

## TRANSPORT A DISTRIBÚCIA SYNTETICKÝCH NANOČASTÍČ V PÔDACH A SEDIMENTOCH

MARTIN ŠEBESTA<sup>a</sup>, MAREK KOLENČÍK<sup>b</sup>,  
PETER MATÚŠ<sup>a</sup> a LUCIA KOŘENKOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, <sup>b</sup> Katedra pedológie a geológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika  
sebestam@fns.uniba.sk, ugeol@fns.uniba.sk

Došlo 7.6.16, prijaté 2.9.16.

Kľúčové slová: sorpcia, nanočastice, mobilita, pôda, sediment

### Obsah

1. Úvod a formulácia cieľa
2. Transport a distribúcia syntetických nanočastí v pôdach a sedimentoch
  - 2.1. Vlastnosti syntetických nanočastí vplyvajúce na transport pórovitými prostrediami
  - 2.2. Vlastnosti pórovitého prostredia vplyvajúce na transport syntetických nanočastí
3. Metódy hodnotenia transportu syntetických nanočastí v pórovitých prostrediach
  - 3.1. Rovnovážne experimenty pre určenie distribúcie nanočastí medzi fázami
  - 3.2. Dynamické experimenty pre určenie transportu syntetických nanočastí
4. Záver – možnosti budúceho smerovania

### 1. Úvod

Nanomateriály, ku ktorým patria aj nanočastice (NČ), zohrávajú v každodennom živote človeka čoraz väčšiu úlohu a do budúcnosti sa očakáva ďalší rast ich použitia v takmer každom aspekte ľudskej činnosti<sup>1</sup>. NČ sú definované ako materiály, ktoré majú aspoň dva rozmery menšie ako 100 nm (cit.<sup>2</sup>). Aj keď sú prírodné NČ späté s vývojom Zeme a človek sa s nimi dostáva do kontaktu od nepamäti, zvýšená pozornosť sa im venuje kvôli špeciálnym vlastnostiam človekom úmyselné vytvorených – syntetických NČ, ktoré v posledných desaťročiach nachádzajú stále nové uplatnenia. Syntetické NČ sa podľa chemického zloženia delia na NČ tvorené kovmi (Ag, Au, Pt, Fe),

oxidmi kovov (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a kvantové bodky (CdSe, InP/ZnS), druhú skupinu tvoria nanočastice tvorené uhlíkom (fullerény, nanotrubičky a nanočastice na báze organických molekúl)<sup>3,4</sup>.

NČ sú mostom medzi makroskopickým svetom a silami v ňom vystupujúcimi a svetom molekúl a atómov a silami, ktoré v ňom panujú, napr. rôznymi kvantovými efektmi. Preto môžu vo vlastnostiach NČ podľa ich veľkosti prevládať sily z jedného alebo druhého sveta<sup>4,5</sup>. Výhodou syntetických NČ je ich široká možnosť manipulácie a modifikácie tvaru, veľkosti alebo zloženia a možnosť vytvárať viacvrstvové materiály so špecifickými kombináciami vlastností s veľkou perspektívou budúcich inovatívnych využití<sup>6,7</sup>. NČ majú lepšie elektrické, magnetické, mechanické a optické vlastnosti, antibakteriálne účinky<sup>8</sup>, lepšie katalytické aj fotokatalytické účinky<sup>9</sup> a vyššiu sorpčnú kapacitu<sup>7</sup>. Preto sú používané v širokej škále ľudskej činnosti: na zlepšenie mechanických vlastností, v chemických katalýzách, v získavaní energie, vo farmácii, pri medicínskych diagnózach, terapii, bunkovom zobrazovaní, v molekulárnych logických zariadeniach, v náteroch, v kozmetike, v oblečení, vo filtroch, v poľnohospodárstve ako nanohnojivá, nanopesticídy a v potravinárskom priemysle v obaloch a tiež ako farbivá<sup>6,9–15</sup>.

Pri rôznych činnostiach človeka sú NČ náhodne alebo zámerne uvoľňované do životného prostredia a môžu svojimi jedinečnými vlastnosťami predstavovať nové riziko pre životné prostredie a človeka<sup>2</sup>. Syntetické NČ sa dostávajú do životného prostredia pri výrobe, sú uvoľňované priamo do prostredia opotrebovaním, či ich použitím. Nepriamo sa dostávajú do vôd cez čistiarene odpadových vôd, kde je väčšina naviazaná na čistiarenský kal, ale významné množstvo ostane aj vo vyčistenej vode vypúšťanej do prírodných vôd. Do atmosféry sa NČ môžu okrem priameho uvoľnenia pri používaní dostávať aj zo spaľovania odpadu v spaľovniach. Väčšia časť NČ sa však dostáva rôznymi cestami na skládky odpadov, kde sa môžu pri nesprávnom vedení skládky dostávať do podzemných vôd, pôdy a ovzdušia<sup>16</sup>. Do pôd a sedimentov sú NČ uvoľňované zámerne pri remedičných opatreniach<sup>17,18</sup> a ako nové formy hnojív, či iných ošetrovacích prostriedkov v poľnohospodárstve<sup>19</sup>. Necielene sa dostávajú do pôd a sedimentov zo znečistenia atmosféry, vody alebo pri aplikácii čistiarenských kalov<sup>6,20</sup>. Keller a spol.<sup>20</sup> uvádzajú, že v roku 2010 bolo vypustených približne 52 000 ton NČ do pôd a 69 000 ton do vôd. Pri transporte môžu byť NČ pozmenené a do pôd a sedimentov sa často nedostanú v pôvodnej forme<sup>21</sup>.

