

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



**Využití nanočástic při remediaci půd kontaminovaných kovy a
polokovy**

**Use of nanoparticles for remediation of soils contaminated with
metals and metalloids**

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Bakalant: Alena Levashova

© 2018 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Alena Levashova

Aplikovaná ekologie

Název práce

Využití nanočástic při remediaci půd kontaminovaných kovy a polokovy

Název anglicky

Use of nanoparticles for remediation of soils contaminated with metals and metalloids

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se využití nanočástic v technikách remediace půd kontaminovaných kovy a polokovy. V práci budou shrnuty základní vlastnosti a zdroje nejobvyklejších kontaminantů a techniky remediace využívané pro takto kontaminované půdy se zvláštním zaměřením na použití nanočástic.

V experimentální části práce bude formou experimentu s rhizoboxy posouzen vliv aplikace elementárního nanoželeza (nZVI) na mobilitu kovů a polokovů ve volné půdě a rhizosféře slunečnice (*Helianthus annuus* L.). Sledován bude též celkový vliv aplikace nZVI na rostlinu samotnou, příjem prvků rostlinou a produkci biomasy.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. Metodou experimentu s rhizoboxy je posouzen vliv aplikace nZVI na rostliny slunečnice a mobilitu kovů ve volné půdě a rhizosféře. Experiment je veden ve čtyřnásobném opakování, potřebná měření a analýzy jsou pečlivě provedeny.
3. Výsledná data jsou zpracována a statisticky vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

cca 30 stran dle potřeby

Klíčová slova

elementární nanoželezo, stabilizace, imobilizace, rhizobox

Doporučené zdroje informací

- Michálková, Z., Martínez-Fernández, D., Komárek, M., 2017. Interactions of two novel stabilizing amendments with sunflower plants grown in a contaminated soil. *Chemosphere* 186, 374-380.
- Sánchez, A., Recillas, S., Font, X., Casals, E., Gonzáles, E., Puentes, V., 2011. Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 30, 507-514.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y.S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 287, 618-632.
- Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., 2014. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials* 280, 487-503.
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., Zhao, D., 2016. An overview of preparation and application of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research* 100, 245-266.

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Michálková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 16. 3. 2018

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 18. 04. 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Michálkové Ph.D., a že jsem všechny literární prameny a další informační zdroje, ze kterých jsem čerpala, uvedla v seznamu literatury.

V Praze 25. 4. 2018

Podpis:

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'ZM' or similar initials, enclosed within a large, sweeping loop.

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce, paní Ing. Zuzaně Michálkové Ph.D., za vstřícné vedení, její čas a rady, které mi při psaní této práce velice pomohly. Dále děkuji příteli Davidu Viktorovi za jazykovou a logickou korekci mé práce a morální podporu. Mé poděkování patří také mé rodině, která mě vždy podporovala a stála za mnou.

Využití nanočástic při remediaci půd kontaminovaných kovy a polokovy

Use of nanoparticles for remediation of soils
contaminated with metals and metalloids

Abstrakt

Remediace kontaminovaných území metodou stabilizace rizikových prvků pomocí aplikace nanoželeza (dále nZVI) je nízkonákladový způsob, který nevyžaduje mechanické odstranění půdní vrstvy a minimálně narušuje okolní prostředí. Tato remediační technologie je účinná pro remediaci ploch s širokou škálou kontaminantů. Stabilizace kovů v kontaminované půdě je založena na jejich fixaci pomocí chemických procesů a vzniku méně mobilních frakcí. Tento způsob remediace rizikových prvků v půdě je snadno aplikovatelný, poměrně rychlý a umožňuje dosáhnout výrazného remediačního efektu. Aplikace elementárního nanoželeza je jednou z potenciálně nejúčinnějších metod remediace půd kontaminovaných rizikovými prvky. nZVI má potenciál stabilizovat běžné kovové kontaminanty v půdě. Na druhou stranu ale může mít jeho aplikace fyto toxický vliv na rostliny.

Prostřednictvím experimentu s rhizoboxy byl zkoumán vliv nZVI na koncentraci kovových prvků v kontaminované půdě, v kořenech a nadzemní části rostliny. Do tzv. rhizoboxů se zasazenou slunečnicí bylo aplikováno nZVI, následně byly zkoumány dva druhy půd: rhizosferní půda (půda kolem kořenů rostliny) a volná půda. Pro extrakci kovů z půdy byl použit roztok deionizované vody a chloridu vápenatého.

Množství zinku, kadmia a olova v extraktech se po aplikaci nZVI snížilo. Arsen prokázal tendenci ke zvýšení koncentrace v extraktu u vzorků s nZVI při extrakci deionizovanou vodou u rhizosferní půdy a při extrakci pomocí CaCl_2 u volné půdy. U ostatních vzorků byly výsledky měření buď statisticky nevýznamné nebo pod hranici detekce. Stejně tak naměřené změny koncentrace mědi nebyly statistické významné, s výjimkou vzorku volné půdy při extrakci pomocí CaCl_2 , u kterého byla koncentrace vzorku s aplikovaným nZVI vyšší než u kontrolního vzorku. Extrahovaná množství běžných kovů v půdě, jako jsou železo a mangan, byla po aplikaci nZVI v porovnání s kontrolními vzorky vyšší. U biomasy rostliny byla zjištěna tendence ke snížení koncentrace rizikových prvků jak v kořenech, tak i v nadzemní části rostliny. Koncentrace Zn v biomase s aplikovaným nZVI byla nižší než v kontrolním vzorku, ale i přesto koncentrace Zn v kořenech silně přesahovala limit fyto toxicity, v nadzemní části rostliny byla těsně na její hranici. Koncentrace Mn byla nad hranicí fyto toxicity v obou částech rostliny u vzorků s aplikovaným nZVI. Rozdíly mezi koncentracemi železa a olova v kontrolních vzorcích a vzorcích s nZVI byly statisticky nevýznamné.

Vzhledem k dosaženým výsledkům lze nZVI vzhledem k přítomným kontaminantům označit za částečně účinné stabilizační činidlo, jehož aplikace však podpořila redukční rozpouštění oxidů Mn v půdě a jeho následný zvýšený příjem rostlinou. Ačkoli se tak příjem kontaminujících prvků snížil, i nadměrné množství manganu může na rostlinu působit fyto toxicky.

Klíčová slova: elementární nanoželezo, stabilizace, imobilizace, rhizobox

Abstract

Remediation of contaminated land using a method of risk elements stabilization by the application of nano iron (nZVI) is a low-cost method, which does not require any mechanical soil layer removal and minimally disturbs the surrounding environment. This remediation technology is effective for a treatment of areas with a wide range of contaminants. Stabilization of metals in contaminated soil is based on their fixation by chemical processes and the formation of less mobile fractions. This method of remediation of risk elements in soil is easy to apply, relatively fast and allows for a significant remedial effect. The application of elemental nano iron is one of the potentially most effective methods of soil remediation contaminated by risk elements. nZVI has the potential to stabilize common metal contaminants in the soil. On the other hand, its application may have phytotoxic effects on plants.

Through a rhizobox experiment, the effect of nZVI on the concentration of metallic elements in contaminated soil, roots and shoots of the plant was investigated. nZVI was applied to so-called rhizoboxes with sunflower plants. Two types of soils were studied: rhizospheric soil (soil surrounding the roots of the plant) and bulk soil. Deionized water and calcium chloride were used to extract the metals from the soil.

The amount of zinc, cadmium and lead in the extracts was reduced after nZVI application. Arsenic concentration has shown an increasing tendency in the extract in samples with applied nZVI while using an deionized water extraction in rhizospheric soil and in CaCl₂ extraction in bulk soil. For other samples, the measurement results were either statistically insignificant or below the detection limit. Similarly, measured changes in copper concentration were not statistically significant, with the exception of a sample of loose soil with CaCl₂ extraction at which the sample concentration with applied nZVI was higher than that of the control sample. Extracted amounts of common metals in the soil, such as iron and manganese, were higher when nZVI was applied compared to control samples. The plant biomass concentration of the risk elements tended to reduce both in the roots and in the above-ground part of the plant. The Zn concentration in biomass with nZVI applied was lower than in the control sample, but still the Zn concentration in the roots strongly exceeded the phytotoxicity limit. The above-ground part of the plant exceeded the limit closely. The Mn concentration was above the phytotoxicity threshold in both parts of the plant in nZVI applied samples. The differences between iron and lead concentrations in the control and nZVI samples were statistically insignificant.

Based on the results obtained, nZVI proved as partly effective stabilizing agent with respect to present contaminants. On the other hand, its application promoted the reductive dissolution of Mn oxides in the soil and its subsequent increased uptake by the plant. Although the uptake of contaminants is thus reduced, exceeding amounts of manganese can cause phytotoxic effects on the plant.

Keywords: elemental nano iron, stabilization, immobilization, rhizobox

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Cíl práce.....	2
3.	Vybrané kovy v půdě.....	3
3.1.	Klasifikace polutantů	3
3.1.1.	Zinek	3
3.1.2.	Olovo.....	4
3.1.3.	Kadmium.....	4
3.1.4.	Arsen.....	4
3.2.	Běžné kovy	5
3.2.1.	Železo	5
3.2.2.	Mangan	5
4.	Charakteristika nanočástic	6
4.1.	Fyzikální vlastnosti.....	6
4.2.	Povrchové vlastnosti	6
4.3.	Syntéza nanočástic.....	7
4.4.	Druhy nanočástic	7
4.4.1.	Kovové nanočástice	7
4.4.2.	Nanočástice oxidů kovů.....	8
4.4.3.	Bimetalické nanočástice.....	9
5.	Elementární nanoželezo (nZVI).....	10
5.1.	Syntéza nanoželeza.....	10
5.1.1.	Reakce s borohydridem sodným	10
5.1.2.	Redukce goethitu	10
5.1.3.	Metoda precizního frézování	10
5.1.4.	Metoda karbotermické redukce	10
5.1.5.	Ultrazvuková syntéza nZVI.....	11
5.1.6.	Elektrochemická metoda	11
5.1.7.	Zelená syntéza.....	12
5.2.	Mechanismy agregace a stabilizace nZVI částic	12
5.3.	Stabilizace vybraných kovů v půdě	13
5.4.	Odstranění rizikových prvků z roztoku.....	14
5.5.	Vliv nZVI na rostliny	15

5.6.	Praktické využití nZVI.....	15
6.	Experimentální část.....	18
6.1.	Materiál a metody.....	18
6.1.1.	Vlastnosti použitého elementárního nanoželeza a půdy	18
6.1.2.	Experiment s rhizoboxy	18
6.1.3.	Statistické zhodnocení	19
6.2.	Výsledky	19
6.2.1.	Vlastnosti půdy.....	19
6.2.2.	Vlastnosti elementárního nanoželeza	21
6.3.	Experiment s rhizoboxy	21
6.3.1.	Kovové prvky v půdě	21
6.3.2.	Kovové prvky v biomase rostliny	24
6.4.	Diskuse	25
6.4.1.	Kovy z půdy rhizoboxu	25
6.4.2.	Kovy v rostlině.....	27
7.	Závěr.....	29
8.	Přehled literárních zdrojů	30

1. Úvod

Každý rok naše společnost vyprodukuje velké množství znečištění do vody, ovzduší i půdy. Dříve lidé po vyčerpání přírodních zdrojů na jedné lokalitě jednoduše přemístili svoji činnost do lokality nové, s novými a neznečištěnými přírodními zdroji. Původní znečištěné stanoviště zanechali bez odstranění jimi vytvořené ekologické zátěže. Takovým způsobem lidstvo fungovalo staletí, ale za poslední desítky let se lidská populace značně zvětšila a rozšířila svůj habitat téměř na celou plochu Země. Tak došlo k tomu, že v podstatě žádné oblasti neovlivněné lidskou činností nezůstaly. Proto vyvstala potřeba rozvíjet remediační technologie.

V České republice se intenzivně uplatňují přibližně během posledních 30 let (Matějů, 2006). Tato práce se zabývá použitím nanočástic v remediačních technologiích. V experimentální části práce bude zkoumán vliv elementárního nanoželeza na mobilitu a biologickou dostupnost kovů v kontaminované půdě.

2. Cíl práce

Cílem bakalářské práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se využití nanočástic v technikách remediace půd kontaminovaných kovy a polokovy. V práci budou shrnuty základní vlastnosti a zdroje nejobvyklejších kontaminantů a techniky remediace využívané pro takto kontaminované půdy se zvláštním zaměřením na použití nanočástic.

V experimentální části práce bude formou experimentu s rhizoboxy posouzen vliv aplikace elementárního nanoželeza (nZVI) na mobilitu kovů a polokovů ve volné půdě a rhizosféře slunečnice (*Helianthus annuus* L.). Sledován bude též celkový vliv aplikace nZVI na rostlinu samotnou, příjem prvků rostlinou a produkci biomasy.

3. Vybrané kovy v půdě

3.1. Klasifikace polutantů

Obecně se polutanty dělí do dvou skupin. Primární polutanty způsobují škodlivý účinek přímo ve formě, ve které jsou vypouštěny do životního prostředí. Sekundární pak vznikají důsledkem chemických procesů v životním prostředí. Jejich prekurzory jsou často méně škodlivé.

Podrobněji můžeme rozdělit polutanty na polutanty v pevném skupenství, rozpuštěné polutanty, živiny, kovy, radionuklidy a organické polutanty. Rizikovými prvky mohou být kovy a metaloidy s vysokou atomovou hmotností. Ve své přirozené koncentraci tyto kovy (Zn, Cu, Se, Cr) hrají důležitou roli v biochemických procesech a v určitých dávkách jsou nezbytné pro zdravý vývoj organismů. Takovým kovům se říká esenciální.

Naproti tomu prvky neesenciální (Cd, Pb, Hg, As) působí v živých organismech obvykle toxicky. Kovy se mohou akumulovat ve tkáních živých organismů a působí na funkci buněčného aparátu. V životním prostředí jsou kovy přítomny obvykle ve formě kationtů, ačkoli některé polokovy se mohou vyskytovat i ve formě oxyanionů. Velice často je zvýšená koncentrace kovů spojena s těžbou nebo hutnickým průmyslem v okolí. Tyto činnosti způsobují znečištění půdy, kontaminovaný prach z atmosféry se usazuje na povrchu v dané oblasti a hromadí se v půdě. Většina vytěžených lomů a materiálu je také potenciálně nebezpečná, protože pyrit obsažený v železných rudách se přeměňuje na kyselinu sírovou a v důsledku toho dochází k silnému okyselení půdy (hodnota pH je menší než 3) a přenášení velkého množství rozpuštěných kovů do odtokových vod (Van der Perk, 2012).

