pulzy rentgenového záření [65].

Výsledky ukázaly, že rychlost reakce s hydroxylovými radikály je výrazně vyšší než rychlost reakce s ozónem. Reakce všech tří chelátů s ozónem byla velmi pomalá, její rychlost rostla s klesající stabilitou chelátu. Odbourávání touto cestou není efektivní. Rychlost reakce s hydroxylovými radikály nebyla korelována se stabilitou komplexu. Hydroxylovými radikály bylo během 3 minut rozloženo 94 % Gadovistu<sup>®</sup>, 85 % Magnevistu<sup>®</sup> a 78 % Omniscanu<sup>®</sup>. Výsledky byly překvapivé, neboť bylo předpokladem, že makrocyclický Gadovist<sup>®</sup> bude hůře degradovatelný než zbylé dvě lineární GBCA. To značí, že hydroxylové radikály rozkládají organické komplexy pomocí jiných mechanismů než ozón. Vzniklé produkty chelátů (již bez Gd) v důsledku oxidace byly zkoumány a nebyly u nich nalezeny cytotoxické ani genotoxické účinky na živé organismy. Bylo konstatováno, že oxidace GBCA pomocí hydroxylových radikálů je významně účinnější než v případě ozónu a že vzniklé transformační produkty oxidace nemají žádné toxické vlastnosti [65].

#### 1.4.3.2 UV záření

UV záření se běžně využívá při úpravě pitné vody. Tato technologie využívá elektromagnetické záření v oblasti vlnových délek 100 – 400 nm. UV záření se dělí na UVA, UVB a UVC záření. UVA (320 – 400 nm) se považuje za méně škodlivé a je příčinou procesu opalování. UVB (280 – 320 nm) je pro živé organismy nejnebezpečnější, neboť podporuje zhoubné bujení. UVC záření (180 – 280 nm) je též velmi nebezpečné pro živé organismy, díky své vysoké energii je však schopné excitovat molekuly např. kyslíku ve stratosféře na ozón. V praxi čištění odpadních vod se setkáváme výhradně s UVC zářením [87].

Vliv UV záření na kontrastní látky na bázi gadolinia nebyl dosud detailněji studován. UV záření se však využívá ve spojení s procesy vyvíjející hydroxylové radikály jako je ozonizace, reakce s peroxidem vodíku nebo jejich kombinace. Bylo prokázáno, že působení ultrafialového světla na ozón přispívá ke vzniku reaktivních sekundárních oxidačních činidel. Na rozdíl od samotné ozonizace, která běží rychleji při vyšším pH (snazší vznik OH\*), je pro kombinaci ozónu a UV záření vhodnější pH nižší. Experimenty s rozkládáním různých organických látek ozonizací ve spojení s UV zářením ukázaly, že rozdíl v rychlosti oxidační reakce se podstatně zvýší při jejich kombinaci, a to až 100násobně v porovnání se samotnou ozonizací. V některých případech (chloroform, PCB, halogenované uhlovodíky) bylo dosaženo úplné degradace až po kombinaci procesů ozonizace a UV, nikoliv samotné ozonizace [86].

Vzhledem k tomu, že GBCA obsahují ion gadolinia, je stabilita komplexů a uvolňování  $Gd^{3+}$  iontů zvláště důležitá, pokud jde o výše popsané procesy. Birka a kol. (2016) zkoumali vliv UV záření na GBCA s cílem posoudit jejich stabilitu a možné vzniklé transformační produkty. Byly vybrány čtyři kontrastní látky, a to Magnevist<sup>®</sup> (lineární), Multihance<sup>®</sup> (lineární), Dotarem<sup>®</sup> (makrocyclická) a Gadovist<sup>®</sup> (makrocyclická). Všechny UV experimenty byly realizovány pomocí zařízení, vybaveného vysokotlakou rtuťovou výbojkou (200 W) produkující záření o vlnové délce 220 – 500 nm. Vzorky o objemu 25 ml byly umístěny pod kapalinovým světlovodem v kádinkách z polymethylpentenu s magnetickým míchadlem. Ozařování vzorků trvalo vždy 90 minut a každých 10 minut bylo odebráno 500  $\mu$ l pro speciální analýzu provedenou pomocí interakční kapalinové chromatografie (HILIC) a ICP-MS, a HILIC s hmotnostní spektrometrií s ionizací elektrosprejem (ESI-MS). Výsledky ukázaly, že u GBCA Magnevist<sup>®</sup>, Dotarem<sup>®</sup> a Gadovist<sup>®</sup> nedošlo k degradaci chelátu a snížení jejich koncentrace ve vzorku. U kontrastní látky Multihance<sup>®</sup> došlo k výraznému poklesu až o 97 %. Předpokladem je, že přítomný aromatický systém v postranním řetězci snižuje stabilitu celého komplexu absorpcí UV záření [87].

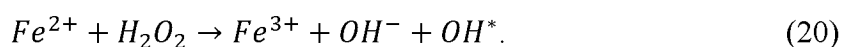
Multihance<sup>®</sup> byl dále zkoumán v otázkách tvorby transformačních produktů. Působením UV záření došlo po 20 minutách ke vzniku 8 transformačních produktů, jež všechny obsahovaly atom Gd. Ze získaných dat o struktuře nových komplexů je pravděpodobné, že tyto transformační produkty budou v životním prostředí degradovatelné, neboť ozařování těchto produktů vedlo k degradaci 84 % z celkové sumy. To ukazuje potenciál těchto transformačních produktů uvolňovat  $Gd^{3+}$  ionty do povrchových vod [87].

### 1.4.3.3 Fotokatalýza

Fotokatalytické procesy jsou součástí pokročilých oxidačních procesů (AOPs). AOP se obecně vyznačují tvorbou hydroxylových a sekundárních radikálů, které jsou zodpovědné za degradaci organického znečištění odpadních vod. Jejich cílem je oxidace/mineralizace organických látek až na základní anorganické sloučeniny  $CO_2$ ,  $H_2O$ , anorganické ionty kovů apod. Mezi AOP systémy generující hydroxylové radikály se řadí kombinace: dvou oxidantů ( $O_3/H_2O_2$ ), katalyzátoru a oxidantu ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), ozařování a oxidantu (UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ), ozařování a katalyzátoru (UV/ $TiO_2$ ), ozařování, katalyzátoru a oxidantu (UV/ $TiO_2/H_2O_2$ ) a oxidantu ( $H_2O_2$ ) a působení ultrazvuku. Ačkoliv jsou tyto techniky velmi účinné při odstraňování organických polutantů, vysoké nároky na energii představují jedno z hlavních ekonomických negativ těchto technik [66; 88].

Fotokatalytické procesy se rozdělují podle typu katalyzátoru na heterogenní a homogenní. U **heterogenní katalýzy** absorbují dispergované tuhé částice fotokatalyzátoru ( $\text{TiO}_2$ ) velkou část záření UV spektra a generují oxidanty z rozpuštěného kyslíku nebo molekul vody *in-situ*, zejména hydroxylové radikály. Výhodou heterogenní fotokatalýzy je, že pracuje při teplotě prostředí, kyslík potřebný pro reakci je získáván z atmosféry (rozpuštěný kyslík ze vzduchu) a že nejvíce používaný fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  je levný a šetrný k životnímu prostředí [66; 89].

**Homogenní fotokatalýza** se provádí reakcí  $\text{Fe}^{2+}$  iontů s  $\text{H}_2\text{O}_2$  nazývanou Fentonova reakce, kdy reakcí železnatých iontů a peroxidu vodíku vznikají hydroxylové radikály podle rovnice č. 20:



Ty interagují s organickými látkami a oxidují je. Ozařování světlem o vlnové délce do 580 nm vede k redukci vzniklého železitého iontu  $\text{Fe}^{3+}$  a k regeneraci  $\text{Fe}^{2+}$ , což je zásadní pro kontinuální průběh Fentonovy reakce. Kompletní mineralizace organických látek je náročná, zejména při čištění odpadních vod s obsahem karboxylových kyselin a jejich meziproductů, které nejsou dále degradovatelné touto metodou. Nicméně bylo zjištěno, že železité ionty formují se vzniklými organickými radikály komplexy, které mohou být fotolýzovány s velmi vysokými výtěžky. To platí i pro komplexy Fe a karboxylových kyselin. Výhody Fentonovy reakce jsou především nízké náklady, neboť jak peroxid vodíku, tak železnaté soli jsou levné, dostupné a v životním prostředí neškodné. Peroxid vodíku se rozkládá na vodu a kyslík. Železo je druhým nejhojnějším kovem v přírodě. Oproti heterogenní fotolýze pomocí  $\text{TiO}_2$  lze využít při Fentonově reakci celé spektrum viditelného záření, což zvyšuje množství fotonů podílejících se na homogenní fotolýze a také celkovou účinnost degradace [66].

Studii o fotokatalytickém čištění odpadních vod obsahující GBCA je velmi málo a zjistily relativně nízkou efektivnost odstranění. Konečnými produkty všech oxidačních procesů jsou v případě alespoň částečné degradace GBCA transformační produkty Gd-komplexů, u kterých je diskutována jejich toxicita, a volné ionty gadolinia, u kterých byla toxicita již prokázána [89].

Alvarez-Aguiñaga a kol. (2022) testovali účinnost rozložení GBCA, konkrétně vodného roztoku kontrastní látky Dotarem<sup>®</sup> pomocí tří fotokatalytických procesů, působením  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Fotokatalytická aktivita byla testována s UV lampou jako zdrojem záření o vlnové délce 254 nm. Byla zkoumána i samotná fotolýza vodného roztoku. Do reaktoru bylo přidáno 10 ml roztoku Dotaremu<sup>®</sup> a 0,1 g fotokatalyzátoru. Ozařování probíhalo po dobu



4 hodin po 30–minutové adsorpci ve tmě. Podle předem stanovených časových intervalů byly odebírány alikvotní vzorky o objemu 150  $\mu\text{l}$  a analyzovány. Bylo zjištěno, že konverze Dotaremu<sup>®</sup> pomocí fotolýzy byla účinnější (42 %) než fotokatalytické procesy.  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalyzátor dosáhl přeměny 29 %, kdežto heterogenní fotodegradace pomocí  $\text{TiO}_2$  39 %. V případě  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bylo použito viditelného světla jako zdroje záření s cílem prozkoumat vliv iontů železa na stabilitu Gd-komplexu. Při koncentraci kontrastní látky jako u ostatních experimentů ( $c = 375,93 \text{ mg/l}$ ) nebyla po 90 minutách ozařování pozorována žádná degradace. Nicméně při nižší koncentraci ( $c = 1 \text{ mg/l}$ ) došlo za stejnou dobu k 10% konverzi a po 20 hodinách se procento zvýšilo až na 96 %. Během fotoreakcí v přítomnosti materiálů obsahujících Fe byly identifikovány deriváty Fe-DOTA, což dokazuje transmetalaci iontů  $\text{Gd}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  [88].

Dávila-Jiménez a kol. (2018) testovali účinnost zachycení a degradace Dotaremu<sup>®</sup>  $\text{TiO}_2/\text{C}$  kompozitem, který kombinuje imobilizované fotokatalytické vlastnosti s velmi účinným adsorbentem (aktivní uhlí). Kompozit byl připraven jednostupňovým postupem reakcí semen guavy s vodným roztokem síranu titanylu  $\text{TiOSO}_4$ , který v přítomnosti vody hydrolyzuje na hydratovaný oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ . Následnou karbonizací při 500 °C vzniklo tepelně aktivované uhlí. Při použití umělého zdroje imitujícího sluneční záření funguje kompozit jako fotokatalyzátor. Při použití  $\text{TiO}_2/\text{C}$  kompozitu bylo dosaženo 95% rozkladu Dotaremu<sup>®</sup>. V porovnání s klasickým  $\text{TiO}_2$  je fotodegradace pomalejší. Na druhou stranu kompozit  $\text{TiO}_2/\text{C}$  má tu výhodu, že po ukončení fotokatalytického procesu není třeba složitých technik odstředování nebo filtrace, stačí pouze nechat kompozit dekantovat a oddělit. Významnou výhodou je též simultánní adsorpce volných iontů Gd a transformačních produktů fotokatalýzy obsahující Gd, které je možné po separaci kompozitu zpětně získat desorpcí [89].

#### 1.4.3.4 Mikrovlnná mineralizace

Mikrovlnná mineralizace patří mezi mokré rozkladné procesy. Klasický mokrý rozklad se provádí minerálními kyselinami za zvýšené teploty a při atmosférickém tlaku. Organická matrice je nejdříve rozrušena kyselou hydrolyzou a její meziprodukty jsou následně oxidovány. Rozklad může probíhat v otevřeném (na vzduchu) nebo uzavřeném systému (mikrovlnná trouba, Parr bomby). Rychlost rozkladné reakce je závislá zejména na reakční teplotě. Té se dosahuje buď konvenčními technikami zahřívání (kovový blok, topná deska), nebo mikrovlnným ohřevem. Mikrovlnné elektromagnetické záření generované magnetronem vyvolává vibraci molekul díky pohybu iontů a rotaci dipólů. Nedochozí však ke změně struktury rozkládaného materiálu. Pracovní rozpětí frekvence při mikrovlnném rozkladu se pohybuje

mezi 300 MHz až 300 GHz. Pro rozklad chemických látek se v praxi používá frekvence okolo 2450 MHz. Při ní dochází k optimální absorpci energie materiálem, kdy důsledkem je jeho ohřev. Stěny rozkladných patron se primárně nezahřívají [90].

Jako rozkladná činidla mohou být použity minerální kyseliny např.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  či jejich směsi. Proces rozkladu lze podpořit přidavkem malého množství  $\text{H}_2\text{O}_2$  k rozkladnému činidlu, je zde však riziko exploze v důsledku vývinu plynného vodíku  $\text{H}_2$ . Jako nejúčinnější činidlo se dle studií jeví  $\text{HClO}_4$ , nicméně práce s kyselinou chloristou je velice náročná co se týká bezpečnosti práce. Při neopatrném zacházení i s malým množstvím může dojít k úniku par kyseliny chloristé a jejich explozi. Z tohoto a i ekonomických důvodu se nejčastěji používá jako rozkladné činidlo  $\text{HNO}_3$ , popřípadě směs  $\text{HNO}_3$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vzorky s rozkladným činidlem jsou během mineralizace hermeticky uzavřeny v plastových tlakových nádobách, ve kterých dochází při zahřívání ke vzniku par rozkladného činidla. Tím se zvyšuje tlak uvnitř nádoby, jehož maximum se pohybuje mezi 190 – 220 °C (tenze par) v závislosti na druhu použitého rozkladného činidla. Při těchto teplotách se tlak uvnitř rozkladných nádob může pohybovat mezi 1 – 12 MPa v závislosti na typu rozkladné nádoby, typu mineralizátoru či době rozkladu, která může být 5 – 90 min. Pomocí mikrovlnné mineralizace lze rozkládat anorganické i organické látky na základní anorganické produkty, podobně jako při oxidaci hydroxylovými radikály. Výslednými produkty jsou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a v závislosti na výběru rozkladného činidla příslušné rozpuštěné soli přítomných kovů a plynné oxidy jako  $\text{NO}_x$  či  $\text{SO}_2$ . Výhodou mikrovlnného rozkladu oproti konvenčním metodám zahřívání je zvýšení ekonomické efektivity díky výrazně kratší době rozkladu, úspoře kyselin a snížení kontaminace materiálu vnějším prostředím (pokud pracujeme v uzavřeném systému tento problém téměř zaniká) [90; 91].

Do dnešního dne nebyly publikovány studie zabývající se mikrovlnným rozkladem GBCA na základní anorganické sloučeniny za účelem opětovného využití Gd. Neexistuje zobecněná metodika pro mokré rozklady s mikrovlnným ohřevem, kvůli široké škále matic. Nicméně je zde značný prostor pro inovace a bližší prozkoumání. Mikrovlnná mineralizace může představovat zajímavou alternativu ke konvenčním technikám nakládání s odpadním GBCA (spalování, zplyňování) [92].

#### 1.4.4 Osud odpadních GBCA

V nemocnicích a dalších zdravotnických zařízeních výše zmiňované techniky zachytu nebo degradace GBCA nejsou v praxi využívány. Většina zdravotnického odpadu, který je označován jako nebezpečný, je tepelně zpracován ve spalovnách nebezpečného odpadu (NO), které jsou situovány buď přímo v místě vzniku odpadu (nemocniční spalovny), nebo je NO předán externím subjektům ke zpracování (soukromé spalovny) [93; 94].

Česká republika disponuje dle údajů ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav) 22 spalovnami nebezpečného odpadu. Provozovateli jsou firmy podnikající v oblasti odpadového hospodářství, nemocnice a průmyslové závody. Celková kapacita činí 107 904 t/rok. 8 spaloven nebezpečného odpadu v ČR provozují nemocnice, a to v Praze, Benešově, Trutnově, Hradci Králové, Pardubicích, Luži na Chrudimsku, Znojmě a Uherském Hradišti s celkovou kapacitou 9470 t/rok [94].

V praxi jsou odpadní GBCA společně s použitými injekčními stříkačkami a lahvičkami podrobeny procesu tepelného zpracování (spalování/zplyňování). **Spalování** je proces suché oxidace chemických látek při vysokých teplotách, kdy se organický a hořlavý materiál mění na anorganickou nehořlavou hmotu. Spalování se dělí na fáze: sušení (50 – 200 °C), odplynění (250 – 400 °C), zplyňování (400 – 600 °C) a hoření (> 600 °C). Podle dat z referenčních dokumentů nejlepších dostupných technik BAT (Best Available Techniques) je v Evropě 67 % zdravotnického odpadu spalováno ve statických topeništích. Ty musí být opatřeny technikami koncového čištění spalin a zachytu pevných částic. Udává se, že z 1 tuny spáleného zdravotnického odpadu zůstane 250 – 350 kg popílku, popelu a strusky. Zejména popílek, jenž představuje asi 10 % celkového množství tuhých spalin je velmi toxický, neboť funguje jako nosič těžkých kovů a tuhých produktů nedokonalého spalování [93; 95; 96].

Právě v popílku se hromadí odpadní gadolinium ze spálených GBCA, avšak část gadolinia je zakomponována do taveniny směsi skla z lékovek a dalšího zdravotního vybavení. Tzv. slinek je odpichován v nejspodnější části spalovací pece a dále využíván jako stavební materiál. Gadolinium ve formě slinku není možné z hlediska technické a ekonomické náročnosti dále recyklovat [46].

Zbýlých 33 % zdravotnického odpadu je podle referenčních dokumentů BREF (Reference Document on Best Available Techniques) zpracováno procesem zplyňování. **Zplyňování** je proces částečného spalování organických látek v přítomnosti zplyňovacího prostředku ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) za zvýšeného tlaku, kdy vznikají plyny, které je možné využít jako

vstupní surovinu nebo jako palivo v jiných procesech. Výhodou oproti spalování je vznik menšího objemu plynu ve srovnání s objemem spalin ze spalování (při použití čistého kyslíku až 10krát menší), materiálové a energetické využití syntézního plynu a akumulace většiny tuhých zbytků do strusky (ve vysokoteplotních struskových zplyňovačích). Nevýhodou oproti spalování je převládající vznik CO před CO<sub>2</sub> (důsledek nedokonalého spalování) a vysoké energetické náklady dané vysokými provozními teplotami (až 1600 °C) a tlaky (až 45 bar). Reakční podmínky a produkty obou procesů jsou uvedeny v tabulce č. 11 [95].

Tabulka 11: Typické reakční podmínky a produkty vybraných spalovacích procesů [95]

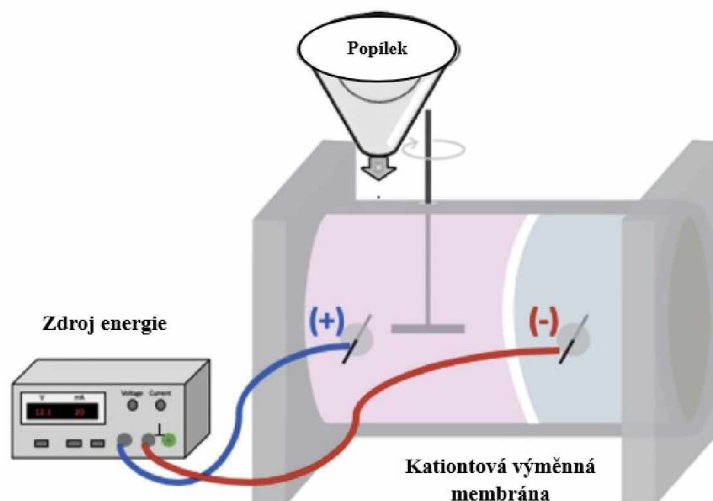
	Spalování	Zplyňování
<b>Reakční teplota (°C)</b>	800 – 1450	500 – 1600
<b>Provozní tlak (kPa)</b>	100	100 – 4500
<b>Atmosféra</b>	Vzduch	Zplyňovací prostředek (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)
<b>Stechiometrický poměr</b>	> 1	< 1
<b>Produkty procesu v:</b>		
• <b>plynné fázi</b>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>
• <b>pevné fázi</b>	popel, popílek, struska	popel, struska

V obou zmíněných procesech vzniká jako produkt tuhý odpad veden jako nebezpečný. Ten je ukládán do tzv. bunkrů, speciálně zabezpečených skládek, které jsou konstruovány tak, aby zabraňovaly emisím polutantů a těžkých kovů do životního prostředí. V opačném případě hrozí jejich uvolňování do půdy, spodních vod nebo řek a to zvláště při kontaktu s vodou nebo povětrnostními vlivy. Řada spaloven je vybavena bunkry, které mohou pojmut mezi 500 – 2000 m<sup>3</sup> popela a strusky a jsou situovány v těsné blízkosti spalovacího zařízení [95; 96].

