



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VLIV NANOČÁSTIC RŮZNÝCH FOREM OXIDU TITANIČITÉHO NA VLASTNOSTI PŮDNÍ ORGANICKÉ HMOTY

INFLUENCE OF DIFFERENT FORMS OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON SOIL
ORGANIC MATTER PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marta Miklasová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1463/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Bc. Marta Miklasová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv nanočástic různých forem oxidu titaničitého na vlastnosti půdní organické hmoty

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše na téma vliv nanočástic na půdu, vlastnosti nanočástic oxidu titaničitého a použití metod termické analýzy pro studium fázových přeměn v půdní organické hmotě.
2. Příprava směsí oxidu titaničitého s modelovou půdou.
3. Změření vybraných termo–fyzikálních parametrů (stabilita vodních můstků, výparná enthalpie vody) u spikovaných a nespikovaných půd.
4. Zhodnocení získaných výsledků a diskuze.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Marta Miklasová
student(ka)

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Nanočástice představují potenciální riziko pro životní prostředí, mezi jehož složky patří i půda. V minulosti byly publikovány práce, které potvrdily negativní efekty nanočástic na půdní biotu, avšak studie zabývající se vlivem nanočástic na vlastnosti půdy jsou prozatím omezené. Proto se tato práce zabývá efektem 20 nm velkých nanočástic oxidu titaničitého na vlastnosti vody v půdní organické hmotě při různých relativních vlhkostech vzduchu, jimž byla půda vystavena. Při 43, 70 a 95 % převládají v půdě různé typy vody, tj. voda adsorbovaná na organickou hmotu, voda ve vodních molekulových můstcích a fázová voda. Pro studium vlivu nanočástic na vodu v půdní organické hmotě byla využita diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Bylo zjištěno, že nanočástice snižují stabilitu vodních molekulových můstků při 70% relativní vlhkosti vzduchu a obecně snižují výparnou entalpii vody, která je mírou schopnosti půdy zadržovat vodu. Dále byl pozorován vliv na celkovou vodu v půdě. Při nízkých relativních vlhkostech byly zjištěny rozdílné účinky rutilu a anatasu v důsledku jejich různé hydrofilicity. U vyšších relativních vlhkostí tento efekt zanikal. Jako poslední byla změřena entalpie tání ledu a výparná entalpie vody roztoků nanočástic pro potvrzení efektu nanočástic na vodu. U entalpie tání ledu došlo ke zvýšení hodnoty v porovnání s čistou vodou, zatímco u výparné entalpie došlo ke snížení hodnot, což potvrdilo účinek nanočástic jak na čistou vodu, tak i na vodu v půdě.

KLÍČOVÁ SLOVA

nanočástice TiO_2 , půdní organická hmota, diferenční kompenzační kalorimetrie, voda, vypařování

ABSTRACT

Nanoparticles present potential risk for environmental compartments including soil. Previous works have been focused on negative effects of nanoparticles on soil biota, however studies about the influence of nanoparticles on soil properties are still limited. This thesis investigates an impact of 20 nm titanium dioxide nanoparticles on selected water properties in soil organic matter exposed to air with various relative humidity. Indeed, at 43, 70 and 95 % dominate different water types, i.e. water adsorbed on soil organic matter, water in water molecular bridges and phase water, respectively. Differential scanning calorimetry (DSC) was used in the study. An important finding is that nanoparticles reduce the stability of water molecular bridges under 70% relative air humidity and generally reduce evaporation enthalpy of water, which represents the ability of the soil to retain water. In the next part the influence of nanoparticles on total water in soil was observed. Under low relative humidity, rutile and anatase affected soil in different ways due to their various hydrophilicity. Under higher relative humidity this effect disappeared. In the last part, ice melting and water evaporation enthalpies of nanoparticle solutions were measured to confirm the presumed effect of nanoparticles on water. The ice melting enthalpy of the solutions was higher relatively to pure water, while the evaporation enthalpy showed a reverse trend (decrease). This confirmed the effects of nanoparticles both for pure water and soil water.

KEYWORDS

titanium dioxide nanoparticles, soil organic matter, differential scanning calorimetry, water, evaporation

MIKLASOVÁ, M. *Vliv nanočástic různých forem oxidu titaničitého na vlastnosti půdní organické hmoty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 84 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu mé diplomové práce, doc. Ing. Jiří Kučeríkovi, Ph.D. za cenné rady při zpracovávání mé diplomové práce a motivaci do dalšího studia. Rovněž bych chtěla poděkovat mému manželovi a rodině za trpělivost a nesmírnou podporu během mého studia.

OBSAH

Úvod	9
1 Obecná charakterizace nanočástic, jejich dělení a využití	10
1.1 Struktura a vlastnosti.....	10
1.1.1 Uspořádání v multivrstvách (mutlifázích).....	10
1.1.2 Obecné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti	11
1.2 Dělení nanočástic	12
1.3 Využití.....	14
1.3.1 Zdravotnictví	16
1.3.2 Kosmetika.....	16
1.3.3 Životní prostředí	16
1.3.4 Elektronika.....	16
1.3.5 Energetika	17
1.3.6 Strojírenství	17
1.4 Environmentální riziko	17
1.4.1 Atmosféra	18
1.4.2 Povrchová voda	18
1.4.3 Výfukové plyny	19
1.4.4 Odpadní voda.....	20
1.4.5 Průmyslová výroba	20
1.4.6 Lidský organismus.....	20
2 Nanočástice TiO ₂	21
2.1 Vlastnosti TiO ₂ a jejich nanočástic	21
2.1.1 Formy TiO ₂ a jejich charakteristika.....	21
2.1.2 Vlastnosti nanočástic TiO ₂	23
2.2 Příprava	23
2.2.1 Metoda sol–gel	23
2.2.2 Hydrotermální a solvotermální metoda	24
2.2.3 Chemická a fyzikální depozice z plynné fáze	24
2.2.4 Syntéza pomocí micel a reverzních micel	25
2.3 Využití TiO ₂	25
2.3.1 Fotovoltaický (solární) článek	26
2.3.2 Produkce H ₂	26
2.3.3 Detektor plynů	26
2.3.4 Léčba nádorového onemocnění	26
2.3.5 Antibakteriální a samočistící aplikace	27
2.3.6 Čištění odpadních vod	27

2.4	Vliv na životní prostředí	27
3	Půda a vliv nanočástic na její vlastnosti	28
3.1	Základní složky půdy	28
3.1.1	Anorganická složka	28
3.1.2	Půdní organická hmota	28
3.1.3	Půdní ekosystém	30
3.1.4	Póry, půdní voda, vzduch	31
3.2	Funkce půdy	31
3.2.1	Zadrž vody v půdě	32
3.2.2	Sekvestrace uhlíku	33
3.2.3	Růst rostlin	34
3.2.4	Dekontaminace	35
3.3	Vliv nanočástic na vlastnosti půdy	35
3.3.1	Vliv nanočástic na půdní organismy	35
3.3.2	Vliv nanočástic na rostliny	36
3.3.3	Agregace, retence a mobilita nanočástic v půdě	37
3.3.4	Vliv půdy na dostupnost nanočástic	38
3.3.5	Vliv nanočástic na imobilizaci těžkých kovů v půdě	38
3.3.6	Vliv nanočástic na vodu v půdě	39
4	Diferenční kompenzační kalorimetrie	39
4.1	Princip metody	39
4.2	Základní dělení DSC	40
4.2.1	DSC s tepelným tokem	40
4.2.2	DSC s kompenzací výkonu	41
5	Cíl diplomové práce	42
6	Experimentální část	43
6.1	Použité přístroje, pomůcky a chemikálie	43
6.1.1	Zařízení související s diferenční kompenzační kalorimetrií	43
6.1.2	Ostatní přístroje a pomůcky	43
6.1.3	Chemikálie	43
6.2	Použitá půdní matrice	43
6.3	Pracovní postup	43
6.3.1	Příprava vzorků nano-TiO ₂	43
6.3.2	Příprava relativních vlhkostí vzduchu	44
6.3.3	Metoda měření stability vodních molekulových můstků	44
6.3.4	Metoda měření výparné entalpie vody/množství vody v půdě	44
6.3.5	Vliv nanočástic TiO ₂ na čistou vodu	44

7	Výsledky a diskuze.....	45
7.1	Stanovení stability vodních molekulových můstků	45
7.1.1	Popis DSC záznamu – stabilita WaMB	45
7.1.2	Vyhodnocení získaných hodnot u měření stability WaMBu.....	46
7.2	Stanovení výparné entalpie vody a množství odpařené vody ve vzorku	49
7.2.1	Popis DSC záznamu – výparná entalpie vody v půdě	49
7.2.2	Vyhodnocení získaných hodnot výparných entalpií vody	51
7.2.3	Vyhodnocení získaných hodnot množství odpařené vody	54
7.3	Stanovení efektu nano-TiO ₂ na čistou vodu.....	59
7.3.1	Popis DSC záznamu – entalpie tání vody a výparná entalpie vody	59
7.3.2	Vyhodnocení získaných hodnot tání vody a výparné entalpie vody	61
8	Shrnutí výsledků práce	64
	Závěr.....	65
	Seznam použitých zdrojů	66
	Seznam použitých zkratk a symbolů	75
	Seznam obrázků.....	78
	Seznam tabulek.....	80
	Přílohy	81

ÚVOD

Částice velikosti nanometrů jsou na Zemi přítomny již po miliony let (jíly, minerály, produkty bakterií) a využívány člověkem po tisíce let [1,2]. Naopak výroba umělých nanomateriálů začala až před několika desetiletími [2].

Nanotechnologie a výzkum nanočástic je tedy znám již od minulého století. Jeden z prvních vědců, který představil svět nanotechnologie, byl Richard P. Feynman. Držitel Nobelovy ceny přednesl princip nanotechnologie r. 1959 na své přednášce „Tam dole je spousta místa“ [3]. Pojem „nanotechnologie“ však definoval až Norio Tanaguchi v roce 1974 [4]. Od té doby se znalosti o nanosvětě a využití nanočástic značně rozvinuly.

Nanomateriály nalézají své uplatnění v široké škále produktů a procesů. Jedná se o miliony tun materiálu, které má své využití v komerční sféře nebo se tvoří jako vedlejší produkt lidské činnosti [5]. S rostoucím zájmem a aplikací nanočástic se také zvyšuje jejich uvolňování a akumulace v životním prostředí, kde mohou mít negativní účinky [3,5]. Právě efekt nanočástic na lidské zdraví a životní prostředí je stále více diskutován vědeckou obcí [6]. V současnosti již existuje mnoho prací zabývajících se těmito efekty jak u přirozeně se vyskytujících koloidů, jakými jsou anorganické minerály či organické biopolymery, tak i u nanočástic vytvořených uměle [2].

S přibývajícím informacemi o možném vlivu nanočástic vyplouvají na povrch další dotazy, které čekají na své zodpovězení. Jelikož se jedná o velmi komplexní téma je nutné zodpovědět otázky jakými jsou například: Jaké koncentrace nanočástic lze očekávat v různých složkách životního prostředí? Jak budou nanočástice ovlivňovat dané složky prostředí? Jakou metodu zvolit pro studium efektů nanočástic na životní prostředí či jejich detekci? Budou se efekty různých druhů nanočástic lišit v různém prostředí [6]?

Obecně je tedy pro posouzení rizika nutné porozumět jejich chování v daných exponovaných částech životního prostředí, tedy vodě, půdě, ovzduší či živých organismech. Výzkum se zaměřuje na chování nanočástic v různých prostředích, jejich mobilitu, ekotoxicitu či perzistenci [1,5]. Znalost těchto vlastností je nezbytná pro úplné posouzení celkového efektu, je ale nutné znát i jejich reaktivitu, tedy schopnost interagovat s jinými látkami a částicemi. Přesné určení jejich environmentálního rizika vyžaduje vývoj a aplikaci účinných metod [5]. Zjištěné informace by se měly brát v potaz při jejich výrobě a aplikaci z důvodu možného negativního vlivu na životní prostředí [6].

Nanočástice oxidů a hydroxidů mají potenciál pro využití v mnoha odvětvích průmyslu [7]. Nanočástice oxidu titaničitého, které jsou předmětem této práce, patří mezi celosvětově nejvíce používané nanočástice [6]. S jejich zvýšenou produkcí roste míra potenciálního vylučování do životního prostředí. Tato práce se zaměřila na vliv těchto nanočástic na jednu ze složek životního prostředí, a to půdu, resp. vodu v půdní organické hmotě.

1 OBECNÁ CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC, JEJICH DĚLENÍ A VYUŽITÍ

Základní komponentou nanotechnologie jsou nanočástice [8]. Ty lze definovat jako částice v rozmezí velikosti 1-100 nm [9]. Nanomateriál lze definovat různým způsobem. Např. Evropská unie jej definuje jako přírodní či člověkem vytvořený materiál, který obsahuje částice rozptýlené, ve formě agregátu nebo aglomerátu, kde 50 % a více částic má alespoň vnější rozměr v rozsahu 1-100 nm. Jiná definice popisuje nanočástice jako objekt s alespoň jednou dimenzí v rozmezí 1-100 nm [10].

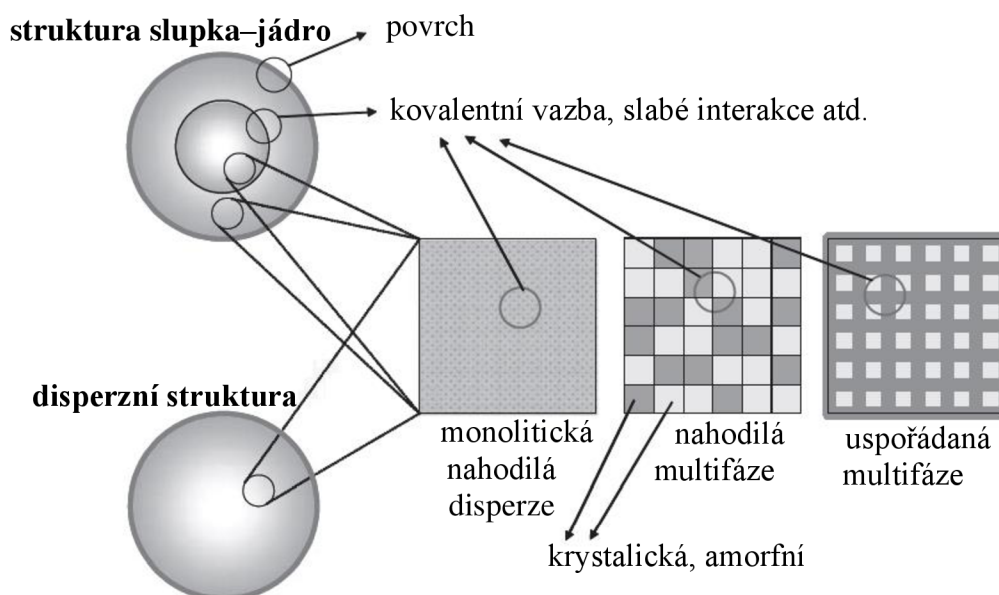
1.1 Struktura a vlastnosti

Nanočástice vykazují jedinečné chemické, fyzikální či biologické vlastnosti v porovnání s příslušnými částicemi ve větších rozměrech. Mohou nabývat kulovitěho, trubicovitěho či nepravidelněho tvaru. V návaznosti na celkovém uspořádání těchto materiálů lze strukturu dělit na 0D, kdy délka, výška a šířka jsou v rozměru nano, 1D, kde dva rozměry jsou v nano měřítku (nanotrubičky), 2D, u které je pouze jedna dimenze v nano rozměru (nanofilmy, nanovrstvy) a 3D (soustava nanotrubiček nebo jiné uspořádání nanočástic) [8,11].

1.1.1 Uspořádání v multivrstvách (multifázích)

Povrch a vnitřní struktura materiálu nebo částice je běžně definována v multivrstvách (multifázích). Z makroskopického hlediska se částice skládá z povrchu a vnitřní části. Vnější, povrchová vrstva obsahuje molekuly a atomy, jejichž reaktivita (aktivita) se liší od reaktivity částice jako celku, a to i v případě složení částice z jediné sloučeniny [12].

Vnitřní struktura může být monolitického charakteru, či jako typ slupka-jádro (viz. obr. 1.1). Pokud jádro neobsahuje žádné atomy ani molekuly jedná se o tzv. typ duté částice. U typu slupka-jádro se povrch, slupka a jádro skládá buď z jedné nebo několika fází (multifáze), které jsou uspořádané či nahodilé. Pokud jedna z fází dané multifáze není ničím vyplněna, jedná se o pórovitou strukturu [12]. Jednotlivé fáze drží pohromadě pomocí kovalentních vazeb, van der Waalsových sil, elektrostatických sil, vodíkových můstků atd [9].

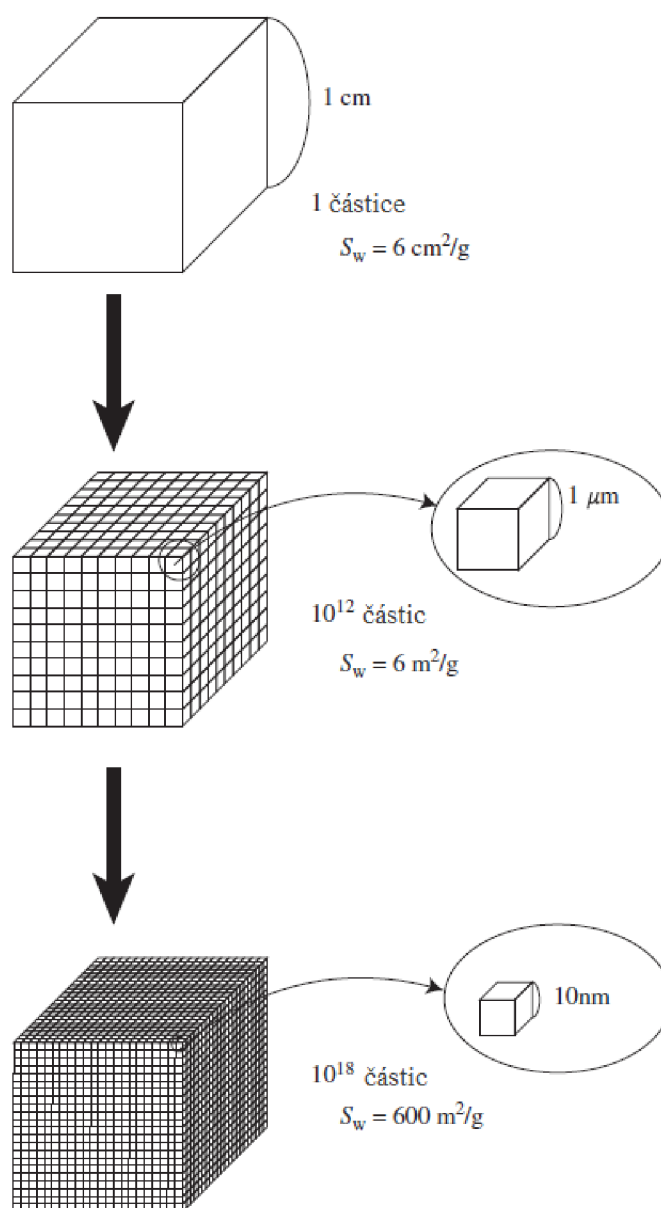


Obr. 1.1 Struktura nanočástic z hlediska multivrstev (multifází). Převzato z [12] a upraveno.

1.1.2 Obecné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti

Fyzikální, biologické či chemické vlastnosti jednotlivých atomů a molekul tvořící nanočástice nelze srovnávat s vlastnostmi materiálu jako celku. Rozdíl je způsoben změnou vazby atomu či molekuly, které tvoří finální nanočástice. V důsledku velmi malé velikosti disponují nanočástice vysokým specifickým povrchem na jednotku objemu, která s rostoucí velikostí částic klesá [9].