3.1.1. Zinek

Zinek je jedním z polutantů s vysokou atomovou hmotností. Vyskytuje se převážně v oxidačním stavu 2^+ , a to především v rudách kovů jako je například sulfid zinečnatý. Koncentrace zinku v půdě jsou obvykle vyšší než koncentrace ostatních rizikových prvků. Zinek je podstatnou stopovou živinou a součástí enzymů, které jsou nezbytné pro růst, vývoj a syntézu DNA. Pokud ale bude živý organismus vystaven nadbytečnému a dlouhodobému působení vysokých koncentrací zinku, může to vést k nedostatku mědi, snížení imunitní obrany, anemii, úmrtím plodů či poruchám funkčnosti ledvin.

V kontextu znečištění životního prostředí ale zinek působí spíše fyto toxicky než toxicky pro lidi a zvířata. Zinek je adsorbován minerální a organickou složkou půdy, a je tak ve většině půd akumulován v povrchovém horizontu. Rozpustnost zinku v půdě nejvíce ovlivňuje obsah jílových minerálů, hydratovaných oxidů a hodnota pH půdy. Snadno mobilní a přístupný je v kyselých lehkých minerálních půdách (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V kyselém prostředí vzniká vysoce polarizovaný Zn^{2+} , který se při zvyšování pH v blízkosti neutrální hodnoty sráží ve slabě rozpustný $Zn(OH)_2$. Dalším zvyšováním pH se tvoří málo rozpustné zinečnaté vápenaté. Je poután také organickou hmotou, ale konstanta stability těchto sloučenin je poměrně nízká (Kabata-Pendias a Pendias, 2001). V půdě je zinek vázán převážně na hydroxidy Fe a Al (14–38 % celkového množství Zn v půdě) a jílové minerály (24–63 %), zatímco

jeho snadno mobilizovatelná frakce a organické komplexy tvoří 1–20% a 1,5 – 2,3 % (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

3.1.2. Olovo

Vysoký obsah olova v půdě snižuje její biologickou aktivitu. Nejčastěji se olovo v půdě vyskytuje ve formě galenitu (PbS). Běžný oxidační stupeň je Pb^{2+} , ale v některých minerálech se vyskytuje Pb^{4+} . Tyto formy nejsou rozpustné ve vodě. V půdě je olovo velmi málo mobilní a patří k nejméně mobilním prvkům vůbec. Je dobře adsorbováno jílovou frakcí a humusem. Vzhledem k nízké mobilitě olova má kontaminace půd tímto prvkem trvalý charakter. Jeho rozpustnost může být snižována vápněním. Půdy s vysokým pH podporují vysrážení olova ve formě hydroxidů, fosfátů nebo uhličitanů, a také tvorbu Pb-organických komplexů (Kabata-Pendias a Pendias, 2001).

3.1.3. Kadmium

Kadmium se v půdách nachází v nízkých koncentracích a v geologických strukturách doprovází hlavně zinek a olovo. Ve srovnání s ostatními rizikovými prvky je mobilita kadmia v půdě mnohem vyšší (Alloway, 1990). Zvýšený obsah kadmia snižuje schopnost mikroorganismů rozkládat organickou hmotu, dochází k poškození půdní mikroflóry. Má rovněž negativní vliv na fixaci vzdušného dusíku, brzdí mineralizaci (Van der Perk, 2012).

3.1.4. Arsen

Arsen je toxický polokov široce rozšířený v prostředí a organismech. V životním prostředí se vyskytuje ve čtyřech oxidačních stavech: -III, 0, +III a +V. Vytváří sulfidy vyskytující se v rudných minerálech. Ve vodním prostředí jsou převládající oxidační stavy a termodynamicky stabilní formy – arseničnany (oxidační číslo +V) a arsenitany (oxidační číslo +III) (Van der Perk, 2012).

Z biologického a toxikologického hlediska existují tři hlavní skupiny sloučenin arsenu – anorganické sloučeniny arsenu, organické sloučeniny arsenu a arsen v plynném skupenství. Nejběžnějšími příklady trojmocných anorganických sloučenin arsenu jsou oxid arsenitý, arsenit sodný a chlorid arsenitý. Kyselina arsenová a různé arseničnany (např. arseničnan olovnatý a vápenatý) jsou pak nejčastějšími zástupci pětímocných sloučenin. Mezi běžné organické sloučeniny arsenu patří kyselina arsanilová, kyselina methylarsonová, dimethylarsinová kyselina (kyselina kakodylová) a arsenobetain (Bissen a Frimel, 2003). Organické formy arsenu jsou méně toxické než ty anorganické.

Ke kontaminaci arsenem dochází v důsledku těžební a hutní činnosti, spalování fosilních paliv, používání pesticidů či likvidace odpadů. Přibližně 40 % antropogenních emisí pochází z tavení mědi a jiných kovů, 20% ze spalování paliv (Van der Perk, 2012). Při kontaminaci půdy se arsen chová různě, jeho mobilita z velké části záleží na hodnotě pH. Při zvýšené hodnotě pH byl zjištěn vyšší příjem arsenu rostlinou z půdy – změnou pH z 5 na 8 se množství rozpustného arsenu v roztoku třikrát zvýšilo, přičemž byl téměř veškerý ve formě As^{5+} . V redukčních a alkalických podmínkách se vyskytoval převážně ve formě As^{3+} a jeho koncentrace byla nižší než v kyselém prostředí (Masscheley et al. 1991).

3.2. Běžné kovy

3.2.1. Železo

Železo je po hliníku druhý nejhojnější kovový prvek v zemské kůře. V rostlinách jsou asi tři čtvrtiny železa obsaženy v chloroplastech. U rostlin, které nemají dostatek železa, se začínají projevovat příznaky choroby zvané chloróza. Na rozdíl od výše uvedených kovů, mangan a železo nejsou toxickými kovy (Van der Perk, 2012). Jde o kovy běžně se vyskytující v půdním prostředí. Velké množství půd vykazuje vysoký obsah železa (okolo 2%). Pouze v půdách organogenního původu je jeho obsah nižší (Van der Perk, 2012).

Železo se vyskytuje převážně v krystalické mřížce primárních a sekundárních minerálů. Vysoký podíl železa se v půdě nachází ve formě oxidů (magnetit, krevet, goethit), které jako stabilní formy vznikají při zvětrávání primárních minerálů. Velká část železa se vyskytuje v anorganické formě. Menší množství se vyskytuje v komplexech s humusovými látkami a tvoří větší část rozpuštěného železa v půdě (Van der Perk, 2012).

Anorganické sloučeniny v půdě jsou málo rozpustné, jejich rozpustnost závisí na pH prostředí. Jenom v kyselějších půdách jsou ionty železa přítomné v půdním roztoku v podstatném množství v oxidačním stavu +II a +III. Jejich zastoupení závisí na redoxním potenciálu půdy, při redukčních podmínkách převažuje přítomnost a příjem Fe^{2+} , zatímco v provzdušněných půdách je to Fe^{3+} (Vaněk et al. 2007).

3.2.2. Mangan

Mangan je po železu druhý v půdě nejrozšířenější kov s vyšší atomovou hmotností. Podíl manganu v zemské kůře činí 0,01%. Je známo přibližně 300 minerálů s obsahem manganu. V přírodě se mangan vyskytuje značně rozptýlen, většinou doprovází železo (Van der Perk, 2012). Lehké, kyselé, propustné půdy v humidních oblastech obsahují málo manganu (Vaněk et al. 2007).

Největší obsah manganu se vyskytuje v půdách na vyvěřelinách a sedimentech. Mangan se vyskytuje v půdě v oxidačních stavech Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} a v následujících formách: vodorozpustný Mn^{2+} , ve formě sloučeniny v minerálech, ve formě oxidů a jejich hydrátů, ve formě těžce rozpustných solí manganu a jako organicky vázaný mangan (Ryant et al. 2003).

4. Charakteristika nanočástic

Fascinující a neobvyklé vlastnosti nanomateriálů přitahují v současnosti velký zájem a je zkoumáno jejich případné využití v různých technologických oblastech. Pod pojmem nanočástice se obvykle rozumí materiál, který má alespoň v jedné dimenzi velikost od 1 do 100 nanometrů. Nanočástice mohou vznikat jako důsledek lidské činnosti nebo vlivem přírodních procesů. Zmenšováním rozměru struktury se zmenšuje prostor pro volný pohyb elektronů. Pokud velikost struktury bude alespoň v jednom rozměru menší než vlnová délka elektronu, bude elektron muset přizpůsobit svoji vlnovou délku rozměru částice. Při zkrácení vlnové délky elektron zvýší svoji energii a dosáhne vyšší energetické hladiny. V důsledku toho se začnou měnit fyzikální, fyzikálně chemické a optické vlastnosti materiálu (světelné, absorpční, barva, rozpustnost, fluorescence, katalytická účinnost, elektrochemie apod.). Tyto přeměny tvoří podstatu unikátních vlastností nanostruktur. Dvou a třídídimenzionální útvary těchto částic vytvářejí porézní vrstvy a nanokrystalický materiál (Fojtík, 2014).

Ke studiu nanostruktur pomohly například metody absorpční spektroskopie a rychlé kinetické měření absorpčních a emisních procesů pomocí zábleskové fotolýzy a pulzní radiolýzy. Přes absorpční spektra můžeme kontrolovat velikost „band gapu“, tj. vzdálenost mezi vodivostním a valenčním pásem a změnu této vzdálenosti. Kontrola nad velikostí „band gapu“ umožňuje ovlivňovat foto-oxidační procesy, kvantové výtěžky a mechanismus foto-katalytických procesů (Fojtík, 2014).

4.1. Fyzikální vlastnosti

Nanočástice se nacházejí mezi makrolátkou, pro kterou platí klasická fyzika, a atomárními nebo molekulárními systémy, pro které platí fyzika kvantová. Proto se u nanočástic uplatňuje kvantování energetických hladin. Nanoprostor, ve kterém tyto nanočástice vznikají, může být volný nebo ohraničen v jednom, ve dvou nebo ve všech třech rozměrech. Podle prostorových rozměrů se nanočástice dělí na trojrozměrné útvary – makrolátky, dvojrozměrné – tenké povrchy, jednorozměrné – kvantové dráty a kvantové tečky. Toto rozdělení je uspořádáno z pohledu počtu omezených rozměrů struktury (Fojtík, 2014).

4.2. Povrchové vlastnosti

Nanočástice malých rozměrů mají relativně velký povrch vzhledem k jejich objemu. Se zmenšujícím se rozměrem částice se zvětšuje poměr povrchu ku objemu. Částice, které mají plošně kubicky centrované a uzavřené uspořádání a obsahují 55 atomů mají 42 atomů na povrchu. To představuje 77% jejich celkového množství; u částice obsahující 147 atomů je na povrchu částice 92 atomů, tj. 63%. Na povrchu částice probíhají procesy, které vedou k chemické reaktivitě, např. adsorpci (Fojtík, 2014).

4.3. Syntéza nanočástic

Všechny metody získávání nanomateriálů lze rozdělit do dvou velkých skupin podle typu tvorby nanostruktur. Přístup „zdola nahoru“ (bottom-up) patří k chemickým metodám a je charakterizován růstem nanočástic nebo sestavením nanočástic z jednotlivých atomů. Fyzikální metoda „shora dolů“ (top-down) je naopak založena na „drcení“ částic do nano rozměrů.

Do top-down metod příprav nanočástic spadají mechanické či jim podobné techniky, které vychází z větších prekurzorů, tedy například z kovů a jejich slitin běžných dimenzí (tzv. kompaktních materiálů), které se tímto procesem zmenšují až na velikost nano. Nevýhoda dané metody spočívá ve znečištění připravovaných vzorků. Do skupiny bottom up metod patří zejména chemické a elektrochemické redukce solí v roztoku. Patří sem také fotolýza, termolýza, radiolýza, sonochemické procesy a rozklady metastabilních prekurzorů. Tvorba nanočástic nastává tehdy, když je dostatek nukleárních center a kinetické děje limitují dimenzi vznikajících částic.

Růst nanočástic lze kontrolovat a ovlivňovat koncentrací prekurzorů, rozpouštědlem a přítomností stabilizačních látek, které nazýváme surfaktanty. Velikost částic lze také ovlivnit dobou nukleace, kdy krátká reakční doba má za následek menší a monodisperzní částice. Důležitou roli hraje povrchová energie vzniklých částic, která je značná. Velké částice mohou na svůj povrch nachytávat menší, a tím průměrná velikost všech připravených částic roste. Povrchovou energii je tedy nutné snižovat a částici tak stabilizovat. Částice se obvykle stabilizuje přidáním nějakého polymeru, či elektrostaticky. Tyto stabilizační prvky také umožňují syntézu částic s kontrolovanou velikostí a tvarem (Vykoukal, 2012).

4.4. Druhy nanočástic

Rychlý posun v rozvoji nanotechnologií vychází z fyzikálně-chemických, optických a magnetických vlastností materiálů v měřítku nanometrů. Nanomateriály mají potenciální využití v celé řadě oblastí, jako je elektronika, kosmetika, farmaceutika, stavebnictví, doprava, energetika, medicína a zemědělství. Výzkumy byly zaměřeny také na syntézu a návrh nanomateriálů pro environmentální remediace.

4.4.1. Kovové nanočástice

Je dobře známo, že jedněmi z nejpoužívanějších kovových nanočástic pro remediaci životního prostředí jsou částice elementárního nanoželeza nZVI. Částice nZVI jsou donory elektronů, které se mohou podílet na degradaci chlorovaných sloučenin a redukci těžkých kovů skrze oxidačně-redukční reakce (O'Carroll et al. 2013).

Například se nZVI používá k odstraňování rizikových prvků, jako je Cd z vodných roztoků a Cr(VI) z půdy a odpadních vod znečištěných odpadními látkami (Boparai et al. 2011). Částice nZVI mohou také eliminovat živiny jako je dusík z aktivního kalu a fosfor z vodných roztoků. Kromě toho se částice nZVI také používají pro odstraňování různých organických molekul. Například Correia de Velosa a Nogueira (2013) uvádějí odstranění 2,4-dichlorfenoxycetové kyseliny z aerobní

suspenze pomocí nZVI (Correia, 2013). Jiní vědci (Zhang et al. 2013; Petersen et al. 2012) uvádějí redukci trichlorethylenu, polychlorovaných bifenylů a ibuprofenu.

Aplikace na pozemcích byly omezeny kvůli obavám z toxicity nZVI (Sanchez et al. 2011). V literatuře byly nalezeny četné diskuse o výhodách a nevýhodách, fyzikálně-chemických interakcích, koloidní stabilitě a environmentálních důsledcích injekce nZVI v přírodních podmínkách. Někteří výzkumní pracovníci tvrdili, že numerická simulace a matematické modely musí být vyvinuty ještě před terénními aplikacemi nZVI (Tosco et al. 2013; Crane et al. 2012). Jiní výzkumníci však použili nZVI částice pro remediaci životního prostředí bez předchozích studií rizik. Qiu et al. (2012) používali částice nZVI k odstranění Cr^{+6} z povodí.