Zdravotnický odpad je překvapivě podobný odpadu z kancelářských budov nebo hotelů, kde majoritu představuje papír, lepenka či potravinové obaly. Při uplatnění vhodných systémů třídění lze množství zdravotnického odpadu snížit na 2 – 25 % hmot., a tak snížit náklady na likvidaci [93].

Takto se nicméně nezbavíme gadolinia přítomného v popílku, pouze snížíme celkový objem popela a strusky. Řešení může přinést elektrodialýza popela. Couto a kol. (2020) zkoumaly možnost získávání REE z uhelného popela pomocí elektrodialýzy. Celý proces sestává ze 3 kroků: převedení REE z tuhé matrice do kapalné fáze, přenos REE ke katodě skrz katexovou membránu a nakonec separace REE v katodovém prostoru. Experiment byl

prováděn na bitumenovém a antracitovém popelu s obsahem Gd 3,9; respektive 9,4 mg/kg. REE byly ve válcové cele obsahující anodu, katodu a iontově selektivní membránu extrahovány do kapalné fáze v anodovém prostoru při  $\text{pH} < 2,5$  s účinností LREE ze 70 – 99 % a HREE ze 17 – 88 %. Ukázalo se, že Gd (HREE) se v experimentech chová, co se týče migrace skrz iontově selektivní membránu a účinnosti extrakce, podobně jako LREE, což bylo překvapivé. Touto metodou bylo získáno z uhlého popela celkem 50 % LREE a 38 – 50 % HREE, včetně Gd. Kritickými parametry je zejména hodnota  $\text{pH}$  a velikost elektrického napětí. Dalším důležitým parametrem je způsob separace jednotlivých získaných REE z katolytu (roztok v katodovém prostoru). Vzhledem k velmi kyselému  $\text{pH}$  anolytu (roztok v anodovém prostoru) nelze použít kyseliny k podpoře desorpce. Řešení může představovat selektivní srážení REE, které lze za tímto účelem spojit s procesem elektrodialýzy. Schéma na obrázku č. 15 popisuje princip provedení experimentu Coutem a kol. [97].



Obrázek 15: Schéma dvoukomorového elektrodialytického článku [97]

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Přehled chemikálií a vzorků

- Demineralizovaná voda
- Hexahydrát dusičnanu gadolinitého  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Sigma Aldrich, Co., USA)
- Injekční roztok kontrastní látky Gadovist<sup>®</sup>, Gadobutrolum 1 mmol/ml (604,72 mg/ml), číslo šarže: KT0934P (Bayer Pharma AG, Berlín, Německo)
- Kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$  65%, p.p. (PENTA s.r.o., Praha, ČR)
- Močovina, p.a., PND 31-762-64 (LACHEMA, o.p., Brno)
- Jednoprvkový certifikovaný standardní roztok Gd  $999 \pm 4 \mu\text{g/ml}$ , 4 %  $\text{HNO}_3$ , 140-051-645 (PlasmaCAL, SCP Science, Kanada)
- Aceton, p.a. (Lach-Ner s.r.o., ČR)
- Ethanol 96%, p.a. (Lach-Ner s.r.o., ČR)
- Oplachové vody z lahvíček a stříkaček obsahující nevyužité GBCA (Fakultní nemocnice Hradec Králové, Nemocnice Pardubice, Multiscan s.r.o.)
- Vzorky popílku a strusky z nemocničních spalovny Nemocnice Pardubice a Teplárny ve Dvoře Králové nad Labem

### 2.2 Laboratorní pomůcky

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

### 2.3 Použité přístroje a software

- Zařízení pro přípravu ultra-čisté vody Ultra Clear GP TWF UV UF TM (Evoqua Water Technologies, Německo)
- Laboratorní váhy VIBRA SA-120CE (Shinko Denshi Co., Ltd., Japonsko)
- Třepačka rotační RSR 01 (Labio, ČR)
- Mikrovlnné rozkladné zařízení SpeedWave MWS-2 (Berghof GmbH, Německo)
- Laboratorní sušárna UM 400 (Mettler, Německo)

- Optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES spektrometr) Integra 6000 (GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Austrálie)
- 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)
- Topná deska Stuart CB300 (BioCote, Velká Británie)
- Termogravimetr SDT-Q600 (Thermal Analysis, Velká Británie)
- Vysokoteplotní analyzátor TOC/TN Formacs<sup>HT/TN</sup> (Skalar, Holandsko)
- Sada aplikací Microsoft Apps pro velké organizace (Microsoft corporation, USA)
- Softwarový program GaBi Professional verze 10.7.0.183 (Sphera<sup>®</sup>)

### 2.3.1 SpeedWave MWS-2

K rozkladu organického materiálu byl použit mikrovlnný mineralizátor SpeedWave MWS-2 (Berghof, Německo). Mikrovlnné záření je vytvářeno bezpulzním regulovatelným magnetronem o frekvenci 2,45 GHz, který zajišťuje mikrovlnný výkon až 1000 W. Mikrovlnný systém je vhodný pro provádění chemického rozkladu organických i anorganických vzorků za vysokého tlaku a teploty až 230 °C, krátkodobě lze pracovat při teplotách 260 °C a tlaku až 150 bar v závislosti na typu rozkladné nádoby. Pro účely diplomové práce byly použity tlakové rozkladné nádoby typu DAC-70 o objemu 70 ml. Nádoby DAC-70 disponují silnostěnnou vložkou vyrobenou z teflonu TFM, samotné rozkladné nádoby jsou vyrobeny z materiálu PEEK, odolné vůči vysokým teplotám. V rámci jednoho rozkladného cyklu lze rozložit až 5 vzorků v 5 nádobách typu DAC-70. Jako rozkladná činidla jsou využívány minerální kyseliny, zejména 65% HNO<sub>3</sub>, HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mineralizátor SpeedWave MWS-2 byl speciálně vyvinut pro zpracování vzorků před následnými analýzami AAS, popřípadě ICP spektrometrem [98].

Mikrovlnný mineralizátor SpeedWave MWS-2 disponuje prstencem pro ukotvení rozkladných nádob a odsáváním vznikajících kyselých plynů uprostřed rotoru mineralizátoru. Vývod odsávání je veden PFA hadicí do odtahu digestoře. IR teplotní senzor vestavěný uvnitř přístroje umožňuje přesné a rychlé sledování teplot uvnitř rozkladných nádob. Mikrovlnné záření je regulováno vestavěnou řídicí jednotkou s dotykovým LCD displejem, kde lze libovolně volit mezi přednastavenými programy podmínek rozkladu (P1 – P7), popřípadě pomocí displeje nastavit nové podmínky programu P0 [98].

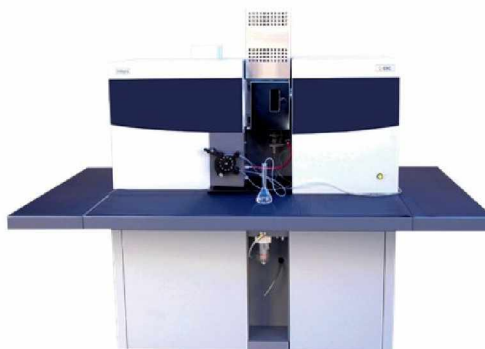
Základní podmínky rozkladu, které budou v rámci experimentální části optimalizovány jsou uvedené v tabulce č. 12. Zvolené podmínky vycházejí z přednastavených programů mineralizátoru pro vzorky vodných roztoků. Zařízení pro MW rozklad pracuje ve třech po sobě jdoucích fázích: nahřívací, rozkladné a chladicí. Jednotlivé fáze jsou charakterizovány maximální teplotou, časem a příkonem. Základní množství rozkladných činidel je 5 ml 65% HNO<sub>3</sub> pro každou rozkladnou nádobu, přičemž je nutné dodržet minimální celkový objem během jednoho rozkladného cyklu, který pro SpeedWave MWS-2 činí 20 ml. V případě použití menšího množství rozkladných činidel je třeba doplnit chybějící objem demineralizovanou vodou rovnoměrně do všech rozkladných nádob.

Tabulka 12: Základní podmínky mikrovlnného rozkladu

Fáze rozkladu	Teplota (°C)	Čas (min)	Příkon (%)
I	170	15	80
II	200	20	80
III	50	25	40

### 2.3.2 ICP-OES spektrometr Integra 6000

Analýza vzorků s obsahem kontrastních látek na bázi gadolinia (GBCA), respektive jejich mineralizátu, byla provedena pomocí opticko-emisního spektrometru s buzením v indukčně vázaném plazmatu Integra 6000 od společnosti GBC (Austrálie) (obrázek č. 16).



Obrázek 16: Opticko-emisní spektrometr Integra 6000 [98]

Systém vnášení vzorku se skládá z peristaltické pumpy, skleněné cyklonické mlžné komory a pneumatického zmlžovače. Pomocí peristaltické pumpy je vzorek nasáván do pneumatického zmlžovače, kde je z kapalný vzorek převeden na jemný aerosol. Ve skleněné cyklonické mlžné komoře je aerosol zbaven hrubých kapek a nosným plynem je vnášen do argonového indukčně vázaného plazmatu. Plazma je formováno volně běžícím



vysokofrekvenčním generátorem plazmatu s frekvencí 40,68 MHz a maximálním výkonem 1 500 W. Přenos vysokofrekvenčního proudu do proudu plynného argonu (99,999 %) zajišťuje měděná cívka se třemi závity, která je chlazená vodou. Optickou jednotkou je argonem proplachovaný a termicky stabilizovaný monochromátor typu Czerny-Turner. Rozsah vlnových délek monochromátoru je 160 – 800 nm. V detekčním systému je umístěn fotonásobič, využívající „solar blind“ trubice R7154 pro detekci UV záření a širokopásmové trubice R928 pro viditelnou oblast, k docílení optimální citlivosti v UV i VIS spektru. Meze detekce přístroje jsou nízké, okolo jednotek  $\mu\text{g/l}$ . Přístroj je obsluhován pomocí počítače s nainstalovaným softwarem GBC Quantima 3.03, jenž je plně kompatibilní s operačními systémy Windows. V praxi lze přístroj využít pro stanovení více než 70 prvků pro analýzu vzorků z oblasti zemědělství, petrochemie, zdravotnictví či vzorků jídla a nápojů. Lze analyzovat jak vzorky s anorganickou maticí, tak organickou. Je však nutné případné zakalené vzorky zfiltrovat pro eliminaci rizika ucpání hadiček transportující vzorek do zmlžovače a potenciálního znehodnocení výsledků analýzy [98; 99]. Parametry nastavení ICP-OES Integra 6000 jsou uvedeny v tabulce č. 13. Nastavení spektrometru bylo stejné u všech analyzovaných vzorků.

Tabulka 13: Parametry nastavení opticko-emisního spektrometru Integra 6000

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Průtok vnějšího plynu	0,4 l/min	Příkon generátoru	1000 W
Průtok plazmového plynu	10 l/min	Výška pozorování	5 mm
Průtok nosného plynu	0,52 l/min	Odečítání signálu	1 s
Tlak	240 – 260 kPa	Korekce pozadí	Pevný bod
Rychlost pumpy	10 rpm	Počet opakování měření	3

Tabulka č. 14 obsahuje zvolené analyzované prvky pro účely této diplomové práce a specifikace jejich analýzy pomocí ICP-OES Integra 6000.

Tabulka 14: Specifikace analýzy C a Gd pomocí ICP-OES

Prvek	$\lambda^1$ (nm)	PTM <sup>2</sup> (V)	KP <sup>3</sup> (nm)	LOD <sub>I</sub> <sup>4</sup> (mg/l)
C	193,032	600	0,0183 (zprava)	0,15
Gd	336,223	560	0,0453 (zleva)	0,0453

<sup>1</sup>  $\lambda$  – vlnová délka (nm)

<sup>2</sup> PTM – napětí na fotonásobiči (V)

<sup>3</sup> KP – korekce pozadí (nm)

<sup>4</sup> LOD<sub>I</sub> – instrumentální limit detekce (mg/l)

## 2.4 Příprava roztoků a vzorků

### 2.4.1 2M HNO<sub>3</sub>

Kyselina dusičná o koncentraci 2 mol/l byla připravena doplněním 140 ml 65% HNO<sub>3</sub> demineralizovanou vodou do objemu 1000 ml. Kyselina byla použita pro loužení potřebného skleněného a plastového nádobí, kdy jeden loužicí cyklus trval alespoň 24 hodin. Dále byla využita pro loužení vzorků popílku a strusky z nemocničních spaloven a tepelných elektráren (spalování uhlí).

### 2.4.2 Kalibrační roztoky

Kalibrační standardy pro analýzu gadolinia a uhlíku byly připraveny z komerčně dostupných čistých látek (močovina) a jednoprvkového kalibračního standardu prvku Gd a demineralizované vody.

Kalibrační řada pro potřeby měření koncentrace gadolinia na ICP-OES byla připravena z jednoprvkového certifikovaného standardního roztoku Gd o koncentraci 1 g/l. Řada se skládala ze standardů o koncentraci 10; 5; 1; 0,5 a 0,1 mg/l. Roztoky o koncentraci 10 až 1 mg/l byly připraveny pipetováním předem vypočteného objemu, koncentrace 0,5 a 0,1 mg/l byly připraveny s využitím již připraveného standardu o koncentraci 10 mg/l. Pro stabilizaci Gd standardů byla v závislosti na objemu odměrných baněk použitých pro přípravu kalibrační řady použita 65% HNO<sub>3</sub> v množství 1 % obj.

Kalibrační řada pro potřeby měření koncentrace uhlíku na ICP-OES byla připravena z roztoku o koncentraci 1 g/l, který byl připraven rozpuštěním 1,25 g močoviny v 250ml odměrné baňce její objem doplněn po rysku demineralizovanou vodou. Z tohoto roztoku byly pipetovány definované objemy k přípravě roztoků uhlíku o koncentracích 100, 50 a 10 mg/l do odměrných baněk s předem daným objemem. Kalibrační řada uhlíku se pro nestálost roztoku (možnost vytěkání části uhlíku ve formě oxidu uhličitého) připravovala opakovaně před každou analýzou.

### 2.4.3 Vzorky kontrastních látek na bázi gadolinia

Pro účely optimalizace rozkladného procesu a následné analýzy mineralizátu pomocí ICP-OES byl zvolen **injekční roztok kontrastní látky Gadovist<sup>®</sup>** (c = 1 mol/l) s účinnou látkou gadobutrolum.

**Vzorky odpadních GBCA** získané v rámci bakalářské práce Petry Kubitové ze tří radiologických pracovišť (Fakultní nemocnice v Hradci Králové, Nemocnice Pardubice

a soukromé kliniky Multiscan s.r.o.) byly se souhlasem autora použity pro účely této diplomové práce jakožto reálné vzorky oplachových vod odpadních lahvíček a stříkaček se zbytkovým obsahem GBCA. Ze souboru vzorků bylo vybráno 10 nádobek reprezentujících 4 různé kontrastní látky Gadovist<sup>®</sup>, ProHance<sup>®</sup>, Dotarem<sup>®</sup> a Clariscan<sup>®</sup> o různých koncentracích Gd, které byly stanoveny v rámci zmiňované BP. Vzhledem k relativně nízkým koncentracím Gd bylo nutné oplachové vody zakonzentrovat před MW rozkladem. Zakonzentrování bylo provedeno pomocí topné desky o příkonu 1200 W a 250ml kádinek, kdy bylo ze 100ml lahvíček obsahující oplachové vody pipetováno 50 ml pro odpaření do sucha. Odpaření probíhalo vždy pro 5 vzorků najednou, přičemž jeden odpařovací cyklus trval okolo 30 minut. Po odpaření byly kádinky s kontrastními látkami zcela vysušeny v horkovzdušné sušárně s odsáváním pro odpaření vody ulpívající na stěnách kádinek. Vysušené kádinky s obsahem GBCA byly 3x vymyty demineralizovanou vodou a obsah kvantitativně převeden do 25ml odměrných baněk, jež byly doplněny po rysku. Takto byly oplachové vody ze zvolených vzorků zakonzentrovány 2x oproti původní koncentraci, což pro následující MW rozklad a analýzu na ICP-OES bylo dostatečné. Tabulka č. 15 popisuje soubor vzorků oplachových vod z radiologických pracovišť zvolené pro účely diplomové práce.

Tabulka 15: Seznam reálných vzorků oplachových vod s GBCA

Číslo	Kontrastní látka	Objem <sup>5</sup> (ml)	Původní konc. <sup>6</sup> (mol/l)	Konc. Gd <sup>7</sup> (mg/l)	Množství Gd v 50 ml vz. <sup>8</sup> (mg)	L/S <sup>9</sup>
1.	Gadovist <sup>®</sup>	30	1	5,446	27,23	L
2.		7,5		5,331	6,663	S
3.	ProHance <sup>®</sup>	17	0,5	12,47	15,59	S
4.				9,584	11,98	S
5.	Clariscan <sup>®</sup>	15	0,5	6,371	7,963	S
6.				2,065	2,581	S
7.	Dotarem <sup>®</sup>	10	0,5	3,554	4,442	L
8.				5,744	7,180	L
9.		15		4,598	5,748	L
10.				4,101	5,126	L

<sup>5</sup> Původní objem injekčního roztoku v lahvičce/stříkačce (ml)

<sup>6</sup> Koncentrace kontrastní látky v původním objemu (mg/l)

<sup>7</sup> Koncentrace naměřená v rámci BP Kubitové pomocí ICP-OES (mg/l)

<sup>8</sup> Vypočtené množství gadolinia v 50 ml oplachových vod (mg)

<sup>9</sup> L/S – lahvička/stříkačka

#### 2.4.4 Vzorky popílku a strusky ze spaloven

Vzorky popílku a strusky byly získány ze spalovny odpadu Nemocnice Pardubice a teplárny ve Dvoře Králové nad Labem, která spaluje uhlí. Příprava spočívala v loužení přesně definovaného množství vzorků 25 ml 2M HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O. Čtyři vzorky popílku a strusky (2x popílek, 2x struska) byly louženy ve 2 replikách vedle sebe kyselinou dusičnou a demineralizovanou vodou v poměru 1 : 10 (pevný vzorek : činidlo). Vzorky byly minimálně 24 hodin třepány v automatické třepačce a poté zfiltrovány, vhodně naředěny a připraveny pro stanovení koncentrace Gd metodou ICP-OES. Celkem bylo připraveno 16 výluhů popílku a strusky, 8 výluhu s 2M HNO<sub>3</sub> a 8 výluhů s H<sub>2</sub>O.

Tabulka č.16 shrnuje navážky každého vzorku a jejich původ. Bylo navažováno přibližně 2,5 g s přesností na 4 desetinná místa. Čísla 1 – 4 charakterizují původ vzorku, 1 – struska, spalování uhlí, Dvůr Králové nad Labem; 2 – struska, spalovna odpadu, Nemocnice Pardubice; 3 – popílek, spalovna odpadu, Nemocnice Pardubice; 4 – popílek, spalovna uhlí, Dvůr Králové nad Labem.

Tabulka 16: Navážky popílku a strusky pro loužení

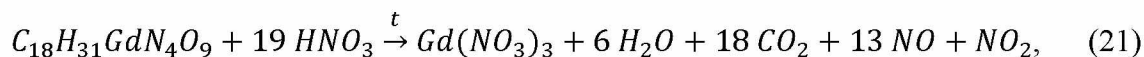
H <sub>2</sub> O			2M HNO <sub>3</sub>		
Číslo	Repliky (g)		Číslo	Repliky (g)	
	A	B		A	B
1.	2,5138	2,5164	1.	2,5086	2,5038
2.	2,5010	2,5030	2.	2,5010	2,5104
3.	2,5018	2,5042	3.	2,5016	2,5014
4.	2,5016	2,5078	4.	2,5026	2,5116

#### 2.5 Experimentální plán

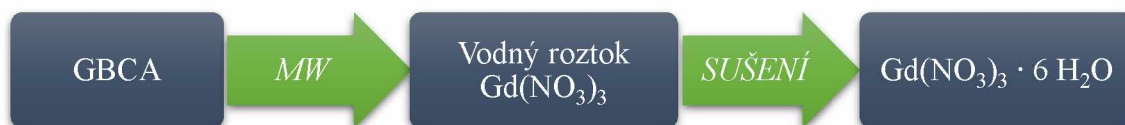
Pro naplnění zadání diplomové práce byl vytvořen experimentální plán chronologicky mapující jednotlivé kroky. Prvotním úkolem bylo provést literární průzkum s cílem najít vhodnou alternativní metodu nakládání s odpadními kontrastními látkami na bázi gadolinia oproti jejich konvenčnímu nakládání, a to spalování v nemocničních spalovnách společně s lahvičkami a stříkačkami, ve kterých jsou uchovávány. Kontrastní látky na bázi gadolinia jsou široce používané při radiologických vyšetřeních zobrazení magnetickou rezonancí.