Závislost specifického povrchu na velikosti si lze představit jako krychli (viz. obr. 1.2) o straně 1 cm, která se rozdělí na krychle o straně 1 μm . Dochází ke zvýšení počtu částic na 10^{12} , po dělení na 10 nm je počet částic 10^{18} . Zde jsou velmi důležité atomy lokalizované na povrchu, které mají vyšší aktivitu než atomy uvnitř částic, což usnadňuje kontakt s jinými materiály [12].



Obr. 1.2 Ukázka závislosti specifického povrchu S_w na velikosti částice. Převzato z [12] a upraveno.

Mezi další charakteristiky patří i optické vlastnosti, kdy absorpce a emise dané vlnové délky je řízena také právě velikostí nanočástic, což udává různou barevnost nanočástic [3]. Díky své velikosti mají nanočástice také lepší propustnost skrze biologickou membránu, jedná se o zesílený permeační a retenční účinek [12].

Nanočástice vynikají také svými magnetickými a elektrickými vlastnostmi jako vodivost, polovodivost či odpor [8]. Díky svým vlastnostem mohou nanočástice zvýšit tepelnou vodivost pevného materiálu. Dobré magnetické vlastnosti nanočástic jsou dány vnitřním nerovnoměrným rozložením elektronů, které závisí hlavně na postupu přípravy daných nanočástic. Bylo zjištěno, že nejlepší magnetické vlastnosti mají nanočástice velikosti < 20 nm [3]. Nanočástice se dále vyznačují vysokou reaktivitou, stabilitou a citlivostí na faktory jako vlhkost, teplo a světlo. Mohou mít korozivní, antikorozní účinky, oxidační, redukční vlastnosti atd [8].

Syntéza nanočástic je různorodá, může probíhat v pevné, kapalně či plynné fázi [9]. Ve většině případů musí být povrch syntetizovaných nanočástic stabilizován v důsledku jejich vysoké chemické reaktivity či tendence shlukovat se, což zapříčiňuje hlavně jejich velikost, tvar a struktura [3,9].

1.2 Dělení nanočástic

Nanočástice se mohou dělit dle různých hledisek. Podle původu se obecně dělí na přírodní, vyrobené pro průmyslové využití a vytvořené nepřímo v důsledku lidské činnosti [5]. Přírodní nanočástice vznikají sopečnou činností, mohou být součástí mořského aerosolu a půdních koloidů¹. Do přírodních nanočástic patří také viry, proteiny, DNA atd [12]. Mezi průmyslově vyráběné nanočástice patří např. uhlíkové nanotrubičky, fullereny, nanočástice kovů, oxidů kovů, oxidy atd. Nanočástice vzniklé nepřímo lidskou činností jsou např. saze, emise z výfukových plynů či černý uhlík [77].

Dalším parametrem mohou být jejich vlastnosti, tvar či velikost [3]. Nanočástice se vyskytují ve formě kovů a jejich oxidů, polymerů, uhlíkatých materiálů, polovodičů, organické či biologické. Různorodé jsou i jejich tvary jako například disky, trubičky, válce atd [9]. Tab. 1-1 shrnuje základní klasifikaci dle původu a složení [5].

¹ Koloid je pro disperzní soustava obsahující částice, které svou velikostí spadají do rozmezí 1 nm až 1000 nm.

Tab. 1-1 Přehled klasifikace nanočástic dle původu a kompozice. Převzato z [5] a upraveno.

	Původ		
	Přírodní	Průmyslově vyrobené	Vzniklé nepřímo lidskou činností
Anorganické	Křemičitany	Oxidy kovů	Kovové katalyzátory
	Oxidy/hydroxidy	Kvantové tečky ²	Oxidy
	Uhličitany		Popílek
	Fosfáty		Jemný prach
Organické	Huminové kyseliny	Lubrikanty	Polymery
	Proteiny	Barvy a pigmenty	Jemný prach
	Peptidy	Fulereny	
	Biokoloidy	Uhlíkové nanotrubičky	

Dle fyzikálně-chemických charakteristik lze nanočástice dělit na uhlíkaté nanočástice, kovové, keramické, polovodičové a organické (polymerní) [3].

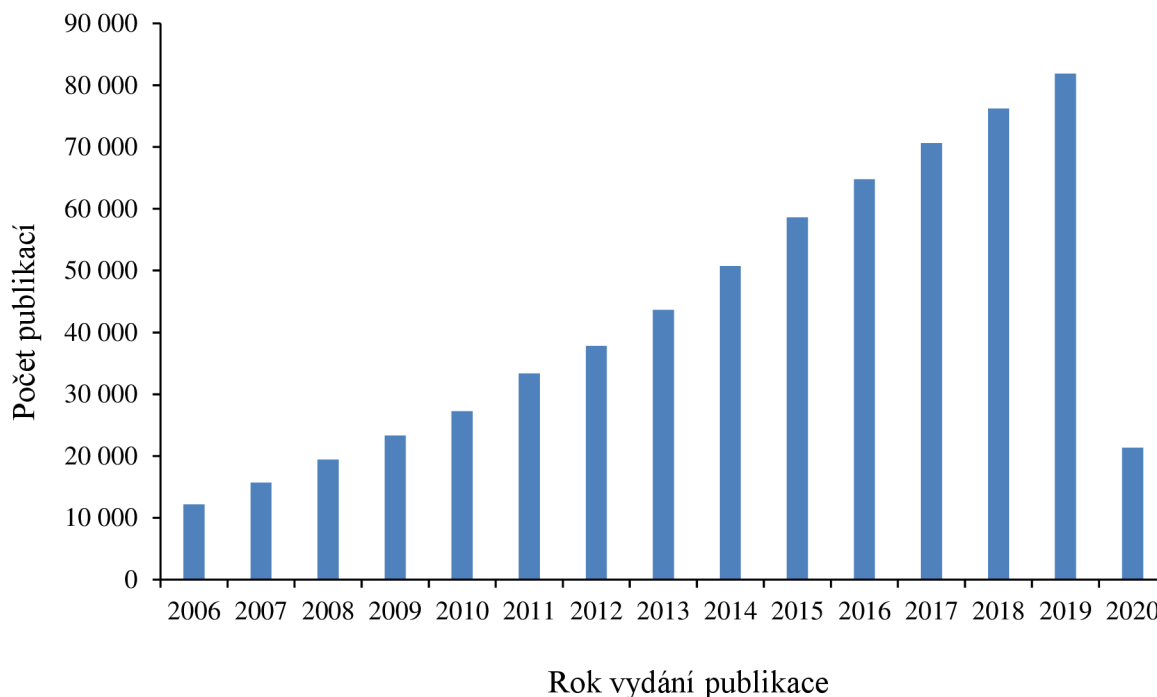
- a) Nanočástice na bázi uhlíku – mezi neznámější patří fullereny a uhlíkové nanotrubičky. Fullereny jsou tvořeny 5-6 úhelníkovou uhlíkatou strukturou tvořící dutou kouli. Jejich atraktivita spočívá v dobré elektrické vodivosti, struktuře, elektronové afinitě a univerzálnosti. Neznámější fullereny jsou tvořeny C₆₀ a C₇₀ s průměrem 7,114 a 7,648 nm. Nanotrubičky obvykle dosahují průměru 1-2 nm. Lze je popsat jako do ruličky zformovaný grafitový plát. Využívají se např. jako účinný adsorbent plynů při remediaci životního prostředí [3].
- b) Nanočástice na bázi kovu – tvořeny z kovových prekurzorů [3]. Prakticky všechny kovy mohou být syntetizovány do svých nanočástic. Mezi používané patří Cd, Cu, Fe, Au, Ag, Zn, Pb atd. Mezi jejich vlastnosti patří velký povrch k objemu, velikost pórů, povrchový náboj, hustota a jiné [8]. Např. nanočástice zlata se díky svým velmi dobrým opticko-elektrickým vlastnostem využívají pro zvýšení kvality snímků SEM [3]. Kovové nanočástice se vyskytují i ve formě oxidů jako nanočástice oxidů železa (Fe₂O₃, Fe₃O₄), hliníku (Al₂O₃), titanu (TiO₂) a křemíku (SiO₂) [8].
- c) Keramické – jedná se o anorganické nekovové látky, které se připravují pomocí ohřevu a postupného chlazení. Využívají se např. jako katalyzátory [3].
- d) Polovodičové – materiál s vlastnostmi na pomezí kovů a nekovů. Využívá se ve fotokatalýze [3].

² Kvantová tečka je hraničená oblast polovodiče o průměru cca 30 nm a výšce 8 nm, schopná v důsledku nižší energie ve srovnání s energií vodivostního pásu okolního polovodiče vázat elektrony.

e) Organické (polymerní) – nanočástice na organické bázi. Jedná se např. o liposomy³, micely⁴ atd. Jedná se o biologicky rozložitelné, netoxické částice, citlivé na světlo a teplo [8]. Většinou mají sférický nebo kapsulární tvar [3]. Díky těmto vlastnostem se mohou využívat k cílenému podávání léčiv [8].

1.3 Využití

Zájem o nanočástice stále více roste. Tuto skutečnost potvrzuje i počet článků, který se každým rokem zvyšuje. Na obr. 1.3 lze vidět nárůst článků obsahující téma „nanočástice“ v databázi Web of Science [14]. Se zájmem se zvyšuje i jejich aplikace v různých odvětvích díky jejich jedinečným vlastnostem.



Obr. 1.3 Závislost počtu publikací o nanočásticích ve vědecké databázi WEB of Science na roku vydání daných publikací (rok 2006–2020). Převzato z [14] a upraveno.

Mnoho aplikací se soustředí na potřeby spotřebitelů. Mezi ně patří využití ve zdravotnictví, fitness, elektronice, potravinách a nápojích, automobilový průmysl a jiné. Atraktivita pojmu „nano“ razantně narůstá, a proto se stává součástí názvů velkého množství komerčních produktů jako nano–vzduchový filtr, nano–krém proti stárnutí, nano–tašky, nano kalhoty atd [9]. Přehled nejvyužívanějších produktů v jednotlivých odvětvích je zobrazen v tab. 1-2 a rozepsán v jednotlivých podkapitolách.

³ Liposom je uměle vzniklá kulovitá struktura vytvořená z lipidové dvouvrstvy.

⁴ Micely jsou koloidní disperze s hydrofobní a hydrofilní částí.

Tab. 1-2 Přehled nejvyužívanějších produktů v jednotlivých odvětvích. Převzato z [9] a upraveno.

Zdravotnictví	Antibakteriální přípravky (Ag) Detekce (Au, Ag) Biosenzory (oxidy kovů) Diagnostika nádorových onemocnění, řízené dávkování léčiv (magnetické nanočástice) Fungicidy (ZnO) Kontrastní látky pro MRI (Fe ₂ O ₃)
Spotřební zboží a produkty osobní potřeby	Aditiva do barev (odolnost proti otěrům) Ochranná vrstva na sklo proti oslnění (TiO ₂) Opalovací krém (ZnO, TiO ₂) Textilie odpuzující vodu a nečistoty
Životní prostředí	Řízená aplikace herbicidů a pesticidů Remediacce půdy (TiO ₂) Čištění vody (TiO ₂)
Elektronika	Nátěry a spojovací materiály pro optická vlákna (Si) Displej technologie Elektronické obvody (Cu, Al) Magnetické částice pro zvýšení hustoty ukládání dat (Fe)
Energetika	Materiály pro palivové články (uhlíkové nanotrubičky) Katalyzátory pro palivové technologie Grätzelův článek ⁵ (TiO ₂ , ZnO) Vylepšené elektrody v bateriích

⁵ Grätzelův článek je solární článek, založený na zachycení světla na barvivem fotosenzitizované polovodivé anodě s následnou regenerací barviva elektrolytem.

Strojírenství	<p>Chemické senzory</p> <p>Molekulární síta</p> <p>Pigmenty (kovy a jejich oxidy)</p> <p>Lubrikanty</p> <p>Zapalovací svíčky (kovové a keramické prášky)</p> <p>Nátěry odolné proti otěru (Al_2O_3)</p>
----------------------	--

1.3.1 Zdravotnictví

O nanočástice ve zdravotnictví roste zájem hlavně díky jejich schopnosti dopravit léčivo v těle na místo určení s větší přesností, vyšším účinkem léčiva a nižšími vedlejšími účinky [3]. Např. organické nanočástice jako micely či liposomy jsou díky své struktuře, kapacitě a stabilitě vhodné pro aplikaci v tomto odvětví [8].

Většina polovodičových a kovových nanočástic má vysoký potenciál pro diagnostiku a léčbu rakoviny, a to hlavně díky jejich povrchovým vlastnostem, které zvyšují rozptyl a absorpci světla. Např. nanočástice stříbra mají schopnost přeměnit absorbované světlo v lokální tepelnou energii, což lze využít u ozařování nádorů [3].

Nanočástice stříbra jsou dále využívány pro antimikrobiální účinek v obvazech, katetrech či různých výrobcích pro domácnost. Pro svou antimikrobiální aktivitu se využívají také nanočástice ZnO, Cu, Ni či TiO_2 [3].

1.3.2 Kosmetika

Použití nanočástic jako oxid titaničitý či oxid zinečnatý v kosmetice, resp. v opalovacích krémech přináší mnoho pozitiv oproti konvenčním krémům. Zmíněné nanočástice jsou transparentní pro viditelné světlo a zároveň dokážou absorbovat a odrazit UV paprsky čímž zvyšují účinnost opalovacích krémů. Dále se v některých rtěnkách využívá oxid železa jako pigment [8].

1.3.3 Životní prostředí

Nanočástice se v životním prostředí mohou využívat např. pro odstranění těžkých kovů (Hg, Cd, Pb, As). Jako sorbent se využívá např. supermagnetické nanočástice oxidů železa [3]. Ionty těžkých kovů spontánně absorbují na nanočásticích a vzniklý komplex je poté odstraněn použitím slabého magnetického pole [15].

Dále jsou nanočástice využívány v životním prostředí pro svou funkci fotokatalyzátoru, kdy napomáhají k degradaci látek [15]. Ta je účinná díky velkému specifickému povrchu nanočástic [3]. Nanočástice se uplatňují také při odstranění ropných látek při jejich úniku do životního prostředí. Využití nanočástic při remediaci může pomoci ke snížení ceny, ale musí se brát v potaz jejich potenciální riziko. Proto se musí před jejich aplikací posoudit bezpečnost pro životní prostředí [15].

1.3.4 Elektronika

Poptávka po velkoformátových displejích s vysokým jasem, jak u počítačového monitoru, tak u televizorů, se neustále zvyšuje. Pro splnění kvality obrazu těchto parametrů se využívají právě nanočástice. Např. u LED obrazovek se využívá nanokrystalický telurid olova, sulfid

kadmia či selenid zinečnatý. Dále se s vývojem mobilních telefonů a notebooků zvyšuje nárok na hmotnost a kapacitu baterií. Při použití nanokrystalického niklu či kovových hydridů se u baterie zvyšuje životnost a výdrž [8].

1.3.5 Energetika

Z důvodu snižujících se zásob fosilních paliv, se hledají znovu obnovitelné zdroje energie s dobrou dostupností a nízkou cenou. Nanočástice se svým velkým povrchem, optickými a katalytickými vlastnostmi představují jednu z možností úprav systémů pro uchování energie. Nanočástice se hojně využívají při fotoelektrochemickém a elektrochemickém rozkladu vody, kdy se tvoří energie [3].

1.3.6 Strojírenství

Nanočástice se uplatňují i ve strojírenství jako nátěry, maziva či adhezivum. Procesy tření, opotřebení a mazání lze u kovů či polymerů korigovat právě zakomponováním nanočástic do materiálu, kdy v kontaktní oblasti poskytují nižší tření a opotřebení a zvyšují mechanickou pevnost. Použití nátěrů s nanočásticemi na bázi Ti, Al či C se zvyšuje pevnost a odolnost proti opotřebení materiálu [3].

1.4 Environmentální riziko

Využití nanomateriálů s sebou přináší i jistá rizika pro životní prostředí [3]. Nanomateriály mohou být uvolňovány nepřímým způsobem, a to bodovými zdroji jakými jsou výrobní závody či skládky nebo pohyblivé zdroje jako automobily či opotřebením materiálů obsahující nanočástice [1,3]. Dále mohou být zanášeny do životního prostředí přímou cestou při remediaci půdy či vody [1].

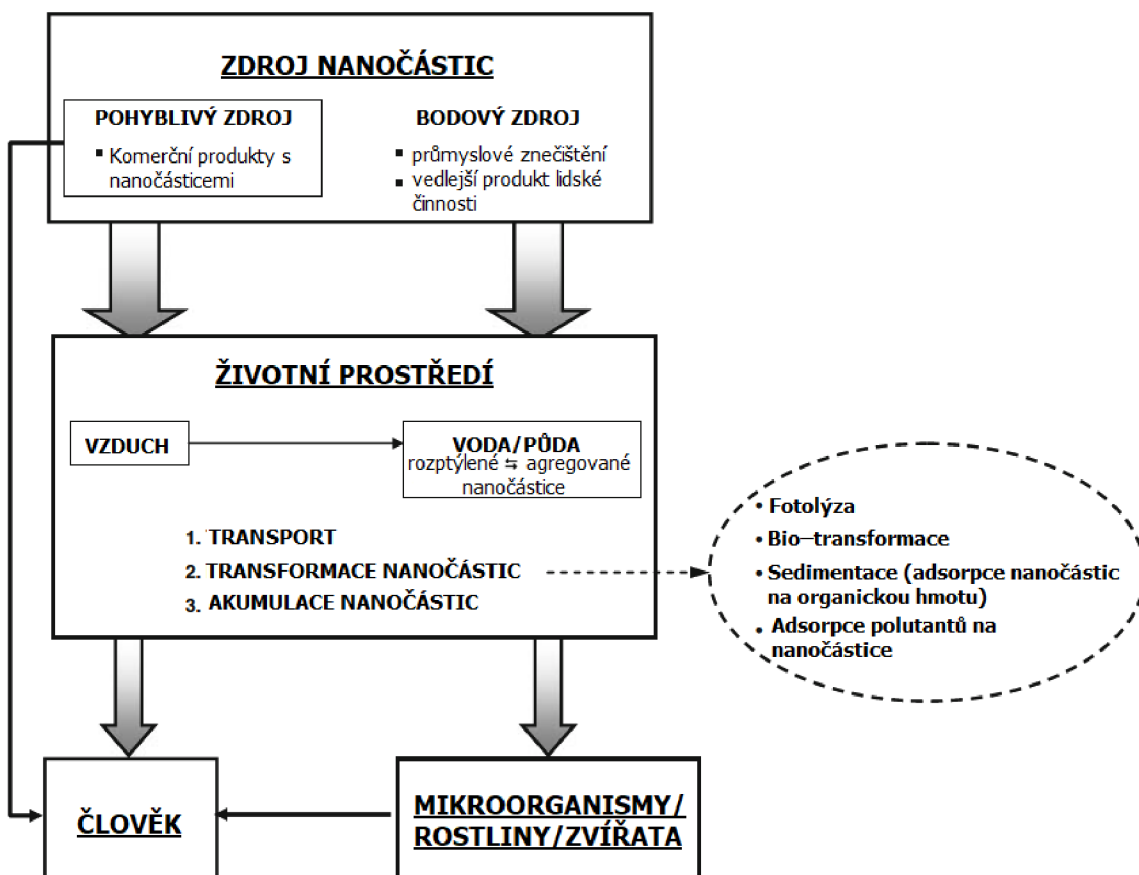
Užitné vlastnosti jako velmi malá velikost, velký povrch či vysoká reaktivita, které jsou považovány za přednosti nanočástic, mohou mít negativní účinky na životní prostředí [3]. Vliv nanočástic nemůže být zohledňován, při jejich účinku hraje roli nespočet parametrů, proto je složité určit přesný osud nanočástic v životním prostředí [15].