Při použití rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS) autoři naznačili, že Cr(VI) byl redukován na nerozpustný Cr(III) , který může být adsorbován na vznikající nanooxidy železa. Tito autoři hodnotili uvolňování iontů železa, chromu a reakčních produktů ($\text{Cr-Fe (oxy) hydroxidy}$) za použití testů toxicity na bázi bakterií během 36 dnů. Po ošetření nZVI byla koncentrace Cr(VI) v extrakčním roztoku snížena z původních 10 mg/l na 0,01 mg/l celkového množství chromu během 1 hodiny, zatímco relativní intenzita bioluminiscence se zvýšila z 22,9% na 90,7%. Po 36 dnech se relativní intenzita bioluminiscence mírně změnila z 86,9% na 105,4%; konečné produkty byly stabilní a nebyly toxické pro mikroorganismy.

V podobné studii (El-Temsah et al. 2013) byla vyhodnocena degradace organochlorinových insekticidů, jako je DDT, u dvou typů půd po aplikaci nZVI. Po ošetření byly také provedeny toxikologické experimenty v pevné a vodné fázi suspenzí s použitím chvostoků (*Folsomia candida*) a lasturnatek (*Heterocypris incongruens*). Míra degradace DDT byla o 24% vyšší u půdy kontaminované 50 let, v písčité půdě byla degradace DDT vyšší než 50%. Po 7 dnech od aplikace byly zjištěny negativní účinky, jako je mortalita a vliv na reprodukci. Kromě toho bylo zaznamenáno, že v koncentraci 200 mg nZVI na litr ovlivňovalo nZVI bakteriální komunitu v aktivovaném kalu používaném pro odstranění dusíku a fosforu (Trujillo-Reyesa et al. 2014). Negativní účinky na mikroorganismy byly spojeny se zvýšením reaktivních druhů kyslíku (ROS).

Dalšími kovovými částicemi používanými v remedičních technologiích jsou nanočástice mědi. Jsou schopny degradovat halogenované sloučeniny, jako je dichlormethan (DCM), který byl odstraněn z vodných roztoků za redukčních podmínek použitím borohydridu sodného a citrátu titanu (Huang et al. 2013). Huang et al. (2013) uvedli, že vitamín B12, používaný jako elektronový mediátor, zvyšuje degradaci chlorové sloučeniny. Použitím systému $\text{Cu}^0\text{-B12}$, během dvou hodin se 99% DCM degraduje na methan.

Kromě zmíněných laboratorních studií využití kovových nanočástic vyžaduje jejich použití v přírodních podmínkách další výzkum. Je nezbytné studovat životní cyklus nanočástic, jejich negativní účinky a jejich distribuci v životním prostředí.

4.4.2. Nanočástice oxidů kovů

Kovové nanočástice se mohou přeměnit na oxidy během nebo po syntéze v následku kontaktu s vodou nebo kyslíkem z prostředí. Některé nanooxidy kovů byly také použity k odstranění těžkých kovů a organických sloučenin (Brauschweig et al. 2013). Oxidy železa byly v oblasti životního prostředí široce používány jako

potenciální adsorbenty díky jejich redoxnímu cyklu, iontové výměně, vysoké afinitě ke kontaminaci (Brauschweig et al. 2013; Lee et al. 2013) a magnetickým vlastnostem (Lee et al. 2013). Po dekontaminaci lze magnetické oxidy snadno získat z vodného roztoku, čímž je proces nákladově efektivnější. Nanočástice elementárních kovů degradují kontaminující látky prostřednictvím redoxních reakcí, zatímco nanočástice oxidů kovů snižují množství kontaminující látky prostřednictvím adsorpce a redoxními reakcemi. Navíc většina shromážděných údajů dosud pochází z laboratorních experimentů a umělých roztoků. Z toho důvodu jsou zapotřebí komplexnější studie, jako pilotní systémy využívající rostliny a fixní sorpční vrstvu pro remediaci průmyslových odpadních vod a kontaminovaných půd.

Některé nanočástice oxidů kovů, jako je například MgO, byly testovány na odstranění několika druhů barviv. Li et al. (2012a) používali nanočástice MgO k odstranění látek Kongo červeň, methylořanž a ansudan III z vodního prostředí, zatímco Venkatesha et al. (2012) používali tyto nanočástice k odstranění reaktivních barviv z odpadních vod z textilního průmyslu. Obě studie prokázaly, že odstranění obou typů barviv proběhlo díky spontánní chemisorpci na nanočástice MgO. Aby se zvýšila účinnost odstraňování barviv nanočásticemi MgO, Mageshwari et al. (2013) syntetizovali vločkovité nanočástice MgO a testovali je na degradaci methylořanže (MO) a methylenové modře (MB) pod UV zářením. Přibližně 96% MO a 99% MB bylo odstraněno fotokatalytickou aktivitou MgO nanočástic.

4.4.3. Bimetalické nanočástice

Byly vyvinuty také nanostrukturní bimetalové materiály, které jsou složeny ze dvou různých kovů. Mohou účinně odstraňovat rizikové kovy, barviva, halogenované sloučeniny a eliminovat také škodlivé bakterie. Nanočástice nicméně mají tendenci se aglomerovat, což snižuje jejich plochu a účinnost v odstraňování znečištění. Tento problém byl vyřešen tak, že bylo použito několika povrchových stabilizátorů včetně karboxymethylcelulózy (CMC), polymerů, povrchově aktivních činidel aj. Bimetalové systémy Pd/Fe stabilizované CMC byly široce používány k degradaci chlorovaných sloučenin, jako je kyselina 2,4-dichlorfenoxyoctová (Zhou et al. 2011). Analýzy vykazují výsledky na základě, kterých se dá tvrdit, že přidáním stabilizátoru, druhého kovu nebo směsi oxidů kovů roste fyzikálně-chemická a tepelná stabilita nanoadsorbentů (Trujillo-Reyes et al. 2014). Na druhé straně binární směsné oxidy, jako je CMC-Fe-Mn, železo (III) - cer (IV), a železo (III) - měď (II) nebyly moc účinné pro odstranění As (III) a (V) z půdy a vody (An a Zhao, 2012).

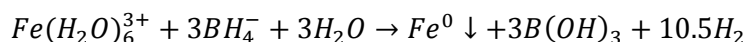
5. Elementární nanoželezo (nZVI)

V oblasti remediací životního prostředí jsou v současnosti jedním z nejstudovanějších materiálů částice elementárního nanoželeza (nZVI). Je to dáno vlastnostmi a účinností nZVI při odstraňování znečišťujících látek, jakož i nákladovou efektivitou celého procesu (Stefaniuk et al. 2015). Nanoželezo lze získat mnoha různými způsoby.

5.1. Syntéza nanoželeza

5.1.1. Reakce s borohydridem sodným

nZVI může být získáno za použití borohydridu sodného (NaBH₄) jako redukčního činidla podle následující reakce (Wang et al. 1997):



Rovnice (1)

5.1.2. Redukce goethitu

Další chemická metoda získání nZVI je metoda redukce goethitu (α -FeO(OH)) nebo hematitu (α -Fe₂O₃) za zvýšené teploty, působením H₂, a rozkladem pentakarbonylu železa (Fe(CO)₅) v organických rozpouštědlech nebo v argonu (Nurmi et al. 2005). Chemická redukce je nejčastěji používanou metodou získání nZVI, a to především díky své jednoduchosti. Kromě toho se získaný produkt vyznačuje homogenní strukturou, která způsobuje vysokou reaktivitu (Sun et al. 2007).

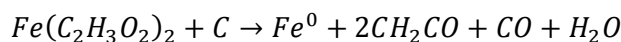
5.1.3. Metoda precizního frézování

Metodou precizního frézování se nZVI získává frézováním mikroželeza ve vysokorychlostní otočné komoře s ocelovými broky. Tato metoda na rozdíl od chemických metod nevyžaduje jakákoliv toxická činidla. Bohužel, nZVI částice získané pomocí této metody mají nepravidelný tvar, který je způsoben jejich deformací a praskáním v důsledku kontaktu s ocelovými broky. Kromě toho tyto částice vykazují silnou tendenci k agregaci (Stefaniuk et al. 2016).

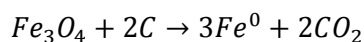
5.1.4. Metoda karbotermické redukce

Další způsob získávání nZVI je tepelná redukce sloučenin železa. Nanočástice oxidu železa nebo vodného roztoku Fe²⁺ aplikované ve formě solí jsou redukovány na nZVI s využitím tepelné energie za přítomnosti plynného redukčního činidla. V průběhu tepelného rozkladu materiály na bázi uhlíku (saze, biochar, nanočástice uhlíku) jsou používána plynná redukční činidla jako například H₂, CO₂ nebo CO. Fe⁰ vzniká v důsledku vysoké teploty při endotermické reakci (>500 °C), ve které jsou

přítomny pouze plynné produkty. Reakce probíhá dle následující rovnice (Wang et al. 2015; Hoch, 2008):



Rovnice (2)

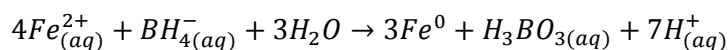


Rovnice (3)

Tento způsob je nízkonákladový, uhlíkové materiály i biochar jsou levné a dostupné suroviny. Tento materiál mohl být získán při výrobě fosilních paliv (Tao et al. 1999).

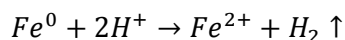
5.1.5. Ultrazvuková syntéza nZVI

Stejně jako v případě chemické redukce, i při ultrazvukové syntéze je používán borohydrid sodný:



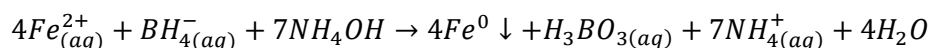
Rovnice (4)

Vedle hlavní reakce sloužící k výrobě nZVI může probíhat také oxidace:



Rovnice (5)

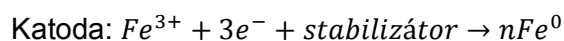
To způsobuje snížení účinnosti procesu. K jeho eliminaci můžeme použít přídavek hydroxidu amonného do roztoku NaBH₄. Reakce pak pokračuje podle následujícího vzorce (Stefaniuk et al. 2015):



Rovnice (6)

5.1.6. Elektrochemická metoda

Další způsob výroby nZVI využívá elektrolýzu. Používá se roztok obsahující Fe²⁺/Fe³⁺ soli, elektrody (katoda a anoda) a elektrický proud. Tato metoda je ve srovnání s chemickou redukcí velmi jednoduchá, levná a rychlá. Vznikající atomy železa se postupně usazují na katodě, ale často vykazují silnou tendenci k agregaci a vytváření klastrů. Abychom čelili tomuto jevu, používají se kationtové povrchově aktivní látky (Li et al. 2009) působící jako stabilizační činidlo, a ultrazvukové vlny (20 kHz), které představují zdroj energie nezbytné pro rychlé odstranění nanočástic železa z katody.



Rovnice (7)

nZVI vyrobené s použitím ultrazvuku může být mezi 1 a 20 nm silné a má specifický povrch 25 m²/g (Stefaniuk et al. 2015).

5.1.7. Zelená syntéza

Vzhledem k omezením konvenčních metod se výzkum v poslední době posunul směrem k výrobě nZVI metodami šetrnými vůči životnímu prostředí. Nanočástice mohou být totiž také biosyntetizované (tzv. zelená syntéza). Tato metoda je založena na použití rostlinných extraktů, které jsou zodpovědné za redukci kovových sloučenin na vhodné nanočástice. Vzhledem k tomu, že není třeba používat vysoké teploty, tlaku, nebo další energetické vstupy, je snadné tento druh syntézy provádět ve velkém měřítku.

Metoda zahrnuje přípravu polyfenolového roztoku zahříváním rostlinných výtažků (káva, zelený čaj, černý čaj, citrón, balzám, čirok, otruby, hrozny apod.) ve vodě na teplotu blízkou bodu varu. Extrakt připravený tímto způsobem se oddělí od rostlinného zůstatku a následně se smíchá s roztokem Fe²⁺. Ionty železa v přítomnosti polyfenolů jsou pak zredukovány na nZVI.

Tento postup pro výrobu nanočástic železa se považuje za nejšetrnější k životnímu prostředí a je v současné době široce používán (Hoag et al. 2009). Jednou z hlavních nevýhod při používání rostlinných zdrojů pro syntézu nanočástic je spotřeba rostlin. Možným způsobem, jak se tomu vyhnout, je použití bioodpadu. Rostlinné extrakty redukují kovové ionty za kratší čas ve srovnání s mikroorganismy. V závislosti na typu rostliny a koncentraci fytochemikálií se nanočástice syntetizují během několika minut nebo hodin, zatímco mikroorganismické metody vyžadují delší čas (Stefaniuk et al. 2015; Wang et al. 2014).

5.2. Mechanismy agregace a stabilizace nZVI částic

Agregace kovových nanočástic je termodynamický proces, který může probíhat několika způsoby:

- Ostwaldovo zrání (tj. během tvarování a růstu částic se částice menší, než kritická velikost rozpustí a připojí k větším částicím)
- Zastavené srážení (srážení zprostředkované tvorbou nukleačních center)
- Přímá interakce mezi částicemi. Působící síly mezi částicemi zahrnují van der Waalsovy síly, magnetické dipolární interakce a elektrické dipolární interakce (Zhao et al. 2016).

Agregace částic znemožňuje jejich transport v půdě a snižuje jejich specifický povrch, čímž se snižuje i reaktivita částic. Reduktivní reaktivita může také být oslabena reakcí s vodou. Klíčem ke stabilizaci nZVI je kontrola nad interakcemi mezi částicemi a jejich růstem a pasivace povrchu částic pro zabránění rychlé reakce s prostředím (Zhao et al. 2016).

Obecně může být stabilizace nZVI realizována prostřednictvím úprav povrchu nebo vytvořením sítě, která odděluje nanočástice. Na povrchu jsou molekuly stabilizátoru, které jsou připojeny na nZVI, aby vytvořily nebo zesílily odpudivé síly. Při stabilizaci pomocí sítě se přidává stabilizátor ve velkém množství pro usnadnění tvorby viskózní nebo gelové matrice/sítě prostřednictvím vodíkových a polymerních vazeb, čímž se zabraňuje agregaci částic. Stabilizátory pro stabilizaci nZVI mohou být zařazeny do následující skupin:

- povrchově aktivní látky
- syntetické nebo přírodní makromolekuly nebo polyelektrolyty
- modifikátory viskozity
- olejové emulgátory
- pevné nosiče nebo povlaky v mikromletí (Zhao et al. 2016).

5.3. Stabilizace vybraných kovů v půdě

Stabilizace kontaminovaných stopových prvků je remediační technikou používanou ke snížení mobility prvků v půdě přidáním imobilizačních činidel. Metoda se zaměřuje na frakci prvků, které mohou být kvůli nepatrným změnám v podmínkách prostředí uvolňovány a vyplavovány do povrchových nebo podzemních vod nebo přijímány půdními organismy. Stabilizace může být považována za součást metody solidifikace/stabilizace (S/S) (Bolan et al. 2003).