Na základě literární rešerše bylo rozhodnuto otestovat **kyselý rozklad pomocí mikrovlnného záření**, který je v laboratorních podmínkách již dlouhou dobu známou a účinnou metodou rozkladu složitých matic vzorků na jednodušší formy vhodné pro analýzu např. pomocí ICP-OES nebo ICP-MS. V případě této diplomové práce byl testován kyselý MW rozklad GBCA a převedení Gd do anorganické formy pomocí kyseliny dusičné. Předpokládaným produktem MW rozkladu je hexahydrát dusičnanu gadolinitého. Stejně jako v případě MW rozkladu jsou anorganické sole výsledkem zpracování rud obsahujících gadolinium a ostatní REE. Ve této formě jsou REE připraveny pro další využití v širokém spektru průmyslu či výrobě špičkových technologií a jsou v současnosti označovány jako „vitamíny průmyslu“. Kontrastní látky na bázi gadolinia představují významnou část využití Gd ve světovém měřítku. Recyklace odpadních GBCA představuje ekonomicky zajímavý sekundární zdroj Gd, s nímž by se snížila poptávka po těžbě rud obsahující REE a snížilo by se vnášení antropogenního gadolinia do životního prostředí skrze nemocniční odpadní vody spalování nebezpečného odpadu.

Celý proces zpracování GBCA zahrnuje **MW rozklad** v kombinaci s kyselinou dusičnou, následným **odpařením vody** v mineralizátu a **vysušením vzniklé soli** (obrázek č. 17). Je předpokladem, že rozklad organického komplexu probíhá podle rovnice č. 21:



kdy produktem je vodný roztok hydratovaného dusičnanu gadolinitého a plynný oxid uhličitý a oxidy dusíku, které jsou odsávány digestoří. Tato rovnice je vztažena na konkrétní kontrastní látku, Gadovist®.



Obrázek 17: Schéma převedení Gd do jednodušší formy

V rámci diplomové práce jsou zvolené **parametry procesu MW rozkladu** (množství rozkladných činidel, teplota rozkladu, doba rozkladu) **optimalizovány** s cílem co nejmenší spotřeby energie a rozkladných činidel. Testovanými činidly je kyselina dusičná a kombinace kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Kontrola účinnosti celého procesu je rozdělena na tři parametry: účinnost MW rozkladu, procentuální ztráty při manipulaci s GBCA a následným mineralizátem a výtěžek získaného dusičnanu gadolinitého.

Účinnost MW rozkladu je kontrolována analýzou množství uhlíku v připraveném roztoku z vysušeného produktu pomocí metody **TOC** (Total Organic Carbon) a **ICP-OES**. Vzhledem k větší dostupnosti a jednoduchosti analýzy je převážná většina vzorků analyzována pomocí ICP-OES, metoda TOC zastává roli porovnávací, standardní metody. Ztráty při manipulaci s GBCA a roztokem dusičnanu gadolinitého jsou zjišťovány pomocí analýzy koncentrace gadolinia metodou ICP-OES. Sušící krok je zahrnut do experimentu z důvodu vážení získaného dusičnanu gadolinitého. Vážením produktu je zjištěna výtěžnost celého procesu.

Výchozím materiálem pro optimalizaci MW rozkladu byl zvolen **injekční roztok kontrastní látky s obchodním názvem Gadovist®** s účinnou látkou gadobutrolum. Makrocyclický neiontový Gd-komplex byl vybrán z důvodu vysoké termodynamické a kinetické stability a dostupnosti. V současnosti je jednou z nejpoužívanějších kontrastních látek pro vyšetření magnetickou rezonancí na světě a patří mezi nejbezpečnější. Se znalostí základní specifikace injekčního roztoku Gadovistu®, jako je koncentrace, molární hmotnost účinné látky a molekulová struktura kontrastní látky (sumární vzorec), je možné zjistit teoretické množství Gd a C v definovaném objemu rozkládaného Gadovistu®. Tyto hodnoty jsou důležité pro výpočet účinnosti rozkladu organického uhlíku a účinnosti přenosu gadolinia. Tabulka č. 17 shrnuje důležité vlastnosti gadobutrolu, účinné látky Gadovistu®, esenciální pro další kroky experimentální části.

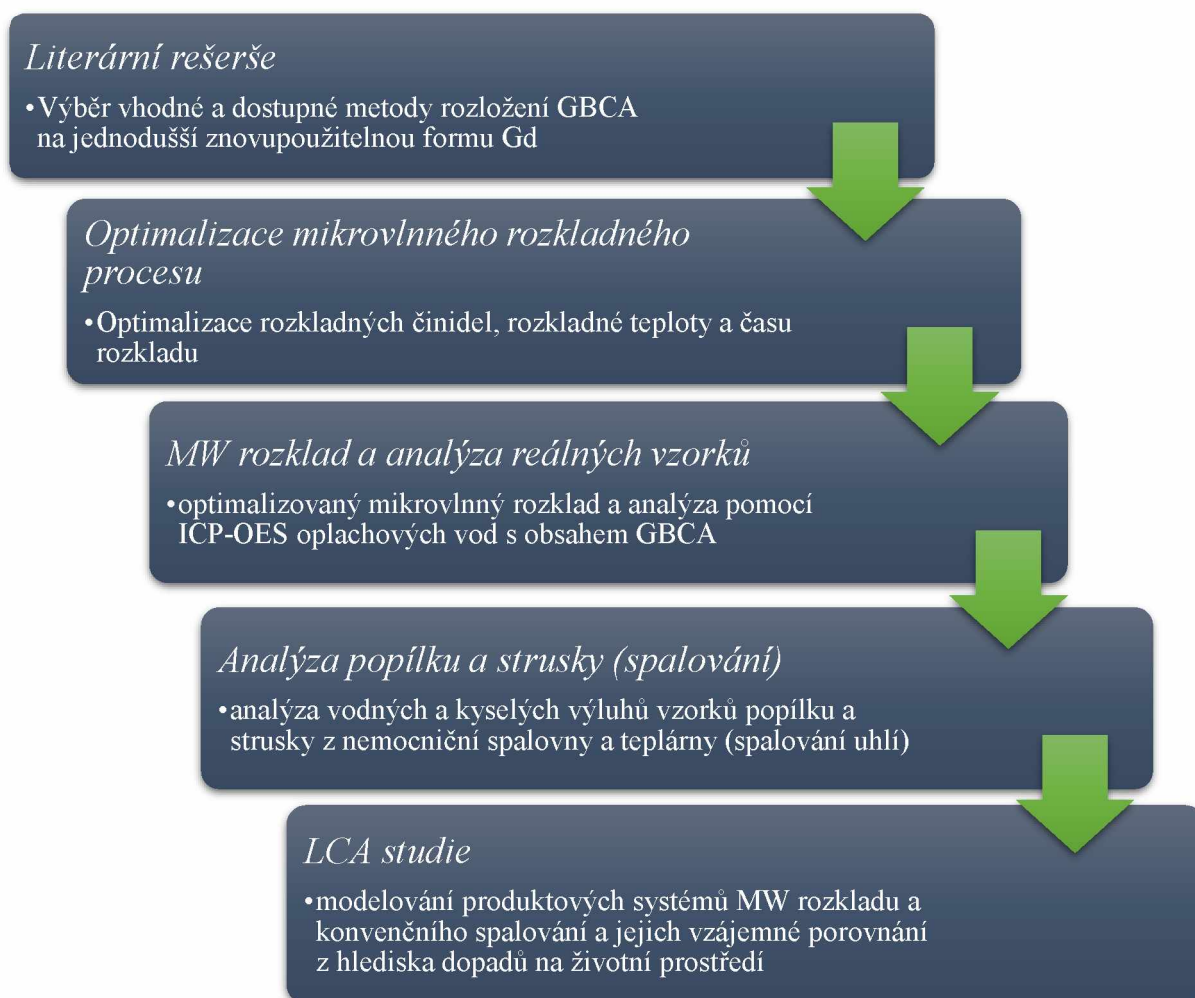
Tabulka 17: Koncentrace, molární hmotnost, hustota a sumární vzorec Gadovistu®

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Koncentrace roztoku	1 mol/l	Hustota	1,3 g/ml
Molární hmotnost	604,72 g/mol	Sumární vzorec	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> GdN <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

**Reálné vzorky nevyužitých GBCA** byly poskytnuty se souhlasem Petry Kubtové, jejíž bakalářská práce se zabývala kvantifikací odpadních GBCA, kdy součástí experimentální části bylo kvantitativní vymytí převedení nevyužitých kontrastních látek z lahviček a předpřipravených stříkaček do vodného roztoku. Oplachové vody byly připraveny provedením celkem 5 mycích cyklů. Vzniklé roztoky byly doplněny na definovaný objem (100 ml) a byla provedena analýza Gd pomocí ICP-OES. Připravené vzorky jsou použity v rámci této diplomové práce jako vzorky oplachových vod s obsahem GBCA. Vzhledem k velkému objemu oplachových vod a nízké koncentraci Gd je nutné reálné vzorky zakonzentrovat odpařením pomocí keramické topné desky (viz. podkapitola 2.1.8).

**Loužení a analýza vzorků popílku a strusky** ze spalování uhlí a nemocničního odpadu je prováděna s cílem zjistit množství Gd, jenž je během spalování adsorbováno na částice popílku/strusky. Ty mohou představovat další zdroj Gd pro znovuvyužití.

Výsledná data optimalizace společně s daty z BP Kubitové jsou využita při modelování **produktových systémů MW rozkladu a konvenčního spalování** v softwaru GaBi (Sphera®) s cílem porovnat je z hlediska posuzování životního cyklu. Hlavními výstupy experimentální části jsou: optimalizace MW rozkladu, diskuse nad efektivností metody pro zpracování reálných vzorků oplachových vod a LCA studie porovnávající nynější nakládání s GBCA s recyklací Gd pomocí MW rozkladu z hlediska dopadů na životní prostředí. Obrázek č. 18 schematicky znázorňuje celý plán experimentální části.

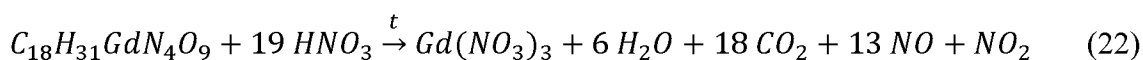


Obrázek 18: Experimentální plán diplomové práce

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 3.1 Optimalizace MW rozkladu

Pro optimalizaci mikrovlnného rozkladu byl použit injekční roztok Gadovistu<sup>®</sup> o koncentraci 1 mol/l. Mikrovlnné zařízení je schopné rozložit v jednom cyklu 5 samostatných vzorků. Pro jeden rozklad bylo zvoleno množství kontrastní látky 222  $\mu$ l, neboť bylo třeba získat takové množství dusičnanu gadolinitého, které by bylo možné zvážit a provést tak kontrolu výtěžnosti. Dle rovnice č. 21 bylo vypočítáno, že pro vážitelné množství 100 mg dusičnanu gadolinitého hexahydrátu je třeba 222  $\mu$ l Gadovistu<sup>®</sup>. Z množství pipetované kontrastní látky bylo možné spočítat množství gadolinia a množství organicky vázaného uhlíku. Výpočet je znázorněn rovnicemi č. 22 – 26.



$$n_{Gd(NO_3)_3} = \frac{m}{M} = \frac{0,100}{451,36} = 2,2155 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n_{Gadovist} \quad (23)$$

$$V_{Gadovist} = \frac{n}{c} = \frac{2,2155 \cdot 10^{-4}}{1} = 2,2155 \cdot 10^{-4} \text{ l} \doteq \mathbf{222 \mu l} \quad (24)$$

$$m_{Gd} = n_{Gado.} \cdot Ar_{Gd} \cdot 1000 = 2,22 \cdot 10^{-4} \cdot 157,25 \cdot 1000 \doteq \mathbf{34,9095 \text{ mg Gd}} \quad (25)$$

$$m_C = n_{Gado.} \cdot Ar_C \cdot SF \cdot 1000 = 2,22 \cdot 10^{-4} \cdot 12,011 \cdot 18 \cdot 1000 \doteq \mathbf{47,995 \text{ mg C}} \quad (26)$$

Teoretická množství gadolinia a uhlíku jsou přepočtena na pipetovaný objem kontrastní látky (rovnice č. 25 a 26). Tyto hodnoty v průběhu optimalizace sloužily k výpočtu účinnosti přenosu gadolinia (ztráty Gd v průběhu procesu) a účinnosti rozkladu organického komplexu (míra rozkladu organického C). Ze znalosti vyčíslené chemické rovnice rozkladu a pipetovaného množství kontrastní látky bylo vypočteno teoretické množství 65% kyseliny dusičné potřebné pro MW rozklad za předpokladu 100% výtěžnosti reakce. Výpočet je shrnut rovnicemi č. 27 – 30.

$$n_{HNO_3} = 19 \cdot n_{Gadovist} = 19 \cdot 2,22 \cdot 10^{-4} = 4,218 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (27)$$

$$m_{HNO_3} = n \cdot M_{HNO_3} = 4,218 \cdot 10^{-3} \cdot 63,01 \doteq 0,2656 \text{ g } 100\% \text{ HNO}_3 \quad (28)$$

$$m_{65\% \text{ HNO}_3} = \frac{100}{65} \cdot 0,2656 = 0,4086 \text{ g } 65\% \text{ HNO}_3 \quad (29)$$

$$V_{65\% \text{ HNO}_3} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,4086}{1,5049} \cdot 1000 = \mathbf{271,51 \mu l } 65\% \text{ HNO}_3 \quad (30)$$



### 3.1.1 Rozkladné činidlo

Pro účinnou mineralizaci kontrastní látky v zařízení SpeedWave MWS-2 bylo nutné použít oxidační činidlo. Jako rozkladné činidlo byla použita 65% kyselina dusičná, která je jednou z minerálních kyselin doporučených výrobcem Berghof. Bylo diskutováno i případné použití kyseliny dusičné v kombinaci s peroxidem vodíku, který by umocnil mineralizační proces. Nicméně vzhledem ke snaze použít během procesu co nejméně chemických látek nebyla směs  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  testována. Pro vypočtenou pipetaž kontrastní látky byla spočteno teoretické množství kyseliny potřebné pro rozklad (rovnice č. 30). MW zařízení SpeedWave MWS-2 pracuje obvykle s objemy činidel v řádech jednotek a nižších desítek ml. Optimalizační řada množství kyseliny byla zvolena následovně: 5, 4, 3, 2, 1, 0,8; 0,6; 0,4 a 0,2 ml 65%  $\text{HNO}_3$ . Dávkování patron bylo vždy řízeno pravidlem minimálního objemu v jedné mineralizační nádobě, který je výrobcem stanoven na 5 ml. Pro zajištění této podmínky byl zvolen objem směsi „ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ “ 5 ml v každé rozkladné nádobě viz. tabulka č. 18. Složení směsi se měnilo v závislosti na objemu kyseliny.

Podmínky rozkladu zařízení SpeedWave MWS-2 byly pro tuto část optimalizace na původních hodnotách doporučené výrobcem (viz tabulka č. 12). Rozložené vzorky byly sušeny 10 – 20 hodin při teplotě 110 °C pro následné vážení produktu a poté rozpuštěny v definovaném objemu demineralizované vody a připraveny k analýze pomocí ICP-OES a TOC. Výsledné hodnoty koncentrací analyzovaných prvků Gd a C byly přepočteny na účinnost přenosu Gd, respektive účinnost rozkladu organického uhlíku.

Tabulka č. 18 shrnuje výsledky analýzy uhlíku pomocí ICP-OES a TOC, analýzu gadolinia a vyvážky produktu mineralizace.

Tabulka 18: Optimalizace množství 65% HNO<sub>3</sub>

65% HNO <sub>3</sub> (ml)	Výtěžek rozkladu GBCA (%)			
	C <sub>ICP-OES</sub> <sup>10</sup>	C <sub>TOC</sub> <sup>11</sup>	Gd <sup>12</sup>	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O <sup>13</sup>
5	99,0	99,3	94,5	91,2
4	99,6	99,5	95,8	93,0
3	98,7	98,3	92,6	95,8
2	99,8	99,5	99,9	92,2
1	99,8	99,4	97,1	78,6
0,8	96,5	-	88,0	69,8
0,6	96,1	96,7	89,3	77,2
0,4	88,4	-	91,3	76,0
0,2	80,8	83,3	70,0	82,6

Z výsledných hodnot je patrné, že účinný rozklad probíhal při objemu 65% HNO<sub>3</sub> větším než 0,4 ml. Čím blíže teoretickému množství kyseliny byla pipetáž činidla pro rozklad, tím horších výsledků bylo dosaženo i co se týče účinnost přenosu gadolinia z organické do anorganické formy, což bylo zapříčiněno nedokonalou oxidací organického komplexu Gd. Hodnoty účinnosti přenosu Gd nad 85 % lze považovat za uspokojivé, neboť během celého rozkladného procesu vzorek/mineralizát podstupoval více operací, které jsou zatížené chybou. Konkrétně se jednalo o přelévání mineralizátu z tlakové rozkladné nádoby do kádinky pro sušení, rozpouštění vysušeného dusičnanu gadolinitého a jeho kvantitativní převedení do odměrné baňky o definovaném objemu, ředění vzorku pro účely analýzy a nakonec přelití do plastových lahvíček, ve kterých jsou jednotlivé vzorky uchovávány a nakonec analyzovány pomocí ICP-OES, případně TOC.

Vysokoteplotní analyzátor FormacsHT/TN (Skalar, Holandsko) je specializován na analýzu celkového, anorganického i organického uhlíku v kapalném vzorku. Předpokladem bylo, že pokud budou výsledné hodnoty koncentrace uhlíku naměřené pomocí TOC stejné jako u metody ICP-OES, lze ICP-OES pokládat za spolehlivou metodu pro analýzu uhlíku, ačkoliv

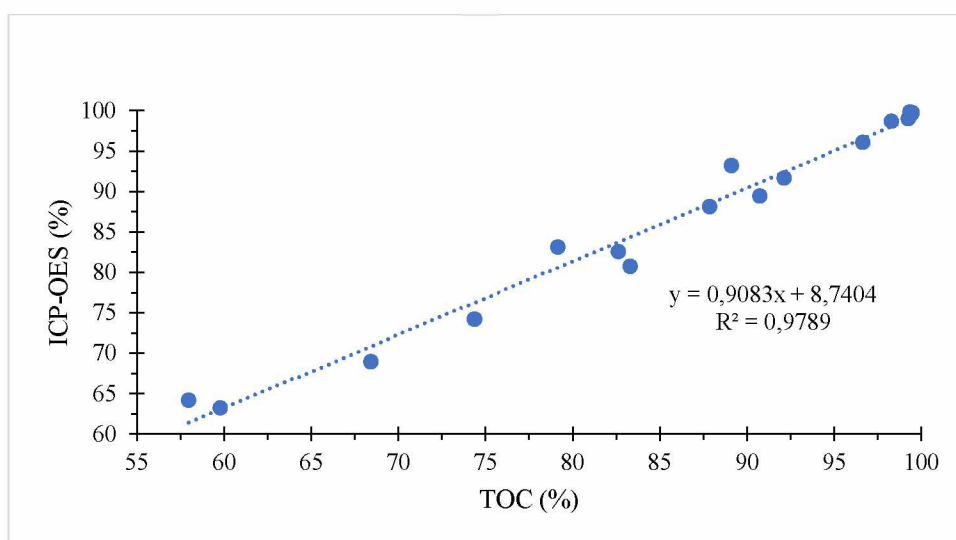
<sup>10</sup> Rozklad organického uhlíku, vypočteno z koncentrace změřené pomocí ICP-OES

<sup>11</sup> Rozklad organického uhlíku, vypočteno z koncentrace změřené pomocí TOC

<sup>12</sup> Procentuální množství gadolinia převedeného z organické formy do anorganické

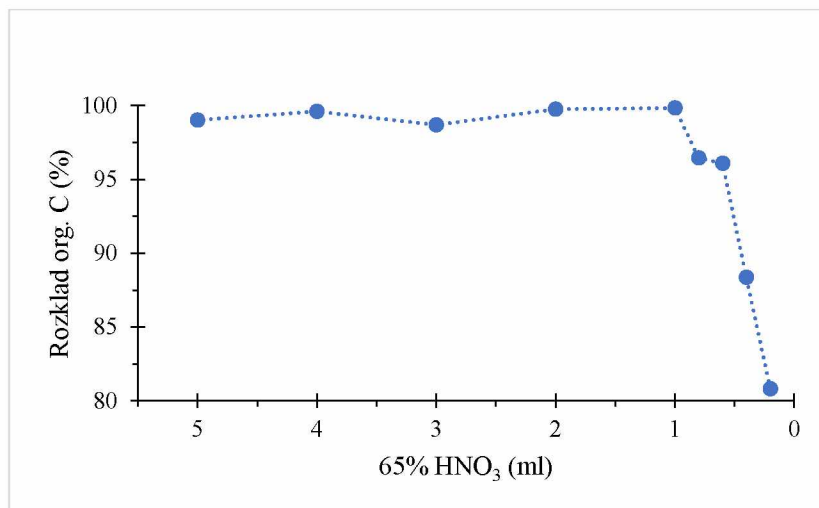
<sup>13</sup> Procentuální výtěžek hexahydrátu dusičnanu gadolinitého

je využívána především pro analýzu kovů. Problémem u měření ICP-OES byly zejména velmi nízké koncentrace uhlíku ve vzorcích, jenž se blížily detekčnímu limitu (0,15 mg/l) a interference jiných prvků. Demineralizovaná voda používaná jako „slepý pokus“ měla vzhledem k rozpuštěnému oxidu uhličitému mnohdy intenzitu signálu vyšší než vzorky s velmi malou koncentrací uhlíku. Výsledkem pak byly záporné hodnoty koncentrací, které byly v rámci účinnosti rozkladu organického uhlíku interpretovány jako 100%. Proměřením vybraných vzorků oběma metodami byly zjištěny velmi nízké odchylky (obrázek č. 19) a byl tak potvrzen náš předpoklad o korelaci výstupů metod TOC a ICP-OES co se týče analýzy uhlíku. Následující analýzy optimalizačního procesu tak byly prováděny pomocí metody ICP-OES. Pouze u vzorků oplachových vod byla analýza ICP-OES pro kontrolu doplněna metodou TOC.