Nanočástice se například mohou shlukovat, přičemž mohou vznikat sekundární, větší částice s odlišnými vlastnostmi [12]. Povrch nanočástic se neustále modifikuje v závislosti na prostředí a jejich vzájemnou interakcí. Proto efekt nanočástic nezávisí pouze na stavbě, velikosti, aditivech či procesu syntézy, ale také na fyzikálně-chemickém vývoji okolí [15].

Nanočástice mohou mít vliv na životní prostředí:

- přímý vliv na biotu způsobující toxicitu,
- změny v biodostupnosti nutrientů a toxických látek,
- nepřímý vliv příčinou jejich interakce s přírodními organickými látkami (např. vliv na vlastnosti vody v půdní organické hmotě) [5,77],
- změny v mikrostruktuře životního prostředí,
- zvýšení či snížení toxicity organických polutantů [5].

Důležité pochody a transformace nanočástic v životním prostředí jsou znázorněny na obr. 1.4.



Obr. 1.4 Důležité pochody a transformace nanočástic v životním prostředí. Převzato z [8] a upraveno.

1.4.1 Atmosféra

Do ovzduší je každým rokem emitováno až 2,5 miliard tun nanočástic. Jedná se o emise umělého či přírodního charakteru. Mezi emitované přírodní nanočástice patří především soli pocházející z mořské vody a půdní částice z pevniny. Nanočástice umělého charakteru se dostávají do ovzduší především lidskou činností. Jedná se o submikronové částice obsahující ve vysokých koncentracích např. dusičnany, sírany, těžké kovy a jiné [12].

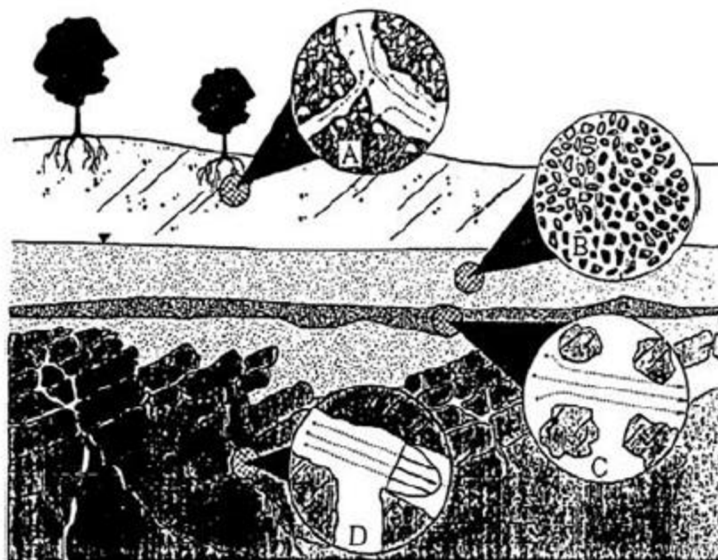
Bylo zjištěno, že člověk vdechne denně až několik tisíc částic na cm^3 v čistém prostředí, v prašných oblastech až stovky tisíc. Velikost vdechnutých částic se pohybuje v rozmezí 10 nm až několik desítek μm . Dále je známo, že jemné částice mohou mít negativnější účinky na zdraví člověka než hrubé částice [12]. Například v nedávném epidemiologickém výzkumu byla zjištěna souvislost mezi částicemi $\text{PM}^{6.2.5}$ (částice o velikosti $<2,5 \mu\text{m}$ obsahující nanočástice) a úmrtností v důsledku plicního a kardiovaskulárního onemocnění [12,16].

1.4.2 Povrchová voda

Obecně se částice ve vodě vyskytují jako koloidy (např. oxidy hliníku, křemíku, huminové či fulvinové kyseliny). Jejich velikost závisí především na prostředí, ale typicky se jedná o částice $<500 \text{ nm}$. Koncentrace koloidních částic v povrchové vodě se pohybuje mezi 10^{11} - 10^{20} částic na m^3 , závisí však hlavně na geochemických vlastnostech kolektoru [12].

⁶ PM (z anglického particulate matter) jsou pevné drobné částice rozptýlené ve vzduchu, které jsou tak malé, že mohou být unášeny vzduchem.

Na obr. 1.5 je znázorněn pohyb koloidních částic v jednotlivých půdních vrstvách. Vrstva nejbližší povrchu A je heterogenní složená z makropóru vytvořených v kořenech blízko povrchu země. Při dešti se koloidy pohybují skrze makropóry naplněné vodou. V nasycené homogenní porézní vrstvě B (písková vrstva) se větší část koloidních částic zachytí (mechanismus pískového filtru). Ve vrstvě C (šterk) a D (skalní lože), která má vysokou propustnost, částice snadno procházejí [12].



Obr. 1.5 Koncept pohybu koloidních částic v půdní vrstvě [12].

Studie ukázaly, že nanočástice mohou působit toxicky na vodní organismy jako jednobuněčné bakterie, prvoky a mnohobuněčné hrotnatky či ryby. Byl zjištěn negativní účinek uhlíkových nanotrubiček na růst prvoků, dále byla prokázána toxicita pro dýchací ústrojí pstruha duhového [1].

Nanočástice se projevují vysokou stabilitou ve formě koloidů. Je tedy velmi důležité znát efekt této formy nanočástic. Zároveň tyto zjištěné charakteristiky mohou mít velký potenciál pro další využití nanočástic [12].

1.4.3 Výfukové plyny

Ve většině případů je studium vlivu nanočástic z výfukových plynů zkoumáno jako vliv jemných částic, do kterých nanočástice patří. Jedná se o rozmezí několika nm až přibližně 300 nm [16]. Za největší zdroje výfukových plynů jsou považovány hlavně velkoplošná spalovací zařízení a dieselové motory se stacionárním a přenosným použitím. U stacionárních spalovacích zařízeních se využívá jako palivo převážně olej, plyn či uhlí. U lehčích paliv je rychlost emise částic nižší, naopak množství jemných emitovaných částic se zvyšuje [12].

Většina velkých částic obsažených ve výfukových plynech ze spalování práškového uhlí je tvořena přímo z popela, který byl součástí uhlí. Jemné částice lze klasifikovat do dvou skupin. První z nich vzniká vypařováním kovů obsažených v uhelném popelu při spalování uhlí. Tyto páry kovů jsou následně přeměněny na částice při procesu chlazení výfukových plynů. Druhý typ jsou částice uhlíku vytvořené v plynné fázi, tzv. saze [12].

Za určitých podmínek zde existuje i korelace mezi průměrem částic kovu a jejich obsahem v uhelném popelu při spalování. Bylo zjištěno, že u vysoce vroucích kovů jako hliník se jejich

obsah se změnou průměru částic nemění. Avšak u kovů s nižším bodem varu (kadmium, olovo, arsen) se množství částic zvyšovalo se snižujícím se průměrem [12].

U diesellových motorů se částice skládají hlavně z nespáleného uhlíku vzniklého nedokonalým spalováním. Bylo zjištěno, že celková koncentrace částic se zvyšuje se zvyšováním rychlosti zátěže naftového motoru. Dále byly ve výfukových plynech nalezeny jemné primární částice o velikosti několik desítek nm [12]. Automobilové společnosti vyvinuly filtr pevných částic, který dané částice zachycuje. Bylo zjištěno, že většina částic je tímto filtrem odstraněna, nanočástice velikosti několik desítek nm stále uniká [16].

1.4.4 Odpadní voda

Množství komunálních a odpadních vod každým rokem neustále roste a s tím i požadavky na efektivitu čištění. Anorganické nanočástice se většinou v kapalině nestabilizují, naopak mají spíše tendenci tvořit agregáty. Odstranění těchto nanočástic z odpadní vody lze pomocí pokročilých procesů jako membránová filtrace následovaná biologickým čištěním. Odstranění nanočástic z odpadních vod je nutné k jejich další recyklaci v mnoha průmyslových odvětvích, jakými jsou chemický, textilní, papírenský, potravinářský či farmaceutický průmysl [12].

1.4.5 Průmyslová výroba

Obecně jsou zdrojem nechtěného úniku nanočástic v průmyslové výrobě výpary z procesů probíhajících za zvýšené teploty (svařování, tavení, rafinace) a dokonalé či nedokonalé spalování. Mezi podmínky, které jsou příznivé pro tvorbu a únik nanočástic, patří přítomnost odpařitelného materiálu, dostatečná teplota pro tvorbu páry, její kondenzace a vznik aerosolu a možnost rychlého chlazení [12].

Bylo provedeno mnoho studií ohledně expozice jemných částic v průmyslové výrobě a jejich vliv na zdraví pracovníků. Nejvyšší koncentrace nanočástic byla zjištěna během aktivních procesů, ta se postupně snižovala po ukončení procesu z důvodu možné koagulace, odpaření, ředění či depozice [12].

Další možností úniku nanočástic může být přímo proces jejich výroby. Obecně lze výrobu nanočástic dělit do dvou kategorií. První z nich je tzv. „top-down“ proces, kde nanočástice vznikají dělením materiálu na jemnější částice např. laserovou ablací, leptáním či rozprašováním. Druhý z nich pracuje na principu syntézy nanočástic přímo z atomů a molekul, jejich následným růstem a vzniku požadovaných částic [12].

Většina těchto procesů je aplikována v uzavřené reakční komoře v kontrolovaném prostředí (tzv. cleanroom). Během procesu proto nedochází k expozici pracovníků nanočásticemi. Nejvíce k ní dochází až po výrobě, při dalším zpracování produktu či čištění reakční komory [12].

Právě pro čištění se používá hlavně voda nebo jiné rozpouštědlo. Kartáče, houby a jiné prostředky k úklidu mohou být zdrojem nanočástic v odpadu. Jejich následná likvidace může vést k uvolnění nanočástic do životního prostředí. Dále se mohou nanočástice uvolnit při jejich další úpravě jako lisování, vrstvení, skládání za vzniku konečných produktů. Tato skutečnost zatím nebyla zcela potvrzena z důvodu malého množství relevantních studií [12].

1.4.6 Lidský organismus

V několika pracích bylo pozorováno, že nanočástice, v porovnání s většími částicemi stejného složení, vykazují vyšší toxicitu (zjištěno např. u nanočástic uhlíku) [16,17]. Tato

skutečnost je přisuzována jejich velkému povrchu, která zvyšuje reaktivitu. Ta vede ke zvýšení volných radikálů, které způsobují oxidativní stres organismu [16].

Nanočástice mohou být do lidského těla zavedeny dobrovolně (aplikace léčiv) či nedobrovolně z okolního prostředí (vdechnutí z kontaminovaného ovzduší) [3,12]. Je také třeba odlišit nanočástice vytvořené průmyslově a neúmyslně uvolňované do životního prostředí (výfukové plyny). Nanočástice mohou pronikat do lidského organismu inhalací z ovzduší, požitím vody, potravin či absorpcí z kosmetických přípravků kůží. Bylo zjištěno, že nanočástice mají lepší mobilitu a lépe pronikají skrze alveolární stěnu do krevního oběhu. Mohou se tedy dostat do orgánů a tkání, kde může jejich reaktivita mít negativní účinky [12].

Nanočástice se mohou do dýchacího ústrojí dostat také přímo vdechnutím, mohou působit toxicky a způsobit různá onemocnění jako např. pneumokoniózu⁷ [3,12]. Typická forma je tzv. silikóza, způsobená částicemi oxidu křemičitého, jejíž následky je plicní fibróza (zjizvení plic) [12].

Pracovníci ve výrobě s nanočásticemi mohou být exponováni nanočásticemi stejně jako spotřebitelé produktů s nanotechnologií. Je důležité proto sledovat prostředí, do kterých se mohou nanočástice uvolňovat. Nanočástice mohou také měnit své složení, velikost či množství během použití, přepravy či likvidace. Pro správné posouzení účinků nanočástic a nanomateriálů je důležité určit jejich použití (prášky, povrchová úprava a jiné). Např. formy prášků či použití pro povrchovou úpravu mají tendenci se uvolňovat do životního prostředí [12].

2 NANOČÁSTICE TiO₂

2.1 Vlastnosti TiO₂ a jejich nanočástic

Oxid titaničitý je nehořlavý prášek bez zápachu s molekulární hmotností 79,9 g/mol, teplotou varu 2972 °C, teplotou tání 1843 °C a relativní hustotou 4,26 g/cm³ při teplotě 25 °C [10]. Vyskytuje v přírodní i umělé formě [18]. Mezi zdroje TiO₂ patří přírodní rudy jako křemen, křemičitany, chalkopyrit, hematit a jiné [19]. Uměle vytvořená forma se nazývá titanová běloba [18].

Oxid titaničitý je jeden z nejpoužívanějších pigmentů [20]. Jeho výroba tvoří přibližně 60 % celkové produkce pigmentů [21]. Dobře rozptyluje viditelné záření a absorbuje ultrafialové záření. Proto se přidává např. do plastů, kterým dodává bělost, jas a neprůhlednost [20].

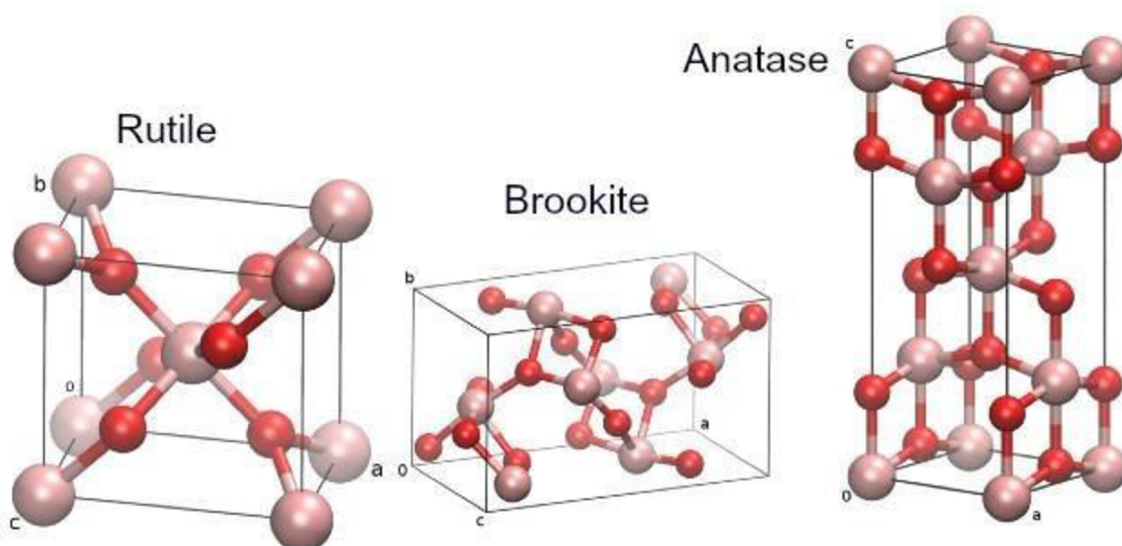
2.1.1 Formy TiO₂ a jejich charakteristika

TiO₂ se za pokojové teploty vyskytuje ve čtyřech známých krystalografických formách: rutil, anatas brookit a TiO₂(B) [22]. Základní stavební jednotkou v jednotlivých strukturách je atom titanu obklopený šesti atomy kyslíku v oktaedrální konfiguraci. Tato strukturální jednotka má v každé krystalické struktuře odlišné uspořádání atomů titanu a kyslíku [18]. U rutilu a anatasu se jedná o tetragonální uspořádání (anatas má systém uspořádání tetragonální bipyramidy, rutil má uspořádání tetragonálního hranolu) [23,24]. Brookit má orthorombické uspořádání a TiO₂(B) monoklinické [23]. Na obr. 2.1 jsou znázorněny krystalické struktury rutilu, anatasu a brookitu [25]. V tab. 2-1 jsou vypsány základní vlastnosti anatasu a rutilu [26].

⁷ Pneumokonióza je onemocnění plic, které vzniká dlouhodobou inhalací minerálního prachu, který vyvolává chronické zánětlivé změny na plicích.

Tab. 2-1 Přehled vlastností rutilu a anatasu. Převzato z [21,26] a upraveno.

Vlastnosti	Rutil	Anatas
Krystalická struktura	tetragonální	tetragonální
Rozměry mřížky [nm]	a = 0,4594	a = 0,3785
	c = 0,2958	c = 0,9514
Hustota [g·cm ⁻³]	4,13	3,79
Mohsova stupnice tvrdosti [-]	6,5–7	5,5
Index lomu [-]	2,75	2,55



Obr. 2.1 Krystalická struktura rutilu, anatasu a brookitu (větší, světlé atomy značí titan, menší, tmavé atomy značí kyslík)[26].

Rutil představuje nejběžnější formu TiO₂, anatas a brookit se na formu rutilu transformují při jejich zahřívání. Teplota je velmi důležitým parametrem při formování struktury nanočástic TiO₂ (morfologie, krystalinita, porozita, povrch). Povrch TiO₂ klesá s rostoucí dobou kalcinace⁸ a rostoucí rychlostí ohřevu, jelikož dochází ke kolapsu pórů v prášku TiO₂, což je způsobeno přechodem amorfního TiO₂ na formu anatasu. Bylo zjištěno, že forma anatasu přechází na formu rutilu přibližně v rozmezí teplot 600–700 °C. Přechod dále závisí na podmínkách přípravy, prekurzorech, nečistotách atd [23].

V komerční sféře se nejvíce využívá forma anatasu a rutilu [20]. Ze dvou zmíněných se více používá právě rutil z důvodu efektivnějšího rozptylu světla (index lomu rutilu je 2,75 a anatasu 2,55), vyšší stability a trvanlivosti [20,26]. Naopak anatas je považován za chemicky více reaktivní. Např. bylo zjištěno, že směs nanočástic anatasu a rutilu (hmotnostní poměr 80/20) o velikosti 3-5 nm vytvořilo po aplikaci UV záření 6x více reaktivních forem kyslíku než nanočástice rutilu [10].

⁸ Kalcinace je zahřívání materiálu za kontrolované teploty a v kontrolovaném prostředí.

2.1.2 Vlastnosti nanočástic TiO₂

Nanočástice TiO₂ mají výborné fotoelektrické, antikorozi samočistící a antibakteriální vlastnosti [27,28]. Schopnost hubit bakterie je dána jejich silnou oxidační aktivitou a superhydrofilitou [29]. Mimo bakterie mohou nanočástice TiO₂ hubit i jiné patogeny, jejichž citlivost na tyto nanočástice je následující: viry>bakterie>endospory>kvasinky>houby [19].

Mezi důležité vlastnosti nanočástic TiO₂ patří také fotokatalytická aktivita [23]. Tato vlastnost byla u samotného TiO₂ demonstrována Fujishimou a Hondou v roce 1972, kdy docházelo ke štěpení vody za vzniku H₂. TiO₂ nanočástice mají oproti částicím TiO₂ větší povrch, díky němuž se jejich fotokatalytická aktivita zvyšuje [24].

Díky funkci fotokatalyzátoru mají nanočástice TiO₂ schopnost rozkládat organické látky a produkovat H₂ za použití solární energie [23]. TiO₂ fotokatalyzátor se však omezuje na absorpci světla v UV oblasti ($\lambda < 390$ nm) [30]. Oproti ostatním polovodičům, které se chovají jako fotokatalyzátory, mají nanočástice TiO₂ vyšší fotokatalytickou účinnost, fyzikální a chemickou stabilitu, nízkou cenu a toxicitu [18].