S/S se běžně používá k popisu metody remediace půdy, pokud je půda fyzikálně chemicky stabilizována pomocí materiálů na bázi cementu, přes pevné kryty, bariéry nebo vitrifikace. Chemické stabilizace kontaminantů v půdě lze dosáhnout přidáním materiálů schopných sorpce, komplexace nebo precipitace s cílovými stopovými prvky (Bolan et al. 2003).

Stabilizační činidla snižují loužení stopových prvků a jejich biologickou dostupnost různými sorpčními procesy: adsorpcí na minerální povrchy, tvorbou stabilních komplexů s organickými ligandy, povrchovým srážením a iontovou výměnou. Srážení soli může také přispět ke snížení mobility kontaminantů. Různé sorpční/rozpuštěcí procesy jsou ovlivňovány mnoha faktory: pH, redox potenciálem, typem složení půdy, kationtovou výměnnou kapacitou atd. Zřídka vede k imobilizaci prvků v půdě jediný mechanismus (Adriano et al. 2004). Například mobilita arsenu v půdě je převážně kontrolována adsorpčními/desorpčními procesy a společným srážením s oxidy kovů. Proto jsou nejvíce zkoumány činidla pro imobilizaci arsenu: oxidy železa, v menší míře pak oxidy hliníku a manganu (Moore et al. 2000).

Mobilita chromu v půdě závisí na jeho oxidačním stavu. Proto se stabilizace chromu zabývá především redukcí chromu z jeho toxické a pohyblivé hexavalentní formy Cr(VI) až k v přírodním prostředí poměrně stabilnímu Cr(III). I když je chrom přidán do půdy v jeho mobilní formě Cr(VI), má tendenci být při kontaktu s přírodním prostředím přeměněn na trojmocný oxid. Snížení obsahu Cr(VI) v půdách se zrychluje za přítomnosti organických látek a dvojmocného železa. Pokud je chrom v půdě převeden na trojmocný oxid nebo vysrážen společně s železem, které má nízkou pohyblivost a biologickou dostupnost v půdě, je pravděpodobné, že zůstane stabilní po dlouhou dobu (Fendorf, 1995). Použití některých remediačních činidel by mělo být omezeno v lokalitách kontaminovaných chromem. Oxidy manganu mohou negativně ovlivňovat valenci chromu, pomocí oxidací převést chrom v půdě z Cr(III) na Cr(VI)

(Guha et al. 2001). Také alkalické materiály jako například popílek, hydroxyapatit nebo CaCO_3 , které zvyšují pH půdy nad neutrální úroveň, podporují oxidaci Cr(III) na Cr(VI). To může způsobit vyšší mobilitu rizikových složek a jejich vstřebávání rostlinami (Rai et al. 2004).

U dalšího rizikového prvku – mědi, je stabilita v půdě silně závislá na pH – mobilita se zvyšuje se snižujícím pH. Karbonáty, fosfáty a jíly mohou redukovat mobilitu mědi v půdě pomocí chemisorpce (Kabata-Pendias a Pendias, 2000). Aplikace uhlíkového popílku do půdy, který obvykle zvyšuje pH půdy a množství v ní obsažených uhličitanů, je účinným opatřením, které ovlivňuje mobilitu kovů (Jackson a Miller, 2000). Zvýšení pH půdy nad 8 při použití popílku (15 hmotnostních %) a směsi červeného kalu a sádry (15 hmotnostních procent) vykazovaly méně než 50% a 10% účinnost, zatímco kombinace těchto přísadků zvýšila vyluhovatelnost mědi o 170% oproti neošetřené půdě (Ciccu et al. 2003). Mobilita mědi je obvykle nejnižší při mírně alkalickém pH, ale může se zvýšit ve vysoce alkalických podmínkách (> 10) v důsledku tvorby komplexů s OH^- (van der Sloot et al. 1997). Hartley et al. (2004) testovali několik stabilizačních činidel: goethit, železnou drť, nZVI, sírany železa (II)/(III) plus vápno, avšak žádné z nich nebylo účinné pro stabilizaci mědi. Nedávné studie ukazují, že mobilitu a dostupnost mědi lze snížit aplikací organické hmoty. Výměnná frakce Cu v půdě ošetřené čtyřmi různými směsmi čistírenského kalu a bavlněného odpadu sice poklesla, bylo však doporučeno kompostování tohoto kalu před jeho aplikací do půdy (Sanchez-Monedero et al. 2004).

5.4. Odstranění rizikových prvků z roztoku

Kovy jako Cr, Cu, Pb a Cd patří mezi nejrozšířenější znečišťující látky na celém světě. Tyto kovy jsou uvolňovány v průmyslových činnostech v textilním, kožedělném a metalurgickém průmyslu nebo při aplikaci hnojiv či syntéze pigmentů. Několik výzkumníků (Li et al. 2012c, Zhang et al. 2012) navrhlo dva hlavní mechanismy pro odstranění Cr(VI) na základě synergického účinku mezi adsorpcí a redoxními reakcemi. Nejprve se Cr(VI) adsorbuje na železo a následně redukuje na Cr(III) nanoželezem, s příslušnou oxidací železa (od Fe^0 do Fe^{3+}). Tak mohou vznikat nerozpustné Cr(III) a Fe(III), které se mohou vysrážet na povrchu adsorbentu ve formě Cr^{3+} nebo smíšených $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ (oxy)hydroxidů.

Mechanismus odstraňování Cu byl také navržen v několika studiích. Karabelli et al. (2011) uvádějí, že obsah mědi byl snížen nanoželezem, přičemž vzniká Cu^0 a Cu_2O na povrchu nanokompozitu. Odstranění Pb(II) z vodných roztoků za použití kasolinitu-nZVI (Zhang et al. 2011b) a zeolitu-nZVI (Kim et al. 2013) bylo velmi účinné (úspěšnost vyšší než 96%). V obou studiích byla dosažena nízká agregace a velká disperze nanočástic. Analýzy XPS a XRD naznačily, že Pb(II) bylo adsorbováno na nanokompozit a následně bylo Pb^{2+} nanoželezem redukováno na Pb^0 (Kim et al. 2013, Zhang et al. 2011b).

Jak již bylo dříve uvedeno, důležitou otázkou je opětovná použitelnost nanomateriálu. Podle Badruddoza et al. (2011) ekonomický dopad adsorpčního procesu závisí do značné míry na desorpci, regeneraci, reaktivaci a opakovatelné použitelnosti adsorpčních materiálů. V případě Cr(VI), množství odstraněné chitosanem-nZVI činilo 76,6% a 48,2% po dvou a třech cyklech, zatímco účinnost po

čtyřech cyklech s použitím pryskyřice-nZVI činila 60,8%, 43,8%, 33,1% a 8,8% (Badruddoza et al. 2011). Ve stejné studii byla účinnost odstranění Cr^{6+} až 80%, když byla pryskyřice reaktivována s roztokem FeSO_4 /borohydridu (Fu et al. 2013). Účinnost odstraňování Cr(VI) , z vodného roztoku za použití bentonitu-nZVI dosáhla přibližně 95,5% po čtyřech cyklech (Li et al. 2012c).

Vyhlídky na využití těchto druhů nízkonákladných adsorbentů v České republice pro odstraňování znečišťujících látek jsou pozitivní. Tyto nanočástice kovů, oxidů a bimetalické systémy dokázaly, že mají schopnost zvyšovat stabilitu kovů, dobrou účinnost při odstraňování několika kontaminantů a dobrou možnost opakované použitelnosti (Trujillo-Reyes et al. 2014).

5.5. Vliv nZVI na rostliny

Důkazy o toxicitě nZVI vůči rostlinám jsou nejednoznačné (Tang et al. 2013). Předpokládá se, že fytotoxicita nZVI, podobně jako jiných magnetických nanočástic, závisí na druhu rostlin, koncentraci a vlastnostech nZVI, jako například na velikosti jejich částic, povrchových vlastnostech a použité experimentální metodě (Tang et al. 2013).

EI-Temseh a Joner (2012) popsali inhibiční účinek nZVI na klíčivost a růst *Lolium perenne*, *Hordeum vulgare* a *Linum usitatissimum*. Nejvýraznější negativní účinek nZVI na rostliny je blokování příjmu vody a živin kořeny rostliny v důsledku ukládání a akumulace částic nZVI na kořenovém povrchu (EI-Temseh, Joner, 2012; Ma et al. 2013). Ma et al. (2013) prokázali, že aplikace nZVI může také vést k inhibici růstu mladých listů a rozpadu starších. Navíc v některých případech mohou být nanočástice oxidů železa vzniklých oxidací nZVI asimilovány buňkami a přispívat k jejich smrti (Kam et al. 2009). Nízká rozpustnost nZVI ve vodě navíc umožňuje přetrvávání částic nZVI v biologických systémech a způsobuje dlouhodobé následky, které zahrnují mutagenní vliv na organismy (Kam et al. 2009).

Další produkt vytvořený jako výsledek aplikace nZVI je FeO(OH) . Tato sloučenina způsobuje poškození buněčné DNA a peroxidaci lipidů (Valko et al. 2005). Dalším faktorem, který negativně ovlivňuje rostliny, může být výskyt boru na povrchu nZVI jako zbytku po procesu výroby nZVI chemickou redukcí iontů železa za přítomnosti borohydridu sodného. Negativnímu účinku bóru se lze vyhnout vypláchnutím BH_4 a produkty jeho oxidace vodou před aplikací nZVI (EI-Temseh et al. 2013). Stejně jako v případě bakterií, i zde byl pozorován pozitivní účinek nZVI na růst rostliny. I při nízkých koncentracích nZVI byla zaznamenána stimulace růstu *Typha latifolia*, což může naznačovat, že mohou být pro remediaci životního prostředí použity vhodně zvolené koncentrace nZVI bez jakýchkoli škodlivých účinků na okolí (Ma et al. 2013).

5.6. Praktické využití nZVI

Účinnost nZVI při odstraňování různých kontaminujících látek byla úspěšně prokázána v laboratorní škále (Mueller et al. 2010). Výsledky laboratorních

experimentů však nejsou platné pro přírodní podmínky, ve kterých může být účinnost nanočástic nižší. Pro praktickou aplikaci nZVI je nutné provádět experimenty v reálných podmínkách.

Eventuálními výhodami použití nZVI při remediaci životního prostředí je zvýšení účinnosti čištění půdy nebo podzemních vod ve srovnání s částicemi větších rozměrů používanými dříve. Potíží při praktickém použití nZVI je nedostatečná mobilita v životním prostředí. Výzkum prováděný firmami Elliot a Zhang (2011a) ukázal, že pouze 1,5% nZVI aplikovaného do podzemní vody dosáhlo místa sanace v hloubce 6 metrů. Z praktického hlediska je proto nezbytné zvýšit mobilitu nZVI. Zvýšená mobilita nZVI na jedné straně snižuje možnost kontroly nad částicemi nZVI (mobilní částice se mohou šířit snadněji včetně nežádoucích míst) (Saleh et al. 2008; Keane, 2010), na druhé straně se zvýší hydrofilnost nZVI, což vede ke snadnější akumulaci organismy.

Dalším důležitým aspektem jsou náklady spojené s aplikací nZVI a jeho dostupnost v průmyslovém měřítku. Existuje mnoho společností, které se podílejí na výrobě nZVI ve velkém měřítku. Společnosti vyrábějí různé druhy nZVI, lišící se zejména velikostí částic a specifickou plochou povrchu, ale i jejich formou (suspenze, prášek). Je obtížné odhadnout celkové náklady na technologii použití nZVI, protože závisí na mnoha faktorech – např. konkrétním druhu nZVI, jeho množství a nákladech na dopravu. Kromě nákladů souvisejících s nákupem nZVI je potřeba brát v úvahu též náklady na další laboratorní a terénní expertízy, včetně hydrogeologických a geochemických studií a provedení pilotního testu na kontaminované oblasti (Karn et al. 2009). V terénu totiž mohou existovat další faktory s významným vlivem na transport a reaktivitu nZVI (Johnson et al. 2013).

Pilotní studie je předběžná činnost zaměřená na získání praktických informací potřebných pro provádění účinného a efektivního procesu sanace. Umožňuje stanovit požadované množství suspenze, pohyblivost nZVI, dobu, po kterou částice nZVI zůstávají aktivní a předběžný odhad očekávaného snížení kontaminantů. Například čištění podzemních vod se skládá z následujících etap:

1. Instalace injekčních a monitorovacích vrtů
2. Analýza vzorků podzemní vody z vrtu
3. Sledování parametrů prostředí (např. pH, teplota, vstřikovací tlak, průtok roztoků reaktivních částic, koncentrace železné suspenze) při přidávání nZVI
4. Analýza vzorků podzemních vod po uplatnění nZVI pro odhad efektivity operace (Zhang et al. 2003)

V závislosti na typu použitého nZVI nebo typu znečištění se dosažená účinnost odstraňování kontaminace pohybovala od 40% do 100% (Yan et al. 2012). V současné době se používá nZVI ve velkém měřítku především pro odstranění chlororganických kontaminantů, zejména z podzemních vod. Z literatury vyplývá, že největší počet pilotních testů byl v plném rozsahu proveden v Severní Americe (Bardos et al. 2015). US EPA (American Environmental Protection Agency) sestavila seznam 25 lokalit v USA, kde bylo nZVI testováno nebo aplikováno na rozsáhlých územích za účelem remediace půdy. Údaje ukazují, že v 56% případů byla zátěž kontaminanty snížena (s výrazným poklesem, tendence ke snížení koncentrace je v průměru 70%). Nejčastěji bylo použito nemodifikované nZVI (40%), následovalo bimetalické (32%) a emulzní (16%) nZVI. Koncentrace suspenze, která byla nejčastěji použita, byla 8 g/l (v rozmezí 0,2-30 g/l) (Chlor, 2013). Bylo také zjištěno, že k zajištění

optimálních podmínek remediace by železo mělo být aplikováno v hmotnostním poměru 0,004 vzhledem ke hmotě půdy, která byla vystavena remediaci. Injekce nZVI by měla být prováděna s minimálním množstvím vody, protože obsahuje velké množství oxidantů a způsobuje pasivaci železa (Gavaskar et al. 2005).

V Evropě bylo nZVI poprvé uplatněno v roce 2007 v Bornheimu (Německo). Oblast byla zkontaminována PCE z leteckého průmyslu. Kontaminace se rozšířila na několik oblastí o rozloze několika kilometrů čtverečních do hloubky 20 m. Původní metoda pro sanaci této oblasti nepřinesla uspokojivé výsledky. Během 14 let bylo extrahováno pouze 5 tun PCE, což stálo přibližně 1 milion EUR. Nedostačující účinnost při odstraňování PCE a vysoké náklady na sanaci vedly k rozhodnutí změnit metodu sanace a využít nZVI (částice s velikostí 70 nm stabilizované polykarboxylovou kyselinou). Za krátkou dobu bylo přes 90% kontaminantu odstraněno při nižších nákladech. Po 2 letech od aplikace nZVI byla úroveň snížení koncentrace kontaminantů pozorována i nadále (Mueller et al. 2012). Česká republika byla další evropskou zemí, která použila nZVI v makro měřítku. U Hořic a Písečné, v oblastech cca. 7 a 2 km² bylo zkonstruováno 82 injekčních jamek, do kterých bylo injektováno 300 kg nZVI. Snížení kontaminace bylo v rozmezí od 60% do 90% (Mueller et al. 2012).