Obrázek 19: Kontrola analýzy uhlíku na ICP-OES pomocí TOC

Optimální množství rozkladného činidla 65% HNO<sub>3</sub> bylo voleno v závislosti na účinnosti rozkladu Gd-komplexu, účinnosti přenosu gadolinia z organické do anorganické formy dusičnanu gadolinitého a snaze použít co nejmenší množství, tak aby byl celý proces MW rozkladu co nejšetrnější k životnímu prostředí a udržitelný. Obrázek č. 20 znázorňuje postupné snižování účinnosti rozkladu kontrastní látky v závislosti na klesajícím objemu použité kyseliny dusičné. Zlom nastal okolo 1 – 0,6 ml 65% HNO<sub>3</sub>. Jako optimální množství kyseliny byl vybrán objem **0,6 ml**, při kterém dosahovala účinnost rozkladu Gadovistu<sup>®</sup> více než 96 % při ostatních neoptimalizovaných podmínkách (použité podmínky doporučené výrobcem).



Obrázek 20: Závislost rozkladu org. uhlíku na množství 65% HNO<sub>3</sub>

### 3.1.2 Teplotní podmínky

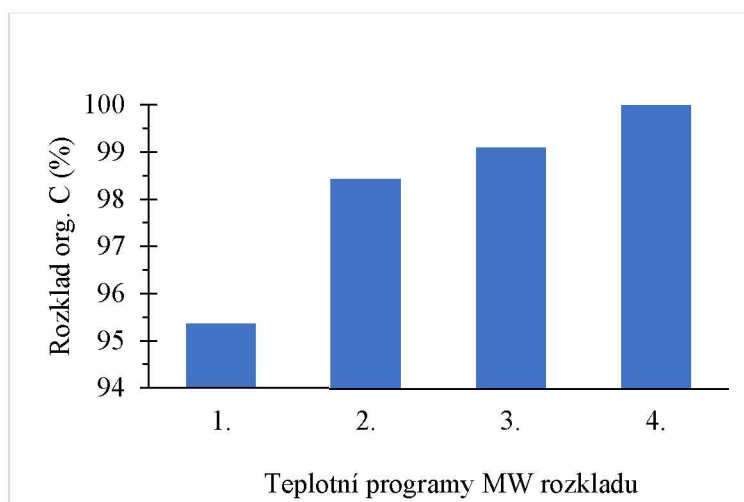
Při mikrovlnném rozkladu organických látek dochází k exotermní reakci. Nejčastěji dochází k reakci v teplotním rozsahu 130 – 150 °C, nicméně závisí na množství rozkladného činidla a chemické struktuře rozkládané látky. Důležité je také množství rozkládané organické látky a tím množství uhlíku. K nárůstu výparného tlaku uvnitř nádoby totiž přispívá i tvorba reakčních plynů, zejména CO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> z rozkladného činidla. Pro optimalizaci teplotního rozsahu MW rozkladu byly zvoleny 4 programy již optimalizované na množství rozkladného činidla.

Tabulka č. 19 shrnuje výsledné hodnoty MW rozkladů, sušení produktu a zkoumaných programů uvedených v sloupci „Teplotní podmínky“. Teplotní podmínky jsou rozděleny do jednotlivých fází mikrovlnného rozkladu, které jsou označené římskými číslicemi. Důležité jsou zejména první a druhá teplotní fáze, tj. nahřívací a rozkladná fáze, při které dochází k samotnému rozkladu vzorku.

Tabulka 19: Optimalizace teplotního rozsahu MW rozkladu

65% HNO <sub>3</sub> (ml)	Číslo	Teplotní podm. (°C)	Výtěžek rozkladu GBCA (%)		
			C <sub>ICP-OES</sub>	Gd	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
0,6	1.	I. 130, II. 160, III. 50	95,4	95,2	83,4
	2.	I. 150, II. 180, III. 50	98,4	89,0	86,2
	3.	I. 170, II. 200, III. 50	99,1	83,1	91,0
	4.	I. 190, II. 220, III. 50	100,0	85,6	86,2

Z tabulky je zřejmé, že nejlepšími výsledky, co se týče rozkladu organického uhlíku bylo dosaženo při teplotním programu **I. 190 °C, II. 220 °C, III. 50 °C**. Je to dáno rozkladnou teplotou 220 °C, při které je dosaženo maximálního tlaku uvnitř rozkladné nádoby při použití kyseliny dusičné jako rozkladného činidla. Přítomný organický uhlík oxidující se na oxid uhličitý jen tento nárůst tlaku umocní, čímž dojde k vytvoření ideálních podmínek pro MW rozklad. Rozdíly v účinnosti rozkladu jsou znázorněny v grafu obrázku č. 21.



Obrázek 21: Závislost rozkladu org. uhlíku na teplotním programu MW rozkladu

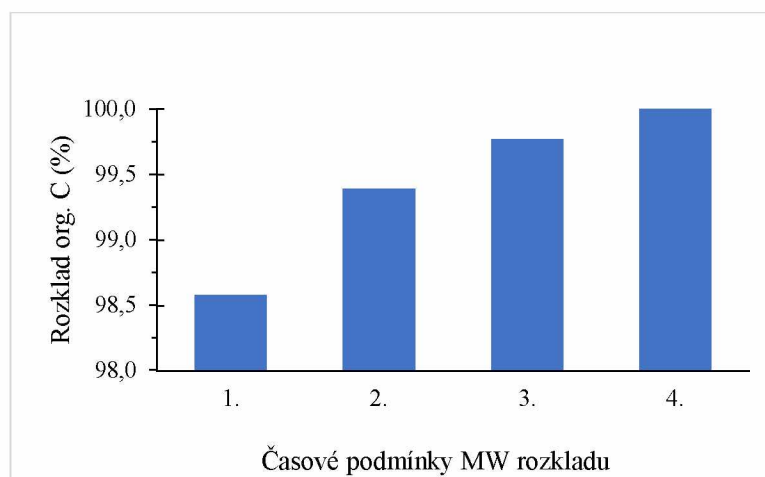
### 3.1.3 Doba mineralizace

Časová optimalizace mineralizace vzorků kontrastní látky byla provedena pro 4 programy. Tabulka č. 20 shrnuje výsledky účinnosti rozkladu organického uhlíku, přenosu gadolinia a výtěžku hexahydrátu dusičnanu gadolinitého. Rozklady pro tuto část optimalizace byly provedeny pro optimální množství kyseliny a za optimálních teplot rozkladu. Římské číslice označují fáze mikrovlnného rozkladu, ke kterým jsou jednotlivé časy přiřazeny.

Tabulka 20: Optimalizace časových podmínek MW rozkladu

65% HNO <sub>3</sub> (ml)	Teplotní podm. (°C)	Číslo	Časové podm. (min)	Výtěžek rozkladu GBCA (%)		
				CICP-OES	Gd	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O (%)
0,6	I. 190 II. 220 III. 50	1.	I. 5, II. 10, III. 15	98,6	92,3	89,3
		2.	I. 10, II. 10, III. 30	99,4	83,6	99,4
		3.	I. 15, II. 15, III. 20	99,8	79,8	86,6
		4.	I. 15, II. 20, III. 25	100,0	85,6	86,2

Jako nejúčinnější se jevil časový program **I. 15 min, II. 20 min, III. 25 min** s účinností rozkladu organického uhlíku blížící se 100 % a účinností přenosu nad 85 %. Ostatní programy byly příliš krátké pro nastavené optimální teploty a příkon. V krátkých programech přístroj nestačil včas zvýšit teplotu dané fáze a tak byly vzorky vystaveny rozkladné teplotě kratší dobu než bylo naprogramováno. V případě nejkratšího časového programu došlo pravděpodobně vlivem poškozeného teplotního čidla k protržení jedné z patron, což mohlo mít za následek i špatně nastavený program (krátké časy jednotlivých fází). Obrázek č. 22 graficky shrnuje výsledky rozkladu organického uhlíku posuzovaných časových programů.



Obrázek 22: Závislost rozkladu org. uhlíku na časovém programu MW rozkladu

Tabulka č. 21 shrnuje zvolené optimální podmínky pro MW rozklad 222  $\mu\text{l}$  Gadovistu<sup>®</sup>, které byly následně použity během mikrovlnného rozkladu reálných vzorků oplachových vod lahviček a stříkaček obsahující nevyužité kontrastní látky na bázi gadolinia (GBCA). Vzhledem k nižšímu množství gadolinia v reálných vzorcích (viz tabulka č. 15) než v případě 222  $\mu\text{l}$  Gadovistu<sup>®</sup> (34,9095 mg Gd) byly optimalizované podmínky ponechány po konzultaci s vedoucím práce v nezměněné podobě.

Tabulka 21: Optimalizované podmínky MW rozkladu pro modelové vzorky

Fáze MW rozkladu	Teplota (°C)	Čas (min)	Příkon (%)	65% HNO <sub>3</sub> (ml)
<b>I. Nahřívací</b>	190	15	80	0,6
<b>II. Rozkladná</b>	220	20	80	
<b>III. Chladící</b>	50	25	40	

### 3.2 Hydrátová anomálie

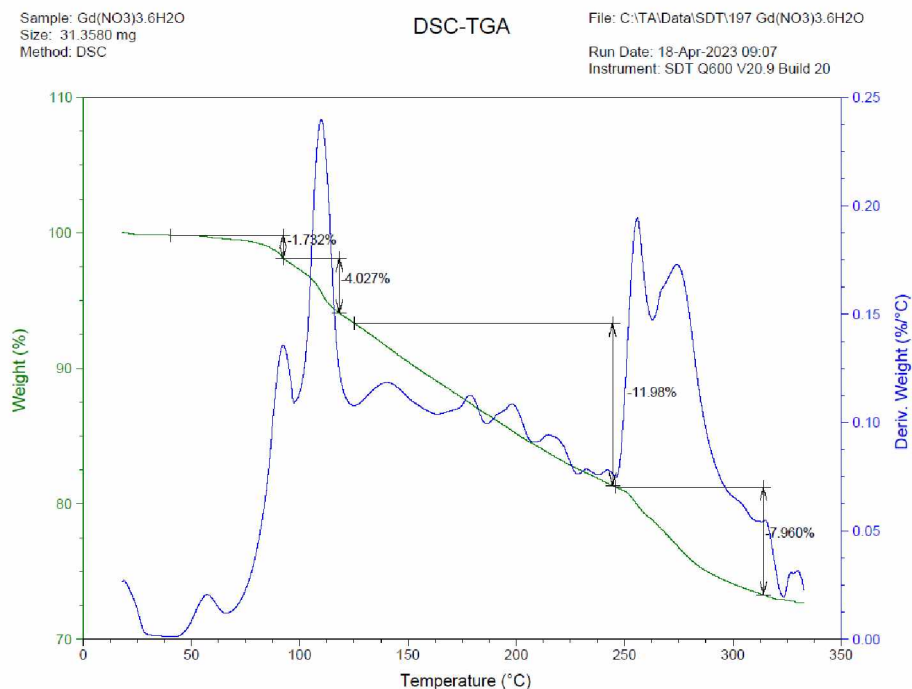
V průběhu optimalizace rozkladného procesu Gadovistu<sup>®</sup> pomocí 65% HNO<sub>3</sub> bylo zjištěno, že po procesu sušení při teplotě 110 °C po dobu minimálně 10 hodin se snížila hmotnost dusičnanu gadolinitého oproti teoretickému množství (100 mg) o 10 – 30 % (viz tabulky č. 19, 21 a 23). S cílem zjistit příčinu ztráty produktu blíže charakterizovat výsledek mineralizace byl proveden experiment, při kterém bylo 100 mg čistého Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O v 25ml kádince podrobena sušení při 110 °C. Předpokladem bylo, že při teplotě nad bodem tání (91 °C) dusičnanu a nad teplotou varu vody (100 °C) se hydrátová voda odpaří a zůstane bezvodý dusičnan gadolinitý. Z provedených výpočtu bylo zjištěno, že hydrátová voda v hexahydrátu dusičnanu gadolinitého představuje 23,93 % hmotnosti anorganické soli. Tudíž ze 100 mg připadá 23,93 mg na 6 molekul H<sub>2</sub>O. Rozdíl hmotností před a po sušení byl 84,2 mg. Pokud byl v kádince přítomen pouze dusičnan gadolinitý, musí rozdíl, 15,8 mg představovat hydrátovou vodu, nepředstavuje však veškerou. Při dalším experimentu byly vzorky 100 mg Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O sušeny při 80 a 160 °C. Při sušení na teplotu 80 °C došlo ke snížení hmotnosti o 8,4 mg na 91,6 mg, v případě sušení při 160 °C bylo snížení hmotnosti významnější, o 22,6 mg na 77,4 mg, což představuje hmotnost téměř veškeré hydrátové vody. Tabulka č. 22 shrnuje provedené experimenty sušení.

Tabulka 22: Hydrátová anomálie, sušící experiment

Vzorek	Teplota sušení (°C)	Počáteční hmotnost (mg)	Konečná hmotnost (mg)
100 mg Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	80	100	91,6
	110	100	84,2
	160	100	77,4

Po konzultaci odborníky z Katedry obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické byla provedena termogravimetrická analýza hexahydrátu dusičnanu gadolinitého s cílem zjistit, při jakých teplotách dochází u této látky ke ztrátě hydrátových vod. S touto znalostí by bylo možné orientačně říci, jaký produkt (mono-, di-, trihydrát...) byl pomocí MW rozkladu a následného sušení získán. Pro analýzu bylo naváženo 31,3580 mg dusičnanu, který byl v platinové misce vložen do Termogravimetru SDT Q600 (Thermal Analysis). Termogravimetrickou analýzou je možné zaznamenat i velmi malé změny v hmotnosti testovaného vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem je tzv. termogram zobrazující jednotlivé ztráty hydrátových vod ve formě „schodů“. Termogram na obrázku č. 23 znázorňuje průběh

rozkladu hexahydrátu dusičnanu gadolinitého. Oproti klasické podobě termogramu byl termogram dusičnanu značně atypický, nebyly viditelné jasné skoky značící ztrátu molekul vody. Na zelené křivce znázorňující procentuální snížení hmotnosti nebyla viditelná žádná náhlá snížení hmotnosti vzorku. Bylo nutné použít její první derivaci, která již ukázala dílčí kroky rozkladu. Jako první byla odpařena voda adsorbovaná na povrchu krystalů hexahydrátu (vzdušná vlhkost), okolo 80 °C (-1,7 %). První ztráta hydrátové vody přišla okolo domnělé teploty tání (91 °C), nicméně se ukázalo, že se nejedná o teplotu tání hexahydrátu, nýbrž o teplotu jeho rozpuštění. Teplota tání by totiž znamenala kompletní ztrátu veškeré vázané vody, což se v tomto případě nestalo. První ztráta hydrátové vody byla zaznamenána při teplotě 110 °C (-4,0 %) Následující skok v hmotnosti vykazoval atypickou linearitu ve ztrátě 2. až 4. molekuly H<sub>2</sub>O (-12,0 %). Křivka naznačuje, že dusičnan ztrácel mezi teplotou 120 – 240 °C vodu rovnoměrně, podobně jako v případě např. procesu vypařování. Následující skoky při teplotách 270 a 320 °C značily ztrátu posledních 2 molekul H<sub>2</sub>O (-8,0 %) a termogravimetrická analýza byla ukončena při teplotě 350 °C. Změřené skoky byly softwarem přepočteny na procentuální snížení hmotnosti značené černými šipkami. Sečtením všech skoků (vyjma prvního připadající na vzdušnou vlhkost) bylo ověřeno rozložení veškeré hydrátové vody (-24,0 %).



Obrázek 23: Termogram rozkladu Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O

Vzhledem k neprůkazným výsledkům termogravimetrická analýzy (obrázek č. 23) je předpokladem, že hlavním faktorem při ztrátě hmotnosti produktu během sušícího kroku je



doba sušení (lineární průběh ztráty vody) méně pak teplota sušení. Dále bylo zjištěno, že teplota tání hexahydrátu uváděná v literatuře (91 °C) označuje spíše teplotu rozpuštění krystalové vody a adsorbované vody na povrchu krystalů hexahydrátu nikoliv její celkové rozložení. Nicméně snížení hmotnosti produktu v průběhu sušení dle získaných dat nemá vliv na samotný dusičnan gadolinitý, pouze na podobu hydrátu, přesněji počet hydrátových vod vázaných na dusičnan.

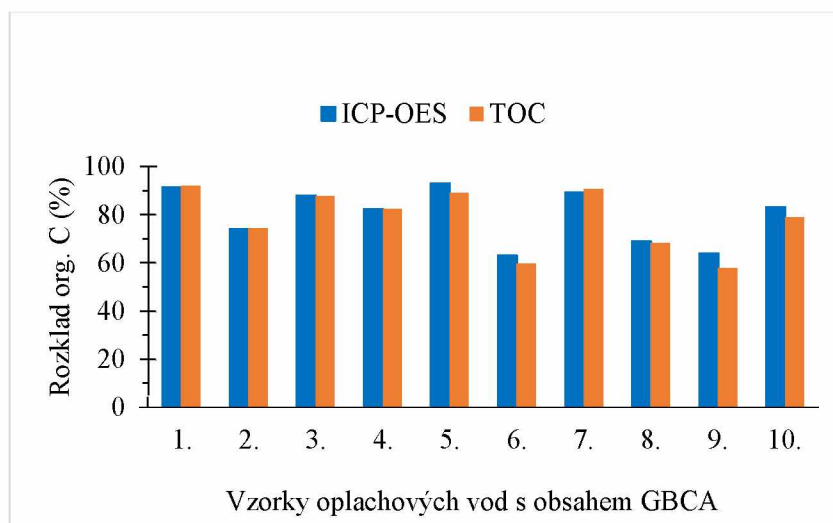
### 3.3 Rozklad a analýza oplachových vod

Vybrané vzorky oplachových vod (viz. tabulka č. 15) byly vzhledem k velmi nízkým koncentracím kontrastních látek podrobeny zakoncentrování na keramické topné desce. 50 ml oplachových vod bylo odpařeno a zbytková kontrastní látka rozpuštěna v 25ml odměrných baňkách demineralizovanou vodou. Další zakoncentrování pomocí odpařování nebylo provedeno z důvodu rizika větších ztrát gadolinia během dalšího rozpouštění a převádění z kádinek do odměrných baněk. Více kroků zakoncentrování by paradoxně bylo kontraproduktivní, co se týče výsledné účinnosti přenosu Gd z organické do anorganické formy. Ze zakoncentrovaných vzorků bylo pro MW rozklad pipetováno 20 ml. Díky nižším koncentracím kontrastních látek (teoretické množství Gd) než v případě modelových vzorků injekčního roztoku Gadovistu<sup>®</sup>, byly optimalizované podmínky ponechány v nezměněné podobě. Bylo předpokladem, že větší pipetovaný objem zředěného roztoku GBCA nebude mít negativní vliv na průběh rozkladného procesu. Výsledné hodnoty účinnosti rozkladu vzorků GBCA (měřeny pomocí ICP-OES a metodou TOC pro kontrolu) a účinnosti přenosu Gd jsou uvedeny v tabulce č. 23.