V súčasnej dobe neexistujú dostatočne komplexné modely na predikciu transportu a distribúcie syntetických NČ v pórovitých prostrediach, akými sú pôdy a sedimenty. Je to dané aj komplexnou a heterogénnou povahou pôd

a sedimentov, pri ktorej je problematické vytvoriť šandardizované metódy. Štúdie sa doteraz zameriavali na jednoduché modelové prostredia a hodnotenie transportu NČ a niektorých vybraných faktorov naň vplyvujúcich. Chýbajú však poznatky o distribúcii a špeciácii v podmienkach podobných prírode, kde sú rôznorodé častice s mnohými rozličnými povrchmi schopnými viazať NČ, akými sú pórovité prostredia pôd a sedimentov a taktiež prostredia zasolených pôd a sedimentov s veľkou iónovou silou<sup>11,22</sup>.

Cieľom tejto práce je priniesť prehľad problematiky transportu NČ v pórovitých prostrediach, akými sú aj pôdy a sedimenty, kde môžu byť tieto NČ cielene aplikované alebo prítomné v dôsledku narábania s materiálmi obsahujúcimi NČ. Spomenuté sú dôležité vlastnosti NČ ako aj vlastnosti pórovitých prostredí meniace ich transport a distribúciu. Záver sa venuje možnému budúcemu smerovaniu, ktoré by malo priniesť nové poznatky, ako aj navrhovaným modelom pre lepši opis transportu NČ.

## 2. Transport syntetických nanočastíc v pôdach a sedimentoch

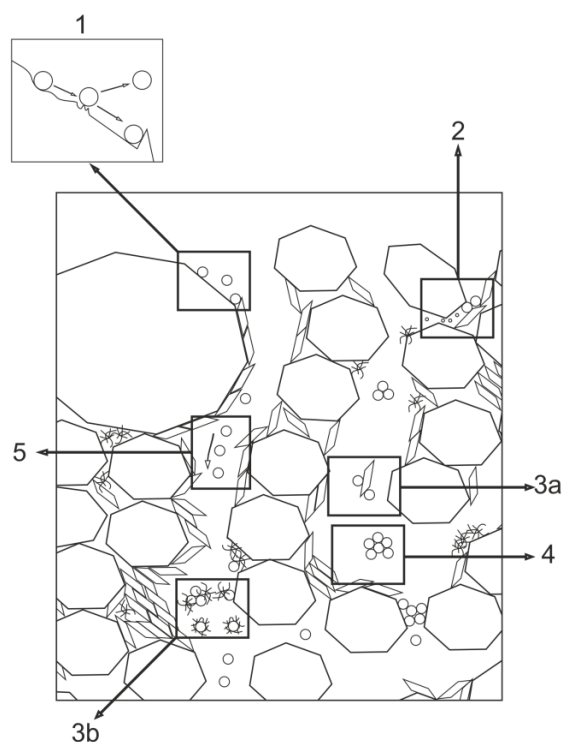
Transport a distribúcia NČ v prostredí pôd a sedimentov je ovplyvnená mnohými faktormi. Vlastnosti povrchu NČ, často modifikované obalmi, významne vplyvujú na transport a distribúciu v prostredí. Ďalšími dôležitými faktormi sú fyzikálne a chemické vlastnosti prostredia. Medzi fyzikálne možno zaradiť prietokovú rýchlosť roztokov nesúcich NČ, nerovnosť povrchov pórovitého prostredia, pórovitosť a s ňou spojenú veľkosť a rozloženie pórov, a zrnitostné zloženie prostredia. Z chemických faktorov, ktoré vplyvujú na mobilitu NČ, to sú vlastnosti pevného pórovitého prostredia a vlastnosti roztoku nesúceho NČ v pórovitom prostredí. Chemické zloženie a vlastnosti povrchových štruktúr a funkčných skupín na povrchoch zložiek pórovitého prostredia ovplyvňujú prichytávanie NČ na tieto povrchy. Medzi vlastnosti roztoku, ktoré menia mobilitu NČ, patrí iónová sila roztoku, koncentrácie jedno a dvojmocných kationov, koncentrácia ďalších dôležitých aniónov a kationov v prostredí (síran, sulfidy, dusičnany, fosfáty), pH a koncentrácia prírodných organických látok (natural organic matter, NOM), či iných koloidov (ílové minerály a oxidy a hydroxidy kovov), s ktorými môžu NČ agregovať (heteroagregácia) a byť spolu transportované<sup>2,23</sup>. Na obr. 1 sú znázornené niektoré procesy vplyvujúce na transport NČ v pôdach a sedimentoch.

Distribúcia a transport NČ a rozpustených foriem prvkov tvoriacich NČ sa významne líši. NČ majú oproti rozpusteným formám vyššiu retenciu v pôde<sup>24</sup>, aj v modelových pórovitých prostrediach<sup>11</sup>. NČ sú kvalitatívne silnejšie viazané na pôdu a vykazujú komplexnejší charakter prichytávania ako rozpustené formy. Vlastnosti pôd, ako napr. pôdna reakcia, obsah karbonátov, obsah pôdneho organického uhlíka a oxihydroxidov železa významnejšie vplyvujú na transport NČ v porovnaní s rozpustenými formami prvkov<sup>24</sup>.

### 2.1. Vlastnosti syntetických nanočastíc vplyvujúce na transport pórovitými prostrediami

Medzi vlastnosti syntetických NČ, ktoré vplyvujú na ich transport a distribúciu v pórovitých prostrediach, patrí veľkosť a tvar NČ<sup>25</sup>,  $\zeta$  potenciál<sup>26</sup>, bod nulového náboja, vysoká povrchová energia, a s nimi spojené tendencie ku agregácii NČ<sup>27,28</sup>. Ďalšie vlastnosti sa odvíjajú od toho, či je povrch NČ upravený obalom, ktorý mení ich povrchové správanie.