2.2 Příprava

TiO₂ se v dnešní době připravují ve formách prášku, krystalů, tenkých filmů, nanotrubiček a nanotyčinek [23]. Tato kapitola se zaměřuje na některé ze syntéz TiO₂ nanočástic.

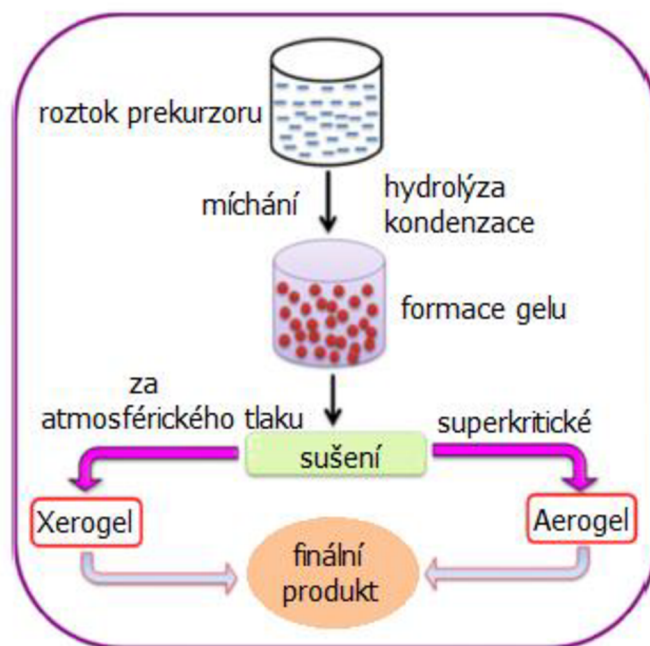
2.2.1 Metoda sol⁹-gel¹⁰

Princip této metody spočívá v několika krocích: kyselá katalyzovaná hydrolyze alkoxidů nebo halogenidů daného kovu s následnou kondenzací a poté sušením [31,32]. Kovový prekurzor tedy reaguje s vodou za vzniku hydroxidu kovu (vznik solu), poté následuje okamžitá kondenzace, kdy vzniká trojrozměrný gel [26,33].

Získaný gel se poté suší a dále převede na Xerogel či Aerogel dle typu sušení [33]. Xerogel vzniká při superkritickém sušení, aerogely vznikají při sušení za atmosférického tlaku [18]. Postup je znázorněn na obr. 2.2. Výhoda této metody spočívá v relativní čistotě, homogenitě a kontrole velikosti částic produktu a použití nízké teploty během přípravy [18,26].

⁹ Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu stovek nm, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi.

¹⁰ Gel je systém tvořený 3D sítí, vytvářející souvislou strukturu, která prostupuje celým disperzním prostředím, spojitě je nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl.



Obr. 2.2 Postup metody sol–gel. Převzato z [32]a upraveno.

2.2.2 Hydrotermální a solvotermální metoda

Tyto dva procesy jsou si velmi podobné. Hydrotermální proces spočívá v krystalizaci dané látky za vysoké teploty a tlaku par, ve vodném roztoku. Solvotermální proces, na rozdíl od hydrotermálního procesu, využívá nevodné prostředí, v průběhu krystalizace se lépe udržuje kontrola vlastností nano-TiO₂ a lze aplikovat rozpouštědla s vysokou teplotou varu. [26].

Proces probíhá obvykle v autoklávech z nerezové oceli. Hlavní výhodou těchto metod je produkce různých druhů krystalů bez nutnosti dalšího zpracování, jelikož metody poskytují zároveň kapacitu pro růst kvalitních krystalů a řízení kompozice krystalů [24].

Prvním krokem obou metod je příprava prekurzorového roztoku, který se skládá obvykle z alkoxidu či halogenidu titanu smíšeným s vodným či nevodným roztokem. Prekurzorový roztok se poté umístí do autoklávu, kde se zahřívá danou dobu za určené teploty. Vytvořená sraženina se přefiltruje nebo odstředí, promyje vhodným rozpouštědlem a usuší [24].

2.2.3 Chemická a fyzikální depozice z plynné fáze

U těchto procesů jsou materiály v plynné fázi kondenzovány za vzniku pevné fáze. Metody se provádějí ve vakuové komoře. Pokud během procesu dochází k chemické reakci, jedná se o chemickou depozici, u fyzikální k reakci nedochází [26].

Komora obsahuje substrát a prekurzor v plynném či kapalném stavu. Dochází k depozici za vysokých teplot, aby se prekurzor po rozkladu nanasel rovnoměrně na substrát [23]. Poté se tvoří nanostruktury TiO₂, které z většiny obsahují rutil, jelikož fázový přechod mezi anatasem a rutilem nastává v rozmezí teplot 600–700 °C (depozice z plynné fáze probíhá za teplot kolem 1000 °C) [18,24].

Mezi depozice z plynné fáze patří elektrostatický sprej, termální plazmová pyrolýza, laserem indukovaná pyrolýza atd [26]. Mezi výhody těchto procesů patří tvorba dobře formovaných krystalických nanostruktur, což umožňuje tvorbu vysoce uniformních tenkých filmů TiO₂, které lze použít jako fotokatalyzátory [24].

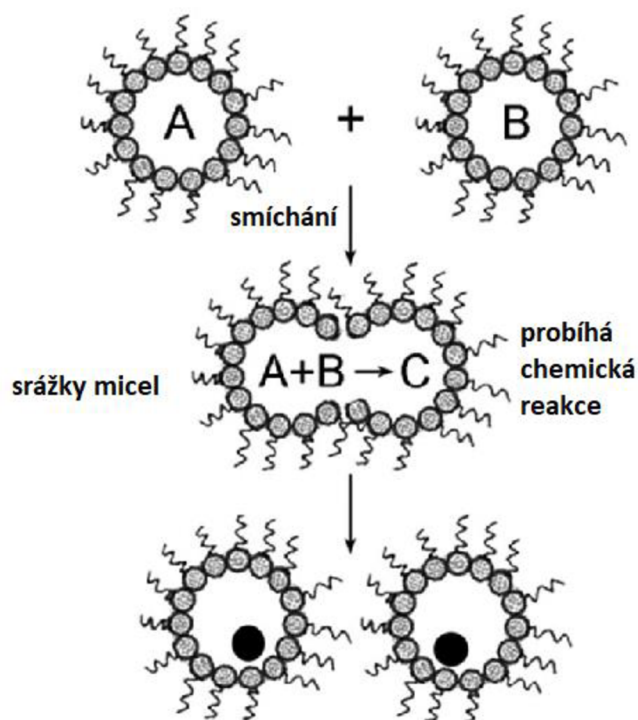
Při procesu chemické depozice se typicky připravují filmy TiO_2 (velikost zrna <30 nm) a nanočástice (velikost <10 nm) pyrolýzou isopropoxidu titaničitého ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) ve smíšené atmosféře helia a kyslíku za použití kapalného prekursoru [18].

2.2.4 Syntéza pomocí micel a reverzních micel

Pro produkci nanočástic se využívají i povrchově aktivních látky, a to pro kontrolu velikosti a tvaru nanočástic [18]. Micely jsou v podstatě agregáty molekul povrchově aktivních látek a vznikají při překročení tzv. kritické koncentrace micel ve vodě [30]. U micel jsou hydrofobní uhlovodíkové řetězce orientovány dovnitř a hydrofilní skupiny směrem do okolí. Reverzní micely, které se formují v nevodném prostředí, mají orientaci skupin opačnou [24].

Micely se používají jako nanoreaktory, kde probíhají specifické reakce syntézy nanočástic [18,34]. Jak bylo zmíněno výše, micely řídí velikost a tvar výsledných nanočástic TiO_2 , dále také zvyšují rychlost syntézy. Specifické intermicelární interakce, rovnoměrné rozdělení a struktura jednotlivých micel udržují fáze nukleace a růstu nanočástic zcela oddělené, což vede k tvorbě monodisperzních částic [34].

Při použití reverzních micel se na začátku připraví dvě různé reverzní micely obsahující dva typy prekursorů. Ty se poté smísí dohromady, dochází ke srážkám jednotlivých micel a tím i přenosu reaktantů. Nastává nukleace a růst částic a proces končí po vyčerpání reaktantů (viz. obr. 2.3) [35].



Obr. 2.3 Stručný postup procesu syntézy pomocí micel, reverzních micel. Převzato z [35] a upraveno.

2.3 Využití TiO_2

Zájem o aplikace nanočástic TiO_2 v pokročilých aplikacích neustále roste [7]. Jedná se o oblast katalýzy, polovodičů, materiál pro přeměnu solární energie, léčba rakoviny, antibakteriální přípravky, samočistící povrchy atd [7,18]. Níže jsou rozepsány některé aplikace, kde mohou mít nanočástice TiO_2 své uplatnění.

2.3.1 Fotovoltaický (solární) článek

TiO₂ a jeho nanočástice jsou v oblasti produkce solárních článků nejrozšířenějším materiálem v porovnání s jinými polovodivými materiály (ZrO₂, ZnO, SnO₂ a jiné) [18]. Ve fotovoltaickém článku se nano-TiO₂ využívá jako fotoaktivní materiál (fotokatalytické elektrody v článku), který se vyznačuje vysokou účinností přeměny solární energie a nízkými náklady na výrobu [18,20,31]. Díky těmto zmiňovaným vlastnostem se využívá u Grätzelova článku, což je barvivem senzitivovaný solární článek [33]. Zvýšením citlivosti článku barvivem můžou TiO₂ nanočástice absorbovat světlo v oblasti viditelného záření a měnit solární energii na elektrickou [31].

2.3.2 Produkce H₂

Spalování fosilních paliv, které může mít negativní dopady na životní prostředí, je snaha v současnosti nahradit novými alternativními zdroji energie, které by byly ekologicky šetrnější. Velký potenciál má vodík, který je atraktivní svou vysokou výhřevností a produkcí neškodných produktů, tj. vody po jeho oxidaci [18]. Jedna z možností, jak produkovat vodík z vody je pomocí fotokatalýzy při použití solární energie [23]. Jedná se o tzv. Honda-Fujishima efekt, kdy dochází na elektrodě pokryté vrstvou nanočástic TiO₂ pomocí UV záření k rozkladu vody na kyslík a vodík [18].

Nanočástice TiO₂ byly zvoleny pro tuto aplikaci díky jejich stabilitě a chemické inertnosti [18]. Jedna z nevýhod použití nanočástic TiO₂ je jejich slabá aktivace viditelným zářením, což může být vyřešeno modifikací jako např. dopováním kovem, přidáním barviva pro zvýšení senzitivity atd. [23].

2.3.3 Detektor plynů

Zařízení pro detekci plynů jsou v dnešní době používaná stále více. Nejedná se o detektory o vysoké přesnosti, slouží hlavně k varování při překročení prahové hodnoty cílových plynů. Pro detekci se využívají různé polovodiče jako SnO₂, ZnO a také TiO₂. Právě s TiO₂ a její nano-formou bylo provedeno mnoho studií, zejména automobilovou společností Ford Motors [18].

V jedné ze studií, která byla zaměřená na automobilový průmysl, byly provedeny pokusy za účelem regulace výfukových plynů u zážehových motorů. Použití nano-TiO₂ přineslo pozitivní výsledky, kdy časové odezvy byly relativně rychlé. Co se týká jednotlivých složek směsi výfukových plynů, vyšší odezvu měl spíše O₂ a NO₂ než CO₂ a CH₄. Dále byly úspěšně provedeny i další studie, např. na detekci H₂, acetonu, ethanolu, H₂O₂ za daných podmínek pokusu [18].

2.3.4 Léčba nádorového onemocnění

Nano-TiO₂ mohou mít své využití i v oblasti medicíny, přesněji v léčbě nádorového onemocnění, a to pomocí fotodynamické terapie. Tento typ léčby spočívá v zavedení fotosensibilní látky (např. nano-TiO₂) do místa nádoru, která během ozáření reaguje s kyslíkem v kardiovaskulárním systému a transformuje jej na reaktivní singletový kyslík. Ten poté reaguje s nádorovými buňkami a způsobuje jejich apoptózu. Dále jsou nano-TiO₂ vhodné pro dopravu léčiva k nádorové buňce [18].

Využití nano-TiO₂ v opalovacích krémech může být prevencí před rakovinou kůže [18]. Je známo, že nejvíce používaný nanomateriál u výrobků pro kožní aplikaci, jako zmíněný opalovací krém, jsou právě nanočástice TiO₂ [10]. Jejich funkce spočívá v absorpci škodlivého UV záření jeho odraz a rozptyl [10,18,21].

2.3.5 Antibakteriální a samočistící aplikace

Jak již bylo zmíněno výše, nano-TiO₂ mají výborné antibakteriální a samočistící vlastnosti. Materiály využívající samočistících schopností nano-TiO₂ (beton, dlaždice, sklo atd.) se využívají po celém světě. Tyto produkty jsou udržovány v čistém stavu kombinací slunečního záření, dešťové vody, ale i fotokatalytickými a superhydrofilními vlastnostmi TiO₂. Např. adsorbované organické nečistoty jako olej mohou být na takovém povrchu rozloženy díky fotokatalytické aktivitě TiO₂, zatímco např. prach může být z ošetřeného povrchu vymyt dešťovou vodou díky superhydrofilním vlastnostem TiO₂ [18].

Dále mohou nano-TiO₂ na daném povrchu rozkládat viry a bakterie, a to díky svým silným oxidačním schopnostem. V kombinaci s ionty stříbra mají nano-TiO₂ široké využití jako plnivo při výrobě antibakteriálních plastů, povlaků, funkčních vláken, nádobí či zdravotnických zařízení [18].

K dalším komerčním produktům patří i samočistící sklo, které se využívá jako výplň oken. Tato skla si mohou zachovat vizuální čistotu i během silného deště. Voda na skle nevytváří jednotlivé kapky, ale rozprostírá se rovnoměrně na povrchu jako film [18]. Tím se nečistoty jednodušeji vymyjí [23].

2.3.6 Čištění odpadních vod

Nano-TiO₂ mohou mít své uplatnění i při odstraňování polutantů z odpadní vody pomocí fotokatalýzy [10]. Dochází k přeměně solární energie na chemickou a oxidaci toxických organických látek ve vodě [24]. Tento proces může zajistit úplnou mineralizaci organických polutantů jako alifatické uhlovodíky, aromatické látky, polymery, barviva, pesticidy a povrchově aktivní látky na CO₂, vodu a minerální kyseliny [23].

Jemné částice nano-TiO₂ mají oproti imobilizovaným katalyzátorům mnohem vyšší účinnost degradace, a to díky většímu specifickému povrchu. Nevýhodou je jejich následná separace z čištěné vody, která je velmi nákladná. Tento problém může být vyřešen např. imobilizací na skleněné desce či aktivním uhlím [18].

2.4 Vliv na životní prostředí

TiO₂ a jeho nanočástice jsou hojně využívaným materiálem. S jejich vysokou produkcí rostou obavy ohledně jejich akumulace v životním prostředí, kde za přirozených podmínek nedegradují. Průmyslově vytvořené nanočástice se mohou např. do půdy dostat atmosférickou depozicí, v důsledku povodňových událostí, biotou, přenosem zprostředkovaným člověkem, z vodné fáze, aplikací kalu či nesprávnou likvidací odpadu [36].

Vliv nanočástic TiO₂ na půdu může být přímý nebo nepřímý, kdy vstupuje do trofického řetězce. Závažnost efektu v reálných podmínkách není zatím zcela známa z důvodu výskytu přírodního TiO₂ v půdě. Role přírodních TiO₂ částic v ekosystému není přesně vysvětlena a metody pro jeho rozlišení od uměle vytvořených nanočástic zatím nejsou popsány [36].

Fyzikálně-chemické vlastnosti TiO₂ mohou ovlivnit jejich biodostupnost a toxicitu [10]. Velké množství dat, kde byly pro výzkum použity TiO₂ nanočástice anatasu, naznačují jeho cytotoxicitu a genotoxicitu [36]. Nano-TiO₂ může mít vliv i na biodostupnost a akumulaci těžkých kovů v organismech. Např. bylo zjištěno, že ve vodě znečištěné As(V) v přítomnosti nano-TiO₂ se tento těžký kov akumuloval v těle kapra podstatně více než bez přítomnosti nanočástic [13].

Co se týká podmínek expozice (hlavně při kontaktu s nanočásticemi TiO₂ na pracovišti), jsou nanočástice TiO₂ nejčastěji inhalovány. Mezi nepříznivé účinky patří plicní zánětlivá

onemocnění či rakovina plic, ty byly pozorovány při pokusech na experimentálních zvířatech. Nanočástice mohou být absorbovány plicemi či gastrointestinálním systémem do oběhové soustavy a distribuovány do dalších orgánů jako ledviny, játra atd. Následně mohou v daných orgánech způsobovat negativní lokální efekt [10].

3 PŮDA A VLIV NANOČÁSTIC NA JEJÍ VLASTNOSTI

Půdu lze popsat jako směs pevných, kapalných a plynných látek [37]. Skládá se z anorganických a organických částic různé velikosti a složení, které tvoří asi 50 % objemu půdy. Mezi zbylých 50 % patří póry různých tvarů a velikostí, kterými proudí voda a vzduch. Dále póry slouží jako místo pro malé půdní živočichy, mikroorganismy a kořeny rostlin [38].

3.1 Základní složky půdy

3.1.1 Anorganická složka

Anorganická složka půdy obsahuje sekundární i primární minerály různých velikostí částic, od velmi malých jílových koloidů, až po štěrk. Minerály lze popsat jako přírodní anorganickou sloučeninu s danými krystalickými, chemickými a fyzikálními vlastnostmi [37].

Za primární minerály jsou považovány ty, které krystalizovaly přímo z magmatu a dále neprošly žádnou chemickou změnou (křemen, živec, slída) [37]. Vyskytují se hlavně ve formě větších částic jako např. štěrk a písek. Sekundární minerály vznikají zvětráváním primárních minerálů [39]. Tvoří jemnou frakci půdy a patří mezi ně např. jílové minerály (kaolinit), oxidy (Al_2O_3 , TiO_2), amorfní minerály, karbonáty (kalcit, dolomit) a jiné [37,39].

Obsah jednotlivých částic má vliv na různé vlastnosti půdy jako pórovitost, zádrž vody, nutrientů a organické hmoty, obsah půdního vzduchu atd. U hrubozrnných půd (písčité), které obsahují převážně větší póry, se voda nezadržuje, rychleji odtéká a půdy tak snadněji vysychají [39]. Naopak jemnozrnné jílovité půdy mají nízkou míru infiltrace a lépe zadržují vodu v dostupné i nedostupné formě pro rostliny [40].

3.1.2 Půdní organická hmota

Půdní organická hmota se označuje jako veškerý organický materiál v půdě [41]. Zahrnuje živý materiál (půdní živočichy, kořeny rostlin, mikroorganismy) i neživý (odumřelé zbytky zvířat, rostlin v různém stádiu rozkladu) [37,41]. Obsah organické hmoty se v jednotlivých typech liší, např. u minerálních půd se pohybuje v rozmezí 0,5–5 %, u organických půd (histosoly) až 100 % [37].

Strukturu půdní organické hmoty lze komplexně popsat jako supramolekulární – heterogenní polydisperzní směs sloučenin, které jsou stabilizovány např. pomocí van der Waalových sil, hydrofobních interakcí či vodíkových můstků [48]. Skládá se z krystalických, amorfních částí a volného prostoru (póry), který je vyplněn vodou nebo vzduchem [49]. Složení půdní organické hmoty je přibližně 50–55 % C, 5 % H, 33 % O, 4,5 % N a 1 % P a S (další prvky ve velmi malém množství) [40]. Specifický povrch organické hmoty nabývá relativně vysokých hodnot (až $800\text{--}900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [37].