6. Experimentální část

6.1. Materiál a metody

6.1.1. Vlastnosti použitého elementárního nanoželeza a půdy

Elementární nanoželezo bylo zakoupeno od společnosti NANO IRON ve formě povrchově stabilizovaného nanoprášku NANOFER STAR. Každá z částic je potažena tenkou vrstvou oxidů železa, která chrání nZVI před rychlou oxidací. Nanočástice byly těsně před jejich aplikací do půdy podle doporučení výrobce aktivovány (tj. ochranná vrstva byla odstraněna) smícháním částic s deionizovanou vodou v poměru 1:4.

Pro účely studie byla použita modelová kontaminovaná půda obsahující několik kovů. Půda byla odebrána z aluvia řeky Litavky silně znečištěného As, Cd, Pb a Zn v důsledku historické činnosti závodu na zpracování Pb v Příbrami. Vzorky půdy byly odebrány z povrchové vrstvy (0-20 cm), usušeny na vzduchu, zhomogenizovány a prosety přes 2 mm nerezové síto. Zrnitostní složení půdy bylo stanoveno pomocí hydrometrické metody (Gee a Or, 2002). Hodnota pH půdy byla měřena v suspenzi za použití poměru 1:2,5 (hmotnost/objem) půdy/deionizované vody a 1 M KCl (ISO 10390:1994). Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Kationtová výměnná kapacita byla stanovena pomocí extrakce 0,1 M BaCl₂ (Carter, Gregorich, 2008). Celkové koncentrace prvků v půdě byly stanoveny rozkladem v HNO₃/HF za působení mikrovlnného záření (SPD-Discover, CEM, USA) s následnou analýzou využívající optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Frakcionace kovů v půdě byla stanovena za použití modifikované BCR extrakce dle Rauret et al. (2000). Pro kontrolu přesnosti analýz byly použity standardní referenční materiály 2710a Montana Soil I (NIST, USA) a CRM 483 (Institut pro referenční materiály a měření, EU). Všechny použité chemikálie byly v analytické čistotě.

6.1.2. Experiment s rhizoboxy

Rhizoboxy jsou speciální zařízení navržena tak, aby umožnila snadné oddělení rhizosféry půdy od kořenů rostliny za použití nylonové membrány (Wenzel et al. 2001). Experimenty s rhizoboxy byly provedeny s cílem vyhodnotit vliv aplikovaného stabilizačního činidla (nZVI) na pohyblivost kovů v půdě a jeho interakce s rostlinami slunečnice (*Helianthus annuus* L.). Nejprve byla půda smíchána s nZVI (v poměru 100:1) a zvlhčována deionizovanou vodou po dobu 4 týdnů tak, aby se udržela vlhkost 60-70%. Poté byly půdní komory rhizoboxů naplněny půdou a 10 slunečnicových semen bylo zaseto do každého z nich.

Rhizoboxy byly náhodně rozestavěny ve skleníku a udržovány ve stálých podmínkách (20-25 °C, 13 h denní světlo/11 h tma, fotosynteticky aktivní záření 225 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a vlhkost 60-80%). Po 30 dnech růstu byly všechny rostliny sklizeny, přičemž stonky byly odděleny od kořenů. Vzorky rhizosféry půdy byly odebrány jako 0,5 mm tenká vrstva pod nylonovou membránou ovlivněná činností kořenů. Vzorky

volné půdy byly odebrány z protilehlé části rhizoboxu a byly považovány za neovlivněné kořenovými exudáty.

Vzorky rostlin byly pečlivě omyty deionizovanou vodou, usušeny při 60 °C do konstantní hmotnosti a zváženy. 150 mg každého vzorku bylo přes noc rozloženo při teplotě 150 °C ve směsi 2 ml H₂O₂ a 8 ml koncentrované HNO₃. Obsah kovů/polokovů v digestátu byl stanoven pomocí ICP-OES. Vzorky půdy byly usušeny na vzduchu a následně analyzovány. Hodnota pH vzorků byla stanovena v suspenzi s deionizovanou vodou (1: 2,5, hmotnost/objem). Vzorky půdy byly poté extrahovány deionizovanou vodou (1:10, hmotnost/objem) po dobu 2 hodin a zcentrifugovány, extrakty byly přefiltrovány přes nylonový stříkačkový filtr o velikosti 0,45 µm. Byla provedena též jednoduchá extrakce pomocí 0,01 M CaCl₂ (Quevauviller, 1998). Obsah kovů a rozpuštěného organického uhlíku (DOC) byl stanoven pomocí ICP-OES a TOC/DOC analyzátoru.

6.1.3. Statistické zhodnocení

Všechny statistické analýzy byly provedeny za použití programu SigmaPlot 12.5 (StatSoft Inc., USA). Experimentální data byla vyhodnocena za použití analýzy rozptylu (ANOVA) při P < 0,05 za použití Tukeyho testu.

6.2. Výsledky

6.2.1. Vlastnosti půdy

Půda byla odebrána z aluvia řeky Litavky silně znečištěného As, Cd, Pb a Zn v důsledku historické činnosti závodu na zpracování olova v Příbrami. Okres Příbram, známý pro svůj těžební průmysl, se nachází přibližně 60 km severozápadě od Prahy, hlavního města České republiky. Litavka protéká oblastí historických důlních lokalit v Bohutíně a Březových Horách a hutním areálem v Lhotě (celková délka 56 km, celková drenážní plocha cca 200 km², šířka koryta a aluvia u Trhových Dušníků 4 m a 20 m) (Ettler et al. 2006).

Původní zkoumaná půda měla mírně kyselé pH, hodnota aktivního pH byla 5,95, zatímco výměnné pH dosahovalo hodnoty 5,14. Kationtová výměnná kapacita využitelná pro kvantifikaci sorpční kapacity půdy se rovná 9,08 cmol kg⁻¹. TOC - celkový organický uhlík, je parametr ukazující množství organických látek přítomných v daném vzorku, činí 2,15% z celkové hmotnosti (Tabulka 1).

Z hlediska velikosti částic se zkoumaný vzorek půdy skládá z 62% z písku, 31% prachu a 7% jílu. Má písčito-hlinitou texturu (Tabulka 1). Odebraná půda obsahovala velké množství kovových kontaminantů, které několikanásobně přesahovalo limitní koncentrace kovů/metaloidů. Tyto limity jsou stanoveny Ministerstvem životního prostředí ČR. Vzorek obsahoval přibližně 296 mg kg⁻¹ arsenu, 3539 mg kg⁻¹ olova, 39 mg kg⁻¹ kadmia, 4002 mg kg⁻¹ zinku, 68 mg kg⁻¹ mědi. Pro běžně vyskytující kovy v půdě jako mangan a železo není limitní koncentrace stanovena. Půda obsahovala 37408 mg kg⁻¹ železa a 4276 mg kg⁻¹ manganu (Tabulka 1).

U některých kovů byla dále stanovena jejich frakcionace (Tabulka 1). Původní půda obsahovala přibližně stejné množství zinku a olova, ale jejich frakcionace byla odlišná. Na rozdíl od olova (281 mg kg^{-1}) byla větší část celkového množství zinku (1822 mg kg^{-1}) ve vyměnitelné formě. Vyměnitelná forma je forma, ve které je látka rozpustná ve vodě nebo slabé kyselině a tím pádem jsou kovy potenciálně biologicky dostupné pro rostliny a další živé organismy (Filgueiras et al. 2002). U kadmia bylo naměřeno 24 mg kg^{-1} u vyměnitelné frakce. Další frakce, která byla výrazně odlišná u dvou kovů, se nazývá redukovatelná. U této frakce jsou kovy vázány na oxidy železa a manganu a také mohou být biologicky dostupné (Filgueiras et al. 2002). U olova redukovatelná frakce činí 2165 mg kg^{-1} , u zinku je to 816 mg kg^{-1} . U kadmia tato frakce tvořila 8 mg kg^{-1} . Oxidovatelná část je vázaná na organickou hmotu nebo sulfidy a je nerozpustná ve vodě. U kadmia tvoří $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$, u olova 705 mg kg^{-1} a u zinku 298 mg kg^{-1} . Reziduální složka je další nerozpustnou frakci, v níž jsou kovy vázané v silikátech (Filgueiras et al. 2002), u kadmia to bylo 6 mg kg^{-1} , u olova 388 mg kg^{-1} , o zinku 1066 mg kg^{-1} .

Tabulka 1. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumané půdy. Limitní koncentrace kovů/metaloidů v zemědělských půdách jsou stanoveny dle vyhlášky Ministerstva životního prostředí ČR (vyhláška č. 13/1994 Sb.).

Půda	
pH _{H2O}	5,95
pH _{KCl}	5,14
KVK (cmol kg^{-1})	$9,08 \pm 0,52$
TOC (%)	2,15
Distribuce velikosti částic (%)	
Jíl (%)	7
Prach (%)	31
Písek (%)	62
Textura	písčítá-hlinitá
Pseudo celková koncentrace kovů (mg kg^{-1}) (n = 3)	
As	296 ± 6
Pb	3539 ± 375
Cd	39 ± 1
Zn	4002 ± 68
Cu	68 ± 3
Fe	$37\,408 \pm 195$
Mn	4276 ± 34
Limitní koncentrace (mg kg^{-1})	
	30
	140
	1
	200
	100
	není limit
	není limit

Tabulka 2. Frakcionace kovů (Cd, Pb, Zn) v půdě (sekvenční extrakce dle Rauret et al. 2000) (mg kg⁻¹) (n=3)

	FA: výměnná	FB: redukovatelná	FC: oxidovatelná	FD: reziduální fáze
Cd	24,0 ± 0,3	8,0 ± 1,1	1,3 ± 0,2	6
Pb	281 ± 11	2165 ± 176	705 ± 93	388
Zn	1822 ± 50	816 ± 45	298 ± 32	1066

6.2.2. Vlastnosti elementárního nanoželeza

Jako stabilizační činidlo bylo při experimentu použito komerčně dostupné elementární nanoželezo. V tabulce číslo 3 jsou uvedeny vlastnosti materiálu použitého v experimentu nZVI. pH materiálu je lehce zásadité s hodnotou 7,53. Bod nulového náboje se rovná 6,16 - popisuje stav, kdy je hustota elektrického náboje na povrchu nulová. pH_{zdc} je hodnota pH, při které pevná látka ponořená do elektrolytu vykazuje na povrchu nulový celkový elektrický náboj (Russel et al. 1989). Veličina BET, která měří specifickou plochu vzorku – včetně rozdělení velikosti pórů se rovná 25 (m² g⁻¹). Tato informace se používá k předpovídání rychlosti rozpouštění, protože tato rychlost je úměrná konkrétní ploše. Plochu lze tedy použít k předpovědi biologické dostupnosti. Dále je užitečná při hodnocení výkonu produktu a konzistence výroby (Hanaor et al. 2014).

Tabulka 3 Fyzikálně-chemické vlastnosti elementárního nanoželeza (nZVI). Citováno: Michálková et al. 2017

	pH	pH_{zpc}	BET (m² g⁻¹)
nZVI	7,53	6,16	25 ^a

*podle výrobce

6.3. Experiment s rhizoboxy

6.3.1. Kovové prvky v půdě

V tabulce číslo 4 jsou uvedeny kontrolní hodnoty půdy (C), množství kovů v rhizosférní a volné půdě extrahovatelné vodou, pH stav a množství rozpuštěného uhlíku. U některých prvků data vykazují velkou odchylku, takže rozdíly mezi průměrnými hodnotami nemůžeme považovat za statisticky významné. Tabulka číslo 5 prezentuje množství kovů v zkoumané půdě extrahovatelné 0.01 M CaCl₂. Stav pH

se během experimentu změnil z mírně kyselého 5,99 na mírně neutrální 6,13 v rhizosferní půdě. U volné půdy byl také pozorován vzestup pH z 5,83 na 6,60. Množství rozpuštěného uhlíku z 1100,12 mg kg⁻¹ se zvýšilo na 1865,05 mg kg⁻¹ u rhizosferní půdy. U volné půdy byl zjištěna opačná tendence, po aplikaci nZVI, množství rozpuštěného uhlíku se snížilo z 3011,43 mg kg⁻¹ na 878,02 mg kg⁻¹.

První pozorovaný prvek je arsen. U vzorku rhizosferní půdy s extrakcí pomocí deionizované vody byl zjištěn nárůst množství arsenu přibližně o 117%, u volné půdy data nejsou statisticky významná. U rhizosferní půdy extrahované pomocí CaCl₂ bylo množství arsenu v roztoku pod mezí detekce. Jediný vzorek s nZVI, který byl výrazně odlišný od kontrolního, je volná půda s extrakcí pomocí CaCl₂, a to přibližně o 783%.

Dalším prvkem, který během pokusu vykázal nejvýraznější rozdíl po aplikaci nZVI byl zinek. U rhizosferní půdy došlo k úbytku množství zinku o 66% v porovnání s kontrolní a rhizosferní (H₂O), o 60% u rhizosferní (CaCl₂). U volné půdy byl registrován o něco nižší pokles, 55% u volné (H₂O) a 50% u volné (CaCl₂).

Dalším prvkem, jehož množství vykázalo významnou tendenci, byl kadmium. U rhizosferní půdy extrahované H₂O došlo k poklesu přibližně o 57%, u volné půdy extrahované CaCl₂ o 50%. U zbylých dvou vzorků nebyly registrovány žádné statisticky výrazné změny.

Při extrakci olova pomocí deionizované vody lze u rhizosferní půdy registrovat rozdíl mezi kontrolní půdou a půdou s nZVI, koncentrace olova byla o 30% vyšší u vzorku s nZVI než u kontrolní půdy. Opačná tendence byla pozorována u volné půdy extrahované CaCl₂, koncentrace byla nižší o 65% u vzorku s nZVI. Ostatní výsledky byly statistické nevýznamné.

Poslední rizikový prvek zahrnutý do výsledků experimentu je měď. Kvůli rozptýlenosti průměrných hodnot kovů v půdě se dají jen těžce posoudit výsledky. Jediný vzorek, který vykazuje tendenci k poklesu u mědi je volná půda s extrakcí pomocí CaCl₂, po aplikaci nZVI byl obsah mědi větší o 27% v porovnání s kontrolní půdou.