Podľa účelu, pre ktorý sú syntetické NČ vytvorené, sú často NČ tvorené systémom jadro-obal, kde jadro nesie dôležité fyzikálne vlastnosti, ako napr. magnetizmus, a jedna alebo viac vrstiev obalu nesú ďalšie vlastnosti, ktoré sú dôležité pre transport a aplikáciu v konečnom mieste určenia NČ. Najvrchnejší obal, ktorý je v styku s okolitým prostredím, je prispôsobený tak, aby sa správ-



Obr. 1. Modelové procesy vplyvujúce na transport NČ v pôdach a sedimentoch; 1 – prichytávanie NČ ovplyvnené ako funkčnými skupinami na povrchu častíc pôd a sedimentov, tak aj nerovnosťou povrchov; 2 – veľkosť NČ vplyva na transport, menšie častice sú mobilnejšie; 3a – heteroagregácia s ílovými minerálmi (alebo inými anorganickými koloidmi); 3b – heteroagregácia (sorpcia) s prírodnými organickými látkami (NOM), ktoré zabraňujú ostatným formám agregácie a robia NČ mobilnejšími; 4 – homoagregácia, väčšie zhluky NČ sa zachytávajú v póroch a znižujú mobilitu; 5 – preferenčné prúdenie môže v istých prípadoch spôsobiť rýchlejší transport na väčšie vzdialenosti

ným spôsobom správal v systéme, pre ktorý je NČ určená<sup>7</sup>. Ten potom sprostredkováva NČ vlastnosti, akými sú hydrofóbnosť, hydrofilnosť, a afinita k určitým povrchovým skupinám. Obaly sú často používané k zlepšeniu koloidnej stability NČ. Pri prechode do zložiek životného prostredia môžu NČ obal stratiť, napr. desorpciou, prípadne môžu pri rôznych procesoch úpravy na svoj povrch naviazať nové látky, ktoré im prepožičajú iné povrchové vlastnosti. Takými látkami sú napr. prírodné organické látky, z ktorých sú často predmetom výskumu humínové kyseliny<sup>4</sup>.

Tvar a veľkosť vplyvajú na transport a distribúciu tak, že NČ môžu byť zachytávané v póroch pôdy, či sedimentu. Všeobecne platí, že s narastajúcou veľkosťou NČ alebo ich agregátov klesá ich mobilita<sup>25</sup>. Väčšie NČ, či ich agregáty sa ľahšie zachytávajú v malých póroch pôd a sedimentov, čo spomaľuje ich transport, ale NČ môžu v niektorých prípadoch upchať malé póry, či sa do nich nedostanú a zvýšené preferenčné prúdenie vo väčších póroch povedie k zvýšenému transportu<sup>22</sup>. Na teoretickej úrovni veľkosť NČ mení ich rozpustnosť. Čím sú častice menšie, tým sú rozpustnejšie. Takto sa správajú napr. NČ Ag, ZnS, SiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>. No v prípade, keď je veľkosť NČ kontrolovaná povrchovou modifikáciou, je rozpustnosť často viac závislá od vlastností funkcionalizovaného povrchu, než od samotnej veľkosti NČ. Pri NČ ZnO zas veľkosť nezohráva významnú úlohu<sup>29</sup>.

Keďže veľkosť NČ je dôležitým faktorom pri ich transporte pôdami a sedimentmi, vlastnosti, ktoré vplyvajú na ich koloidnú stabilitu, teda ich schopnosť ostať v roztoku odvíjajúcu sa od veľkosti voľných NČ a ich agregátov (homoagregácia), majú veľký vplyv na mobilitu NČ v týchto prostrediach. Bod nulového náboja (point of zero charge, pHPZC), čiže pH, pri ktorom častica nadobúda neutrálny náboj, a  $\zeta$  potenciál, elektrický náboj častice, ktorý sa mení so zmenou pH, sú dôležitými vlastnosťami vplyvajúcimi na agregáciu NČ a ich sorpciu na iné látky v pôdach a sedimentoch. V bode nulového náboja sa stráca odpudivosť medzi NČ a je aj miestom najväčšej agregácie<sup>27</sup>. V literatúre sa pre NČ toho istého zloženia uvádzajú rozdielne hodnoty pHPZC, ktoré závisia aj od veľkosti častíc (4,8 pre 3,6 nm TiO<sub>2</sub>; 6,2 pre 8,1 nm TiO<sub>2</sub>)<sup>28</sup>. Okrem toho je pri niektorých NČ dôležité ich povrchové rozpúšťanie, ktoré môže meniť veľkosť agregátov<sup>27</sup>. Proces disagregácie, rozpadu zhlukov slabo vzájomne viazaných NČ, sa odohráva pri zmene  $\zeta$  potenciálu na kladnejší alebo zápornejší. Čím je táto hodnota vzdialenejšia od nuly, tým sú častice v roztoku stabilnejšie, a tým viac sa od seba vzájomne odpudzujú. Samotný náboj NČ potom tiež určuje, na ktoré povrchy v pôdach a sedimentoch sa budú prednostne viazať<sup>26</sup>.

Správnosť výsledkov sorpčných štúdií NČ môže byť negatívne ovplyvňovaná rozdielnymi vlastnosťami NČ použitých pri experimentoch (získaných od dodávateľov, ktorých častice nemajú tak vysokú čistotu a ich vlastnosti nie sú jednotné) a tých používaných v reálnych aplikáciách, kde sú používané NČ jednotnej veľkosti, tvaru a morfológie, chemického zloženia a kryštalickej štruktúry, ktoré vytvárajú monodisperzné roztoky<sup>14</sup>. Homoagrega-

cia je determinovaná koncentráciou NČ v roztoku. Malo by sa preto dbať na opatnosť pri vyvodzovaní záverov získaných zo štúdií, pri ktorých boli použité vysoké koncentrácie NČ<sup>30</sup>.