Tabulka 23: Analýza MW rozkladu oplachových vod

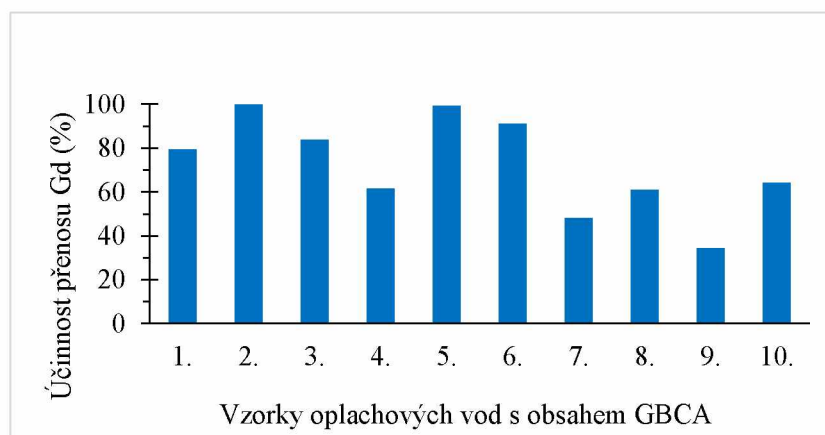
Číslo	Použitá GBCA	Výtěžek rozkladu GBCA (%)		
		C <sub>ICP-OES</sub>	C <sub>TOC</sub>	Gd
1.	Gadovist <sup>®</sup>	91,7	92,2	79,3
2.	Gadovist <sup>®</sup>	74,3	74,4	99,5
3.	ProHance <sup>®</sup>	88,2	87,9	83,4
4.	ProHance <sup>®</sup>	82,6	82,6	61,4
5.	Clariscan <sup>®</sup>	93,2	89,1	99,1
6.	Clariscan <sup>®</sup>	63,2	59,8	90,9
7.	Dotarem <sup>®</sup>	89,5	90,7	47,7
8.	Dotarem <sup>®</sup>	69,1	68,4	60,6
9.	Dotarem <sup>®</sup>	64,2	58,0	34,0
10.	Dotarem <sup>®</sup>	83,2	79,2	63,9

Z uvedených výsledků je patrné, že mikrovlnný rozklad neproběhl ideálně. Účinnost rozkladu kontrastních látek se pohybovala mezi 60 – 90 % (obrázek č. 24), účinnost přenosu gadolinia pak mezi 30 – 99 % (obrázek č. 25). Hlavním důvodem byla tvorba meziproductů během nedokonalého MW rozkladu GBCA, které jsou nerozpustné ve vodě, narozdíl od kontrastních látek. Ve vzorcích 2., 4., 7., 8., 9. a 10. se tvořily bílé vločky nerozpustných organických meziproductů MW rozkladu, které v sobě pravděpodobně zadržovaly jisté množství gadolinia. Pro účely analýzy pomocí metody ICP-OES a TOC bylo nutné tyto zakalené vzorky zfiltrovat. Filtrací tak bylo ztraceno významné množství gadolinia, což je patrné v tabulce č. 23.



Obrázek 24: Účinnost rozkladu org. C - oplachové vody

Z hlediska přenosu gadolinia dopadly nejhůře vzorky obsahující kontrastní látku Dotarem<sup>®</sup>. Z typů kontrastních látek nejlépe dopadla kontrastní látka s obchodním názvem Clariscan<sup>®</sup>.



Obrázek 25: Účinnost rozkladu org. uhlíku - oplachové vody

Mikrovlnný rozklad reálných vzorků oplachových vod s obsahem GBCA ukázal, že nezáleží na absolutním množství rozkladného činidla (65% HNO<sub>3</sub>) vzhledem k množství gadolinia ve vzorku, nýbrž na množství činidla v porovnání s celkovým objemem rozkládané směsi „GBCA + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O“. S větším množstvím přítomné vody, klesá koncentrace kyseliny na hodnotu, při které minerální rozklad proběhne nedokonale. Řešením může být zvýšení objemu rozkladného činidla v závislosti na celkovém objemu rozkládané směsi, nebo použit jiný způsob zakoncentrování vzorků oplachových vod s cílem co nejvíce snížit požadovaný pipetovaný objem pro MW rozklad. Dalším řešením může být inovace ve způsobu efektivního vymývání odpadních lahvíček a stříkaček obsahující GBCA z radiologických pracovišť za účelem snížení objemu potřebné vody pro vymytí. Klasické vymývání spotřebovalo značné množství demineralizované vody, které se pak bylo potřeba zbavit v rámci zakoncentrování vzorků.

### 3.4 Loužení a analýza popílku a strusky

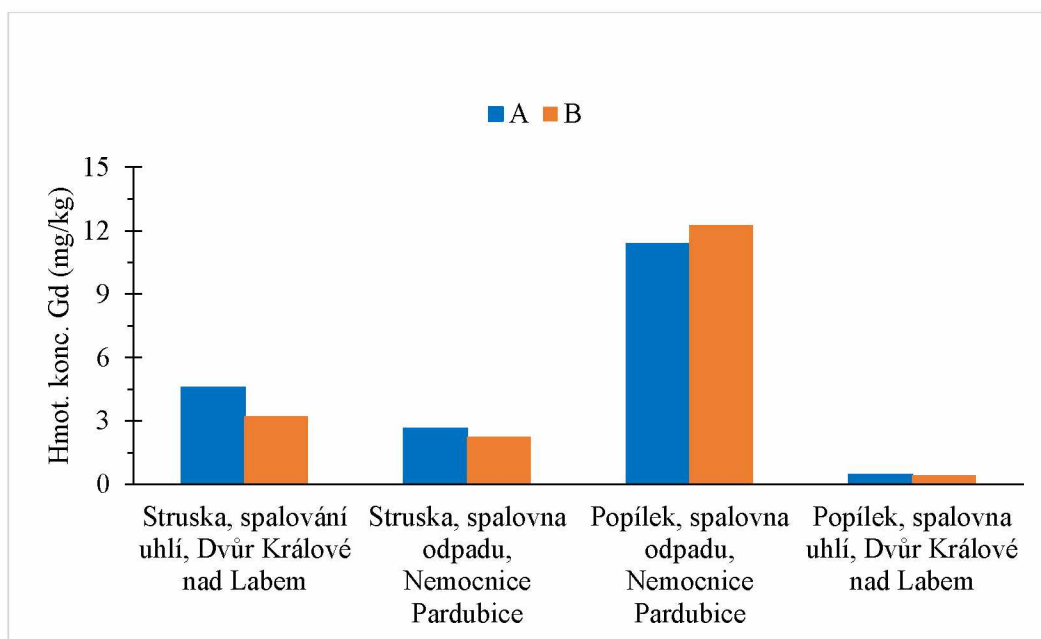
Obsah gadolinia ve vzorcích popílku a strusky z nemocniční spalovny Nemocnice Pardubice a Teplárny Dvůr Králové na Labem (tabulka č. 16) byl analyzován pomocí ICP-OES. Bylo však zjištěno, že na vlnové délce 336,223 nm nelze pík Gd rozlišit od interferencí. Proto byla využita ICP-MS analýza (izotop  $^{158}\text{Gd}$ ); výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 24.

Tabulka 24: Analýza výluhů vzorků popílku a strusky

Číslo	Vzorek	Loužení	Gd <sub>ICP-MS</sub> (μg/l)	Hmotnostní konc. Gd (mg/kg)
1.	1A	H <sub>2</sub> O	4,198	0,042
2.	1B		3,336	0,033
3.	2A		3,327	0,033
4.	2B		3,262	0,033
5.	3A		3,238	0,032
6.	3B		3,148	0,031
7.	4A		3,375	0,034
8.	4B		3,281	0,033
9.	1A	2M HNO <sub>3</sub>	461,6	4,600
10.	1B		323,1	3,226
11.	2A		264,9	2,648
12.	2B		226,8	2,259
13.	3A		1137,8	11,37
14.	3B		1227,1	12,26
15.	4A		46,09	0,460
16.	4B		42,54	0,423

Předpokladem bylo, že vyšší hodnoty koncentrace Gd budou zaznamenány u vzorků, jenž byly louženy kyselinou dusičnou a vzorků pocházející z nemocničního prostředí, kde se gadolinium vyskytuje v kontrastních látkách pro vyšetření magnetickou rezonancí, konkrétně ve vzorcích popílku. Bylo zjištěno, že loužení demineralizovanou vodou bylo neefektivní v porovnání s loužením 2M HNO<sub>3</sub>. Nejvyšší koncentrace Gd byly zjištěny ve vzorcích popílku ze spalovny nemocničního odpadu Nemocnice Pardubice (**11,37 a 12,26 mg/kg popílku**) viz obrázek č. 26 („A“ a „B“ sloupce značí repliky analyzovaných vzorků). To potvrdilo náš předpoklad. Účelem zjištění koncentrací Gd v těchto typech vzorku bylo posoudit riziko znečištění životního prostředí gadoliniem a dalšími těžkými kovy skrze tyto

odpadní materiály. Vzhledem ke skutečnosti, že Gd se v zemské kůře vyskytuje v průměrné hodnotě 6,2 mg/kg zeminy je usuzováno, že riziko nadměrného znečištění antropogenním Gd prostřednictvím popílku a strusky je velmi malé. Nicméně nadprůměrné hodnoty koncentrací vzorků popílku z nemocniční spalovny ukazují na potenciálně zajímavý zdroj Gd, který by bylo možné zpracovat např. již zmiňovanou elektrodialýzou popílku v kapitole 1.4.4. viz obrázek č. 15.



Obrázek 26: Koncentrace Gd - výluhy 2M HNO<sub>3</sub>

## 4 LCA POROVNÁNÍ MW ROZKLADU A SPALOVÁNÍ GBCA

K porovnání konvenčního a alternativního nakládání s kontrastními látkami na bázi gadolinia z hlediska vlivů na životní prostředí byla využita metoda LCA. Jedná se o soubor jasně definovaných procesů, které mají základ v mezinárodních ISO normách. Dle ISO norem ČSN EN ISO 14040 a ČSN EN ISO 14044 je koncipována i následující studie. V první fázi jsou definovány cíle a rozsah studie společně s vytyčenými hranicemi systému. Ve druhé fázi je popsán způsob sběru dat a vytvoření produktových systémů, na základě kterých jsou ve třetí fázi vyčísleny zvolené indikátory kategorií dopadu a vyhodnoceny environmentální dopady. Ve čtvrté fázi interpretace jsou shrnuty výsledky studie. Pro vytvoření LCA studie byl zvolen softwarový program GaBi Professional verze 10.7.0.183 (Sphera®).

### 4.1 Definice cílů a rozsahu

Předmětem studie LCA je porovnání různých způsobů nakládání s nevyužitými kontrastními látkami na bázi gadolinia (GBCA) z vyšetření magnetickou rezonancí (MRI). GBCA jsou používány při radiologických vyšetřeních ke zvýšení rozlišení pořizovaných snímků při MRI. GBCA obsahují velmi cenný kov ze skupiny prvků vzácných zemin (REE), gadolinium. Možnost recyklace a opětovného využití Gd by zmenšila zatížení životního prostředí jeho nadměrnou těžbou, zamezila ohrožení biodiverzity v okolí nalezišť a snížila gadoliniovou anomálii, která je charakterizována jako vysoká koncentrace Gd v porovnání s ostatními REE v přírodě zapříčiněná činností člověka. Jako zdroj potenciálně recyklovatelného Gd byly vybrány kontrastní látky pro vyšetření MRI, neboť GBCA jsou hlavním zdrojem antropogenního Gd vstupujícího do životního prostředí. Gadolinový ion  $Gd^{3+}$  je vysoce toxický pro lidský organismus a při jeho emitování do vodního environmentu hrozí bioakumulace ve vodní fauně a floře a transportu skrz potravní řetězec až zpátky k člověku v podobě kontaminované pitné vody či potravin.

Lahvičky a stříkačky, ve kterých jsou GBCA prodávány a distribuovány do zdravotnických zařízení jsou jednorázové. Dávkování se liší v závislosti na tělesné hmotnosti pacienta, tudíž zpravidla nedochází k využití veškerého objemu lahvičky/stříkačky. Nespotřebované léčivo nelze dále použít a je kategorizováno jako kontaminované. Tím se z něj, společně s použitými lahvičkami a stříkačkami, stává odpad označovaný jako nebezpečný (NO) a je nutné s ním nakládat podle zákona č. 541/2020 Sb. o odpadech. Veškerý nemocniční odpad je spalován a poté skládkován na speciálních skládkách NO.

Studie je určena především dalším studentům a odborným pracovníkům zabývajícím se recyklací ekonomicky zajímavých chemických látek a prvků. Zároveň bude odrazovým materiálem pro další posuzování environmentálních dopadů antropogenního gadolinia a na výsledky bude navázáno v rámci dalšího výzkumu.

Byly analyzovány 2 modely nakládání s nevyužitým GBCA, prvním je kyselý rozklad oplachových vod s obsahem GBCA pomocí mikrovlnného záření a druhým konvenční spalování ve spalovnách nebezpečného odpadu. Cílem je porovnat tyto modely z hlediska dopadů na životní prostředí a rozhodnout, který je environmentálně přívětivější.

Funkční jednotkou LCA analýzy byl zvolen „odpad s obsahem GBCA“. Jednotka zahrnuje jak nevyužité kontrastní látky, tak čiré sklo a plast, ze kterých jsou vyrobeny lahvičky a stříkačky viz obrázek č. 27.



Obrázek 27: Detail lahvičky a předpřipravené stříkačky

Referenčním tokem byl zvolen 1 kg tohoto odpadu, obsahující elementární toky sklo, plast a gadolinium, přičemž jejich množství bylo vypočítáno pomocí poskytnutých odpadních lahviček a stříkaček ze tří MRI pracovišť, Fakultní nemocnice v Hradci Králové, Nemocnice Pardubice a soukromé kliniky Multiscan s.r.o. v rámci bakalářské práce Petry Kubitové, a dat naměřených v laboratoři během optimalizace procesu mikrovlnného rozkladu GBCA a následné analýzy pomocí ICP-OES.

Hranice systému byla stanovena „od brány až po hrob“. Jelikož se v obou modelech nakládání s GBCA pracuje s 1 kg odpadů obsahující GBCA jako hlavním a jediným vstupem, nebyly do produktových systémů zahrnuty kroky: těžba, loužení, rafinace Gd, transport, předúprava a syntéza kontrastních látek. Syntézy jednotlivých druhů GBCA jsou chráněny obchodním tajemstvím nebo jsou součástí patentů nedostupných pro širší veřejnost. Obrázek č. 20 znázorňuje model alternativního nakládání s kontrastními látkami, mikrovlnný rozklad GBCA. Výplachem nevyužitého obsahu kontrastních látek z lahviček a stříkaček získáme jejich velmi zředěný roztok. Ten je následně podroben zakoncentrování a mikrovlnnému rozkladu v přítomnosti kyseliny dusičné (viz rovnice č. 21). Gd-komplex je působením vysoké teploty,

tlaku a kyseliny rozložen za vzniku vodní páry, oxidu uhličitého, oxidů dusíku a anorganické soli dusičnanu gadolinitého, jenž lze pokládat za základní formu gadolinia vhodnou k separaci a rafinaci Gd a následně opětovně využít v různých odvětvích průmyslu. Vymyté lahvičky a stříkačky nelze opětovně použít z legislativních důvodů (kontaminace biologickým materiálem), nicméně je možné vytrídění skla a plastu a tyto komodity po odstranění zbytkových kontrastních látek recyklovat. Hypoteticky tak lze získat ze všech tří odpadních materiálových toků (GBCA, sklo, plast) produkty se zajímavým ekonomickým přínosem a opětovně je zapojit do výrobních procesů jako druhotné zdroje surovin (viz obrázek č. 28).



Obrázek 28: Model mikrovlnného rozkladu

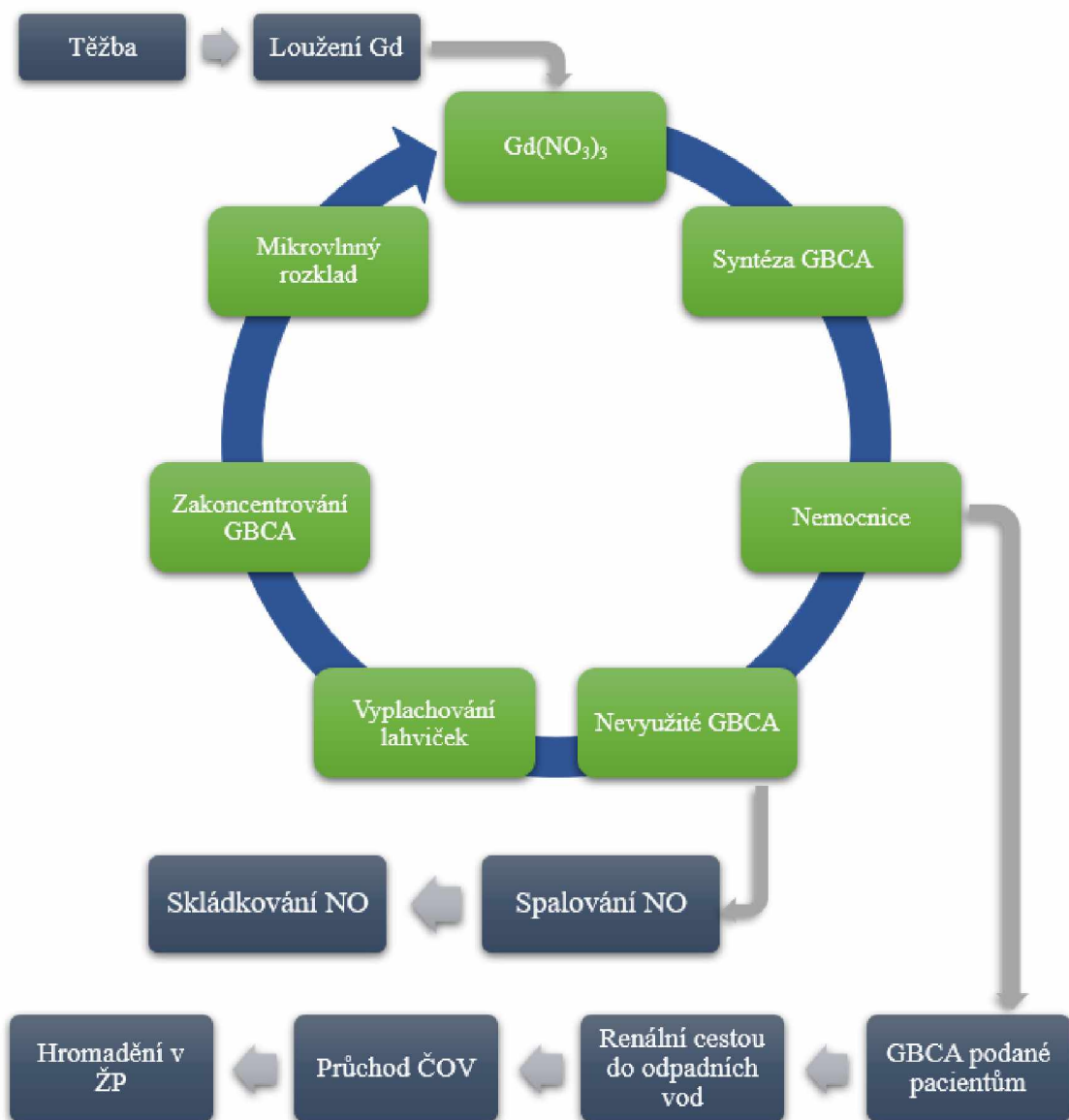
Obrázek č. 29 znázorňuje model konvenčního spalování nevyužitého GBCA společně s lahvičkami a stříkačkami. Jedná se o reálný obraz nynějšího nakládání s odpadními kontrastními látkami s obsahem gadolinia v nemocničních a jiných zařízeních disponující technikou pro zobrazení magnetickou rezonancí. Při tomto procesu nevzniká žádný druhotný produkt ani surovina, pouze velké množství spalin, popílku a strusky, které je nutno skládkovat.



Obrázek 29: Model konvenčního spalování



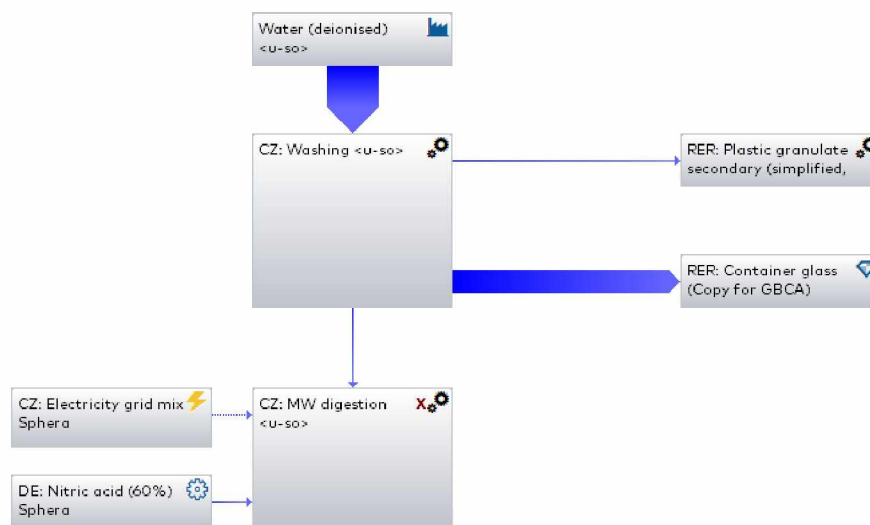
Oba modely jsou obsaženy v obrázku č. 30 znázorňující životní cyklus gadolinia použitého pro syntézu GBCA. Schéma obsahuje jak lineární řetězec (tmavě modré kroky), tak cirkulární model (zelené kroky) vytvořený na základě principů udržitelného rozvoje, cirkulární ekonomiky a znalosti techniky rozkladu GBCA a opětovného využití Gd. Kroky od „Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>“ po „nevyužité GBCA“ (Odpad s obsahem GBCA) jsou společné oběma subjektům (znázorněno šedými šipkami).