Organický materiál podstupuje různé přeměny jako např. karbonizaci, rašelinění či mineralizaci [42]. Mineralizace je proces rozkladu organických látek aerobními bakteriemi na jednoduché sloučeniny jako CO_2 , H_2O , NH_3 atd. Probíhá hlavně za vyšších teplot u silně provzdušněných půd. Rašelinění a uhelnatění probíhá za omezeného či žádného přístupu vzduchu pomocí anaerobních bakterií [43]. V literatuře je často zmiňována i tzv. „humifikace“, tedy proces, který vytváří huminové látky tvořící úrodnou část půdy „humus“.

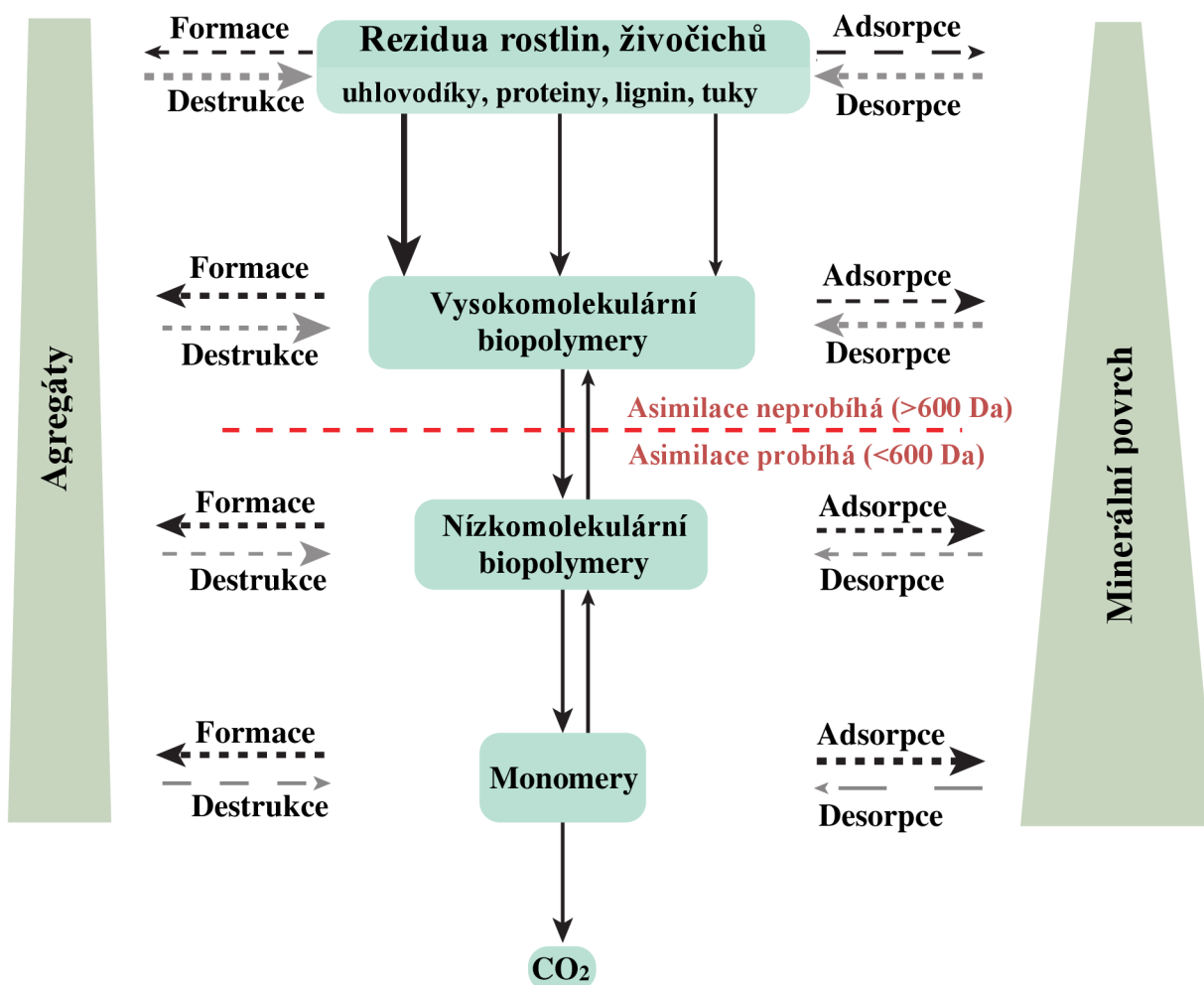
Tato teorie je stále více zpochybňována, ale „humínová“ nomenklatura se prozatím nezměnila [91].

Humínové látky jsou v literatuře popisovány jako přirozeně se vyskytující, biogenní, heterogenní organické látky žluté až černé barvy, se supramolekulární strukturou, převážně koloidního charakteru a relativně odolné vůči mikrobiálnímu rozkladu, s obsahem karboxylových, hydroxylových a karbonylových funkčních skupin [37,44,45,46,91]. Jedná se ale pravděpodobně pouze o artefakty vzniklé při alkalické extrakci půdy, což je metoda, která byla použita pro oddělení organické fáze půdy od minerální [91]. Dále se na základě rozpustnosti rozdělují humínové látky na humínové kyseliny, fulvokyseliny a huminy [37]. Fulvokyseliny mají proti humínovým kyselinám procentuálně vyšší obsah kyslíku, nižší obsah uhlíku a jsou rozpustné ve vodě [45]. Huminy jsou, stejně jako humínové kyseliny, ve vodě nerozpustné [47].

Ačkoli je alkalická extrakce popisována jako neúplná, selektivní a náchylná k vytváření zmiňovaných artefaktů, postup byl dlouhá léta využíván pro extrakci a charakterizaci organické hmoty. Žádná z publikací ale zatím nepotvrdila samostatnou existenci humínových látek v přirozeném půdním prostředí [91]. Přesto stále velká část publikací využívá humínové látky jako modelovou půdní organickou hmotu, některé z těchto prací jsou zmíněny v následující kap. 3.3.

Existují práce, které vyvracejí předpokládané vlastnosti humínových látek, tj. látek vytvořených „humifikací“, např. Grams a kol. zjistily, že humínový extrakt se dá rozložit relativně rychle [92]. Dále bylo zjištěno, že tmavá barva humínových extraktů v laboratorním experimentu může být vysvětlena degradací přírodních pigmentů a akumulací molekul, které obsahují náhodné konjugované vazby, což se ve směsi jeví jako tmavá barva. Velká molekulová hmotnost byla vysvětlena formací agregátů ze sloučenin s nižší molekulovou hmotností [91].

V současnosti popisují vědecké studie organickou hmotu jako kontinuum organických fragmentů (rostlinný, živočišný materiál obsahující látky jako uhlovodíky, proteiny, peptidy, tuky, aminokyseliny, vosky atd.), které podléhají rozkladným procesům za vzniku sloučenin o menší velikosti až na CO_2 a H_2O (viz. obr. 3.1) [37,44,91]. Vyšší oxidační stupeň organického materiálu zvyšuje rozpustnost ve vodě a možnost stabilizace proti dalšímu rozkladu, a to díky vyšší reaktivitě vůči minerálním povrchům či začlenění do agregátů [91]. Během tvorby organické hmoty jsou do její struktury zakomponovány i nutrienty jako N, P a S [40].



Obr. 3.1 Model půdní organické hmoty jako kontinua: přerušované šipky značí převážně abiotický proces, plné šipky biotický proces, relativní tloušťka čáry představuje rychlost látkových pochodů. Převzato z [91] a upraveno.

Organická hmota je důležitá složka půdy, která zajišťuje, mimo jiné, zadrž vody, dostupnost živin pro rostliny a imobilizaci cizorodých látek [48]. Její kvalita závisí na pěti půdotvorných faktorech – čas, klima, množství a typy rostlin, matečná hornina a topografie [37]. Obecně se doba vzniku půdy může lišit v závislosti na různých klimatických podmínkách. 1 cm půdy se může tvořit desítky až tisíce let, např. v klimatických podmínkách České republiky se tvoří přibližně 200 let [94]. Podnebí patří mezi důležité faktory pro kvalitu organické hmoty, jelikož ovlivňuje jednotlivé rostlinné druhy, které se v dané oblasti vyskytují, množství vyprodukované rostlinné hmoty a stupeň mikrobiální aktivity. Matečná hornina ovlivňuje obsah organické hmoty, např. jílové půdy mají spíše vyšší obsah organické hmoty než písčité [37].

3.1.3 Půdní ekosystém

Živé organismy v půdě jsou nezbytné pro proces tvorby půdní hmoty [41]. Ekosystémy se obecně skládají z producentů, konzumentů a rozkladačů. Producenti využívají anorganický uhlík z CO₂ a přeměňují jej na látky organické, konzumenti a rozkladači zpracovávají organické látky přeměněné producenty. Mezi producenty půdního ekosystému patří rostliny, které spotřebovávají CO₂ fotosyntézou [38]. Jakmile splní svoji funkci, stanou se zdrojem potravy pro jiné organismy [41].

Konzumenty jsou živočichové, kteří se obvykle žíví rostlinným materiálem nebo jinými zvířaty (červi, stonožky atd.). Odumřelé organismy spolu s odpadním materiálem zvířat jsou zpracovány rozkladači, mezi které patří bakterie a houby. Dochází k rozkladu organických látek za vzniku CO₂, který je uvolněn do atmosféry, a energie ve formě tepla. Jeden z cílů konzumentů a rozkladačů je udržovat koloběh živin a energie. Pokud by nedocházelo k rozkladu organických látek, atmosféra by vyčerpala CO₂ a život na zemském povrchu by zanikl [38].

Mikroorganismy jsou považovány za hlavní rozkladače, jejichž práce spočívá v uvolňování energie a živin z rozkládajících se organických materiálů pro další cyklus růstu rostlin. Přibližně 5 % primárního produktu rostlin je spotřebováno živočichy (žížaly, hlístice), zbylých 95 % je rozloženo mikroorganismy [38].

Zmiňovaný cyklus výměny živin se skládá ze dvou simultánních procesů – mineralizace a imobilizace. Imobilizace značí příjem nutrientů z půdy organismy a jejich přeměna na mikrobiální a rostlinné tkáně. Tyto živiny se využívají pro růst a začlenění do organické hmoty. Mineralizace je konverze prvků nebo organické hmoty na minerální složku či ionty, které se stávají součástí půdního roztoku a jsou přístupné pro další cyklus [38].

3.1.4 Póry, půdní voda, vzduch

Póry jsou nedílnou součástí půdy, zaplněny půdní vodou a vzduchem. Podíl vody a vzduchu se mění s klimatickými podmínkami. Velikost, tvar a kontinuita pórů určuje množství zadržené vody, vody dostupné a nedostupné pro rostliny [41]. Základní hydraulické funkce půdy jsou závislé na jejím porézním systému [50]. Póry se klasicky dělí na makropóry (>50 μm), mezopóry (0,2–50 μm) mikropóry (<0,2 μm) [41].

Póry lze dělit i podle funkce. Póry menší než 0,005 μm jsou „spojovací prostory“, důležité z hlediska soudržných sil, které drží agregáty půdních částic pohromadě [50]. Póry menší než 0,2 μm jsou „reziduální póry“, které zadržují vodu nepřístupnou pro rostliny a probíhají zde probíhají chemické interakce na molekulární úrovni. Póry v rozmezí 0,2–50 μm jsou „zásobní póry“, které ukládají vodu pro rostliny a mikroorganismy. Póry velikosti >50 μm se nazývají „transmisní póry“, které tvoří prostor pro pohyb vody (drenáž) a růst kořenů [41,50].

Voda je pravděpodobně jedna z nejdůležitějších fází v půdě. Téměř všechny chemické reakce v půdě jsou zprostředkovány nebo se vyskytují v půdním roztoku. Mezi důležité chemické reakce, které probíhají v půdní vodě, jsou např. hydrolýza, hydratace, oxidačně–redukční reakce a komplexace [44]. Kapalná fáze obsahuje rozpuštěné organické složky (např. jednoduché organické kyseliny, uhlovodíky, fulvokyseliny) a anorganické složky (Ca, Mg, Na, K, Cl) [40].

Půdní vzduch se skládá hlavně z N₂, O₂, CO₂. Proti atmosféře je v půdním vzduchu vyšší obsah CO₂, který se může lišit u různých typů půd. Např. u dobře provzdušněných půd může být obsah CO₂ až 10x vyšší, u jílovitých půd může být až 1000x vyšší než v okolním vzduchu. Na rozdíl od atmosféry se složení půdního vzduchu mnohem více mění, a to z důvodu hromadění plynů, které jsou produkovány biologickými procesy v půdě [39].

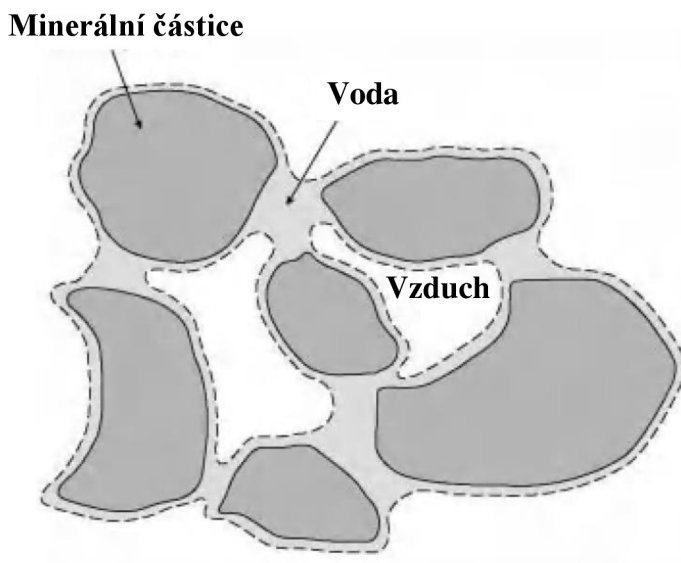
3.2 Funkce půdy

Půda zastává mnoho důležitých funkcí jako např. produkce potravin a jiné biomasy, kapacita pro ukládání, filtraci a transformaci látek, fyzické a kulturní prostředí pro člověka, prostředí pro organismy a zdroj surovin [50]. Niže jsou rozepsány a konkretizovány některé z funkcí.

3.2.1 Zádrž vody v půdě

Voda je obecně nejčastější látkou, která se vyskytuje na zemském povrchu a je nezbytná k životu [38]. Konkrétně voda v půdě je velmi důležitým faktorem např. pro aktivitu mikroorganismů a růst rostlin [39,49].

Voda je v půdě zadržována proti gravitační síle, a to díky silám, které působí mezi vodou a povrchem půdních částic [41]. Mezi tyto síly patří koheze (soudržnost) a adheze (přilnavost) molekul vody a půdy [51]. Tyto síly způsobují zádrž vody v malých pórech, u vstupu větších pórů naplněných vzduchem a tvorbu tenkého filmu na částicích, které obklopují vzduchem naplněné póry (viz obr. 3.2) [41,51].



Obr. 3.2 Částice vody, vzduchu a minerálů ve volně vysušené půdě. Převzato z [41] a upraveno.

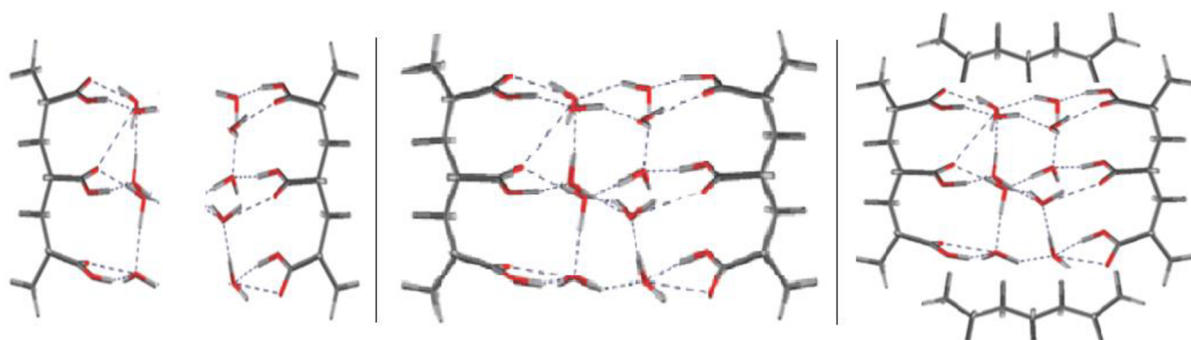
Voda tedy může být lokalizována v již zmíněných pórech půdy, adsorbovaná na částicích půdy (většinou organická hmota) nebo zakomponována do mřížkové struktury jílových minerálů. Výsledná vlhkost půdy je dána interakcí tzv. pozitivních sil, které podporují zádrž vody (adheze a koheze) a negativních sil, které snižují zádrž (gravitace, aktivně rostoucí kořeny rostlin, vypařování vody) [51].

Pro zádrž vody v půdních pórech je nutné zmínit dva důležité pojmy. Prvním z nich je polní kapacita. Pokud se zemina zcela nasytí vodou, nedochází ke ztrátám odpařováním, voda volně odtéká gravitací do spodních vrstev a dochází k rovnováze obsahu vlhkosti v půdě. Tento rovnovážný stav se nazývá polní kapacita. Jedná se o horní mez vlhkosti, kterou může půda zadržet, resp. obsah vody, pokud by voda z makropórů odtékla a byla nahrazena vzduchem. Druhým pojmem je tzv. bod vadnutí, který značí dolní mez obsahu vlhkosti v půdě. Voda z půdy postupně vysychá a zůstává pouze voda, která silně interaguje s částicemi půdy. Tato vlhkost již není dostupná pro rostliny [51].

V půdní organické hmotě je za aridních podmínek voda zadržována pomocí adsorpce [41]. Organická hmota má vysokou afinitu k vodě, proto půdy s vysokým obsahem organických látek zadržují více vody než půdy s méně organickými látkami [40]. Mechanismu adsorpce v organické hmotě je řízen hydrofilními skupinami, které spolu často interagují pomocí

vodních molekulových můstků [49]. Bylo zjištěno, že za aridních podmínek se v organické hmotě vyskytují tři typy vody:

- 1) silně vázaná primární sorpční monovrstva vody, k jejímu vypaření je potřeba vyšší energie než u volné vody,
- 2) vodní molekulové můstky – klástry vody skládající se z několika desítek molekul stabilizovaných vodíkovými můstky (interakce voda–voda a voda–organická hmota),
- 3) fázová (volná) voda – lokalizovaná ve větších pórech, její vznik je při zvyšující se relativní vlhkosti řízen vodními můstky, kdy dochází ke zvýšení četnosti molekul vody ve vodních můstcích, následné destabilizaci a formaci volné vody [49].



Obr. 3.3 Typy vody v půdní organické hmotě (zleva silně vázaná voda, vodní molekulové můstky, fázová (volná) voda). Převzato z [93] a upraveno.

Právě zmíněné vodní molekulové můstky mají schopnost snižovat mobilitu půdy a zvyšovat tak rigiditu struktury [48]. Tvorba vodních molekulových můstků a jejich efekt byl studován přímo na půdní organické hmotě i na materiálech podobných organické hmotě. Např. u aktivního uhlí (mikroporózní materiál s polárními skupinami lokalizovanými na povrchu) se při nízké relativní vlhkosti vzduchu absorbovala voda na polární skupiny (silně vázaná voda). Zvýšením relativní vlhkosti se začaly tvořit vodní klástry (vodní molekulové můstky), které mohou jednoduše interagovat s hydrofobními povrchy pomocí van der Waalových sil, mohou tedy zaplnit i hydrofobní póry [49].