## 2.2. Vlastnosti pórovitého prostredia vplyvajúce na transport syntetických nanočastíc

Za najdôležitejšie vlastnosti pórovitého prostredia, ktoré vplyvajú na transport a sorpciu NČ, sa považujú: koncentrácia prírodných organických látok,  $\zeta$  potenciál zložiek pórovitého prostredia, zloženie a iónová sila roztoku, a pH (cit.<sup>26,31</sup>). Dvojmocné katióny Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> významne vplyvajú na agregáciu NČ a teda aj ich transport<sup>13,31</sup>. Karbonáty, oxihydroxidy železa, pôdny organický uhlík<sup>24</sup> a ílové minerály<sup>4</sup> sú najdôležitejšími frakciami pôdy vplyvajúcimi na transport NČ. Z fyzikálnych vlastností je za dôležitý faktor považovaná rýchlosť prietoku, ktorá vplyva na transport NČ<sup>32</sup>, ako aj nerovnosť povrchov, na ktoré sa NČ prichytávajú<sup>33</sup>. Mobilita NČ je v pôdach ovplyvnená aj nerovnomerným rozložením pórov. Tie vytvárajú podmienky pre preferenčné prúdenie NČ. Heterogénne rozloženie funkčných skupín na povrchoch tiež môže významne vplyvať na NČ, ktoré sa môžu na ne viazať<sup>33,34</sup>. Niektoré NČ, napr. NČ Ag, sa preferenčne viažu na bunkové steny mikroorganizmov<sup>35</sup>, čo môže súvisieť s významným vplyvom fosfátov na transport NČ, a to aj pri nízkych koncentráciách fosfátov, kde sú NČ ZnO v prítomnosti fosfátov oveľa mobilnejšie a ich mobilita sa zvyšuje s koncentráciou fosfátov<sup>36</sup>.

Iónová sila roztoku vo všeobecnosti znižuje mobilitu NČ<sup>28,32</sup>. Za podmienok vyššej iónovej sily prevládajú príťažlivé van der Waalsove sily nad odpudivými elektrostatickými silami a dochádza k zvýšenej agregácii, t.j. k zníženej mobilite<sup>32</sup>. Tento efekt nefunguje pre všetky NČ rovnako; v štúdií Petosa a spol.<sup>28</sup> vytvárali NČ ZnO v porovnaní s NČ TiO<sub>2</sub> väčšie agregáty už pri nižšej iónovej sile roztoku.

Špeciálne dvojmocné katióny ako Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup> pomáhajú pri vytváraní väzieb medzi NČ, ale aj NČ a prírodnými organickými látkami, ktoré potom vytvárajú väčšie agregáty znižujúce mobilitu NČ<sup>13</sup>. Tento efekt sa prejavuje už aj pri veľmi nízkych koncentráciách. Neutralizácia  $\zeta$  potenciálu dvojmocnými kationmi vedie k zvýšenej agregácii v širšom rozmedzí pH. Ak sú NČ obalené prírodnými organickými látkami, vytvárajú väčšie agregáty s Ca<sup>2+</sup> ako s Mg<sup>2+</sup> a mobilita sa s obsahom Ca<sup>2+</sup> preto znižuje viac. Medzi Ca<sup>2+</sup> a prírodnými organickými látkami sa pravdepodobne vytvárajú špecifické Ca<sup>2+</sup>-NOM mostíky<sup>37</sup>.

Rýchlosť prietoku roztokov pórovitými médiami výrazne mení mobilitu NČ. Všeobecne sa s väčšou rýchlosťou prietoku zvyšuje aj mobilita NČ<sup>32</sup>. To môže byť spôsobené viacerými faktormi: (1) dostatočná kinetická energia NČ spôsobená rýchlejším prietokom zabráni prichyteniu na povrchy pôsobením slabých adhézných síl, (2) NČ sú posunuté po povrchu k zóne so slabšími adhéznymi silami a oddelia sa, či (3) už prichytené NČ sa od povrchu

oddelia vďaka náhodnej variácii v kinetickej energii (difúzii)<sup>33</sup>.

NČ s negatívnym nábojom sa v pôde preferenčne viažu na ílovitú frakciu pôdy, pravdepodobne na pozitívne nabité miesta ílovej frakcie<sup>4</sup>. Literatúra nie je v tomto jednotná a sorpcia NČ Ag bez obalu a NČ Ag s citrátovým obalom, ktoré mali iné  $\zeta$  potenciály, nebola rozdielna, čo naznačuje, že povrchový náboj nemusí pri niektorých NČ zohrávať rozhodujúcu úlohu pri sorpcii<sup>30</sup>.

Zmeny v pH vedú k zmene intenzity transportu NČ, no táto zmena nie je vždy rovnako významná. Pre NČ Ag je uvádzaná veľká zmena v mobilite; pri pH 9 sa zistila veľmi nízka retencia, zatiaľ čo pri pH 5 bola retencia NČ takmer úplná. Pri NČ oxidov kovov bol naopak tento efekt v porovnaní s rýchlosťou prietoku, iónovou silou a pridaním prírodných organických látok nevýrazný.