Posledními zkoumanými prvky byly mangan a železo. U všech vzorků, kromě železa ve volné půdě s extrakcí pomocí deionizované vody a CaCl₂, byl pozorován významný rozdíl extrahovatelného množství daných kovů. U rhizosferní půdy extrahované vodou bylo množství železa větší o 224%. V případě manganu u rhizosferní půdy o 128%, u volné o 437%. Vzorky extrahované CaCl₂ vykázaly podobnou tendenci, obsah extrahovatelného železa u rhizosferní půdy s nZVI byl větší o 116%, ve volné půdě nebyl změřen statisticky významný rozdíl. Tendence k nárůstu u manganu byla významná u rhizosferního vzorku přibližně o 926%, u volné půdy o 985%.

Tabulka 4. Průměrný obsah kovů a směrodatná odchylka v kontrolní půdě a půdě s nZVI, extrakce deionizovanou vodou (3hod, 1:10, 200 rpm). Hodnoty se stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty (P <0,05).

Koncen trace (mg kg ⁻¹)	Pb	Cd	Zn	Cu	Fe	Mn	As	pH	DOC
rhizosferní C	1,643 a ±0,65	0,619a ±0,259	51,15a ±18,05	0,746a ±0,265	8,986a ±3,337	13,167a ± 13,678	0,178a ±0,186	5,81a ±0,12	1100,12 ab ± 513,81
rhizosferní nZVI	2,27b ±0,97	0,262b ±0,064	17,437 b ±6,88	0,699a ±0,160	29,089 b ± 16,147	29,907b ±6,385	0,388b ±0,192	6,3 b ±0,072	1865,05 ab ± 547,49
volná C	4,156 ab ±0,51	0,323 ab ±0,035	30,121 c ±3,088	0,587a ± 0,051	53,543 ab ±8,011	8,109c ±5,21	0,547ab ±0,110	5,83 ab ±0,162	3011,43 a ±842,414
volná nZVI	4,056 ab ±0,29	0,339ab ±0,079	13,583d ±6,816	0,723a ±0,216	51,683 ab ± 3,718	43,354d ± 11,687	0,532ab ±0,046	6,6 ab ±0,392	878,0b ± 318,77
ANOVA	***	***	***	**	***	***	***	***	***

DOC- rozpouštěný organický uhlík, *P < 0.05, **P < 0.01, ***P < 0.001.

Tabulka 5. Průměrný obsah kovů a směrodatná odchylka v kontrolní půdě s nZVI, extrakce pomocí CaCl₂ (3hod, 1:10, 200 rpm). Hodnoty se stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty (P <0,05)

Koncentrace (mg kg ⁻¹)	Pb	Cd	Zn	Cu	Fe	Mn	As
rhizosferní C	1,642a ±0,197	10,360 a ±0,275	479,944a ±27,067	0,275 a ±0,015	0,474 a ±0,058	39,813 a ± 9,86	pmd
rhizosferní nZVI	1,423a ±0,379	6,731b ±1,292	191,76 b ±57,479	0,297 a ±0,063	1,028 b ± 0,372	401,192 b ±49,603	pmd
Volná C	1,457ab ±0,036	9,057a b ±0,237	362,733 c ±19,518	0,166 ab ± 0,021	0,193 ab ±0,090	53,374 c ±35,908	0,012 a ±0,018
Volná nZVI	0,508b ±0,460	4,484 bc ±2,671	104,365d ±102,220	0,212 b ±0,030	0,234 ab ± 0,039	575,923 d ± 162,580	0,106 b ±0,067
ANOVA	***	***	***	***	***	***	***

pmd: pod mezí detekce, *P < 0.05, **P < 0.01, ***P < 0.001.

6.3.2. Kovové prvky v biomase rostliny

V tabulce číslo 6 jsou zobrazeny průměrné hodnoty obsahu kovů v biomase kořenů a listů slunečnice pěstované v kontrolní půdě a půdě ošetřené nZVI. Tabulka také obsahuje váhu čerstvé a vysušené biomasy.

U suché ani čerstvé biomasy nebyl pozorován statisticky významný rozdíl v hmotnosti, a to jak u kořenů, tak ani u nadzemní části rostliny (Tabulka 5). Celkový obsah kovů v kořenech byl vyšší než ve zbytku rostliny.

Po aplikaci nZVI bylo pozorováno snížení obsahu téměř všech kovových prvků v nadzemních částech i kořenech rostlin. K největšímu rozdílu v množství kovových prvků mezi kontrolními vzorky a vzorky rostlin vzrostlých z půdy s aplikovaným nZVI došlo stejně jako u půdy samotné u zinku. U vzorků kořenů došlo ke snížení koncentrace Zn o 71% a u nadzemní části o 55%. K dalším kovům, u kterých byl pozorován výrazný pokles jeho koncentrace patří kadmium a měď. K poklesu u nich došlo pouze v kořenech, ve stonku byla zaznamenána zanedbatelná množství i v kontrolních vzorcích. Naopak u nadzemních částí rostlin byly statisticky významné změny pozorovány pouze u manganu (o 520%) a zinku (o 52%). U manganu jako jediného došlo k výraznému nárůstu jeho koncentrace v biomase s nZVI v porovnání s kontrolními vzorky, a to jak v listech, tak i v kořenech. Rozdíl mezi průměrnými hodnotami u železa nebyl statisticky významný ani v kořenech, ani v nadzemní části rostliny (Tabulka 6).

Tabulka 6. Průměrný obsah kovů (mg/g SV) a směrodatná odchylka v biomase rostliny s nZVI. Hodnoty se stejným písmenem představují statisticky identické hodnoty (P <0,05)

Koncentrace (mg g ⁻¹ SV)	Mn	Fe	Zn	Pb	Cd	Cu	SV	ČV
Kořen C	0,70b ±0,41	0,859 ±0,510	17,4a ±7,74	0,35 ±0,19	0,196a ±0,109	0,070a ±0,023	0.026b ±0.013	0.16b ±0.11
Kořen nZVI	2,42b ±0,37	0,376 ±0,382	5,25b ±2,22	0,15 ±0,15	0,051b ±0,049	0,030b ±0,014	0.045b ±0.023	0.41b ±0.34
Kořen ANOVA	***	sn	**	sn	*	*	**	**
Výhonek C	0,20b ±0,03	0,083 ±0,031	1,47ab ±0,46	0,003 ±0,001	0,014 ±0,004	0,022 ±0,004	0.18b ±0.03	0.55b ±0.09
Výhonek nZVI	1,24ab ±0,83	0,049 ±0,008	0,70bc ±0,12	0,0007 ±0,0001	0,008 ±0,002	0,021 ±0,005	0.19b ±0.03	0.69b ±0.58
Výhonek ANOVA	*	sn	**	sn	sn	sn	**	**

SV: suchá váha, ČV: čerstvá váha, sn: statistické nevýznamný

6.4. Diskuse

6.4.1. Kovy z půdy rhizoboxu

Během experimentů byly zkoumány dva druhy půdy — rhizosferní a volná. Protože rhizosferní půda je tenká vrstva přímo přiléhající ke kořenům rostliny, je důležitým subsystémem s velmi odlišnými vlastnostmi od vlastností volné půdy. Přítomnost kořenových exudátů lokálně mění pH a obsah rozpuštěných organických látek, což dále ovlivňuje obsah prvků v půdním roztoku a jejich vstřebávání rostlinami (Bravin et al. 2012; Hoefler et al. 2015; Wang et al. 2002).

Interpretace výsledků extrakcí je obtížnější při práci s půdou rhizosfery než se vzorky půdy, které nejsou ovlivněny rostlinami. V případě rhizosferní půdy může být množství potenciálně extrahovatelných kovů zredukováno rostlinou a mikrobiální absorpcí, ale na druhé straně mohou být mobilizovány kovy v důsledku acidifikace půdy způsobené kořenovou/mikrobiální exudací (Dakora a Phillips, 2002). Kvůli kořenové exudaci bylo pozorováno zvýšené množství DOC v půdě rhizosfery (Kim et al. 2010), u volné půdy s nZVI bylo naměřeno 878 mg kg⁻¹, u rhizosferní 1865 mg kg⁻¹.

U obou druhů půd byl změřen rozdíl mezi hodnotou pH. U rhizosferní půdy byl tento rozdíl výrazně menší než u volné, což může být vysvětleno kořenovou exudací, která ústí v nerovnoměrné vstřebávání aniontů a kationtů rostlinami, přičemž jejich dopad se snižuje se vzdáleností od kořene (Dakora a Phillips, 2002).

Z hlediska tohoto experimentu byla pozornost věnována především kontaminujícím prvkům (Pb, Cd, As, Zn) a Fe a Mn, které tvoří ve formě svých oxidů důležitou součást půdního sorpčního komplexu odpovědného za vazbu kovových kontaminantů. Železo a mangan nejsou podle svých vlastností kontaminanty, ale jsou důležitými prvky pro půdní ekosystém. Aplikace nZVI může výrazně ovlivnit jejich obsah v půdě a tím pádem i celý ekosystém na daném území. Nebezpečí anorganických kontaminantů vyplývá z míry jejich biologické dostupnosti pro živé organismy.

Při zvýšeném pH byla u obou druhů půd pozorována tendence ke snížení rozpuštěného množství téměř všech kontaminantů s výjimkou arsenu. Hodnoty pH ve vzorcích po aplikaci nZVI dosahovaly hodnot kolem 6, což obvykle naznačuje nejnižší dostupnost dvojmocných kovů (Cu²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Ti⁴⁺, Zn²⁺) (Sposito, 2008). Chrom, měď a zinek jsou esenciální mikronutrienty, které rostlina potřebuje jenom v malém množství. Arsen a olovo nejen že nemají žádnou známou fyziologickou funkci pro rostlinu nebo člověka, ale naopak mají i v těch nejmenších množstvích nepříznivé účinky na organismy. Arsen je však klasifikován jako prvek nezbytný pro výživu zvířat (Adriano et al. 2004).

Ve výsledku našeho experimentu arsen prokázal výraznou změnu u rhizosferní půdy s extrakcí pomocí deionizované vody, v půdě s nZVI bylo naměřeno přibližně o 116% víc než v kontrolní. Ostatní data zobrazují velkou odchylku, takže rozdíly mezi průměrnými hodnoty nemůžeme považovat za statisticky významné. U extrakce pomocí CaCl₂ byly hodnoty pod hranici detekce. Uvolňování kovů (Cd, Pb a Zn) obecně vzrůstá se snižujícím pH a rostoucím časem, zatímco maximální koncentrace arsenu je obvykle vyluhována za alkalických podmínek. Ve vzorcích ve studii Vítkové et al. (2017) převládaly oxidační podmínky, mobilita arsenu zde hlavně souvisela se změnami pH. V její práci bylo zkoumáno chování kovů (Pb, Zn, As) v zemědělské půdě a půdě z aluvia řeky Litavky ošetřené nZVI v závislosti na pH (4-8) a čase (48 a

192 hodin). Zde byla pozorovaná účinná imobilizace arsenu pro oba experimentální druhy půdy v obou časových rozmezích (48 h a 192 h). V jiné studii Vítkové et al. (2016) bylo zjištěno, že navzdory faktu, že extraktabilita arsenu obecně stoupá se stoupajícím pH, v porovnání s kontrolním vzorkem byl při použití nZVI pozorován až 60% pokles koncentrace arsenu při použití extrakce vodou (H_2O) a 86% u extrakce s pomocí chloridu vápenatého ($CaCl_2$) ačkoli pH vzrostlo z 5,81 na 6,13 (H_2O) a u extrakci pomocí ($CaCl_2$) z 5,83 na 6,6 u. Mobilita As v půdě není řízená jen hodnotou pH, ale hlavně adsorpčními/desorpčními procesy a koprecipitací oxidů kovů (Kumpiene et al. 2008). V našem případě se hodnota pH zvyšuje a přeměňuje se z kyselého na pH hodnotu blízkou neutrální, u volné půdy je tato tendence výraznější než u rhizosferní půdy. Množství arsenu v roztoku je po aplikaci nZVI vyšší než u kontrolní půdy (rhizosferní H_2O), což se neshoduje s výsledky práce Vítkové et al. (2016), Kumpiene et al. (2006) a jinými. Na druhou stranu k zvýšení rozpustnosti arsenu může dojít v souvislosti s rozpouštěním/redukci Fe nebo Mn (hydr)oxidů (Wenzel et al. 2002). Za nejúčinnější způsob stabilizace As se považuje aplikace síranů železa (II)/(III), které se prokázaly účinnější v porovnání s nZVI a goethitem (Hartley et al. 2004). Studie Vítkové et al. (2016) na téma mobility kovů v kontaminovaných půdách ošetřených nZVI ukazuje, že účinnost pro všechny stopové prvky není univerzální a silně závisí na hodnotě pH, složení a sorpční kapacitě půdy.

Prvkem, který byl nejcitlivější na aplikaci nZVI a prokázal největší změnu extraktability během pokusu je zinek. U rhizosferní půdy došlo k výraznému snížení množství zinku obsaženého ve výluhu, přibližně o 66%. U volné půdy byl registrován o něco nižší pokles, přibližně o 50%. Na rozdíl od arsenu, dosažené hodnoty prokazují významnou stabilizaci zinku v půdě a data nevykazují velkou odchylku. Podobných výsledků bylo dosaženo v práci Kumpiene et al. (2006), ve které bylo ukázáno, že vyluhovatelnost As, Cu, Cr a Zn byla po aplikaci nZVI významně nižší a žádné další prvky nebyly aktivovány. V práci Lianga et al. (2014) byly pokusy prováděny s 0,1 až 2 g/l nZVI při koncentraci iontů zinku 100 mg/l po dobu 2 hodin. Účinnost odstraňování Zn^{2+} byla zvýšena se zvýšením přidaného množství nZVI. V závěru experimentu autoři dospěli k závěru, že za zkoumaných experimentálních podmínek je 1 g/l nZVI optimální koncentrací pro úplné odstranění 100 mg/l Zn^{2+} (Liang et al. 2014).

Dalším prvkem, jehož množství vykazovalo významný rozdíl oproti kontrolní půdě, bylo kadmium. U rhizosferní půdy při extrakci pomocí H_2O došlo k poklesu přibližně o 57%, u volné půdy s extrakcí $CaCl_2$ o 50%. Chování Zn a Cd jednoznačně koreluje se změnami v pH, tj. nižší pH, vyšší uvolňování zinku a kadmia. Kovy se standardním redoxním potenciálem, které jsou více negativní nebo blízké k Fe^0 (např. Zn, Cd), jsou snadno imobilizovány adsorpcí na Fe (hydr)oxidový povlak nZVI nebo sražením ve formě hydroxidů kovů při $pH > 8$ (Li, Zhang, 2007).