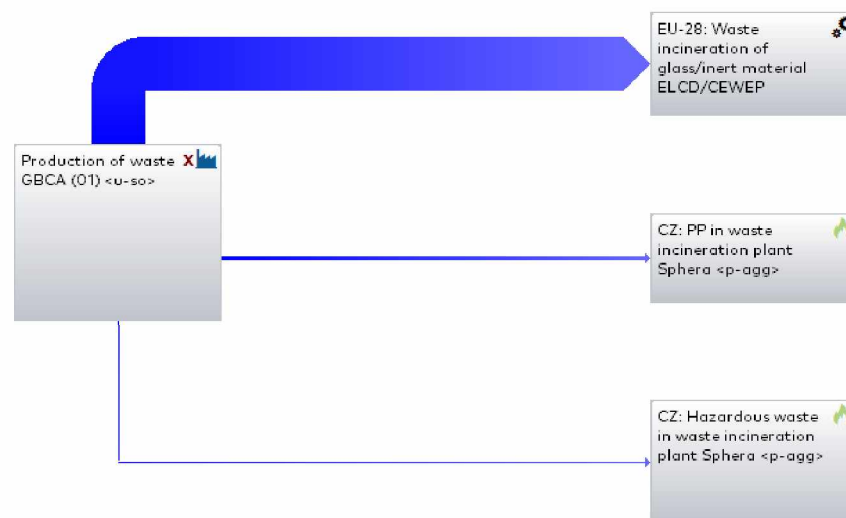
Obrázek 30: Životní cyklus gadolinia pro syntézu GBCA

## 4.2 Inventarizace produktových systémů

Cílem inventarizace bylo vyčíslení všech elementárních toků namodelovaných produktových systémů. Oba produktové systémy byly dimenzovány tak, aby byly eliminovány kroky potenciálně narušující porovnatelnost konečných kategorií dopadu dle zvolené metodiky nebo kroky společné oběma systémům, jež mohly být pro zjednodušení zanedbány. Procesy, které nebyly do produktových systémů zahrnuty, byly těžba Gd, jeho zpracování do formy základních anorganických solí (dusičnany, chloridy, sírany), výroba kontrastních látek a doprava (jak výchozích látek pro syntézu GBCA, tak nebezpečného odpadu do spaloven atd.). Obrázky č. 31 a 32 zobrazují hodnocené produktové systémy vytvořené pro účely LCA studie.



Obrázek 31: Produktový systém MW rozkladu GBCA



Obrázek 32: Produktový systém spalování GBCA

Prvním zdrojem dat byly použité lahvičky a předpřipravené stříkačky poskytnuté třemi radiologickými pracovišti, Fakultní nemocnicí v Hradci Králové, Nemocnicí Pardubice a soukromou klinikou Multiscan s.r.o. za období 1. – 30. listopadu 2021. Část dat (počty lahviček, objemy nevyužitých GBCA, naměřené koncentrace přítomného Gd a další) byla převzata z BP Kubitové. Druhým zdrojem dat byly experimenty získané během optimalizace mikrovlnného rozkladu kontrastních látek na bázi Gd.

Pro účely výpočtů bylo z celkového počtu 407 lahviček a stříkaček vybrán reprezentativní vzorek zahrnující všechny typy kontrastních látek, původ (pracoviště), objem a typ uchovávání ve čtyřech až pěti replikách, jež byly zváženy viz ilustrační tabulka č. 25.

Tabulka 25: Vážení lahviček a stříkaček

Látka	Objem	L/S	Průměrná hmotnost L/S (g)
<b>Gadovist<sup>®</sup></b>	7,5	S	23,48
	10	S	23,80
	15	L	17,61
	30	L	24,38
<b>ProHance<sup>®</sup></b>	10	L	31,78
	17	S	36,16
	20	L	32,05
<b>Dotarem<sup>®</sup></b>	10	L	23,07
	15	L	32,14
	20	L	32,92
<b>Clariscan<sup>®</sup></b>	15	S	18,28

Hmotnosti byly poté zprůměrovány a přiřazeny k jednotlivým typům lahviček a stříkaček. Průměrná hmotnost prázdné lahvičky/stříkačky byla stanovena na 25,15 g, tudíž na funkční jednotku 1 kg odpadů s GBCA připadalo přibližně **40 kusů**. Díky znalosti objemu vody, který byl použit k vypláchnutí lahviček s obsahem GBCA (50 ml H<sub>2</sub>O/ks + doplnění na definovaný objem 100 ml), byl zjištěn objem destilované vody na funkční jednotku. Množství odpadního gadolinia bylo zjištěno přepočtem objemu nevyužitých GBCA na hmotnostní toky Gd pomocí původní koncentrace příslušné kontrastní látky ve vodném roztoku a relativní atomové hmotnosti Gd viz rovnice č. 31.

$$m_{Gd}(Gadovist) = V_{odp.Gadovist} \cdot A_r(Gd) \cdot c_{Gadovist} \quad (31)$$

K celkové hmotnosti odpadů bylo navíc připočteno množství plastových ochranných zátek na stříkačky ekvivalentní jejich celkovému počtu. Jednalo se o hmotnosti v řádech desítek gramů na každé pracoviště. Z tohoto souboru dat bylo vypočteno celkové množství odpadního Gd připadající na funkční jednotku, které bylo **1,8865 g Gd/1 kg odpadů** viz tabulka č. 26. Procentuální ztráty Gd (nevyužité pro MRI vyšetření) se pohybovaly mezi 2,7 – 4,4 %.

Tabulka 26: Hmotnostní bilance pracovišť, přepočet Gd na funkční jednotku

	<b>Celková hmotnost odpadu (g)</b>	<b>Z toho hmotnost Gd (g)</b>	<b>Ztráty Gd (%)</b>
<b>HK</b>	3995,9	8,948	3,1
<b>PCE</b>	2747,0	5,759	4,4
<b>Multiscan</b>	3422,3	4,470	2,7
<b>Suma</b>	10170,7	19,18	-
<b>Funkční j.</b>	1000	1,8865	-

Majoritní část hmotnosti lahvíček a stříkaček tvoří čiré inertní sklo, které je základem těla obou typů zásobníků GBCA. Malá část připadá na plast zejména písty a oporu pro palec, které jsou z polypropylenu. Tyto komponenty se vyskytují pouze u stříkaček. Vzhledem k náročnému procesu rozebrání stříkačky, bez rizika zranění či poškození plastových částí, nebyla stříkačka rozebírána, ale podíl polypropylenu vůči sklu byl zvolen kvalifikovaným odhadem na 1 : 9 (plast : sklo). Množství demineralizované vody, 60% kyseliny dusičné a energie byly zjištěny během optimalizace mikrovlnného rozkladného procesu. Celková hmotnost demineralizované vody byla zjištěna součtem vody spotřebované během vymývání 40 ks lahvíček (4000 g) a vody potřebné pro mikrovlnný rozklad (237,78 g). 65% kyselina dusičná používaná během rozkladů byla přepočítána na hmotnostní tok 60% HNO<sub>3</sub>, která byla v databázi softwaru GaBi. Energie potřebná k jednomu rozkladnému cyklu byla vypočtena se znalostí příkonu zařízení (1000 W), nastavené účinnosti a času jednotlivých fází mikrovlnného rozkladu (1 – nahřívací, 2 – rozkladná, 3 – chladičí).

Tabulka č. 27 shrnuje výsledky inventarizační analýzy, konkrétně veškeré vstupní hmotnostní toky obou posuzovaných produktových systémů (obrázek č. 32 a 33).

Tabulka 27: Výsledek inventarizační analýzy - přepočet vstupů na funkční jednotku

Produktový systém	Funkční jednotka LCA studie (1 kg)			H <sub>2</sub> O (g)	HNO <sub>3</sub> 60% (g)	Energie (kWh)
	Gd (g)	Sklo (g)	Polypropylen (g)			
MW rozklad	1,887	900	98,113	4237,8	52,86	34,23
Spalování	1,887	900	98,113	0	0	0

### 4.3 Hodnocení dopadů

Cílem třetí fáze LCA je měřitelně porovnat environmentální dopady produktových systémů a srovnat jejich závažnost pomocí veličin kategorie dopadu. Kategorie dopadu vyčíslují konkrétní škody na životním prostředí na základě elementárních toků produktového systému. Vyhodnocení environmentálních dopadů obou produktových systémů bylo provedeno pomocí metodiky TRACI 2.1 a kategorií dopadu uvedené v tabulce č. 28. Byly zvoleny zejména midpointové indikátory kategorie dopadu, což jsou ekvivalentní měřitelné veličiny charakterizující potenciál zapříčinit poškození určité části životního prostředí nebo celého ekosystému. Míra poškození je vyčíslena ekvivalentem referenční látky či pro tyto účely vytvořenou speciální jednotkou jako je CTUh nebo PM<sub>2,5</sub>.

Tabulka 28: Zvolené kategorie dopadu

Kategorie dopadu	Jednotka	Kategorie dopadu	Jednotka
Globální oteplování ovzduší	kg CO <sub>2</sub> ekv.	Prachové částice v ovzduší	kg PM <sub>2,5</sub> <sup>14</sup> ekv.
Acidifikace	kg SO <sub>2</sub> ekv.	Humánní toxicita, rakovina	CTUh <sup>15</sup>
Eutrofizace	kg N ekv.	Smogové ovzduší	kg O <sub>3</sub> ekv.
Poškození ozónové vrstvy	kg CFC-11 <sup>16</sup> ekv.		

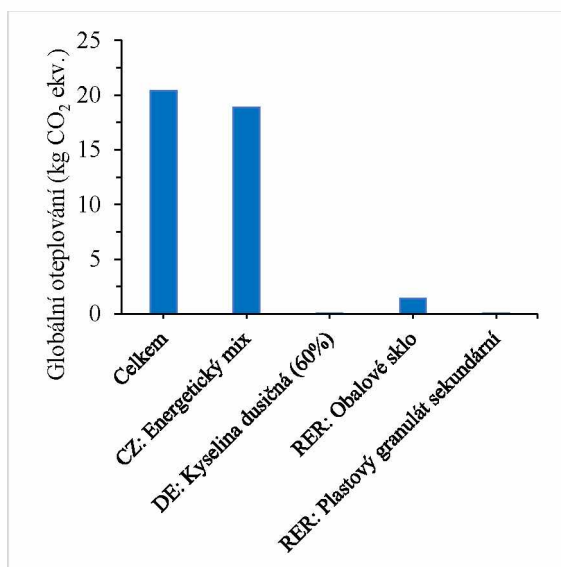
<sup>14</sup> PM<sub>2,5</sub> – prachové částice o průměru menším než 2,5 μm

<sup>15</sup> CTUh – Comparative Toxic Unit for human (Srovnávací jednotka toxicity pro člověka)

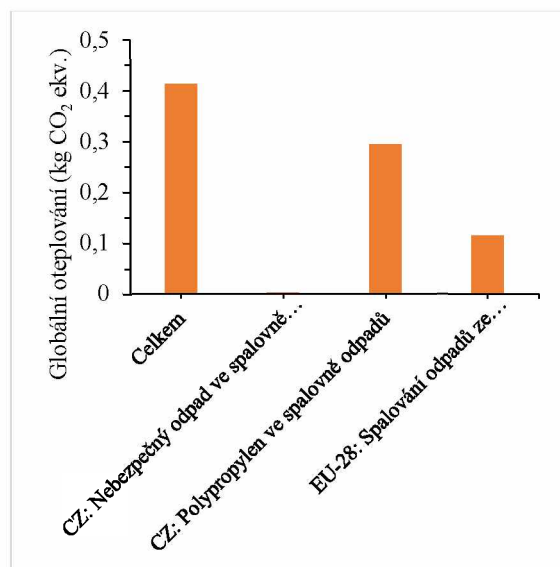
<sup>16</sup> CFC-11 – trichlorfluormethan (chlor-fluorované uhlovodíky)

Environmentální profil obou hodnocených produktových systémů byl charakterizován souborem výsledků indikátorů zvolených kategorií dopadů ve formě sloupcových grafů. Kroky normalizace, seskupování a vážení nebyly pro účely LCA studie řešeny. Byly hodnoceny pouze vlivy jednotlivých procesů produktových systémů na životní prostředí a porovnávány mezi sebou.

Kategorie globální oteplování (viz obrázek č. 33 a 34) vyšla o poznání hůře pro MW rozklad než pro konvenční spalování. Je to dáno zejména vysokou spotřebou energie během rozkladného procesu. Hlavní podíl má proces výroby elektrické energie, „Energetický mix“ České republiky. Je obecně známo, že Český energetický mix je více než z 55 % tvořen výrobou elektrické energie z fosilních paliv, především hnědého uhlí. Asi 40 % spadá na jadernou elektrárnu Dukovany a Temelín a obnovitelné zdroje energie zaujmají pouhých 5 – 6 % celkové výroby v ČR [100]. U produktového systému klasického spalování odpadu připadal největší dopad na spalování polypropylenu. Vzhledem k jeho velmi malému podílu na funkční jednotce (98,11 g) je zřejmé, že se jedná o proces s významným dopadem na životní prostředí. Z hlediska této kategorie dopadu je výrazně výhodnější používání skla jako obalového materiálu při dosavadním způsobu nakládání s odpadem obsahující gadolinium.



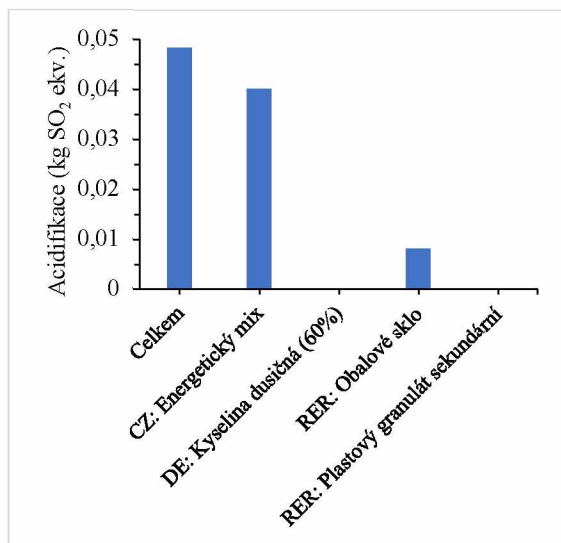
Obrázek 33: Globální oteplování - MW rozklad



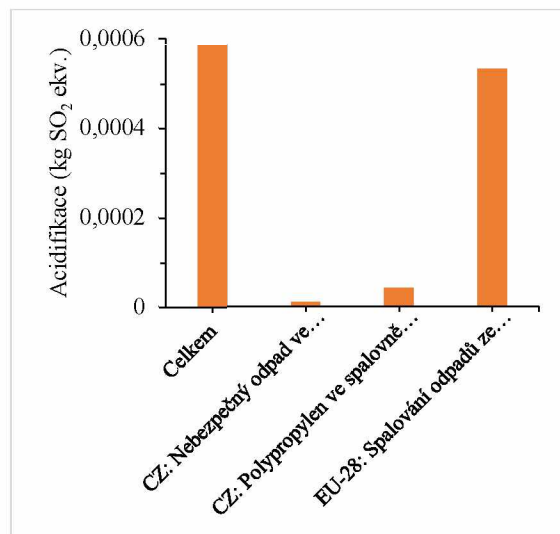
Obrázek 34: Globální oteplování - Spalování

Acidifikace neboli okyselování půdního nebo vodního prostředí vyšla opět nevýhodněji pro model MW rozkladu, a to o několik řádů. Opět je zásadní vliv spotřebované energie na MW. Při porovnání dopadů jednotlivých procesů je zajímavým zjištěním, že dopad

recyklace skla je vyšší než celkový dopad na acidifikaci modelu konvenčního spalování odpadu, jak je vidět na obrázku č. 35 a 36.

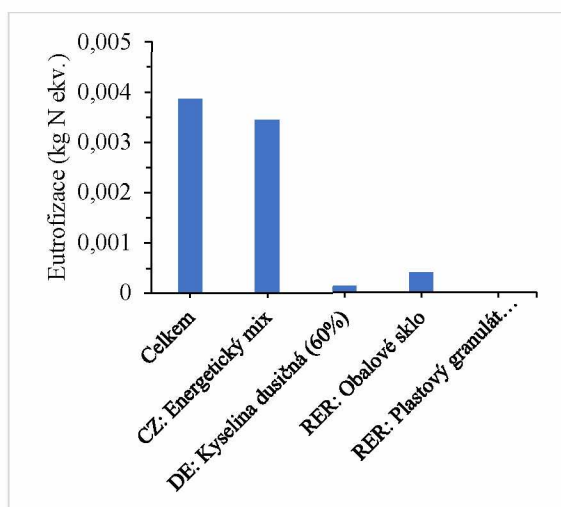


Obrázek 35: Acidifikace - MW rozklad

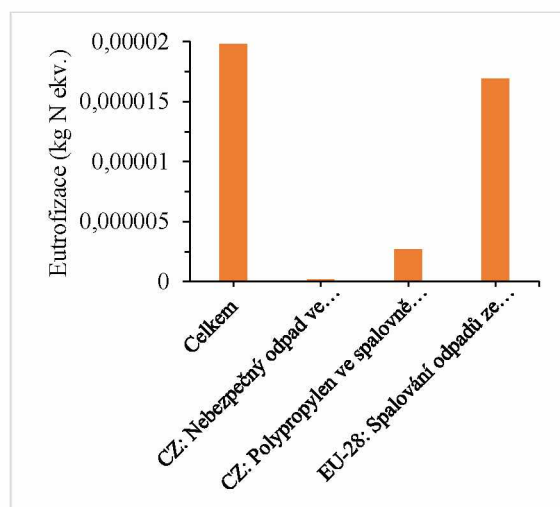


Obrázek 36: Acidifikace – Spalování

Stejný trend je patrný i v případě kategorie dopadu eutrofizace, čili umělého navyšování koncentrace dusíku ve vodním environmentu (obrázek č. 37 a 38).

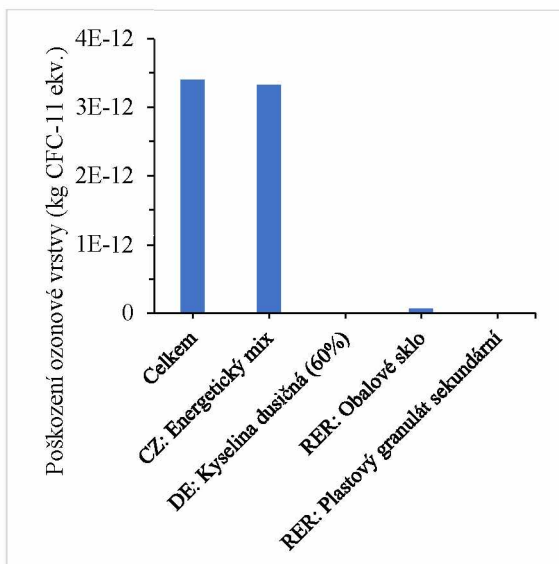


Obrázek 37: Eutrofizace - MW rozklad

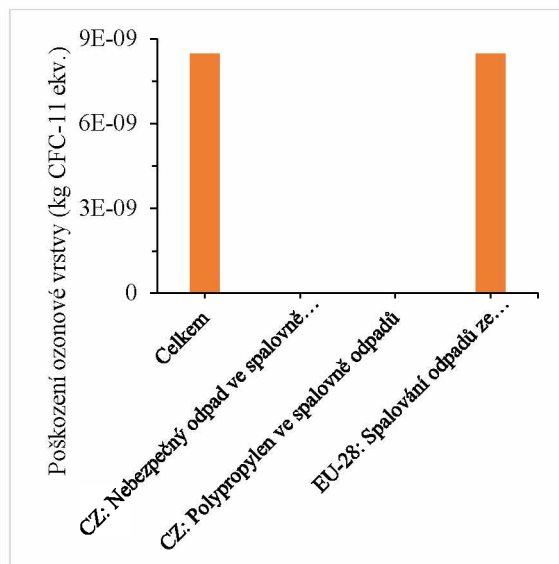


Obrázek 38: Eutrofizace - Spalování

Míra poškození ozonové vrstvy vztážená na ekvivalentní množství trichlorfluormethanu byla vyšší v případě konvenčního spalování, a to až 1000krát oproti MW rozkladu. Drtivou většinu zaujímá proces spalování odpadu ze skla. Vzhledem k 90% podílu skla na celkovém množství odpadu je toto logickým vyústěním (viz obrázek č 39 a 40).