Výzkumníci využívající půdní organickou matici zjistili, že vodní molekulové můstky fyzikálně, potenciálně i chemicky stabilizují supramolekulární strukturu půdní organické hmoty, kontrolují fyzikálně–chemické stárnutí půdy, a tedy i její rigiditu [48,96]. Můstky jsou také odpovědné za zvyšování množství vody v půdě za aridních podmínek [49]. Dále byl zjištěn vliv vodních molekulových můstků na osud xenobiotických volatilních látek v půdní organické hmotě. Vodní molekulové můstky byly schopné fyzikálně imobilizovat organické molekuly tak, že jim bránily ve vstupu nebo opuštění specifických oblastí půdní organické hmoty za podmínky, že nenarušovaly strukturu vodních molekulových můstků [48].

3.2.2 Sekvestrace uhlíku

Jedná se o schopnost půdy vázat a uvolňovat CO_2 a tím stabilizovat uhlík v půdě [37,40]. Tento proces probíhá následovně – nejprve je atmosférický uhlík začleněn do fotosyntetické rostliny, poté se část uhlíku z organického zbytku stabilizuje v půdě sekvestrací, zbytek se mineralizuje, přičemž se uvolňuje hlavně CO_2 a H_2O [40].

Hrubé odhady ukazují, že hlavním rezervoárem uhlíku na zemském povrchu je půdní organická hmota, která obsahuje kolem 1500–2000 miliard tun uhlíku [40]. Kromě půdní

organické hmoty se může uhlík ukládat i v anorganické formě (695–748 miliard tun uhlíku ve formě uhličitánů) [37].

Je zřejmé, že proces sekvestrace uhlíku se může v jednotlivých typech půdy lišit. Na účinek sekvestrace mají vliv abiotické (klimatické, geologické) a biotické (typ vegetace, mikroorganismy) faktory. Proto se mohou výsledky kapacity půdy lišit v jednotlivých studiích [40]. Využívání půdy, např. její opakovanou orbou, může mít nepříznivý dopad na půdní organickou hmotu, a tedy i sekvestraci uhlíku. Pokles funkce organické hmoty může být způsoben mineralizací organického uhlíku, jejím transportem erozními procesy, vyplavování do pozemních vod apod [37].

Sekvestrace se dá využít např. při snižování skleníkového efektu redukcí uhlíku v atmosféře [52]. Tento proces lze podpořit např. produkcí a aplikací biouhlu¹¹ do půd. Biouhel stabilizuje organický uhlík, u kterého se předpokládá doba uložení v půdě stovky až tisíce let [95].

3.2.3 Růst rostlin

Půda jako médium pro růst rostlin je jedna z nejdůležitějších funkcí půdy [38]. Půda obsahuje tři nezbytné věci, které rostlina potřebuje a absorbuje z půdy – vodu, nutrienty a kyslík [44]. Půda dále poskytuje rostlině (kořenům) podporu pro vzpřímený růst [38].

Příjem nutrientů z půdy je nezbytný pro správný růst rostlin. Nejméně 16 prvků lze považovat za esenciální pro jejich výživu. Uhlík, vodík a kyslík, které jsou součástí fotosyntézy v jednotlivých sloučeninách, se získávají z vody, vzduchu a tvoří až 90 % sušiny rostliny. Zbývající prvky jsou získány hlavně z půdy. Jedná se o N, P, K, Ca, Mg, S (makronutrienty), B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo a Zn. Některé rostliny akumulují i prvky, které nejsou esenciální, ale zvyšují kvalitu a růst, např. Si může zvýšit sílu stonku a odolnost vůči chorobám [38].

Většina nutrientů se v půdě vyskytuje v minerálech a organické hmotě. Minerály jsou anorganické látky, které se vyskytují na zemském povrchu přirozeně. Patří mezi ně např. kalcit (CaCO_3), ortoklas (KAlSiO_8) atd. Zvětvávání minerálů způsobuje jejich rozklad a tvorbu iontů, které se poté uvolňují do půdní vody (kalcit uvolňuje vápník jako Ca^+ , ortoklas draslík jako K^+). Organická hmota se skládá z odumřelých zbytků rostlin, zvířat a mikroorganismů v různém stupni rozkladu. Rozklad půdní organické hmoty uvolňuje esenciální živiny do půdní vody, které jsou poté k dispozici pro rostliny [38].

Kromě nutrientů, jak již bylo zmíněno výše, je pro správný vývoj rostliny potřebná voda a kyslík. K produkci jednoho gramu sušiny rostliny je potřeba několik stovek až tisíc gramů vody. Přibližně 1 % z této vody se stává součástí rostliny a zbytek se ztrácí transpirací¹². Při nedostatku vody může být růst rostlin omezen, a proto je důležitá schopnost půdy zadržovat vodu při nedostatečných srážkách či zavlažování. Naopak u přesycené půdy voda zaplňuje prostor pórů a vylučuje půdní vzduch, což má za následek nedostatek kyslíku pro rostliny [38].

Kyslík z atmosféry difunduje do půdy, kde je využíván kořeny k respiraci. Výměnu plynů zajišťují otvory v kořenech. Respirace uvolňuje energii, která je potřebná na syntézu organických sloučenin potřebných pro růst rostlin a dále pro aktivní transport nutrientů do rostliny [38].

¹¹ Biouhel je stabilní, porézní, uhlikatý produkt, který vzniká při tepelném rozkladu (nejčastěji pyrolýze) organického materiálu.

¹² Transpirace je výdej vody povrchem rostlin.

3.2.4 Dekontaminace

Půdní mikroorganismy mají své uplatnění i při degradaci cizorodých látek v půdě jako např. pesticidy či ropné látky. Pesticidy obecně nemají prakticky žádný vliv na půdní mikroorganismy. Proces rozkladu probíhá podobným způsobem jako u jiných organických substrátů. V některých případech dochází k detoxikaci pesticidů (např. přesun atomů chloru), v jiných případech se pesticid metabolizuje či degraduje. Existují ale i pesticidy, které degradaci nebo detoxikaci odolávají [38].

Mnoho druhů mikroorganismů má schopnost rozložit ropné látky. Ropa a zemní plyn jsou dobrým zdrojem energie a substrátem pro mikroorganismy, což stimuluje jejich růst. Po úniku ropy nebo zemního plynu dochází k vytlačení půdního vzduchu a tvorba anaerobního prostředí. Po čase dochází k jejich rozkladu a navrácení půdy do původního stavu [38].

Kromě biodegradace pomocí půdních organismů může být půda dekontaminována i pomocí jiných přírodních procesů jako fotolýza, adsorpce, těkavost, provzdušňování atd. Faktory, které mohou ovlivnit dekontaminaci jsou např. propustnost půdy, hloubka podzemní vody, infiltrace a povaha polutantu [37].

3.3 Vliv nanočástic na vlastnosti půdy

Výzkum nanotechnologie z hlediska chování uměle vytvořených nanočástic v půdě zatím není zcela probádán. Důvodem je hlavně komplexnost půdního systému, ve kterém probíhají různé interakce mezi půdními komponenty a organismy [53].

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, nanočástice mohou být uvolňovány do životního prostředí spalovacími procesy, těžbou, stavební činností, ale současné obavy se týkají hlavně průmyslově vyráběných nanočástic. V současné době existuje na trhu více než 800 produktů využívající nanotechnologie a poptávka neustále roste. Navzdory velkému růstu existuje stále nízký počet studií, který vysvětluje efekt průmyslově vytvořených nanočástic na půdu [53].

Je nutné zjistit, zdali dochází k transformaci, degradaci a bioakumulaci nanočástic v půdě, což závisí hlavně na jejich biologické dostupnosti. Biologicky dostupná část nanočástic může představovat expoziční koncentraci pro půdní živočichy. Dostupnost pro organismy závisí hlavně na vlastnostech daných nanočástic, půdních vlastnostech a cestě absorpce daného organismu. Osud nanočástic v půdě bude ovlivňovat půdní organická hmota, vodní režim, pH a struktura půdy [53].

Nanočástice se mohou do půdy dostávat přímou i nepřímou cestou, viz. kap. 1.4. Přestože odhady naznačují, že uvolněné množství nanočástic do půdy nedosahuje vysokých hodnot, je nutné zvažovat (bio)akumulaci v půdě v dlouhodobém měřítku, což může mít v budoucnu nepředvídatelné následky. Nanočástice uvolněné do půdy jsou nevyhnutelně vystaveny okolním faktorům [53]. Např. Ma a kol. zjistili, že u nanočástic ZnO byla při vystavení přirozeného záření razantně zvýšena fototoxicita [54].

3.3.1 Vliv nanočástic na půdní organismy

Nanočástice mohou mít přímý, nepřímý a kumulativní vliv na půdní edafon, např. na jejich stavbu, rozmanitost a aktivitu. Co se týká mikroorganismů, můžou na ně nanočástice působit přímo, např. narušením membrán, genotoxicitou nebo nepřímo změnami biologické dostupnosti živin, vody či toxických látek [53]. V práci Ge a kol. zjistili, že nano-TiO₂ měly spíše přímé účinky (zprostředkované půdní vodou) na půdní bakterie než nepřímé účinky [55]. Další výzkum, který vedl Chunjaturas a kol., nezjistil žádné účinky nanočástic stříbra na

půdní vlastnosti (pH, elektrická vodivost, výměnná kationtová kapacita¹³). Naopak byl pozorován pokles bakterií se zvyšující se koncentrací nanočástic stříbra [56].

Ben–Moshe a kol. studovali efekt nanočástic Fe₃O₄ a CuO na vlastnosti půdy a zjistili, že dané nanočástice neměly vliv na množství půdní organické hmoty ani na celkový organický uhlík v půdním extraktu. 3D fluorescenční spektroskopie však prokázala změny v huminových látkách a vliv na kompozici bakterií v půdě [57]. Vittori Antisari a kol. se zaměřili na toxicitu nanočástic CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂ na mikroorganismy v půdě. Byly naměřeny zvýšené hodnoty CO₂ vyprodukovaného mikroorganismy, což bylo přičítáno mikrobiálnímu stresu nebo změnám v poměru bakteriální/houbové biomasy [58].

Nanočástice mohou mít vliv také na půdní enzymy, které jsou důležitými indikátory kvality půdy [53]. Shin a kol. zkoumali vliv nanočástic stříbra na aktivitu exoenzymů¹⁴ a byl zjištěn inhibiční efekt pro všechny exoenzymy a celkovou mikrobiální aktivitu [59]. Enzymatická aktivita může být inhibována přímo interakcí nanočástic s aktivním místem enzymu, se substrátem či komplexem enzym–substrát [53].

Dále byl testován efekt na žížalách. Např. Lapied a kol. využili žížalu obecnou a nano–TiO₂ používané v opalovacích krémech (v koncentracích $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro studium jejich vlivu na apoptózu buněk u žížal. Nebyla zjištěna žádná mortalita žížal, avšak byla zaznamenána zvýšená apoptóza v kutikule a intestinálním epitelu [60]. Toxicitu nanočástic TiO₂ a ZnO na žížalách zkoumali i Klitzke a kol. Výsledky naznačily, že nanočástice by mohly způsobit významné poškození u žížal při dávce nanočástic $> 1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Byla zjištěna bioakumulace obou nanočástic a u nano–ZnO poškození mitochondrií žížal při dávce $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a inhibice enzymu celulózy [61].

3.3.2 Vliv nanočástic na rostliny

Růst rostlin může být také ovlivněn průmyslovými nanočásticemi. Primární interakce a bariéra pro vstup nanočástic do rostlin je buněčná stěna tvořená celulózou. Póry v buněčné stěně dosahují rozměru 5–20 nm, což ovlivňuje přenos nanočástic do rostliny [53]. Také se ukázalo, že nanočástice mohou indukovat tvorbu větších pórů v buněčné stěně rostlin, což může podpořit jejich průnik rostlinou [62]. Jen několik studií zkoumalo biologickou dostupnost průmyslových nanočástic z půdy pro rostliny, což komplikuje stanovení procesu jejich absorpce. Absorpce je ovlivněna i proměnlivým prostředím, typem a chemií půdy [53].

Lin a Xing studovali vliv různých nanočástic (Al, Al₂O₃, Zn, ZnO, uhlíkaté nanotrubičky) na klíčení semen a růst kořenů, kdy docházelo k odlišným efektům u jednotlivých plodin. Např. klíčení semen bylo inhibováno pouze u kukuřice, a to nanočásticemi ZnO a u jílku nanočásticemi Zn (obě koncentrace $2000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) [63]. Výsledky práce Wanga a kol. ukázaly, že nano–TiO₂ způsobily poruchy v kořenovém systému houseníčku rolního [64]. Dále byl zjištěn bioakumulační účinek nanočástic stříbra v brukvi a vojtěšce [53].

Du a kol. zkoumali efekt nanočástic TiO₂ a ZnO na růst pšenice a aktivitu půdních enzymů v polních podmínkách. Výsledky prokázaly redukcí biomasy pšenice. Nanočástice dále vyvolaly významné změny v enzymové aktivitě, kdy některé z enzymů byly inhibovány (proteáza, peroxidáza, kataláza). Bylo zjištěno, že nano–TiO₂ se primárně akumulovalo na buněčné stěně rostliny, což značí, že většina nano–TiO₂ (velikost $< 100 \text{ nm}$) nemohla proniknout do kořenových buněk kvůli své velikosti. Nanočástice měly také tendenci aglomerovat v půdním médiu, což omezilo jejich proniknutí buněčnou stěnou kořenů [62].

¹³ Výměnná iontová kapacita určuje množství iontů, které je daný systém schopen poutat.

¹⁴ Exoenzym je enzym, která je sekretován buňkou a funguje mimo ni.

Obecně se předpokládá, že TiO_2 má nízkou rozpustnost, což platí i pro nanočástice [53]. Du a kol. nechali nanočástice před analýzou působit v půdě pro získání kvalitnějších výsledků. Po analýze byl zjištěn i malý obsah nano- TiO_2 v kořenových buňkách pšenice. Nanočástice ZnO mají naopak vyšší rozpustnost. Po analýze pšenice nebyly nalezeny žádné nanočástice ZnO , avšak celkový obsah Zn v tkáních pšenice vzrostl. To dokazuje, že po disociaci nanočástic ZnO v půdním roztoku může disociovaná forma vstupovat do buněk rostlin [62].

3.3.3 Agregace, retence a mobilita nanočástic v půdě

Mobilita průmyslových nanočástic a jejich případná transformace mohou změnit jejich biologickou dostupnost a tedy toxicitu. Transport nanočástic je řízen Brownovým pohybem z důvodu malé velikosti, kdy jejich vysoká difuzivita zvyšuje četnost kolizí. Nanočástice se mohou srážet s půdními částicemi či samy se sebou za vzniku agregátů a aglomerátů. Agregáty vznikají, pokud mezi nanočásticemi tvoří silné chemické vazby, aglomeráty se tvoří v případě slabých interakcí (van der Waalsovy síly) mezi nanočásticemi [53]. Aglomerací a agregací se zvyšuje vliv gravitace a částice mají tendenci více interagovat s povrchy půdních částic. Interakce mezi povrchem půdní hmoty a nanočásticemi je také závislá na povrchovém náboji půdní hmoty a nanočástic, kdy může docházet buď k vzájemnému přitahování či odpuzování. Sorpci nanočástic na povrch půdy je ovlivněn i iontovou silou půdního roztoku, kdy vyšší iontová síla snižuje odpudivé síly mezi nanočásticemi samotnými, mezi povrchem půdy a nanočásticemi a vede ke zvýšené agregaci a sorpci [65].

Vznik agregátů byl pozorován u výzkumu Tavarése a kol., který studoval distribuci nanočástic Ag a Au v půdní pórové vodě. Konkrétně u nanočástic Au bylo zjištěno, že v pórové vodě tvoří heteroagregáty s přírodními půdními koloidy ihned v prvních hodinách po přidání nanočástic do půdy. Postupem času se koncentrace nanočástic Au výrazně snižuje, což značí, že síla interakce mezi půdními koloidy je slabší než síly vedoucí k homoagregaci. Ionty zlata a stříbra rozpuštěné z daných nanočástic v pórové vodě byly v daném testování zanedbatelné [66].

Průmyslové nanočástice se tedy mohou sorbovat na půdní koloidy, což ovlivňuje jejich transport a biologickou dostupnost. Chování, transport a osud nanočástic v půdě může být ovlivněn i jejich velikostí. Menší částice mohou mít zvýšenou mobilitu. Větší nanočástice mají obecně vyšší retenci. Velikost částic může také souviset s rozpustností nanočástic, kdy menší nanočástice budou mít vyšší tendenci se rozpouštět, což může vést k vyšší toxicitě. Pravděpodobnost agregace nanočástic lze zvýšit zvýšením koncentrace nanočástic, jelikož agregace závisí na kolizích mezi jednotlivými částicemi, jejichž počet se s koncentrací zvyšuje [53].

Fang a kol. studoval transport nanočástic TiO_2 v půdě. Výsledky ukázaly, že nanočástice mohly zůstat v suspendovaném stavu až po dobu 10 dní. Bylo zjištěno, že v půdách s obsahem relativně velkých částic a nižší iontové síle v půdním roztoku většina nanočástic TiO_2 snadno procházela půdním profilem. U půd s vyšším obsahem jílu a salinity se mobilita nanočástic snižovala. Transportní vzdálenosti nanočástic TiO_2 byly odhadovány v rozmezí 41,3–370 cm, což poukazuje na potenciální environmentální riziko daných nanočástic v hlubších vrstvách půdy [67].

Sagee a kol. došli k podobným výsledkům u nanočástic stříbra jako výše zmíněná práce. Jejich výsledky potvrdily mobilitu těchto nanočástic v půdě, kdy se transport zvyšoval v přítomnosti větších půdních částic. Dále bylo pozorováno zvýšení mobility v přítomnosti huminové kyseliny [68].

3.3.4 Vliv půdy na dostupnost nanočástic

Vlastnosti půdy mají velký vliv na chování nanočástic v půdním prostředí. Půdní složky jako půdní organická hmota či jílové minerály mají nabitý povrch, který může interagovat s nanočásticemi. Parametry, které řídí tyto interakce jsou obecně pH, redoxní potenciál, iontová síla, kationtová výměnná kapacita, složení organické hmoty, teplota a vodní režim. Např. adsorpce huminových kyselin na nanočástice je mnohem vyšší než fulvokyselin, obě jsou závislé na hodnotě pH. Interakce mezi huminovou kyselinou a průmyslovým nanočásticemi vede k elektrostatické repulzi a stérické zábraně¹⁵, což zvyšuje stabilitu a může vést ke snížení biologické dostupnosti a absorpci nanočástic [53]. Tato skutečnost byla potvrzena Glennem a Klainem, kteří studovali interakci nanočástic Au (4 a 18 nm) s organickou hmotou rozpuštěnou ve vodě. Nanočástice s organickou hmotou formovaly komplexy, což snižovalo absorpci rostlinami a agregaci nanočástic [69]. Na průmyslové nanočástice mohou být sorbovány i živiny, což snižuje jejich dostupnost pro organismy, a tedy i jejich růst [53].