Prírodné koloidy v pôdach môžu výrazne ovplyvňovať mobilitu prostredníctvom heteroagregácie s NČ a následne môžu byť spoločne transportované pôdami a sedimentmi. Takýmito koloidmi sú napríklad ílové minerály, oxihydroxidy železa, hliníka alebo mangánu a prírodné organické látky<sup>2</sup>. Prítomnosť prírodných organických látok, akými sú napr. humínové kyseliny, je v mnohých vedeckých prácach uvádzaná za najdôležitejší faktor ovplyvňujúci transport NČ<sup>32,38</sup>. Prírodné organické látky vytvárajú NČ nový obal, ktorý im prepožičiava niektoré vlastnosti NOM, akým je napr. záporný  $\zeta$  potenciál. NČ obalené NOM vytvárajú stabilnejšie suspenzie s nižšou agregáciou častíc. Takto modifikované NČ sú v pórovitom prostredí mobilnejšie, vďaka menšej veľkosti agregátov a zápornému náboju. Adsorpcia NČ obalených NOM na povrchy pôd a sedimentov je v porovnaní s NČ bez obalu reverzibilnejšia<sup>32</sup>. NČ obalené NOM taktiež zabráňujú potenciálnemu vytváraniu heteroagregátov s koloidnými časticami ílových minerálov<sup>39</sup>. NOM vo všeobecnosti pomáhajú stabilizovať NČ v suspenzii a to aj pri vyšších koncentráciách jednomocných katiónov. Divalentné ióny ako  $Mg^{2+}$  a  $Ca^{2+}$  pomáhajú pri vytváraní komplexov medzi NOM a NČ, ktoré potom vytvárajú agregáty<sup>13</sup>. So zvyšovaním koncentrácie NOM sa zvyšuje aj mobilita NČ<sup>31</sup>. Mobilita NČ v prítomnosti NOM závisí aj od pH a  $\zeta$  potenciálu danej NČ. Napr. Chen a spol.<sup>31</sup> uvádzajú, že pri pH , kedy NČ  $TiO_2$  majú záporný náboj, nebola pozorovaná výrazná zmena v mobilite, lebo sa NOM len slabšie viazali na NČ. Stabilita NČ vo vode a mobilita v pórovitých prostrediach bola silno ovplyvnená NOM, v niektorých prípadoch vplyv NOM dokonca prevážil nad ostatnými vplyvmi. Medzi skúmanými časticami boli syntetické NČ nula-valentného železa a ZnO, fullerény, uhlíkové nanotrubičky a prírodné koloidy, íl, hematit<sup>31</sup>. Väzba NOM na NČ je pomerne silná a v prípade NČ Ag bola pozorovaná aj po niekoľkých čistiacich krokoch centrifugáciou a resuspendácii deionizovanou vodou, ako aj pri zvýšení iónovej sily roztoku<sup>35</sup>. V roztoku si NČ vytvárajú dvojité obal z humínových kyselín. Pevnejšie viazaná vrstva, ktorá zväčšuje polomer NČ len o niekoľko nanometrov, a slabšie viazaná vrstva je odstránená pri premývaní a nemá vplyv na hydrodynamický priemer NČ<sup>35</sup>. Vlastnos-

ti NOM, či konkrétne humínových kyselín, taktiež ovplyvňujú stabilitu v suspenzii a sorpciu na NČ. Humínové kyseliny bohatšie na aromatické skupiny lepšie stabilizovali NČ  $TiO_2$  ako tie s väčším počtom alifatických skupín. Deionizované aromatické skupiny sa preferenčne adsorbujú na NČ  $TiO_2$ , ktoré vytvárajú silnejšie odpudivé sily medzi NČ. Rozdielne sa správajú magnetitové NČ, kde sa za dôležitejšiu považuje alifatická časť humínových kyselín, ktorými sú NČ obalené. NČ Ag preferenčne adsorbovali NOM s kratšími reťazcami<sup>30</sup>. Rôzne NČ môžu mať vďaka svojim rôznym povrchovým vlastnostiam inú afinitu k rôznym skupinám humínových kyselín<sup>40</sup>.

### 3. Metódy hodnotenia transportu syntetických nanočastíc v pôdach a sedimentoch

Pri výskume transportu NČ v pôdach a sedimentoch a teda aj ich sorpčno-desorpčných vlastností sa najčastejšie používajú dve laboratórne metódy; rovnovážne experimenty, kde sa zisťuje distribúcia medzi fázami (napr. nádobkové experimenty) a dynamické (kolónové) experimenty. Kolónové experimenty umožňujú nepriamy prístup k informáciám ako efektívnosti prichytenia (attachment efficiency) NČ na povrch pórovitého prostredia, depozičnej kinetike, agregáčnej kinetike a retencii NČ. Vo vedeckých prácach sa v týchto experimentoch použili ako pórovité prostredia/sorbenty silikónové gély (s/a bez obalu z humínových kyselín), sklenené guľôčky (hydrofóbne aj hydrofílné), piesok a pôda. Heterogenita sorbentov pri takýchto experimentoch vedie k zmene zdanlivých sorpčných a filtračných parametrov. Preto sa tieto parametre, odvodené zo spomenutých experimentov, môžu považovať za nejednoznačné. Nádobkové experimenty môžu sorpčné parametre vyjadriť jednoznačnejšie, rovnako ako vplyv jednotlivých zložiek pôd a sedimentov na tieto parametre<sup>11</sup>. Avšak kolónové experimenty sa vďaka možnosti regulovania prietoku a spôsobu transportu viacej približujú prírodným podmienkam, keďže sú NČ viac ovplyvnené dynamickými, nerovnovážnymi procesmi, a preto by sa malo pracovať s kineticky kontrolovanými procesmi namiesto rovnovážnych procesov<sup>22</sup>.