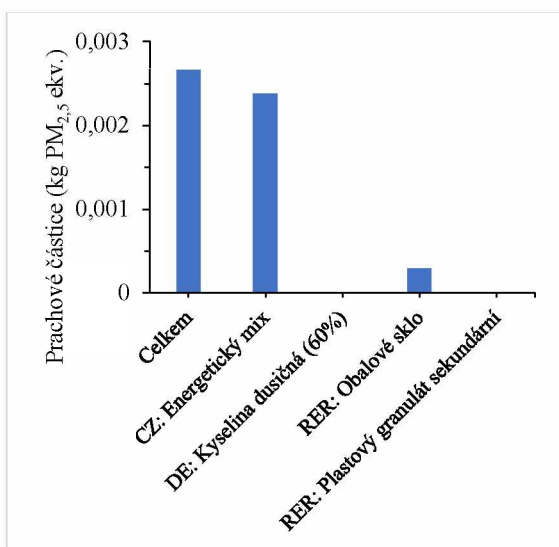


Obrázek 39: Poškození ozonové vrstvy - MW rozklad

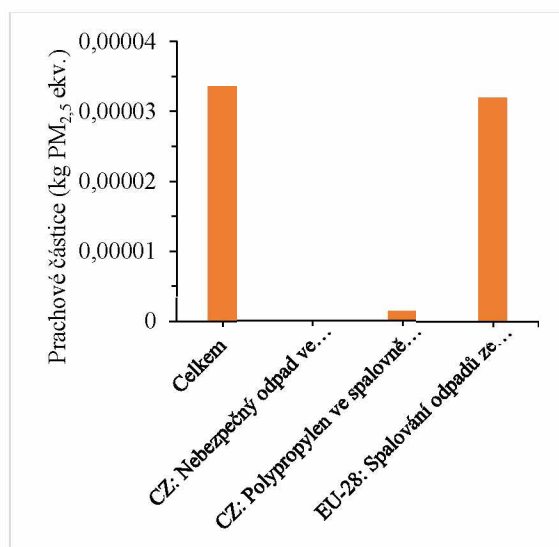


Obrázek 40: Poškození ozonové vrstvy - Spalování

Na kategorii dopadu Prachové částice má také větší vliv MW rozklad. Největší množství prachových částic o průměru menším než 2,5  $\mu\text{m}$  vznikalo během výroby elektrické energie potřebné pro mikrovlnný rozklad (obrázek č. 41). Suma prachových částic u MW rozkladu byla 100krát větší oproti spalování odpadu s obsahem GBCA (obrázek č. 42).



Obrázek 41: Prachové částice - MW rozklad

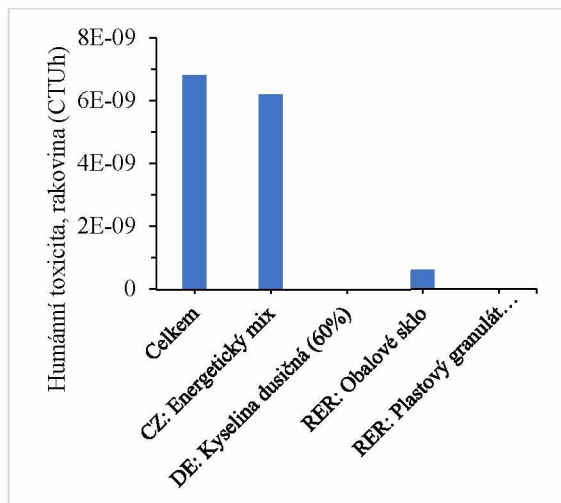


Obrázek 42: Prachové částice - Spalování

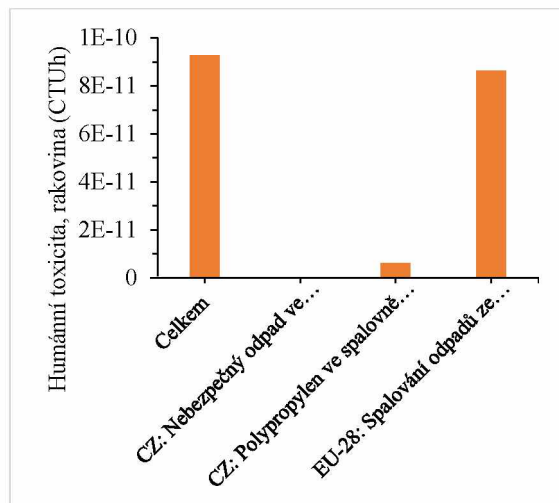
Jedna z mála kategorií, kde si byly výsledky pro oba produktové systémy velice podobné byla kategorie dopadu Humánní toxicita z hlediska rizika vzniku rakoviny (obrázek č. 43 a 44). CTUh neboli „Srovnávací jednotka toxicity pro člověka“ vyjadřuje odhadované zvýšení nemocnosti v celkové lidské populaci na jednotku hmotnosti emitované chemické látky



(případy onemocnění na kilogram látky), v našem případě na 1 kg odpadu s GBCA. Ačkoliv byl MW rozklad opět hodnocen negativněji, jedná se o hodnoty CTUh tak malé, že na 1 kg odpadu bude v nejhorsím možném scénáři připadat 1 člověk trpící rakovinou z celkové lidské populace.

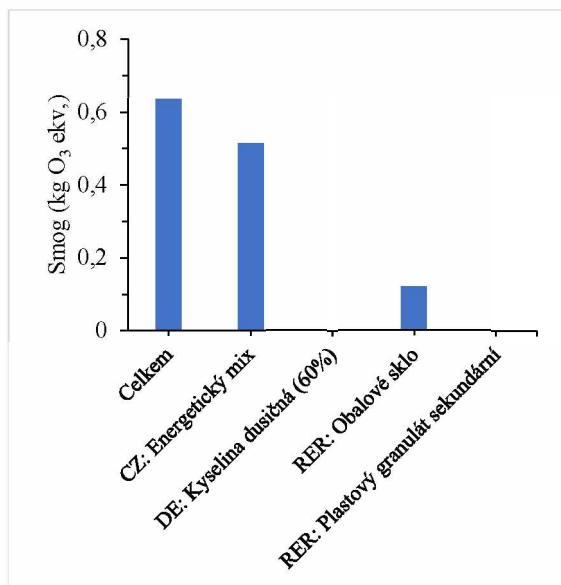


Obrázek 43: Humánní toxicita, rakovina - MW rozklad

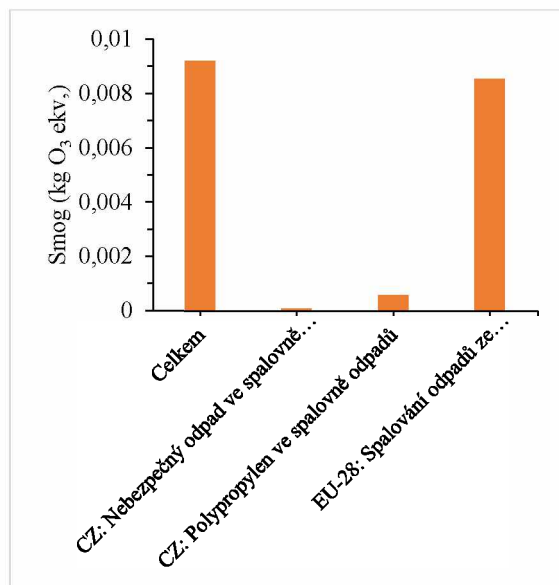


Obrázek 44: Humánní toxicita, rakovina - Spalování

Poslední zvolená kategorie dopadu Smog, kde referenční látkou byl ekvivalent množství přízemního ozonu  $O_3$ , dopadla znovu hůře pro model MW rozkladu. Procesy s největšími dopady na životní prostředí byly u MW rozkladu výroba elektrické energie a recyklace obalového skla, u modelu konvenčního spalování pak spalování odpadního skla (obrázek č. 45 a 46).



Obrázek 45: Smog - MW rozklad



Obrázek 46: Smog - Spalování

## 4.4 Interpretace

Produktové systémy „Mikrovlnný rozklad GBCA“ a „Spalování GBCA“ byly porovnávány a hodnoceny s použitím 7 kategorií dopadu z hlediska vlivu na životní prostředí. Největší dopady na životní prostředí měl pro 6 ze 7 proces mikrovlnného rozkladu kontrastních látek (MW rozklad). Pouze v případě kategorie poškození ozonové vrstvy byly dopady horší u klasického spalování nebezpečného odpadu. Analýza dominance ukázala, že v 6 ze 7 kategorií dopadu měl největší dopad proces „Energetický mix“ u MW rozkladu. Důvodem byla vysoká energetická náročnost mikrovlnného zařízení a fakt, že v ČR je výroba elektřiny z více než 50 % závislá na spalování hnědého uhlí a zemního plynu. Obnovitelné zdroje energie zaujímají pouhých 5 – 6 %. Pokud by energie dodávaná z české distribuční sítě byla „zelenější“, myšleno elektrický mix by se skládal výhradně z obnovitelných zdrojů, negativní dopady tohoto procesu na životní prostředí by se dramaticky snížily. Dále měl relativně vysoký dopad proces recyklace obalového skla a spalování odpadu ze skla a inertního materiálu. Zde byl příčinou velký hmotnostní podíl skla na 1 kg funkční jednotky (900 g na 1 kg f.j.). Nejmenší dopad měl proces spalování nebezpečného odpadu z produktového systému spalování GBCA, kde bylo hmotnostním tokem samotné gadolinium (1,8865 g Gd). Díky velmi malému množství Gd na funkční jednotku byly environmentální dopady tohoto procesu prakticky zanedbatelné.

Závěrem je nutné konstatovat, že předpoklad menšího environmentálního dopadu mikrovlnného rozkladu oproti konvenčními spalování nebezpečného odpadu s obsahem GBCA nebyl potvrzen a výsledky dopadly opačně. Provedená analýza citlivosti nenašla v obou produktových systémech vstupy, u kterých by malá změna vstupních dat vyvolala velkou změnu ve formulaci významných zjištění. Do budoucna by bylo vhodné provést analýzu obměny a otestování hypotetického scénáře, kdy budou jako zdroje elektrické energie využívány pouze obnovitelné zdroje a nový model bude porovnán s nynějším modelem MW rozkladu. Pro zvýšení robustnosti studie a její úplnosti lze v budoucnu doplnit dopady na životní prostředí vážením, tj. vyjádřením významnosti kategorií dopadu s ohledem na ekonomicko-sociální hlediska. Součástí vážení může být i vyčíslení ekonomicko-sociální významnosti recyklace gadolinia, skla a polypropyleny. Tato data by mohla přidat nový úhel pohledu a rozvinout diskusi, zda ekonomicky zajímavý model s horšími výsledky dopadů na životní prostředí je nebo není vhodnější než model jehož výstupem není žádný zdroj druhotných surovin, nicméně je environmentálně přívětivější. MW rozklad byl prováděn pro malé objemy GBCA. Pokud by byl hypoteticky prováděn v provozním měřítku (MW zařízení pro větší objemy), pravděpodobně by porovnání vyšlo lépe ve prospěch MW rozkladu.

## ZÁVĚR

Byla vypracována literární rešerše mapující vývoj kontrastních látek na bázi gadolinia pro zobrazení magnetickou rezonancí. Byly charakterizovány dopady jejich použití na člověka i celý ekosystém. Pozornost byla věnována především nejnovějším technikám z oblasti zachycení a degradace těchto organických komplexů z nemocničních odpadních vod a produktů spalování nemocničního odpadu s obsahem GBCA. V této části práce byla zvolena metoda alternativního nakládání s nevyužitými kontrastními látkami na bázi gadolinia, která byla později v experimentální části studována.

Experimentální část diplomové práce byla zaměřena na navržení a optimalizaci postupu převedení gadolinia z kontrastních látek na jednodušší chemickou formu, jež by byla vhodná pro opětovné použití. Byl vybrán kyselý mikrovlnný rozklad. Při MW rozkladu dochází vlivem vysoké teploty, tlaku a působení rozkladného činidla  $\text{HNO}_3$  k totální oxidaci kontrastní látky na bázi gadolinia za vzniku anorganické soli  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ . Optimalizační proces byl veden s cílem co největšího snížení používaných činidel a energie při uchování vysoké účinnosti rozkladu komplexu a přenosu převedení na anorganickou formu. Bylo ověřeno, že metoda MW rozkladu kontrastních látek na bázi gadolinia je účinná v laboratorním měřítku, kdy při optimálních podmínkách bylo dosaženo téměř 100% rozkladu organicky vázaného uhlíku a výtěžnosti anorganické formy 80 – 95 %. Ztráty Gd jsou přisuzovány fyzické manipulaci se vzorky (rozpuštění, přelévání apod.).

Optimalizované podmínky rozkladu (množství  $\text{HNO}_3$ , teplotní a časové podmínky) byly použity při rozkladu reálných vzorků oplachových vod s obsahem GBCA. U vzorků oplachových vod z lahvíček a stříkaček s obsahem nevyužitých GBCA byla účinnost převedení organického komplexu na anorganickou formu horší, než u modelových vzorků (injekční roztok Gadovistu<sup>®</sup>) o 10 – 20 %. Důvodem bylo patrně nedostatečné množství rozkladného činidla (0,6 ml  $\text{HNO}_3$ ) na pipetovaný objem oplachových vod (20 ml). Podmínky rozkladu nebyly pro oplachové vody optimalizovány vzhledem k nižším koncentracím gadolinia oproti modelových vzorků. Řešení by mohlo spočívat ve zvýšení objemu rozkladného činidla v závislosti na celkovém objemu rozkládané směsi, nebo použit jiný způsob zakoncentrování vzorků oplachových vod s cílem co nejvíce snížit požadovaný pipetovaný objem pro MW rozklad. Dalším řešením může být inovace ve způsobu efektivního vymývání odpadních lahvíček a stříkaček obsahující GBCA za účelem snížení objemu potřebné vody pro vymytí. Během klasického vymývání bylo totiž spotřebováno 100 ml demineralizované vody na každou

lahvičku/stříkačku. Nadbytečnou vodu bylo nutné ze vzorků odpařit v rámci procesu zakoncentrování. Krok zakoncentrování byl proveden odpařením na keramické topné desce, kdy bylo dosaženo pouze dvojnásobného zakoncentrování. Další odpařovací a následné rozpouštěcí kroky nebyly vzhledem k riziku velkých ztrát gadolinia realizovány. Ačkoliv MW rozklad vzorků oplachových vod s obsahem GBCA proběhl nedokonale, při nastavených optimalizovaných podmínkách rozkladu bylo rozloženo v průměru 83 % organického uhlíku (kontrastní látky) a 72 % gadolinia bylo převedeno na anorganickou formu dusičnanu gadolinitého.

Analýza výluhů popílku a strusky potvrdily předpoklad, že nejvyšší koncentrace gadolinia bude pravděpodobně nalezena ve vzorcích popílku z nemocniční spalovny. Výluh 2M HNO<sub>3</sub> popílku z nemocniční spalovny odpadu obsahoval gadolinium o hmotnostní koncentraci 11,37 – 12,26 mg/kg. Tyto koncentrace jsou v porovnání s běžnou koncentrací gadolinia v zemské kůře přibližně dvojnásobné. V ostatních analyzovaných výluzích 2M HNO<sub>3</sub> vzorků popílku a strusky ze spalovny uhlí byly zjištěny velmi nízké koncentrace v rozmezí 0,42 – 4,60 mg/kg. Popílek či struska ze spalování uhlí a nemocničního odpadu nepředstavují zdroj rizika znečištění životního prostředí antropogenním gadoliniem. Popílek ze spalování nemocničního odpadu obsahuje významný podíl gadolinia antropogenního původu. Popílek tak tak představuje zajímavý druhotný zdroj gadolinia s možností jeho recyklace.

Navržený optimalizovaný postup MW rozkladu GBCA byl z hlediska vlivu na životní prostředí porovnán s konvenčním spalováním nemocničního odpadu pomocí metody posuzování životního cyklu. Hodnoty vybraných kategorií dopadu ukázaly, že oproti prvotnímu předpokladu je environmentálně přívětivější klasické spalování, nežli MW rozklad. Je to dáno zejména vysokou spotřebou elektrické energie mikrovlákným zařízením a energetickým mixem České republiky, který je z více než 50 % tvořen výrobou elektřiny spalováním černého a hnědého uhlí. Transformace energetického mixu ČR, tj. začlenění většího podílu výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů, by environmentální dopady MW rozkladu kontrastních látek výrazně snížily. Pro zvýšení robustnosti studie a její úplnosti lze v budoucnu doplnit dopady na životní prostředí vážením, tj. vyjádřením významnosti kategorií dopadu s ohledem na ekonomicko-sociální hlediska. Součástí vážení by mohlo být i vyčíslení ekonomicko-sociální významnosti recyklace gadolinia, skla a polypropylenu. Tato data by poskytla nový úhel pohledu a rozvinula by diskusi, zda ekonomicky zajímavý model s horšími výsledky dopadů na životní prostředí je nebo není vhodnější než model jehož výstupem není žádný zdroj druhotných surovin, nicméně je environmentálně přívětivější. Je nutné dodat, že MW rozklad

byl prováděn pro malé objemy GBCA a porovnáván s reálným procesem spalování. Pokud by byl hypoteticky prováděn v provozním měřítku (MW zařízení pro větší objemy), pravděpodobně by porovnání vyšlo lépe ve prospěch MW rozkladu.

Proces recyklace kontrastních látek na bázi gadolinia se ukázal být velice komplexní a stále je zde mnoho kroků, které je třeba inovovat. Jedná se hlavně o způsob efektivního vymývání lahviček a stříkaček, krok zakoncentrování a samotného MW rozkladu, kde je nutné ještě podrobně prozkoumat kinetiku mikrovlnného rozkladu a označit hlavní faktory ovlivňující jeho účinnost. Dalším cílem je zdokonalit celý proces recyklace kontrastních látek na bázi gadolinia na jehož konci bude nová technika vymývání a zakoncentrování oplachových vod a potenciálně komerční produkt ve formě anorganických solí gadolinia.

Lze konstatovat, že vytyčené cíle diplomové práce byly splněny.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] 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. 2023-01-03]. ISSN 16749871. Dostupné z: doi:10.1016/j.gsf.2018.12.005
- [2] CASTOR, Stephen B. Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks* [online]. 2006, 769-792 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: [https://web.archive.org/web/20180722021907id\\_/http://www.fieldexploration.com/images/property/1\\_RareEarths\\_FLX\\_02.pdf](https://web.archive.org/web/20180722021907id_/http://www.fieldexploration.com/images/property/1_RareEarths_FLX_02.pdf)
- [3] GREENWOOD, N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Vyd. 1. Přeložil František JURŠÍK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [4] VONCKEN, J.H.L. *The Rare Earth Elements* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2023-01-04]. SpringerBriefs in Earth Sciences. ISBN 978-3-319-26807-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-26809-5
- [5] COX, P. A. *Inorganic Chemistry*. 1st. Oxford: Instant Notes, 2000. ISBN 1-85996-163-0.
- [6] LAING, Michael. Gadolinium: Central Metal of the Lanthanoids. *Journal of Chemical Education* [online]. 2009, **86**(2) [cit. 2023-01-04]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed086p188
- [7] Gadolinium. In: *Periodic Table* [online]. Royal Society of Chemistry, 2023 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/64/gadolinium>
- [8] ONDREJOVIČ, Gregor a kol. *Anorganická chémia*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1993. ISBN 80-05-01142-3.
- [9] Gadolinium. In: *JLab Science education* [online]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://education.jlab.org/itselemental/ele064.html>
- [10] Gadolinium - Gd. In: *Lenntech* [online]. [cit. 2023-01-03]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/gd.htm>
- [11] MORAVEC, Zdeněk. Gadolinium. In: *Web o chemii, elektronice a programování* [online]. 2023 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/periodicka-soustava-prvku/gadolinium/>
- [12] DAYAH, Michael. *Ptable* [online]. In: . [cit. 2023-01-03]. Dostupné z: <https://ptable.com/?lang=en#Properties>
- [13] Gadolinium. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. 2022 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/gadolinium>

- [14] Nukleární magnetická rezonance. *WikiSkripta* [online]. 2021, 7 [cit. 2023-01-04]. ISBN 1804-6517. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Nukleární\\_magnetická\\_rezonance](https://www.wikiskripta.eu/w/Nukleární_magnetická_rezonance)
- [15] Gadolinium Element Properties and Information. In: *Chemical Engineering World* [online]. 2022 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://chemicalengineeringworld.com/gadolinium-element-properties-and-information/>
- [16] BOUSQUET, J, S SAINI, D STARK, P HAHN, M NIGAM, J WITTENBERG a J FERRUCCI. Gd-DOTA: characterization of a new paramagnetic complex. *Radiology* [online]. 1988, **166**(3), 693-698 [cit. 2023-01-05]. ISSN 0033-8419. Dostupné z: doi:10.1148/radiology.166.3.3340763
- [17] JOSEFOVÁ, Dominika. *Gadolinium antropogenního původu v plodinách určených pro potravinářské účely*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
- [18] BELLIN, Marie-France a Aart VAN DER MOLEN. Extracellular gadolinium-based contrast media: An overview. *European Journal of Radiology* [online]. 2008, **66**(2), 160-167 [cit. 2023-01-05]. ISSN 0720048X. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejrad.2008.01.023
- [19] 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. 2023-01-05]. ISSN 0730-7268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.4116
- [20] Gadolinium. In: *PubChem* [online]. National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information, 2004 [cit. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gadolinium>
- [21] RAMALHO, Joana, Miguel RAMALHO, Michael JAY, Lauren BURKE a Richard SEMELKA. Gadolinium toxicity and treatment. *Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2016, **34**(10), 1394-1398 [cit. 2023-01-03]. ISSN 0730725X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mri.2016.09.005
- [22] LANCELOT, Eric. Revisiting the Pharmacokinetic Profiles of Gadolinium-Based Contrast Agents. *Investigative Radiology* [online]. 2016, **51**(11), 691-700 [cit. 2023-01-05]. ISSN 1536-0210. Dostupné z: doi:10.1097/RLI.0000000000000280
- [23] FIGUEIREDO, Cátia, Tiago GRILO, Rui OLIVEIRA et al. Gadolinium ecotoxicity is enhanced in a warmer and acidified changing ocean as shown by the surf clam *Spisula solida* through a multibiomarker approach. *Aquatic Toxicology* [online]. 2022, **253** [cit. 2023-01-05]. ISSN 0166445X. Dostupné z: doi:10.1016/j.aquatox.2022.106346
- [24] BLINOVA, Irina, Aljona LUKJANOVA, Heiki VIJA a Anne KAHRU. Long-Term Toxicity of Gadolinium to the Freshwater Crustacean *Daphnia magna*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2022, **108**(5), 848-853 [cit. 2023-01-05]. ISSN 0007-4861. Dostupné z: doi:10.1007/s00128-021-03388-0
- [25] EBRAHIMI, Pooria a Maurizio BARBIERI. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences* [online].