Ben–Moshe a kol. se zaměřili na transport nanočástic TiO₂, CuO, ZnO a Fe₃O₄ v porézních systémech a výsledky ukázaly, že po přidání huminových kyselin se stabilizovala disperze nanočástic, což zvýšilo jejich mobilitu v systému [70]. Naopak při interakci nanočástic s organickými látkami s vyšší molekulovou hmotností, kdy vznikají větší aglomeráty, se snižuje mobilita a biologická dostupnost pro mikroorganismy, což dokázali ve svém výzkumu Shah a Belozerova (nanočástice Sn, Pd, Au, Cu) [71].

Půdní parametry, jako pH, obsah vody či obsah huminových kyselin, mohou způsobovat disociaci nanočástic na bázi kovů na iony [53]. Waalewijn–Kool a kol. zkoumali vliv pH na toxicitu nanočástic ZnO a bylo zjištěno, že toxicita pro chvostoskoky se více zvyšuje u kyselých půd než zásaditých [72]. Koncentrace vzniklých iontů se však mohou snížit při kontaktu s půdními látkami (chloridy, uhličitany, organickou hmotou, jíly atd.) [53]. Tuto skutečnost zkoumal Li a kol. u nanočástic ZnO, kdy uvolněný Zn²⁺ následně vytvořil komplex s organickou hmotou a snížil tak toxicitu u žížaly hnojní [73].

Klitzke a kol. studovali sorpci a agregaci nanočástic stříbra v půdním roztoku. Výsledky ukázaly sorpci nanočástic na organickou hmotu, kdy byly pro sorpci preferovány organické látky s krátkým řetězcem, na rozdíl od aromatických látek s dlouhým řetězcem. Stabilizační účinky organické hmoty se projevily spíše až při vyšších koncentracích nanočástic. Výsledky dále ukázaly, že docházelo k uvolňování Ag⁺ iontů v půdním roztoku, uvolňování však bylo pravděpodobně z části potlačováno adsorpcí nanočástic na organický materiál v půdním roztoku [74].

3.3.5 Vliv nanočástic na imobilizaci těžkých kovů v půdě

Nanočástice mohou mít i pozitivní vliv na imobilizaci těžkých kovů z půdy. Alidokht a kol. zkoumali nanočástice Fe⁰ a jejich efekt na imobilizaci toxické formy chromu Cr(VI). K snížení toxicity a mobility dochází redukcí Cr(VI) na Cr(III). Výsledky ukázaly, že nanočástice snižovaly mobilitu, maximální efekt (90%) byl pozorován u dávky nanočástic 1,5% w/w (hmotnost nanočástic na hmotnost půdy), v reakčním čase 60 min. a původní koncentraci Cr(VI) 400 mg·kg⁻¹ [75].

Fang a kol. se zaměřili na vliv nanočástic nano–TiO₂ na transport mědi v různých půdních systémech. Dané nanočástice usnadňovaly transport mědi v půdě, avšak vlastnosti půdy

¹⁵ Stérickou zábranu lze považovat za překážku, která zabráňuje dvěma molekulám v jejich vzájemné interakci. Výsledkem této interakce může být chemická reakce, při které je obvykle známo, které části molekul se této interakce účastní.

ovlivňovaly interakci mezi mědí a nano-TiO₂. Byla zjištěna pozitivní korelace mezi pH půdy a transportem mědi a negativní korelace mezi kationtovou výměnnou kapacitou půdy, rozpuštěnými organickými látkami v půdním roztoku a transportem mědi [76].

3.3.6 Vliv nanočástic na vodu v půdě

Komendová a kol. studovala vliv nanočástic Pt na vlastnosti vody v půdě, resp. v půdní organické hmotě při různých relativních vlhkostech vzduchu. Práce byla zaměřena především na stabilitu vodních molekulových můstků a vypařování vody z půdy. Obecně bylo zjištěno, že nanočástice Pt ovlivňovaly vlastnosti vody v půdní organické hmotě. Docházelo ke zvyšování síly vodních molekulových můstků se vzrůstající koncentrací nanočástic v půdě, což může zvyšovat rigiditu půdní organické hmoty [77].

S rostoucí koncentrací nanočástic také docházelo ke zvýšení vypařování volné vody v půdě, což může vést k vysychání půdy. Pt nanočástice se tedy chovaly jako kosmotropní činidlo (formující strukturu) na vodní molekulové můstky a jako chaotropní činidlo (destrukce vody) pro větší objemy vody – fázovou „volnou“ vodu [77].

4 DIFERENČNÍ KOMPENZAČNÍ KALORIMETRIE

Diferenční kompenzační kalorimetrie (z angl. Differential scanning calorimetry, dále jen DSC) patří mezi jedny z nejpoužívanějších technik termální analýzy [78,79]. Jedná se o relativně novou techniku, první přístroj byl vytvořen v roce 1963 firmou Perkin-Elmer pod názvem DSC-1 [78]. Princip obecně spočívá v zahřívání či chlazení vzorku a reference za stejných podmínek [79].

4.1 Princip metody

Kalorimetrie je univerzální metoda pro stanovení toku tepla přiváděného do nebo odváděného ze vzorku. Jinak řečeno zkoumá tvorbu nebo spotřebu tepla spojeného s chemickými reakcemi, fyzikálních transformací, které zahrnují endotermické či exotermické procesy [80]. Tyto procesy zapříčiňují změnu vnitřní energie, která se při konstantním tlaku nazývá entalpie [81]. Změnu entalpie mezi dvěma stavy lze popsat následujícím vzorcem:

$$\Delta h_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \cdot dT, \quad (4.1)$$

Δh ... změna měrné entalpie [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$]

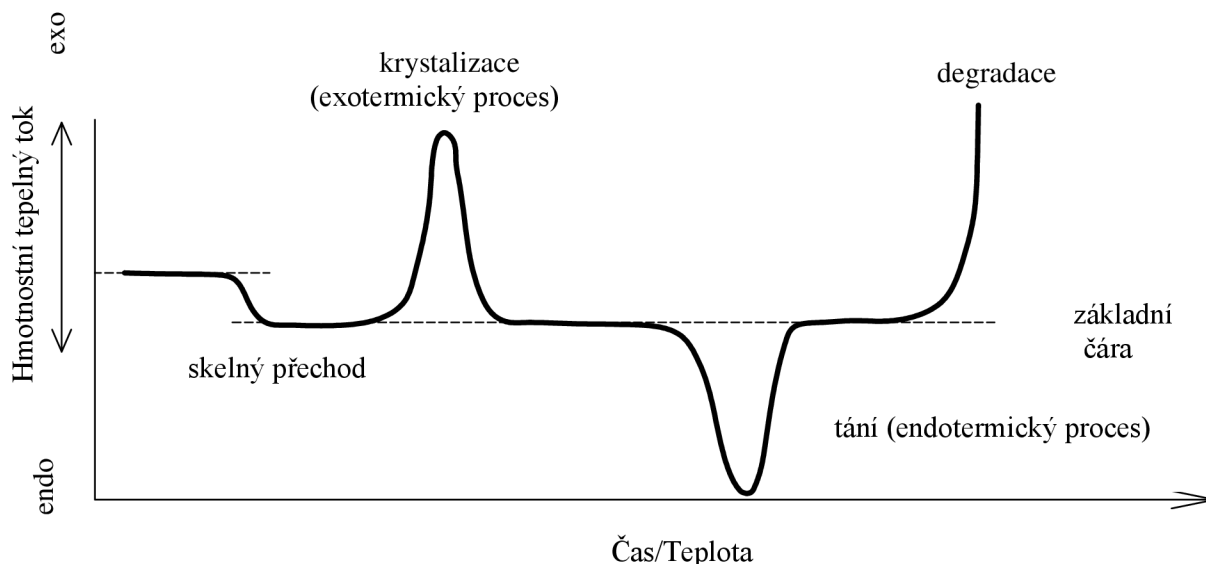
c_p ... měrná tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T ... teplota [K] [81].

DSC je technika, při které se měří tepelný tok (výkon) jako funkce času či teploty v řízené atmosféře [80,82]. V praxi dochází k identickému ohřevu či chlazení pánvičky se vzorkem a referencí, kterou bývá ve většině případech prázdná pánvička [79,82]. Tedy vzorek a reference jsou v zásadě podrobena stejnému teplotnímu programu, teplota vzorku a reference zůstává stejná, pokud nedochází k jakémukoli přechodu ve vzorku [83,84].

Pokud ve vzorku dochází k endotermické přeměně (tání, vypařování), teplo se spotřebovává, tedy proudí do vzorku. Naopak u exotermické reakce (krystalizace, oxidační reakce) dochází k uvolňování tepla, tedy teplo odchází ze vzorku [80]. Poté se měří změny rozdílu tepelného toku u vzorku a reference [84].

Na obr. 4.1 je zobrazen klasický DSC záznam termoplastu, kde na ose y je vyneseno tepelný tok, který se vztahuje na jednotku hmotnosti a na ose x je vyneseno čas či teplota [81,82]. Změna entalpie mezi vzorkem a referencí je zaznamenána posunem tepelného toku od základní čáry. Tu lze charakterizovat jako lineární část záznamu, kde nedošlo k žádnému fyzikálnímu ani chemickému procesu [81]. Odchyłka tepelného toku od základní čáry (např. pík–lokální extrém) představuje právě danou chemickou či fyzikální přeměnu probíhající ve vzorku [78,81].



Obr. 4.1 Klasický DSC záznam (závislost hmotnostního tepelného toku na čase/teplotě).
Převzato z [81] a upraveno.

Vzorky jsou obecně obklopeny inertním plynem konstantního průtoku (dusík, helium) pro vytvoření reprodukovatelné, suché atmosféry, která eliminuje vzdušnou oxidaci při vysokých teplotách. Pánvičky jsou vyrobeny z vysoce čistých kovů (Al, Pt, Au, Ag, Cu či nerezová ocel) a vzorek může být i hermeticky uzavřen víčkem stejného materiálu [80].

4.2 Základní dělení DSC

4.2.1 DSC s tepelným tokem

U DSC s tepelným tokem (angl. heat–flux DSC) se využívá pro ohřev vzorku a reference společný zdroj, vzorek a reference jsou tedy umístěny v jedné pícce, každá z nich na samostatném topném termoelektrickém disku [78,79,83]. Vzorek i reference jsou tedy ohřívány, případně chlazeny řízeným stejným teplotním programem [81].

Připojené termočlánky ke spodní části disku monitorují rozdíl v tepelném toku mezi vzorkem a referencí během změny teploty mezi pánvičkami, která je způsobena v důsledku exotermických či endotermických dějů ve vzorku [78,82]. Pokud tedy referenční materiál a vzorek reagují na teplotní program stejným způsobem, rozdíl v tepelném toku i teplotách zůstává nezměněn [81].

Proces, který probíhá u DSC s tepelným tokem lze vyjádřit jako analogii Ohmova zákona:

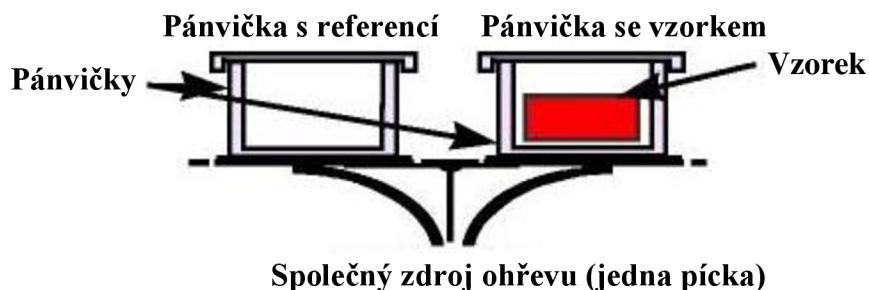
$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R}, \quad (4.2)$$

kde:

\dot{Q} ... tepelný tok [W] (může být vztažen i na hmotnost vzorku),

ΔT ... teplotní rozdíl mezi referencí a vzorkem [K],

R ... tepelný odpor termoelektrického disku [$K \cdot W^{-1}$] [78].

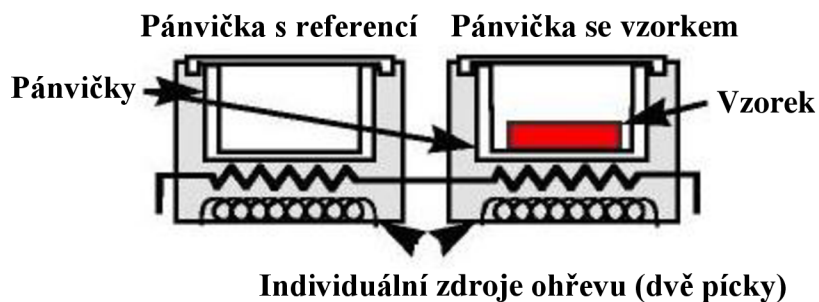


Obr. 4.2 Schéma zobrazující měrnou celu DSC s tepelným tokem. Převzato z [85] a upraveno.

4.2.2 DSC s kompenzací výkonu

DSC s kompenzací výkonu (z angl. power-compensated) obsahuje dvě měrné cely (pícky), jedna pro vzorek a druhá pro referenci. Obě pánvičky jsou zahřívány samostatným zdrojem ohřevu a teploty jsou měřeny samostatnými senzory pro každou z nich [82].

Podstatou je udržování teplotního rozdílu mezi vzorkem a referencí na nule [79,84]. Při exotermické či endotermické reakci ve vzorku dochází ke změně teploty mezi vzorkem a referencí [81]. Tato změna je kompenzována přístrojem, a to snížením či zvýšením topného výkonu v prostoru pícky se vzorkem [84]. Tato změna topného výkonu je pak měřítkem změny entalpie nebo tepelné kapacity ve vzorku (vzhledem k referenci) [79].



Obr. 4.3 Schéma zobrazující měrné cely DSC s kompenzací výkonu. Převzato z [85] a upraveno.

5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jak již bylo zmíněno v teoretické části této práce, nanočástice obecně představují potenciální riziko pro životní prostředí. Nano-TiO₂, jako jedny z nejpoužívanějších jak v průmyslu, tak v komerční sféře, jsou předmětem řady publikací v souvislosti s jejich uvolňováním do půdy.

Doposud vydané práce se zabývaly převážně jejich přímým účinkem na půdní biotu, prakticky žádná z nich se však nezabývá vlivem nano-TiO₂ na vlastnosti vody v půdě. Proto je cílem této diplomové práce studium interakcí mezi vodou v půdě, resp. v půdní organické hmotě a nano-TiO₂.

Tato práce navazuje na publikaci Komendové a kol. [77], ve které autoři studovali vliv Pt nanočástic (3 nm) na vlastnosti vody v půdní organické hmotě při různých relativních vlhkostech (viz. kap. 3.3.6.). Jedním z cílů je zjistit, zdali nano-TiO₂ typu rutil a anatas mají stejný či podobný účinek jako nano-Pt. Pro studium dané problematiky lze aplikovat metody DSC, které byly použity ve výše zmíněné práci, stejně tak jako matici (půdu), která byla velmi dobře prozkoumaná a splňuje parametry pro toto měření [86–89].

Dva typy nano-TiO₂ v širokém koncentračním rozmezí jsou tedy studovány za různých relativních vlhkostí vzduchu pro navození různých podmínek pro půdu – od aridních oblastí, kde bude převládat voda silně vázaná a vodní molekulové můstky, až po oblasti vysokou vlhkostí, kde bude převládat fázová voda (viz kap. 3.2.1).

Pro studium vlivu nanočástic na vlastnosti vody v půdní organické hmotě byly zvoleny následující parametry – stabilita vodních molekulových můstků, výparná entalpie vody a obsah vody v půdě. První experiment se tedy zaměřuje na vliv nano-TiO₂ na stabilitu vodních molekulových můstků, resp. analyzuje teplotu rozpadu nejslabšího molekulového můstku. Tento parametr poukazuje na to, jak mohou nano-TiO₂ ovlivnit rigiditu půdy skrze vodní molekulové můstky. Jedna z nejdůležitějších funkcí půdy je zádrž vody a vodní kapacita půdy. Proto se druhý experiment zabývá vlivem nano-TiO₂ na zádrž vody a množství vody v půdě. Tento parametr lze zjistit stanovením výparné entalpie vody.

Byly také zkoumány samotné roztoky nanočástic TiO₂, aby se zjistil přímý vliv nanočástic na čistou vodu. V neposlední řadě je cílem práce zjistit, zdali budou mít nanočástice typu anatas a rutil stejné účinky na vlastnosti vody nebo zda se budou lišit.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

6.1.1 Zařízení související s diferenční kompenzační kalorimetrií

- DSC s automatickým dávkovačem a chladicím systémem (RCS90), Discovery DSC 2500 (TA Instruments, USA)
- Tzero[®] DSC lis pro hermetické uzavření Tzero[®] pánviček s víčkem (TA Instruments, USA)
- Hliníkové pánvičky a víčka Tzero[®] (TA Instruments, USA)

6.1.2 Ostatní přístroje a pomůcky

- Analytické váhy (Denver Instrument, Germany)
- Mikrováhy MYA (RADWAG, Šumperk)
- Ultrazvukový dispergátor Powersonic UCC 10
- Běžné laboratorní vybavení

6.1.3 Chemikálie

- Chlorid sodný p. a. (PENTA s.r.o., Chrudim)
- Uhličitan draselný p. a. (Lachema, n. p. Brno)
- Dusičnan draselný čistý (Lachema, n. p. Brno)
- Nanočástice TiO₂ (20 nm), anatas (Sigma-Aldrich, Germany)
- Nanočástice TiO₂ (20 nm), rutil (Centrum organické chemie, Rybitví)

6.2 Použitá půdní matrice

Pro tuto práci byla zvolena půda typu saprický histosol, která byla odebrána z rašelinišť, nacházející se asi 30 km severo–západně od Hannoveru v Německu [86,87]. Tato půda byla vybrána, jelikož je tvořena z většiny organickou hmotou s minimálním podílem anorganické složky, což eliminuje vliv interakcí nanočástic a anorganických látek v půdě na daná měření.

Půda byla odebrána ze silněji rozložené vrstvy saprického histosolu (>30 cm), nacházející se pod horní vrstvou vláknité rašeliny (0–30 cm) [86,87]. Půda poskytuje vysoce komplexní organickou matici s 52% obsahem organického uhlíku (vzhledem k hmotnosti půdy) a pH 2,7 [87,86].

6.3 Pracovní postup

6.3.1 Příprava vzorků nano–TiO₂

Z jednotlivých nanočástic TiO₂, které byly ve formě prášku, byly připraveny suspenze o koncentraci 0; 0,1; 1; 10; 100; 1000 µg·ml⁻¹. Dané široké koncentrační rozmezí bylo použito pro zjištění prahové hodnoty vlivu nanočástic na vodu v půdě. Pro přípravu suspenzí byla použita miliQ voda. Půda byla před použitím vysušena vzduchem, nadrcena a přeseta přes síto (velikost oka 100 µm). 300 mg takto připravené půdy bylo naváženo do 18 připravených skleněných vialek. Do připravených vialek s půdou byl přidán 1 ml suspenze s danou koncentrací nanočástic (do 3 vialek vždy jedna koncentrace). Na suspenze nanočástic musel být před nadávkováním do vialek aplikován ultrazvuk, jelikož docházelo k agregaci

nanočástic, což by mohlo ovlivňovat měření. Po nadávkování nanočástic do půdy byla vzniklá suspenze důkladně promíchána.

6.3.2 Příprava relativních vlhkostí vzduchu

Připravené vialky se vzorky byly poté vystaveny třem relativním vlhkostem vzduchu (pro každou sérii koncentrační řady jedna relativní vlhkost vzduchu). Relativní vlhkosti vzduchu (43%, 70% a 95%) bylo dosaženo pomocí přesycených roztoků K_2CO_3 (43% relativní vlhkost), $NaCl$ (70% relativní vlhkost) a KNO_3 (95% relativní vlhkost), které byly umístěny do třech jednotlivých exsikátorů. Na dně exsikátorů bylo dále rozprostřena tenká vrstva dané látky. Vzorky byly v daných exsikátorech uloženy po dobu 1 měsíce před samotným měřením. Jednotlivé vzorky byly během této doby dodatečně několikrát promíchávány pro lepší homogenizaci a odvětrávání pro dosažení dané relativní vlhkosti.