#### 3.1. Rovnovážne experimenty pre určenie distribúcie syntetických nanočastíc medzi fázami

Rovnovážne experimenty pre určenie distribúcie medzi fázami, kde sa pozoruje sorpcia NČ na pôdy a sedimenty, sa v literatúre vyskytujú pomerne menej často ako kolónové experimenty. Preto o interakciách medzi NČ a povrchmi je k dispozícii menej poznatkov z pohľadu sorpčných izoteriem za rovnovážnych podmienok, aj keď sú sorpčné izotermy cenným prostriedkom štúdia interakcií sorbátu so sorbentom<sup>11</sup>. Sorpcie NČ sú potom interpretované sorpčnými izotermami. Najčastejšie sa uvádzajú Langmuirova a Freundlichova sorpčná izoterma ako izotermy schopné opísať nelineárnu sorpciu NČ pri rôznych koncentráciách. Abraham a spol.<sup>11</sup> preferovali vo svojej

štúdiu Langmuirovu izotermu, ktorá vysvetľuje sorpciu NČ pomocou monovrstvy na sorbente. Pri suspenziách, ktoré nemajú NČ s dostatočne veľkým  $\zeta$  potenciálom, sa nedajú Freundlichova ani Langmuirova sorpčná izoterma na opis sorpcie použiť, proces homoagregácie silno vplýva na sorpciu na iné povrchy. Pri vyhodnocovaní sorpcie NČ na povrchy pomocou nádobkových experimentov sa paralelne robia aj sorpcie rozpustených iónov tvoriacich NČ, kde sa porovnávajú rozdiely v ich sorpciách<sup>24</sup> a vplyv rozpustených iónov na metódu hodnotenia sorpcie<sup>11</sup>. Pri NČ sa uvádza, že len časť povrchu sorbentu je zahrnutá do interakcie s povrchmi NČ. Toto zapadá do konceptu prichytávania sa v heterogénnom prostredí za nepriaznivých podmienok, to znamená za podmienok, kde sa NČ v roztoku a pevné časti sedimentov (pôd) vzájomne odpudzujú. Tieto podmienky boli zistené aj v kolónových experimentoch<sup>11,41</sup>.

### 3.2. Dynamické experimenty pre určenie transportu syntetických nanočastíc

Dynamické experimenty pre určenie transportu – experimenty za použitia kolón, sú ďalším spôsobom, ktorým sa dá opísať mobilita NČ v pôdach a sedimentoch. Najjednoduchšími experimentmi sú experimenty v homogénnych pórovitých prostrediach pri podmienkach nasýtenia, kde sa počíta len s interakciami medzi kvapalnou a pevnou fázou. Tieto experimenty poukazujú na základné vlastnosti NČ, ktoré vplývajú na transport cez tieto prostredia, ako povrchová úprava NČ, či existencia viazania na isté funkčné skupiny alebo zmena mobility po pridaní humínových kyselín<sup>31,32,42,43</sup>. Ďalej sa dá pri týchto experimentoch pozorovať aj sorpčno-desorpčný charakter správania sa NČ počas trvania kolónového experimentu<sup>32</sup>. Komplikovanejšou metódou je kolónový experiment v nasýtenom pórovitom prostredí, ale za použitia reálnych pôd a sedimentov, teda heterogénneho pórovitého prostredia. Vodou nasýtené prostredie simuluje podmienky v sedimentoch, nie však v pôdach, keďže pôdy nie sú zvyčajne nasýtené vodou v celej časti profilu. V tomto prostredí je transport NČ ovplyvnený existenciou dvoch rozhraní: vzduch-voda a voda-pevná fáza<sup>44</sup>. Pre matematické modelovanie transportu alebo depozície NČ pórovitými prostrediami sa používajú energetické profily častíc opísané teóriou koloidnej stability Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)<sup>45,46</sup>, v ktorej sa hovorí, že častice sú vystavené odpudivým elektrostatickým silám a príťažlivým van der Waalovým silám. Charakter výslednej sily týchto dvoch interakcií potom určuje, či sa budú príťahovať a vytvárať agregáty. Ďalej sa predpokladá, že častice sú sférického tvaru<sup>32,42,47</sup>. Nie vždy však dokáže samotná DLVO teória v dostatočnej miere opísať depozičné správanie NČ<sup>44</sup>. Chen a spol.<sup>31</sup> doplnili do výpočtov energetických profilov NČ energie sterické (priestorovo orientovanej) odpudivosti, určených podľa rovníc Alexandra-de Gennesa, ktoré spresnili opis depozičného správania NČ TiO<sub>2</sub> pri ich viazaní na humínové

kyseliny. Pre podmienky charakteristické pre väčšinu pôd, teda pre nenasýtené pórovité prostredia, bol použitý model DLVO rozšírený o hydrofóbne interakcie, ktoré naznačujú reverzibilné prichytávanie a odpudivú bariéru na rozhraní vzduch-voda a silnú odpudivú bariéru a kineticky kontrolovanú nerovnovážnu interakciu na rozhraní voda-pevná fáza<sup>44</sup>.