Při extrakci olova byl pozorován statisticky významný rozdíl u rhizosferní půdy extrahované vodou a u volné půdy extrahované $CaCl_2$. U ostatních vzorků byly rozdíly statisticky nevýznamné. Množství kovu se snížilo přibližně o 65% u volné půdy ($CaCl_2$), u rhizosferní vzrostlo o 38%. U jiných prací zabývajících se stabilizací kadmia a olova se uvádí, že u olova stejně jako u zinku obecně při vzestupu pH klesá množství kovů ve výměnné formě (Vítková et al. 2018). Také byla pozorována větší účinnost nZVI, pokud bylo aplikováno ve spojení s takovými minerály jako jsou sepiolit a zeolit. Rongbing et al (2015) ve své práci tvrdí, že běžné syntetizované částice nZVI by měli být sférické a o velikosti v rozmezí 20-60 nm. Vyskytují se ve tvaru nápadných řetězových agregátů o délce 50 nm až 2 μm , protože mají vysokou povrchovou energii

a magnetické interakce. Částice nZVI o průměru 10-50 nm imobilizované na sepiolitu byly od sebe odděleny a dobře dispergovány na sepiolitovém nosiči. Proto byly nanočástice železa na sepiolitu ve formě sférických částic, které byly velmi odlišné od běžně syntetizovaných nZVI. Účinnost kompozitu nZVI a sepiolitu pro odstranění Cr(VI) a Pb(II) z roztoku byla mnohem vyšší než u samotného nZVI (Rongbing et al. 2015).

Mimo minerálu sepiolitu se k zabránění aglomerace částic nZVI a výsledné vyšší účinnosti stabilizace rizikových prvků používá ještě jiný minerál – zeolit. V práci Zhangtao et al. (2018) byla také zjištěna vyšší účinnost kompozitu nZVI a zeolitu na remediaci Cd(II), Pb(II), a As(III) v porovnání s běžnými částicemi nZVI.

Poslední kov zahrnutý do výsledků experimentu je měď. Těžce se dají posoudit výsledky kvůli rozptýlenosti průměrných hodnot kovu v půdě. Jediný vzorek, který vykazuje výrazný rozdíl u mědi je volná půda s extrakcí pomocí deionizované vody, po aplikaci nZVI se obsah rozpustné mědi zvýšil o 27%, což se neshoduje s pracemi Kumpiene et al. (2006), Bardos et al. (2015). V nich bylo zjištěno, že po aplikaci nZVI se množství extrahovatelné mědi výrazně snižuje. Vzhledem k rozptýlenosti výsledků ostatních vzorků nebyl však zaznamenán statisticky významný rozdíl.

Dalšími důležitými prvky půdního roztoku byly železo a mangan. U všech vzorků, kromě železa ve volné půdě s extrakcí pomocí deionizované vody a CaCl₂, bylo pozorováno několikanásobné zvýšení množství těchto kovů. Mench et al. (2006) tvrdí že po přidání nZVI činidla vznikají nové oxidy Fe i oxidy Mn. Zvýšené množství rozpouštěného uhlíku koreluje s množstvím železa v půdě. V rhizosferní půdě (H₂O) je po aplikaci nZVI obsaženo přibližně o 70% víc rozpouštěné organické hmoty, z organické hmoty se uvoluje železo které na ni bylo původně navázáno a jeho koncentrace se zvyšuje (O'Carroll et al. 2013). Množství extrahovaného železa je vyšší o 251% v porovnání s kontrolní půdou. U volné půdy (H₂O) nebyly zaznamenány statisticky významné rozdíly mezi množstvím rozpouštěné organické hmoty v kontrolní půdě a půdě s nZVI, hodnoty pro železo také neprokázaly žádnou tendenci. Danou velkou změnu u železa i u rhizosferní půdy u obou extrakcí může vysvětlit proces interakce s vodným roztokem při kterém nZVI daruje elektrony během oxidace Fe²⁺ nebo Fe³⁺, zatímco roztok přijme elektrony a je zredukován. To vede ke zvýšení pH (tzn. snížení aktivity H⁺) a následující pokles redoxního potenciálu vlivem redukce O₂ (O'Carroll et al. 2013).

Kromě toho byla zjištěna výrazně zvýšená koncentrace Mn v půdě po aplikaci nZVI u všech vzorků. Tato tendence byla pravděpodobně způsobena redukční povahou činidla nZVI, která částečně redukuje/rozpouští Mn (hydr)oxidy v půdě (Michálková et al. 2017). Zvýšené rozpouštění manganu zapříčiněné aplikací nZVI ve studii Vítkové et al. (2018) představuje riziko zvýšené mobility Cd, Pb a Zn díky možnému redukčnímu rozpouštění oxidů/oxyhydroxidů Mn, a to především v anaerobních podmínkách.

6.4.2. Kovy v rostlině

Během vyhodnocení výsledků bylo zjištěno že celková koncentrace kovů v kořenech byla obecně vyšší ve srovnání s nadzemní částí rostliny. Ke stejnému závěru dospěla Vítková et al. (2018) během svého experimentu, kdy byl zkoumán vliv aplikace nZVI na dostupnost kovů (As, Cd, Pb a Zn) u rhizosferní a volné půdy v rhizoboxu do kterého byla zasazena slunečnice. Je důležité zmínit, že samotná

kontrolní půda se ukázala jako vysoce fyto toxická. Po 30 dnech růstu byly rostliny sklizeny, zatímco ty v kontrolních variantách začaly umírat.

Zinek by měl být hlavním kontaminantem odpovědným za uvedenou fyto toxicitu. Jeho vysoká dostupnost ve zkoumané půdě byl nejprve naznačena ve výsledcích sekvenční extrakce, kdy $1800 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ bylo přítomno ve výměnné frakci (Tabulka 2). Kromě toho měl Zn nejvyšší extrahovatelnost ze sledovaných kontaminantů (Tabulka 4,5). Nicméně bylo zjištěno, že Zn je přítomen v extrémně vysokých koncentracích také v slunečnicových tkáních (Tabulka 6), kde bylo naměřeno $1470 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ sušiny (SV) ve výhoncích a $17\,700 \text{ mg kg}^{-1}$ SV v kořenech v kontrolní půdě. Slunečnice jsou obecně považovány za druh relativně tolerantní k přítomnosti kovů, přičemž byly opakovaně testované pro účely fytoextrakce (Hattab-Hambli et al. 2016; Lin et al. 2009; Zalewska a Nogalska, 2014). Ačkoli Chaney (1993) označuje $300 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ SV v listech práh toxicity pro většinu dvouděložných rostlin, Zalewska a Nogalska (2014) nepozorovaly toxické účinky na slunečnici ani v koncentracích $515 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ SV. Při koncentraci $898 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ SV, však už bylo množství biomasy rostliny významně nižší. Koncentrace dosažené tomto experimentu tak dalece přesahují koncentrace uvedené jako fyto toxické. nZVI se ukázalo jako účinné při snižování koncentrací Zn přibližně až na 700 a 5250 mg kg^{-1} SV u nadzemní části rostliny a kořenů (Tabulka 6). Růst a vývoj kořene byly významně inhibovány v kontrolní půdě, pravděpodobně v důsledku fyto toxicity Zn. Li et al. (2012b).

Prahové hodnoty toxicity pro Mn se významně liší u rostlinných druhů, ovšem pro většinu rostlin je škodlivá koncentrace nad $500 \text{ mg Mn kg}^{-1}$ SV. V případě rezistentních druhů či genotypů rostlin začíná být koncentrace škodlivá nad $1000 \text{ mg Mn kg}^{-1}$ SV. Nadměrné množství Mn bylo také zjištěno u slunečnice rostoucí v půdě ošetřené nZVI, která dosahuje přibližně 1240 a 2420 Mn kg^{-1} SV ve výhoncích a kořenech, což přesahuje limit fyto toxicity (Greger, 1999).

Je důležité poznamenat, že koncentrace Fe v rostlinných tkáních po přidání nZVI byla stejná nebo dokonce nižší ve srovnání s kontrolními vzorky. To naznačuje, že navzdory nanočásticím železa nebo jejich rychlé reaktivitě nedochází k transportu dovnitř rostlinných tkání. Jako i u půdy, v biomase bylo pozorováno velké množství Mn, podobných výsledků bylo dosaženo v práci Micháلكové et al. (2017). Téměř u všech rizikových prvků (Cu, Cd a Zn) byla vyhodnocena tendence ke snížení jejich obsahu v kořenech i celé rostlině. Tyto výsledky ukazují na vysokou účinnost imobilizačního činidla nZVI v půdách, což snižuje příjem kovů rostlinami.

7. Závěr

V experimentální části byl formou rhizoboxového experimentu posouzen vliv aplikace nZVI na mobilitu kovů ve dvou druzích půdy: ve volné a rhizosférní půdě slunečnice (*Helianthus annuus* L.). V průběhu experimentu většina kovů prokázala tendenci ke snížení koncentrace rozpouštěné frakce kovů po aplikaci nZVI, některé kovy (Mn, Fe) se naopak po aplikaci nZVI uvolnily do půdy a jejich obsah v rozpouštěném stavu se zvětšil.

Na základě provedeného experimentu a práce jiných studií zmíněných v této práci lze říci, že imobilizační činidlo nZVI je potenciálně účinným prostředkem pro stabilizaci rizikových prvků jako Zn, Cd, Pb nebo Cu. Aplikace nZVI způsobila tendenci ke zvyšování koncentrace běžných prvků v půdě jako Mn a Fe, redukčním rozpouštěním jejich oxidů. Každý kov reagoval jinak na roztok, kterým byl extrahován. Fe, Cu, Pb a As byly extrahovány ve větším množství pomocí deionizované vody. U Cd, Zn a Mn byla v porovnání s vodou naměřena větší koncentrace při extrakci pomocí chloridu vápenatého. U biomasy rostliny byla pozorována podobná tendence ke klesání obsahu rizikových prvků po aplikaci nZVI. Koncentrace kovu u biomasy byla vyšší v kořenech než v listech, kovy se akumulovaly víc v podzemní části rostliny.

Na základě vyhodnocení výsledků lze říci, že nZVI činidlo je potenciálně efektivní a účinný způsob stabilizace kovů v půdě. nZVI výrazně snížilo koncentrace sledovaných rizikových prvků v kořenech a nadzemní části rostliny, přesto však tyto koncentrace zůstávají těsně na hranici fytoxicity nebo ji přesahují. Je těžké předpovědět dlouhodobou stabilitu na základě krátkodobých laboratorních testů. Pro zjištění dlouhodobé účinnosti v terénu je třeba provést další polní experimenty při kterých bude provedeno dlouhodobé posouzení stability imobilizovaných prvků. Polní pokusy, při kterých se procesy mohou pozorovat po několik desetiletí jsou však nepraktické. Na druhou stranu skutečný počet aplikací nanočástic neustále roste. Je nezbytné provést řadu výzkumů, které budou brát v úvahu nejen efektivitu nZVI vůči kontaminaci, ale také potenciální toxicitu nZVI a důsledky jeho aplikace na různé složky životního prostředí.

8. Přehled literárních zdrojů

- **Adriano** D.C, Wenzel W.W, Vangronsveld J, Bolan N.S, 2004: Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 2004, 121–142.
- **Alloway** B.J, 1990: Heavy metals. Blackie. Michigan: 339, University of Michigan.
- **An** B, Zhao D, 2012: Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe–Mn oxide nanoparticles, *J. Hazard.Mater.* 211–212, 2012, 332–341.
- **Badruddoza** A.Z.M, Tay A.S.H, Tan P.Y, Hidajat K, Uddin M.S, 2011: Carboxymethyl-cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies, *J. Hazard. Mater.* 185, 2011, 1177–1186.
- **Bardos** M, Paul, Bone, Brian, Daly, Padraig, Jones, Sarah, Elliott, Dan, 2015: A risk/benefit appraisal for the application of nano-scale zero valent iron (nZVI) for the remediation of contaminated sites (online) [cit.2018.02.1], dostupné z [http://www.researchgate.net/profile/Paul_Bardos/publication/264788812_A_RiskBenefit_Appraisal_for_the_Application_of_Nano-Scale_Zero_Valent_Iron_\(nZVI\)_for_the_Remediation_of_Contaminated_Sites/links/53f0e53a0cf23733e812f610.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Paul_Bardos/publication/264788812_A_RiskBenefit_Appraisal_for_the_Application_of_Nano-Scale_Zero_Valent_Iron_(nZVI)_for_the_Remediation_of_Contaminated_Sites/links/53f0e53a0cf23733e812f610.pdf).
- **Bissen** F, Frimel F.H, 2003: Arsenic – a review; part 1: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologie*, Weinheim: s.339, Weinheim.
- **Bolan** N.S, Adriano D.C, Curtin D, 2003: Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Adv. Agron* 78, 2003, 215–272.
- **Boparai H.K**, Joseph M, O'Carroll D.M, 2011: Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *J.Hazard. Mater.* 186 (1),2011, 458–465.
- **Bravin** M, Garnier C, Lenoble V, Gerard F, Dudal Y, Hinsinger P, 2012: Root induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochem. Cosmochim. Acta* 84, 2012, 256-268.
- **Carter** M.R, Gregorich E.G,2008: Soil sampling and methods of analysis, 2nd edn. Canadian Society of Soil Science, CRC Press, s 823, Boca Raton.
- **Chaney** R.L, 1993: Zinc phytotoxicity. In: Robson, A.D. (Ed.), *Zinc in Soil and Plants*. Springer, Netherlands, 135-150, Netherlands.
- **Chlor** C, In situ chemical reduction using zero valent iron injection – a technique for the remediation of source zones. (online) [cit.2018.02.1], dostupné z http://www.citychlor.eu/sites/default/files/in_situ_chemical_reduction_using_zero_valent_iron_injection.pdf.
- **Ciccu** R, Ghiani M, Serici A, Fadda S, Perett, R, Zucca A, 2003: Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Miner. Eng.* 16, 2003, 187–192.
- **Correia de Velosa** A, Nogueira R.F.P, 2013: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobicsuspensions, *J. Environ. Manage.* 121, 2013, 72–79.
- **Crane** R.A, Scott T.B 2012: Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard. Mater.* 211–212, 2012, 112–125.
- **Dakora** F.D, Phillips D.A, 2002: Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. *Plant Soil* 245, 2002, 35-47.
- **Elliott** D, Zhang W, 2001: Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35, 2001, 4922–4926.
- **EI-Temsah Y.S**, E.J. Joner, Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDTdegradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods, *Chemosphere* 92, 2013, 131–137.
- **EI-Temsah** Y.S, Joner E.J, 2012: Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil, *Environ. Toxicol.* 27, 2012, 42–49.