- 2019, **9**(2) [cit. 2023-01-05]. ISSN 2076-3263. Dostupné z: doi:10.3390/geosciences9020093
- [26] Co je to radiologie. In: *Nemocnice na Homolce* [online]. Praha, 2017 [cit. 2023-04-06]. Dostupné z: <https://www.homolka.cz/nase-oddeleni/11635-diagnosticky-program/11635-radiodiagnosticke-oddeleni-rdg/11780-co-je-to-radiologie/>
- [27] LOHRKE, Jessica, Thomas FRENZEL, Jan ENDRIKAT et al. 25 Years of Contrast-Enhanced MRI: Developments, Current Challenges and Future Perspectives. *Advances in Therapy* [online]. 2016, **33**(1), 1-28 [cit. 2023-04-06]. ISSN 0741-238X. Dostupné z: doi:10.1007/s12325-015-0275-4
- [28] SEDLÁŘ, Martin. *Magnetická rezonance* [online]. In: . Brno: MUNI, 2011 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: [https://www.med.muni.cz/biofyz/files/nutricnispecialista/MRI\\_2011\\_Sedlar.pdf](https://www.med.muni.cz/biofyz/files/nutricnispecialista/MRI_2011_Sedlar.pdf)
- [29] FRAUM, Tyler, Daniel LUDWIG, Mustafa BASHIR a Kathryn FOWLER. Gadolinium-based contrast agents: A comprehensive risk assessment. *Journal of Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2017, **46**(2), 338-353 [cit. 2023-04-06]. ISSN 10531807. Dostupné z: doi:10.1002/jmri.25625
- [30] *Česká radiologie: Vyjádření k současné situaci s kontrastními látkami pro magnetickou rezonanci na bázi chelátů gadolinia*. Praha: Nakladatelské a tiskové středisko ČLS JEP, 2017, . ISSN 1210-7883. Dostupné také z: [http://www.cesradiol.cz/dwnld/CesRad\\_1704\\_260\\_264.pdf](http://www.cesradiol.cz/dwnld/CesRad_1704_260_264.pdf)
- [31] IBRAHIM, Michael, Bitu HAZHIRKARZAR a Arthur DUBLIN. *Gadolinium Magnetic Resonance Imaging* [online]. In: . National Library of Medicine, 2022 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482487/>
- [32] *Magnetic Resonance Imaging (MRI)* [online]. In: . U.S. Department of Health & Human Services [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/magnetic-resonance-imaging-mri#pid-946>
- [33] Nukleární magnetická rezonance. In: *WikiSkripta* [online]. Praha: 1. Lékařská fakulta a Univerzity Karlovy, 2021 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Nukleární\\_magnetická\\_rezonance#Phase\\_Contrast\\_MR\\_A](https://www.wikiskripta.eu/w/Nukleární_magnetická_rezonance#Phase_Contrast_MR_A)
- [34] *Princip MRI* [online]. In: . [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: [http://fmri.mchmi.com/main\\_index.php?strana=13](http://fmri.mchmi.com/main_index.php?strana=13)
- [35] DUFKOVÁ, Marie. *Medicína a přírodověda: Nukleární magnetická rezonance* [online]. 2015 [cit. 2023-04-07]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/medicina-a-prirodoveda/1779-nuklearni-magneticka-rezonance>
- [36] HAO, Dapeng, Tao AI, Frank GOERNER, Xuemei HU, Val RUNGE a Michael TWEEDLE. MRI contrast agents: Basic chemistry and safety. *Journal of Magnetic Resonance Imaging* [online]. 2012, **36**(5), 1060-1071 [cit. 2023-04-08]. ISSN 10531807. Dostupné z: doi:10.1002/jmri.23725



- [37] ZHANG, Li, Ruiqing LIU, Hui PENG, Penghui LI, Zushun XU a Andrew WHITTAKER. The evolution of gadolinium based contrast agents: from single-modality to multi-modality. *Nanoscale* [online]. 2016, **8**(20), 10491-10510 [cit. 2023-04-08]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C6NR00267F
- [38] ELIZALDE-GONZÁLEZ, María, 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. 2023-03-06]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-017-8491-x
- [39] HOLOWKA, Stephanie, Manohar SHROFF a Govind CHAVHAN. Use and Safety of Gadolinium Based Contrast Agents in Pediatric MR Imaging. *The Indian Journal of Pediatrics* [online]. 2019, **86**(10), 961-966 [cit. 2023-04-08]. ISSN 0019-5456. Dostupné z: doi:10.1007/s12098-019-02891-x
- [40] PORT, Marc, Jean-Marc IDÉE, Christelle MEDINA, Caroline ROBIC, Monique SABATOU a Claire COROT. Efficiency, thermodynamic and kinetic stability of marketed gadolinium chelates and their possible clinical consequences: a critical review. *BioMetals* [online]. 2008, **21**(4), 469-490 [cit. 2023-04-08]. ISSN 0966-0844. Dostupné z: doi:10.1007/s10534-008-9135-x
- [41] MIŠÍKOVÁ, Frederika. *Prvková analýza vína a transport živin a těžkých kovů z půdy do vinné révy*. Pardubice, 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
- [42] *Assessment report: Gadolinium containing contrast agents* [online]. Londýn: European Medicines Agency, 2017 [cit. 2023-04-08]. Dostupné z: [https://www.ema.europa.eu/en/documents/referral/gadolinium-article-31-referral-assessment-report\\_en.pdf](https://www.ema.europa.eu/en/documents/referral/gadolinium-article-31-referral-assessment-report_en.pdf)
- [43] *Kontrastní látky obsahující gadolinium – konečné stanovisko EMA* [online]. In: . Praha: SÚKL, 2017 [cit. 2023-04-08]. Dostupné z: <https://www.sukl.cz/kontrastni-latky-obsahujici-gadolinium-konecne-stanovisko>
- [44] MRI with Contrast (Gadolinium-Containing) Policy. In: *UCSF* [online]. University of California, San Francisco, 2017 [cit. 2023-04-08]. Dostupné z: <https://radiology.ucsf.edu/patient-care/patient-safety/contrast/mri-with-contrast-gadolinium-policy#->
- [45] GAILLARD, Frank. Gadolinium contrast agents. In: *Radiopaedia* [online]. 2023 [cit. 2023-04-08]. Dostupné z: <https://radiopaedia.org/articles/gadolinium-contrast-agents?lang=us>
- [46] OGNARD, Julien, Jean-Alix BARRAT, François COTTON et al. A roadmap towards pollution prevention and sustainable development of Gadolinium. *Journal of Neuroradiology* [online]. 2021, **48**(6), 409-411 [cit. 2023-03-18]. ISSN 01509861. Dostupné z: doi:10.1016/j.neurad.2021.08.002
- [47] HERMANN, Petr, Jan KOTEK, Vojtěch KUBÍČEK a Ivan LUKEŠ. Gadolinium(iii) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes.

- Dalton Transactions* [online]. 2008, **23**(23), 3027-3047 [cit. 2023-04-08]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/b719704g
- [48] AHMAD, Abdul, Ebenezer OLUWASOLA, Suzylawati ISMAIL a Fazliani NOOR. *The Spreads and the Uniqueness of the Controversial Toxic Pharmaceutical Contrast Agents and Their Remediation*. 2022, 30. Dostupné z: doi:10.21203/rs.3.rs-1203571/v1
- [49] 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. 2023-04-13]. ISSN 00092819. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemer.2006.01.002
- [50] BENDA KOVSKÁ, Lenka. *Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodním prostředí a možnosti jejich odstranění*. Pardubice, 2019. Dizertační práce. Univerzita Pardubice.
- [51] 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. 2023-04-13]. ISSN 0012821X. Dostupné z: doi:10.1016/0012-821X(96)00127-6
- [52] 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. 2023-04-13]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es010235q
- [53] 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. 2023-04-13]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.011
- [54] LE FUR, Mariane a Peter CARAVAN. The biological fate of gadolinium-based MRI contrast agents: a call to action for bioinorganic chemists. *Metallomics* [online]. 2019, **11**(2), 240-254 [cit. 2023-04-13]. ISSN 1756-5901. Dostupné z: doi:10.1039/C8MT00302E
- [55] SOUZA, Lais, Rodrigo PEDREIRA, Manuel MIRÓ a Vanessa HATJE. Evidence of high bioaccessibility of gadolinium-contrast agents in natural waters after human oral uptake. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **793** [cit. 2023-04-13]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148506
- [56] CHINTHALAPATI SIVA KESAVA RAJU, , Detlef LÜCK, Holger SCHARF, Norbert JAKUBOWSKI a Ulrich PANNE. A novel solid phase extraction method for pre-concentration of gadolinium and gadolinium based MRI contrast agents from the environment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2010, **25**(10) [cit. 2023-04-14]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c003251d
- [57] BENDA KOVSKÁ, 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. 2023-04-14]. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.1515/chempap-2016-0057

- [58] MAKOMBE, Martin, Charlton HORST, Bongwiwe SILWANA, Emmanuel IWUOHA a Vernon SOMERSET. Optimisation of Parameters for Spectroscopic Analysis of Rare Earth Elements in Sediment Samples. In: ORJUELA, Jose Edgar Alfonso, ed., Jose ORJUELA. *Rare Earth Element* [online]. InTech, 2017 [cit. 2023-04-14]. ISBN 978-953-51-3401-5. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68280
- [59] BIRKA, Marvin, Christoph 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. 2023-04-14]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2013.08.017
- [60] OGNARD, Julien, Jean-Alix BARRAT, Amandine CHAZOT, Zarrin ALAVI a Douraied BEN SALEM. Gadolinium footprint: Cradle to cradle?. *Journal of Neuroradiology* [online]. 2020, **47**(4), 247-249 [cit. 2023-03-18]. ISSN 01509861. Dostupné z: doi:10.1016/j.neurad.2020.03.006
- [61] 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. 2023-03-08]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es990633h
- [62] TELGMANN, Lena, Christoph 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. 2023-03-18]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es301981z
- [63] BINDZAR, Jan. *Základy úpravy a čištění vod*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2009. ISBN 978-80-7080-729-3.
- [64] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. *Chemie a technologie vody*. Vyd. 1. Brno: NOEL 2000, 1996. ISBN 80-86020-13-4.
- [65] CYRIS, Maike. *Behavior of gadolinium-based diagnostics in water treatment*. Institut für Instrumentelle Analytische Chemie, 2013. Dissertation. Universität Duisburg-Essen. Vedoucí práce Prof. Dr. S. Rumann.
- [66] BARCELÓ, Damià a Mira PETROVIC, ed. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008 [cit. 2023-03-08]. The Handbook of Environmental Chemistry. ISBN 978-3-540-79209-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-79210-9
- [67] BRONIĆ, J. a B. SUBOTIĆ. Removal of gadolinium ions from solutions using granulated zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* [online]. 1986, **100**(1), 91-101 [cit. 2023-03-09]. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1007/BF02036503

- [68] PIVOKONSKÝ, Martin, Petra VAŠATOVÁ, Jana NAČERADSKÁ a Lenka PIVOKONSKÁ. *Koagulace při úpravě vody: teorie a praxe*. Vydání první. Praha: Academia, 2020. ISBN 978-80-200-3116-7.
- [69] RABIET, Marion, Marine LETOUZET, Sepideh HASSANZADEH a Stéphane SIMON. Transmetallation of Gd-DTPA by Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in water: Batch experiments and coagulation–flocculation simulations. *Chemosphere* [online]. 2014, **95**, 639-642 [cit. 2023-03-09]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.102
- [70] ZHAO, Zhenzhen, Shichao FENG, Chunyan XIAO, Jianquan LUO, Weijie SONG, Yinhua WAN a Shaohua LI. Exploring ions selectivity of nanofiltration membranes for rare earth wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* [online]. 2022, **289** [cit. 2023-03-10]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2022.120748
- [71] LAWRENCE, Michael, 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. 2023-03-13]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2010.885
- [72] ELBASHIER, Elkhansa, Afnan MUSSA, MhdAmmar HAFIZ a Alaa HAWARI. Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview. *Hydrometallurgy* [online]. 2021, **204** [cit. 2023-03-10]. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2021.105706
- [73] HOU, Hailong, Yundong WANG, Jianhong XU a Jinnan CHEN. Solvent extraction of La(III) with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) by membrane dispersion micro-extractor. *Journal of Rare Earths* [online]. 2013, **31**(11), 1114-1118 [cit. 2023-03-13]. ISSN 10020721. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0721(12)60413-X
- [74] CHEN, Li, Yilin WU, Hongjun DONG, Minjia MENG, Chunxiang LI, Yongsheng YAN a Ji CHEN. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology* [online]. 2018, **197**, 70-85 [cit. 2023-03-10]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2017.12.053
- [75] DAVOODI-NASAB, Payman, Ahmad RAHBAR-KELISHAMI, Jaber SAFDARI a Hossein ABOLGHASEMI. Evaluation of the emulsion liquid membrane performance on the removal of gadolinium from acidic solutions. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2018, **262**, 97-103 [cit. 2023-03-10]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2018.04.062
- [76] DAVOODI-NASAB, Payman, Ahmad RAHBAR-KELISHAMI, Jaber SAFDARI a Hossein ABOLGHASEMI. Application of emulsion nanofluids membrane for the extraction of gadolinium using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2017, **244**, 368-373 [cit. 2023-03-11]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2017.08.127
- [77] HASAN, M.A., R.F. AGLAN a S.A. EL-REEFY. Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **166**(2-3), 1076-1081 [cit. 2023-03-10]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.010

- [78] DAVOODI-NASAB, Payman, Ahmad RAHBAR-KELISHAMI, Jaber SAFDARI a Hossein ABOLGHASEMI. Selective separation and enrichment of neodymium and gadolinium by emulsion liquid membrane using a novel extractant CYANEX® 572. *Minerals Engineering* [online]. 2018, **117**, 63-73 [cit. 2023-03-10]. ISSN 08926875. Dostupné z: doi:10.1016/j.mineng.2017.11.008
- [79] ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK, Magdalena a Małgorzata KRZYWONOS. Potentials of biosorption and bioaccumulation processes for heavy metal removal. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2014, **23**(2), 551-561.
- [80] BREUKER, Anja, Simon RITTER a Axel SCHIPPERS. Biosorption of Rare Earth Elements by Different Microorganisms in Acidic Solutions. *Metals* [online]. 2020, **10**(7) [cit. 2023-03-11]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met10070954
- [81] BENDAKOVSKÁ, Lenka, Anna KREJČOVÁ a Tomáš WEIDLICH. Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment. *Chemical Papers* [online]. 2019, **73**(12), 2995-3003 [cit. 2023-03-11]. ISSN 2585-7290. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-019-00751-8
- [82] ANDRÈS, Y., G. THOUAND, M. BOUALAM a M. MERGEAY. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2000, **54**(2), 262-267 [cit. 2023-03-11]. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s002530000368
- [83] VIJAYARAGHAVAN, K. a Yeoung-Sang YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, **26**(3), 266-291 [cit. 2023-03-12]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2008.02.002
- [84] KARTAMIHARDJA, Achmad, Soma KUMASAKA, Lukman HILFI, Satomi KAMEO, Hiroshi KOYAMA a Yoshito TSUSHIMA. Biosorption of different gadolinium (Gd) complexes from water by Eichhornia crassipes (water hyacinth). *International Journal of Phytoremediation* [online]. 2022, **24**(9), 893-901 [cit. 2023-03-11]. ISSN 1522-6514. Dostupné z: doi:10.1080/15226514.2021.1984388
- [85] FERREIRA, Nicole, Adriana FERREIRA, Thainara VIANA et al. Assessment of marine macroalgae potential for gadolinium removal from contaminated aquatic systems. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **749** [cit. 2023-03-11]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141488
- [86] HOSTOMSKÁ, Věra. *Odstraňování organického mikroznečištění z vody ozonizací a UV zářením*. Vyd. 1. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, 1995. Práce a studie. ISBN 80-85900-02-5.
- [87] 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. 2023-03-14]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2016.01.012
- [88] ALVAREZ-AGUIÑAGA, Edith, María ELIZALDE-GONZÁLEZ, Esmeralda GARCÍA-DÍAZ a Sergio SABINAS-HERNÁNDEZ. UV-light-driven conversion of gadoterate meglumine: Insight into the photocatalyst's influence on conversion pathway, transformation products, and release of toxic ionic gadolinium. *Catalysis*

- Communications* [online]. 2022, **172** [cit. 2023-03-15]. ISSN 15667367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2022.106544
- [89] DÁVILA-JIMÉNEZ, Martín, María ELIZALDE-GONZÁLEZ, Mario GUERRERO-MORALES a Jürgen MATTUSCH. Preparation, characterization, and application of TiO<sub>2</sub>/Carbon composite: Adsorption, desorption and photocatalysis of Gd-DOTA. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2018, **120**, 195-205 [cit. 2023-03-15]. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2018.09.012
- [90] MADER, Pavel a Eva ČURDOVÁ. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické listy* [online]. 1997, (91), 227-236 [cit. 2023-03-28]. Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_04\\_227-236.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/1997_04_227-236.pdf)
- [91] Berghof Digestion Technology: User manuals. In: *Berghof - Products + Instruments* [online]. [cit. 2023-03-16]. Dostupné z: <https://www.berghof-instruments.com/en/products/digestion-technology/>
- [92] HOENIG, M. Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. *Talanta* [online]. 2001, **54**(6), 1021-1038 [cit. 2023-03-28]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-9140(01)00329-0
- [93] PETRLÍK, Jindřich a Saška PETROVA. *Nakládání se zdravotnickým odpadem: Porovnání České republiky a Slovinska* [online]. Praha: Ekologické sdružení Arnika, 2008, , 38 s [cit. 2023-03-19]. Dostupné z: [https://arnika.org/soubory/dokumenty/odpady/Ke\\_stazeni/Studie\\_HCWH\\_cj.pdf](https://arnika.org/soubory/dokumenty/odpady/Ke_stazeni/Studie_HCWH_cj.pdf)
- [94] VODÁČEK, Jaroslav, Martin VEVERKA, Linda MARŠÍKOVÁ a Jiří ČENSKÝ. *Podklady pro oblast podpory odpadového a oběhového hospodářství OPŽP 2021 – 2027: Nakládání s nebezpečnými odpady – odpady ze zdravotní péče* [online]. Praha, 2020 [cit. 2023-03-19]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/odpavove\\_obehove\\_hospodarstvi/\\$FILE/OODP-7\\_Zdravotnicke\\_odpady-20200529.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/odpavove_obehove_hospodarstvi/$FILE/OODP-7_Zdravotnicke_odpady-20200529.pdf)
- [95] CUSANO, Gianluca, Serge ROUDIER, Frederik NEUWAHL, Simon HOLBROOK a Jorge GÓMEZ BENAVIDES. *Best Available Techniques (BAT) reference document for waste incineration: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)* [online]. 1st. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2020 [cit. 2023-03-19]. ISBN 978-92-76-12993-6. Dostupné z: doi:10.2760/761437
- [96] Zbytky po spalování. In: *Arnika* [online]. Praha [cit. 2023-03-20]. Dostupné z: <https://arnika.org/odpady/nase-temata/spalovani-odpadu/zbytky-po-spalovani>
- [97] COUTO, Nazaré, Ana FERREIRA, Vanda LOPES, Stephen PETERS, Eduardo MATEUS, Alexandra RIBEIRO a Sibel PAMUKCU. Electrodialytic recovery of rare earth elements from coal ashes. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, **359** [cit. 2023-03-20]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2020.136934
- [98] *Integra 6000* [online]. In: . GBC [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: <https://gbcsci.com/wp-content/uploads/2022/10/01-1069-00-Integra-Brochure-Website.pdf>

- [99] Integra XL. In: *RMI.cz* [online]. RMI, 2023 [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/integra-xl>
- [100] Zbytkový energetický mix. In: *OTE* [online]. Praha: OTE, a.s., 2018 [cit. 2023-04-24].  
]