## 4. Záver – možnosti budúceho smerovania

Transport syntetických NČ je silno ovplyvnený ako vlastnosťami samotných NČ, tak aj vlastnosťami prostredia, ktorým sú transportované. Metódy výskumu a vyhodnotenie pomocou rôznych modelov sa stále vyvíja a nové metódy, ktoré lepšie simulujú prírodné podmienky, sú aplikované pre hlbšie pochopenie procesov transportu NČ v pôdach a sedimentoch. Príkladom sú kolónové experimenty s transportom NČ v nenasýtených podmienkach pórovitého prostredia, kde do úvahy prichádzajú ako interakcie medzi kvapalnou a pevnou fázou, ktoré sú bežné pri jednoduchších kolónových experimentoch, tak aj interakcie medzi plynnou a kvapalnou fázou<sup>44</sup>. Keďže homoagregácia a veľkosť agregátov sa odvíja od ich koncentrácie<sup>48</sup>, štúdie, kde sú použité nižšie koncentrácie NČ ako v prípade Klitzkeho a spol.<sup>30</sup>, poskytujú lepšie informácie o správaní sa NČ pri koncentráciách bežných v prírodnom prostredí. V neposlednom rade treba pripomenúť, že rovnovážnym, napr. nádobkovým experimentom a z nich získaným poznatkom o vplyve rôznych zložiek pôd a sedimentov, či povrchovej chémie substrátov, nebola doteraz venovaná dostatočná pozornosť<sup>11</sup>. V súčasnej dobe je snaha prejsť od empirických konceptov v modeloch transportu NČ k modelom, ktoré si zakladajú na opísaní transportu pomocou procesov pozorovaných pri transporte. Napr. efektívnosť prichytenia (attachment efficiency) ako empirický koncept bola nahradená v práci Landkamerera a spol.<sup>49</sup> konceptom znovu-strhávania (re-entrainment) NČ do roztoku, NČ sa prichytia na povrch a neskôr sa so zmenou podmienok znovu od povrchu odtrhnú. Tento jav je pozorovaným správaním pri heterogénnej populácii koloidov za nepriaznivých depozičných podmienok<sup>49</sup>. Pre zlepšenie modelov opisujúcich transport NČ sa taktiež použilo strojové učenie, ktoré malo za úlohu nájsť modely lepšie opisujúce transport NČ v pórovitých prostrediach. Iónová sila,  $\zeta$  potenciál NČ a pórovitého prostredia, koncentrácia prírodnej organickej hmoty a pH sú silno spojené s predikciou mobility NČ a mali by byť zahrnuté do mechanistických modelov<sup>26</sup>. Analogickými modelmi k DLVO sú modely interakcie medzi organickými zlúčeninami a povrchmi – polyparametrický model pp-LFER (linear free energy relationship) a LSER (linear solvation energy relationship), ktoré opisujú rozdeľovanie neutrálnych zlúčenín medzi dvoma fázami s ohľadom na odovzdávanie energie najviac dôležitých medzimolekulových interakcií. NČ sú okrem týchto interakcií ovplyvnené elektrostatickou odpudivosťou/príťažlivosťou alebo sterickou odpudivosťou, ktoré nie sú priamo integrované do LFER/LSER mo-

delov, ale očakáva sa, že sa NČ budú po začlenení týchto parametrov do modelov správať podobne ako molekuly pri medzimolekulových interakciách. Preto ich Abraham a spol.<sup>11</sup> navrhujú za možné alternatívne modely, ktoré by mohli pomôcť s opisom procesov transportu NČ v pôdach a sedimentoch.

## LITERATÚRA

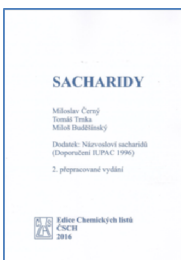
- Dohnalová L., Dohnal V.: Chem. Listy 109, 444 (2015).
- Wang H., Adeleye A. S., Huang Y., Li F., Keller A. A.: Adv. Colloid Interface Sci. 226, Part A, 24 (2015).
- Cyrusová T., Podlipná R., Vaněk T.: Chem. Listy 109, 276 (2015).
- Batley G. E., Kirby J. K., McLaughlin M. J.: Acc. Chem. Res. 46, 854 (2013).
- Strambeanu N., Demetrovici L., Dragos D., Lungu M., v knize: *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment* (Lungu M., Neculae A., Bunoiu M., Biris C., ed.), časť 1, kap. 2. Springer International Publishing, Cham 2015.
- Nowack B., Bucheli T. D.: Environ. Pollut. 150, 5 (2007).
- Vollath D.: *Nanoparticles – Nanocomposites – Nanomaterials: An Introduction for Beginners*. Wiley-VCH, Weinheim 2013.
- Mallakpour S., Madani M.: Prog. Org. Coat. 86, 194 (2015).
- Hochmannová L., Vytřasová J.: Chem. Listy 104, 940 (2010).
- Schaumann G. E., Philippe A., Bundschuh M., Metreveli G., Klitzke S., Rakcheev D., Grün A., Kumahor S. K., Kühn M., Baumann T., Lang F., Manz W., Schulz R., Vogel H.-J.: Sci. Total Environ. 535, 3 (2015).
- Abraham P. M., Barnikol S., Baumann T., Kuehn M., Ivleva N. P., Schaumann G. E.: Environ. Sci. Technol. 47, 5083 (2013).
- Erhayem M., Sohn M.: Sci. Total Environ. 468–469, 249 (2014).
- Grillo R., Rosa A. H., Fraceto L. F.: Chemosphere 119, 608 (2015).
- Ju-Nam Y., Lead J. R.: Sci. Total Environ. 400, 396 (2008).
- Rogers M. A.: Curr. Opin. Food Sci. 7, 14 (2016).
- Keller A. A., McFerran S., Lazareva A., Suh S.: J. Nanopart. Res. 15, 1 (2013).
- Nováková T., Šváb M., Švábová M.: Chem. Listy 103, 524 (2009).
- Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y. S.: Chem. Eng. J. 287, 618 (2016).
- Raliya R., Nair R., Chavalmane S., Wang W.-N., Biswas P.: Metallomics 7, 1584 (2015).
- Keller A. A., Lazareva A.: Environ. Sci. Technol. Lett. 1, 65 (2013).
- Kaegi R., Voegelin A., Ort C., Sinnet B., Thalmann B., Krismer J., Hagedorfer H., Elumelu M., Mueller E.: Water Res. 47, 3866 (2013).
- Peijnenburg W., Praetorius A., Scott-Fordsmand J., Cornelis G.: Environ. Pollut. 218, 1365 (2016).
- Kolenčík M., Urík M., Čaplovičová M.: Environ. Chem. Lett. 12, 551 (2014).
- Julich D., Gäth S.: Geoderma 235–236, 127 (2014).
- Petosa A. R., Jaisi D. P., Quevedo I. R., Elimelech M., Tufenkji N.: Environ. Sci. Technol. 44, 6532 (2010).
- Goldberg E., Scheringer M., Bucheli T. D., Hungerbühler K.: Environ. Sci.: Nano 2, 352 (2015).
- Mohd Omar F., Abdul Aziz H., Stoll S.: Sci. Total Environ. 468–469, 195 (2014).
- Petosa A. R., Brennan S. J., Rajput F., Tufenkji N.: Water Res. 46, 1273 (2012).
- Misra S. K., Dybowska A., Berhanu D., Luoma S. N., Valsami-Jones E.: Sci. Total Environ. 438, 225 (2012).
- Klitzke S., Metreveli G., Peters A., Schaumann G. E., Lang F.: Sci. Total Environ. 535, 54 (2015).
- Chen G. X., Liu X. Y., Su C. M.: Environ. Sci. Technol. 46, 7142 (2012).
- Ben-Moshe T., Dror I., Berkowitz B.: Chemosphere 81, 387 (2010).
- Bradford S. A., Torkzaban S., Simunek J.: Water Resour. Res. 47, W10503 (2011).
- Sagee O., Dror I., Berkowitz B.: Chemosphere 88, 670 (2012).
- Kühn M., Ivleva N. P., Klitzke S., Niessner R., Baumann T.: Sci. Total Environ. 535, 122 (2015).
- Li L., Schuster M.: Sci. Total Environ. 472, 971 (2014).
- Romanello M. B., Fidalgo de Cortalezzi M. M.: Water Res. 47, 3887 (2013).
- Aiken G. R., Hsu-Kim H., Ryan J. N.: Environ. Sci. Technol. 45, 3196 (2011).
- Praetorius A., Labille J., Scheringer M., Thill A., Hungerbühler K., Bottero J.-Y.: Environ. Sci. Technol. 48, 10690 (2014).
- Li Y., Yang C., Guo X., Dang Z., Li X., Zhang Q.: Chemosphere 119, 171 (2015).
- Pazmino E., Trauscht J., Johnson W. P.: Environ. Sci. Technol. 48, 9227 (2014).
- Braun A., Klumpp E., Azzam R., Neukum C.: Sci. Total Environ. 535, 102 (2015).
- Cornelis G., Pang L., Doolette C., Kirby J. K., McLaughlin M. J.: Sci. Total Environ. 463–464, 120 (2013).
- Kumahor S. K., Hron P., Metreveli G., Schaumann G. E., Vogel H.-J.: Sci. Total Environ. 535, 113 (2015).
- Derjaguin B., Landau L.: Acta Physicochim. URSS 14, 633 (1941).
- Verwey E. J. W., Overbeek J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam 1948.
- Adamczyk Z., Weroński P.: Adv. Colloid Interface Sci. 83, 137 (1999).