- **Ettler V**, Mihaljevič M, Šebek O, Molek M, Grygar T, Zeman J, 2006: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ. Pollut.*, Volume 142, Issue 3, 409-417.
- **Fendorf S.E**, 1995: Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67, 1995, 55–71.
- **Filgueiras A.V**, Lavilla I, Bendicho C, 2002: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J Environ. Monit* 4, 2002, 823-57.
- **Fojtík A**, 2014: Nano – fascinující fenomén současnosti. COMTES FHT, Praha [i.e. Dobřany]: 288, Praha.
- **Fu F**, Han W, Tang B, Hu M, Cheng Z, 2013: Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity, *Chem. Eng. J.* 232, 2013, 534–540.
- **Gavaskar A**, L. Tatar, W. Condit, 2005: Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation (online) [cit.2018.02.1], dostupné z <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA446916>>.
- **Gee G.W**, Or D, 2002: Particle size analysis. In: Dane JH, Topp GG (eds.) *Methods of soil analysis, Part 4, physical methods*, Madison, WI. Soil Science Society of America, s.1692, Madison.
- **Greger M**, 1999. Metal availability and bioconcentration in plants. In: Prasad, M.N, Hagemeyer, J. (Eds.), *Heavy Metal Stress in Plants*. Springer, Berlin.
- **Guha H**, Saiers J.E, Brooks S, Jardine P, Jayachandran K, 2001: Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *J. Contam. Hydrol.* 49 (3–4), 2001, 311–334.
- **Hanaor D. A. H**, Ghadiri M, Chrzanowski W, Gan, Y, 2014: Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. *Langmuir.* 30 (50), 2014, 15143–15152.
- **Hartley W**, Edwards, R, Lepp, N.W, 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short – and long-term leaching tests. *Envir. Pollut* 131, 2004, 495–504.
- **Hattab-Hambli N**, Motelica-Heino M, Mench M, 2016: Aided phytoextraction of Cu, Pb, Zn, and As in copper-contaminated soils with tobacco and sunflower in crop rotation: mobility and phytoavailability assessment. *Chemosphere* 145, 2016, 543-550.
- **Hoag G.E**, Collins J.B, Holcomb J.L, Hoag J.R, Nadagouda M.N, Varma R.S, 2009: Degradation of bromothymol blue by “greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols, *J. Mater. Chem.* 19, 2009, 8671–8677.
- **Hoch L**, Mack E.J, Hydutsky B.W, Hershman J.M, Skluzacek J.M, Mallouk T.E, 2008: Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, *Environ. Sci. Technol.* 42, 2008, 2600–2605.
- **Hoefler C**, Santner J, Puschenreiter M, Wenzel W.W, 2015: Localized metal solubilization in the rhizosphere of *Salix smithiana* upon sulfur application. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2015, 4522-4529.
- **Huang C.C**, Lo S.L, Lien H.L, 2013: Synergistic effect of zero-valent copper nanoparticles on dichloromethane degradation by vitamin B12 under reducing condition, *Chem. Eng. J.* 219, 2013, 311–318.
- **Jackson B.P**, Miller W.P, 2000: Soil solution chemistry of a fly ash-poultry litter-, and sewage sludge-amended soil. *J. Environ. Qual.* 29 (2), 2000, 430–436.
- **Johnson R**, Nurmi J, O'Brien Johnson G, Fan D, O'Brien Johnson R, Shi Z, 2013: Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose – stabilized nano zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 47, 2013, 1573–1580.
- **Kabata-Pendias A**, Pendias H, 2000: *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press LLC, Boca Raton: s 403, Boca Raton.

- **Karabelli D**, Unal S, Shahwan S, Eroglu A.E, 2011: Preparation and characterization of alumina-supported iron nanoparticles and its application for the removal of aqueous Cu²⁺ ions, *Chem. Eng. J.* 168, 2011, 979–984.
- **Karn B**, Kuiken T, Otto M, 2009: Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks, *Environ. Health Perspect.* 117, 2009, 1813–1831.
- **Keane E**, Fate, 2010: Transport and toxicity of nanoscale zero-valent iron (nZVI) used during superfund remediation (online) [cit.2018.03.17], dostupné z <<http://dukespace.lib.duke.edu/dspace/handle/10161/2172>>.
- **Kim K.-R**, Owens G, Kwon S.-I, 2010: Influence of Indian mustard (*Brassica juncea*) on rhizosphere soil solution chemistry in long-term contaminated soils: a rhizobox study. *J. Environ. Sci.* 22, 2010, 98-105.
- **Kim S.A**, Kamala-Kannan S, Lee K.J, Park J.J, Shea P.J, Lee W.H, Kim H.M, Oh B.T, 2013: Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite, *Chem. Eng. J.* 217, 2013, 54–60.
- **Kumpiene J**, Orea S, Renellab G, Menchc M, Lagerkvista A, Mauricea C, 2006: Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environ. Pollut.* 2006, 62-69.
- **Kumpiene J**, Solvita O, Giancarlo R, Mench M, Lagerkvist A, Maurice C, 2008: Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environ. Pollut.* Volume 144, 2006, 62-69.
- **Lee H.U**, Lee S.C, Lee S, Vrtnik S, Kim C, Lee S.G, Lee Y.B, Nam B, Lee J.W, Park S.Y, Lee S.M, Lee J, Sea-urchin-like iron oxide nanostructures for water treatment, *J. Hazard. Mater.* 262, 2013, 130–136.
- **Liang W**, Dai C, Zhou X, Zhang Y, 2014: Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Zinc Ions under Various Experimental Conditions. *PLoS ONE* 9(1) (online) [cit.2018.03.17], dostupné z <<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0085686>>.
- **Lin C**, Liu J, Liu L, Zhu T, Sheng L, Wang D, 2009: Soil amendment application frequency contributes to phytoextraction of lead by sunflower at different nutrient levels. *Environ. Exp. Bot.* 65, 2009, 410-416.
- **Li S**, Yan W, Zhang W, 2009: Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron(nZVI) with precision milling, *Green Chem.* 11, 2009, 1618–1626.
- **Li X**, Zhang W, 2007: Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticless a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* 111, 6939-6946.
- **Li X**, Xiao W, He G, Zheng W, Yu N, Tan M, 2012a: Pore size and surface area control of MgO nanostructures using a surfactant-templated hydrothermal process: high adsorption capability to azo dyes, *Colloids Surf. A* 408, 2012, 79–86.
- **Li X**, Yang Y, Zhang J, Jia L, Li Q, Zhang T, Qiao, K, Ma S, 2012b: Zinc induced phytotoxicity mechanism involved in root growth of *Triticum aestivum* L. *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 86, 2012, 198-203.
- **Li Y**, Li J, Zhang Y, 2012c: Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies, *J. Hazard. Mater.* 227–228, 2012, 211–218.
- **Mageshwari K**, Mali S.S, Sathyamoorthy R, Patil P.S, 2013: Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications, *Powder Technol.* 249, 2013, 456–462.
- **Masscheley H**, Delaune R, Patrick W, 1991: Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 1414–1419.
- **Matějů V**, 2006: *Kompedium Sanačních Technologíí*. 1 vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, s 280, Chrudim.
- **Ma X**, Gurung A, Deng Y, 2013: Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species, *Sci. Total Environ.* 443, 2013, 844–849.
- **Mench M**, Vangronsveld J, Beckx C, Ruttens A, 2006: Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environ. Pollut.* 144, 2006, 51-61.

- **Michálová Z**, Komárek M, Vítková M, Řečinská M, Ettler V, 2016a: Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese oxide and its surface-modified form in contaminated soils, *Appl. Geochem.* 75, 2016, 125-136.
- **Michálová Z**, Martínez-Fernandez D, Komárek M, 2017 Interactions of two novel stabilizing amendments with sunflower plants grown in a contaminated soil, *Chemosphere* Volume 186, 2017, 374-380.
- **Moore T.J**, Rightmire C.M, Vempat, R.K, 2000: Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil Sediment Contam.* 9 (4), 2000, 375-405.
- **Mueller N**, B. Nowack, 2010: Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles, *Elements* 6, 2010, 395-400.
- **Mueller N**, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, 2016: Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, 550-558.
- **Nurmi T**, Tratnyek P.G, Sarathy V, Baer C.B, Amonette J.E, Pecher K, 2005: Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 1221-1230.
- **O'Carroll D**, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C, 2013: Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.* 51, 2013, 104-122.
- **Petersen E.J**, Pinto R.A, Shi X, Huang Q, 2012: Impact of size and sorption on degradation of trichloroethylene and polychlorinated biphenyls by nanoscale zerovalent iron, *J. Hazard. Mater.* 243, 2012, 73-79.
- **Qiu X**, Fang Z, Yan X, Cheng W, Lin K, 2013: Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium-contaminated watershed, *Chem. Eng. J.* 220, 2013, 61-66.
- **Qiu X**, Z. Fang, X. Yan, F. Gu, F. Jiang, 2012: Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation, *Chem. Eng. J.* 193-194, 2012, 358-365.
- **Rai U.N**, Pandey S, Sinha S, Singh A, Saxena R, Gupta D.K, 2004: Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora L.*: impact of different amendments and Rhizobium inoculation. *Environ. Int.* 30, 2004, 293-300.
- **Rauret G**, Lopez-Sanchez J.F, Sahuquillo A, Barahona E, Lachica M, Ure A.M, Davidson C.M, Gomez A, Luck D, Bacon J, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller P, 2000: Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J Environ Monit* 2, 2000, 228-233.
- **Rongbing F**, Yingpin Y, Zhen X, Xian Z, Xiaopin G, Dongsu B, 2015: The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere*, 2015, 726-734.
- **Russel W**, Saville D.A, Schowalter W.R, 1989: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, s 225, Cambridge.
- **Ryant P**, Richter R, Hlušek J, Fryščáková E. 2003: Multimedialní učební texty z výživy rostlin: Mikroelementy v půdě (online) [cit.2018.03.28], dostupné z: <http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/a_in dex_agrochem.htm>.
- **Saleh N**, Kim H, Phenrat T, Matyjaszewski K, Tilton R.D, 2008: Lowry, Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environ. Sci. Technol.* 42, 2008, 3349-3355.
- **Sánchez A**, Recillas S, Font X, Casals E, González E, Puentes V, 2011: Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment, *Trends Anal. Chem.* 30 (3), 2011, 507-516.
- **Sanchez-Monedero M.A**, Mondini C, de Nobili M, Leita L, Roig A, 2004: Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. *Waste Manag.* 24, 2004, 325-332.
- **Singh R**, Manickam N, Mudiam M.K.R, Murthy R.C, Misra V, 2013: An integrated (nano-bio) technique for degradation of -HCH contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 258-259, 2013, 35-41.

- **Sposito G**, 2008: *The Chemistry of Soils*, second ed. Oxford University Press, New York, s. 342, New York.
- **Stefaniuk M**, Oleszczuk P, Sik Ok Y, 2016: Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *J. Chem. Eng.* 287, 2016, 618–632.
- **Sun Y-P**, Li X-Q, Zhang W-X, Wang H.P, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids Surf., A* 308, 2007, 60–66.
- **Tang S**, Lo I.M.C, 2013: Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications, *Water Res.* 47, 2013, 2613–2632.
- **Tao N.R**, Sui M.L, Lu J, Lua K, 1999: Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening, *Nanostruct. Mater.* 11, 1999, 433–440.
- **Tosco T**, Papini M.P, Viggi C.C, Sethi R, Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review, *J. Clean. Prod.* 2013, 10-21.
- **Trujillo-Reyesa J**, Peralta-Videa J, Gardea-Torresdeya J, 2014: Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution. *J. Hazard. Mater.* 280, 2014, 487–503.
- **Valko M**, Morris H, Cronin M.TD., 2005: Metals, toxicity and oxidative stress, *Curr. Med. Chem.* 12, 2005, 1161–1208.
- **Van der Perk M**, 2012: *Soil and water contamination*. CRC Press/Balkema, Leiden: 404, Leiden.
- **Van der Sloot H.A**, Heasman L, Quevauviller Ph, 1997: *Harmonization of Leaching/extraction Tests*. Elsevier, Amsterdam, 280 s, Amsterdam.
- **Vaněk V**, 2007: *Výživa polních a zahradních plodin*. 1 st ed Praha: AgroFert Holding a.s., 2007. s 176, Praha.
- **Venkatesha T.G**, Viswanatha R, Nayaka Y.A, Chethana B.K, Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles, *Chem.Eng. J.* 198–199, 2012, 1–10.
- **Vítková M**, Rákosová, Michálková, Komárek M, 2016: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *J. Environ. Manage.* 2016, 1-9.
- **Vítková M**, Rákosová S, Michálková Z., Komárek M, 2017: Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *J. Environ. Manage.* 2017: 1-9.
- **Vítková M**, Puschenreit M, Komárek M, 2018: Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. *Chemosphere*, 2018, 217-226.
- **Vykoukal Vít**, 2012. *Příprava a charakterizace nanoprášků slitin na bázi Sn*. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce doc. RNDr. Jiří Sopoušek, CSc. (online) [cit.2018.04.3], dostupné z: <https://is.muni.cz/auth/th/357183/prif_b/BP_VV.pdf>.
- **Wang C.B**, Zhang W, 1997: Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1997, 2154–2156.
- **Wang T**, Lin J, Chen Z, Megharaj M, Naidu R, 2014: Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution, *J. Cleaner Prod.* 83, 2014, 413–419.
- **Wang Z**, Shan X.-q, Zhang S, 2002: Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. *Chemosphere* 46, 2002, 1163-1171.
- **Wenzel W.W**, Brandstetter A, Wutte H, Lombi E, Prohaska T, Stinger G, Adriano D.C, 2002: Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165, 2002, 221-228.
- **Wenzel W.W**, Wieshammer G, Fitz WJ, Puschenreiter M, 2001: Novel rhizobox design to assess rhizosphere characteristics at high spatial resolution. *Plant Soil* 237, 2001, 3745
- **Yan W**, Lien H, Koel B.E., Zhang W, 2012: Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook, *Environ. Sci. Process. Impact.* 15, 2012, 63–77.
- **Zalewska M**, Nogalska A, 2014: Phytoextraction potential of sunflower and white mustard plants in zinc-contaminated soil. *Chil. J. Agric. Res.* 74, 2014, 485-489.

- **Zhang M**, He F, Zhao D, Hao X, 2011a: Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: effects of sorption, surfactants, and natural organic matter, *Water Res.* 45, 2011a, 2401–2414.
- **Zhangtao L**, Wang L, Meng J, Liu X, Xu J, Wang D, Brookes P, 2018: Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. *J.Hazard. Mater.*, 2018, 1-11.
- **Zhang W**, 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanopart. Res.* 5, 2003, 323–332.
- **Zhang X**, Lin S, Chen Z, Megharaj M, Naidu M, 2011b: Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism, *Water Res.* 45, 2011b, 3481–3488.
- **Zhang Y**, Li Y, Li J, Sheng G, Zhang Y, Zheng X, 2012: Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron, *Chem. Eng. J.* 185–186, 2012, 243–249.
- **Zhang Y**, Su Y, Zhou X, Dai C, Keller A.A, 2013: A new insight on the core–shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb(II) sequestration, *J. Hazard. Mater.* 263, 2013, 685–693.
- **Zhao X**, Liu W, Cai Z, Han B, Qian T, Zhao D, 2016: An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* Volume 100, 2016, 245-266.
- **Zhou H**, Han J, Baig S. A, Xu X, 2011: Dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by sodium carboxymethyl cellulose-stabilized Pd/Fe nanoparticles, *J.Hazard. Mater.* 198, 2011, 7–12.