48. Baalousha M., Sikder M., Prasad A., Lead J., Merri-field R., Chandler G. T.: *Environ. Chem.* 13, 1 (2016).  
 49. Landkamer L. L., Harvey R. W., Scheibe T. D., Ryan J. N.: *Water Resour. Res.* 49, 2952 (2013).

**M. Šebesta<sup>a</sup>, M. Kolenčík<sup>b</sup>, P. Matúš<sup>a</sup>, and L. Kořenková<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava*, <sup>b</sup>*Department of soil science and geology, Faculty of Agrobiolgy and Food Resources, Slovak University of Agriculture in Nitra*): **Transport and Distribution of Engineered Nanoparticles in Soils and Sediments**

The fate of engineered nanoparticles in nature is in the spotlight of many research groups, as the application of

nanotechnology continues to play an ever increasing role in human lives. Soils and sediments are important porous media which can be negatively affected by the release of engineered particles into the environment. Current knowledge on the mobility of this new emerging type of pollutants in natural porous media is reviewed in the present paper. Discussed are the properties of nanoparticle surface that affect the transport with emphasis on those which affect the aggregation, as well as the properties of the porous media like pH, ionic strength, concentration of natural organic matter and flow rate, which affect the transport of engineered nanoparticles. New trends in the evaluation of the nanoparticle transport include the air phase in soils and the processes connected with it; nanoparticle concentrations typical of the environment are used because their behavior under low and high concentrations is different.



Miloslav Černý, Tomáš Trnka, Miloš Buděšinský

**SACHARIDY, 2. přepracované vydání**

Edice Chemické listy, Česká společnost chemická, Praha 2016

ISBN 978-80-86238-92-0, s. 319, cena 350 Kč

Tato učebnice sacharidů zahrnuje monosacharidy, oligosacharidy, polysacharidy a jejich deriváty, jak přírodní, tak syntetické. Uvádí jejich strukturu a zabývá se jejich syntézou, chemickými, fyzikálními a popřípadě i biologickými vlastnostmi. V porovnání s prvním vydáním z roku 2010 je toto druhé vydání výrazně upraveno po stránce formální i věcné. Byly přidány některé podkapitoly týkající se biologicky aktivních neoglykoderivátů a rozšířena byla podkapitola Nukleární magnetická rezonance o nové metody měření spekter. Odkazy na literaturu jsou doplněny do konce roku 2016. Nově bylo jako dodatek připojeno Názvosloví sacharidů doporučené komisí IUPAC. Učebnice je k dostání na katedře organické chemie PřF UK Praha u Ing. M. Lorence nebo v sekretariátu České společnosti chemické, Novotného lávka 5, Praha 1.