Dále lze experiment rozdělit na tři části – metoda měření stability vodních molekulových můstků, metoda měření výparné entalpie vody/množství vody ve vzorku (síla zádrže vody) a efekt nanočástic TiO_2 na čistou vodu.

6.3.3 Metoda měření stability vodních molekulových můstků

Vzorky nanočástic v půdě byly naváženy pomocí mikrovah do hliníkových Al Tzero® pánviček (pro danou koncentraci z každého exsikátoru byly naváženy 3 pánvičky – tedy celkem 54 pánviček). Hmotnost vzorků se pohybovala v rozmezí 4,05–5,435 mg. Pánvičky se vzorkem byly následně hermeticky uzavřeny lisem a přeneseny do přístroje DSC.

U samotného DSC přístroje byl pro všechna měření použit jako nosný plyn dusík 5.0 a jeho průtok v měrné cele $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Pro referenci byla využita prázdná, hermeticky uzavřená Al Tzero® pánvička. Teplotní program přístroje obsahoval chlazení z $30 \text{ }^\circ\text{C}$ na $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a následným ohřevem na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ se stejnou rychlostí jako předchozí krok.

6.3.4 Metoda měření výparné entalpie vody/množství vody v půdě

Pro tuto část byly použity vzorky v pánvičkách z předchozího měření, po dvou týdnech od předchozího experimentu. Před samotným spuštěním měření byla pánvička zvážena a každé víčko 3x propíchnuto pomocí špendlíku, aby docházelo k odpařování vody. Pánvička byla po propíchnutí vložena do píčky přístroje a poté bylo ihned spuštěno měření. Teplotní program obsahoval snížení teploty na $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ a následný ohřev na $185 \text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí $7 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Bezprostředně po skončení měření byla pánvička zvážena na mikrovahách pro zjištění množství odpařené vody.

6.3.5 Vliv nanočástic TiO_2 na čistou vodu

Pro toto měření byly jednotlivé koncentrace ($0,1\text{--}1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) před navážením do pánviček vloženy na 5 minut do ultrazvuku. Poté byly nanočástice naváženy do pánviček (rozmezí navážek roztoků 2,678–5,513 mg). Každá koncentrace byla měřena 3x. Pánvičky byly poté hermeticky uzavřeny a umístěny do podavače DSC. Teplotní program pro entalpii tání ledu obsahoval chlazení z $30 \text{ }^\circ\text{C}$ na $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a následným ohřevem na $30 \text{ }^\circ\text{C}$ se stejnou rychlostí jako předchozí krok. Pro měření výparné entalpie vody byl použit stejný teplotní program a postup jako u metody měření výparné entalpie v půdě.

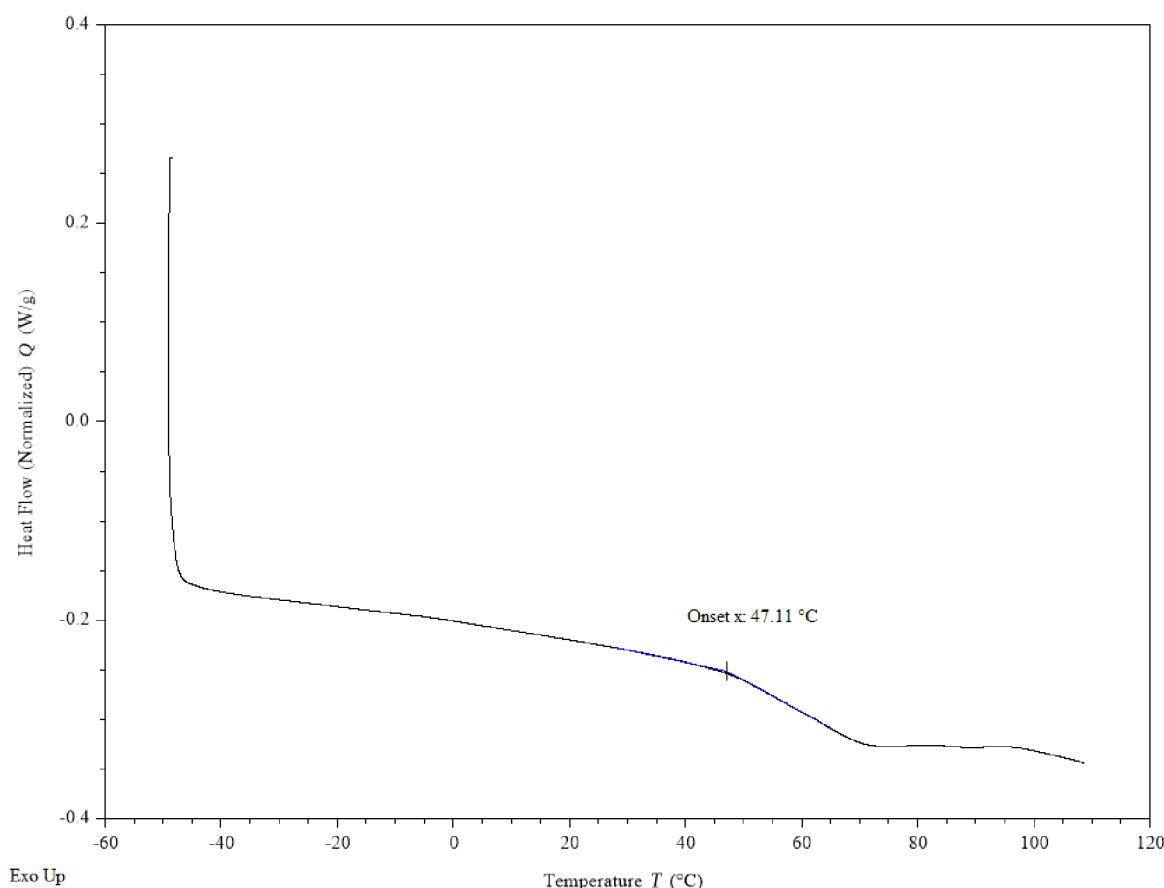
7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Stanovení stability vodních molekulových můstků

Tato kapitola popisuje vliv nano-TiO₂ na stabilitu jednoho ze třech typů vody nacházející se v půdní organické hmotě – vodní molekulové můstky (z ang. water molecular bridges, dále jen WaMB), které se primárně tvoří mezi funkčními skupinami vzdálenými tak, že spolu nemohou interagovat přímo (přibližně <2 nm) [77]. Jak již bylo zmíněno, tvorba WaMB a jejich termická stabilita souvisí s rigiditou struktury půdní organické hmoty – se zvyšující termickou stabilitou WaMB dochází ke zvýšení rigidity půdní organické hmoty, kterou lze chápat jako restrikcí mobility jednotlivých organických molekul a jejich segmentů, která má dopad na relevantní ekosystémovou funkci půdy [49,77].

7.1.1 Popis DSC záznamu – stabilita WaMB

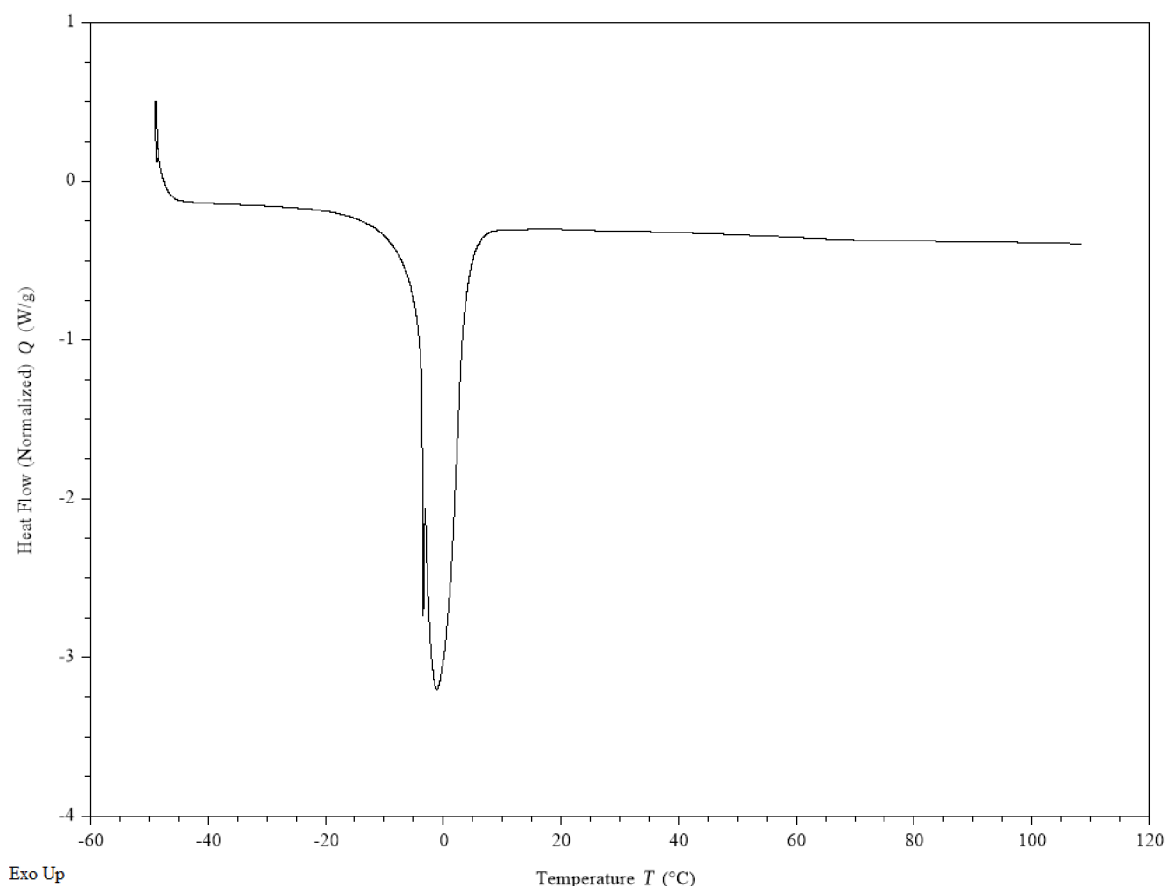
Obr. 7.1 zobrazuje DSC záznam analýzy stability WaMB v půdě při koncentraci nano-TiO₂ 1000 µg·300 mg půdy⁻¹, vystavené 43% relativní vlhkosti vzduchu. Jedná se o závislost normalizovaného tepelného toku na teplotě. Stabilita WaMB byla vyhodnocena pomocí funkce Onset point, kdy byla metodou extrapolace náběhu a konečné fáze procesu zjištěna teplota, při které zaniká WaMB. Jak bylo zjištěno v nedávné práci, využitím této metody se získá teplota přerušení nejméně stabilního WaMB [49]. Pro tento daný záznam byl počátek zániku nejslabšího zániku WaMB stanoven na teplotu 47,1 °C.



Obr. 7.1 Ukázka DSC záznamu měření stability WaMB a vyhodnocení u nano-TiO₂ (rutil) o koncentraci 1000 µg·300 mg půdy⁻¹ vystavené 43% relativní vlhkosti vzduchu.

Tuto analýzu nebylo možné provést u vzorků vystavených 95% relativní vlhkosti vzduchu. Na obr. 7.2 je zobrazen záznam pro anatas při koncentraci 100 µg·300 mg půdy⁻¹ při dané

relativní vlhkosti. Lze si všimnout, že proces zániku WaMB není viditelný. Důvodem byla pravděpodobně skutečnost, že půda vystavená 95% relativní vlhkosti vzduchu obsahovala z většiny fázovou (volnou vodu), která byla vytvořena z přesycených WaMBů. To dokazuje i endotermický pík kolem 0 °C, který značí tání ledu, který vznikl při podchlazení fázové vody (fázová voda má podobné vlastnosti jako čistá voda) [77]. Pro tvorbu ledu je potřeba více než cca 500 molekul vody, naproti tomu WaMB vzniká při nižších relativních vlhkostech, kdy půda obsahuje pouze malé množství vody. Vyšší relativní vlhkost vede ke zvyšování množství vody v půdě, k jejímu postupnému transportu do pórů (díky WaMBu), botnání struktury a postupnému vzniku fázové vody, čímž dochází k porušení WaMBu [90].



Obr. 7.2 Ukázka DSC záznamu měření stability WaMB a vyhodnocení u nano-TiO₂ (anatas) o koncentraci 100 µg·300 mg půdy⁻¹ vystavené 95% relativní vlhkosti vzduchu.

7.1.2 Vyhodnocení získaných hodnot u měření stability WaMBu

Ze získaných teplot, při kterých dochází k zániku nejslabšího WaMBu, byly pro jednotlivé koncentrace v 43% a 70% relativní vlhkosti vypočteny průměrné hodnoty ze třech měření (viz. tabulka 1, tabulka 2 v příloze). Koncentrace nanočástic byly vztaženy na hmotnost půdy – 300 mg.

Z daných hodnot byly sestrojeny grafy závislosti teploty zániku nejslabšího WaMB na koncentraci nanočástic rutilu a anatasu při 70% a 43% relativní vlhkosti (obr. 7.3, obr. 7.4, obr. 7.5 a obr. 7.6). Pro osu x bylo použito u všech grafů logaritmické měřítko pro lepší čitelnost výsledků. Plná křivka v každém z grafů značí teplotu WaMB v půdě bez přidávaných nanočástic, přerušovaná značí směrodatnou odchylku dané hodnoty.

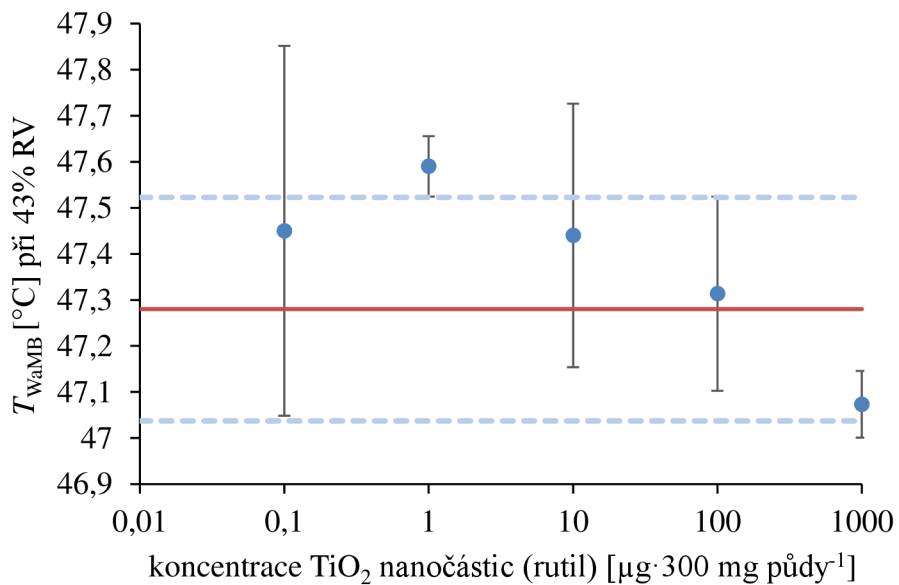
V případě kontaminace nanočástic rutilu i anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu (obr. 7.3 a obr. 7.4), kde převažuje především voda adsorbovaná na polárních skupinách v monovrstvě a WaMB, nedocházelo k prakticky žádnému vlivu nanočástic na sílu WaMB v porovnání s půdou bez nanočástic [77].

Ze srovnání hodnot teploty zániku nejslabšího WaMBu u půdy bez přidávaných nanočástic vystavené 43% a 70% relativní vlhkosti vzduchu plyne, že WaMB u 43% relativní vlhkosti se tvořil pouze u funkčních skupin, které byly blízko u sebe (T_{WaMB} pro 43% relativní vlhkosti byla 47,3 °C, pro 70% relativní vlhkost 46,4 °C). Daný WaMB byl tedy silnější, a tudíž vliv nanočástic rutilu a anatasu o velikosti 20 nm byl minimální.

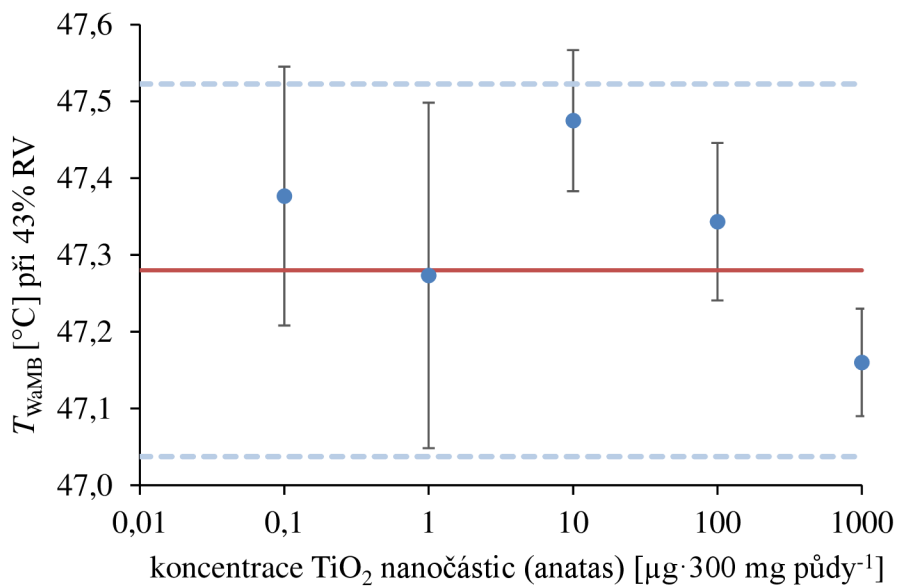
Při postupném zvyšování množství vody dochází k postupnému oslabování WaMB, a tedy i rigidity systému, nanočástice rutilu a anatasu tak mohou proniknout blíže k systému WaMB a ovlivnit jejich stabilitu. Tak tomu je u nanočástic rutilu a anatasu v půdě při 70% relativní vlhkosti (obr. 7.5 a obr. 7.6). Dochází zde k ovlivnění stability WaMB již u nejnižší měřené koncentraci nanočástic ($0,1 \mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$). Se zvyšováním koncentrace nanočástic v půdě dochází ke zvyšování teploty WaMB, avšak u obou typů nanočástic jsou všechny hodnoty teploty WaMB nižší než u půdy bez přidávaných nano-TiO₂. Nanočástice mají tedy oslabující účinky na stabilitu WaMB.

Snižující se oslabující účinek nanočástic s rostoucí koncentrací může být způsoben vyšší tendencí nanočástic ke shlukování při vyšších koncentracích, kdy vliv na stabilitu WaMB nebude tak efektivní. Naopak u nižších koncentrací rutilu a anatasu se nanočástice lépe rozptylují v celém systému, vliv na WaMB se tak zvyšuje. Daný WaMB, jak bylo zmíněno dříve, se tvoří mezi funkčními skupinami ve vzdálenosti menší než 2 nm na vstupu do póru [77]. Pokud jsou 20 nm nanočástice rovnoměrně distribuovány v půdě, může dojít k proniknutí nanočástice do daného póru, jeho „nafouknutí“, a tedy oslabení struktury WaMB, což se projeví snížením T_{WaMB} , jak se ukázalo u nižších koncentracích nanočástic v půdě vystavené 70% relativní vlhkosti.

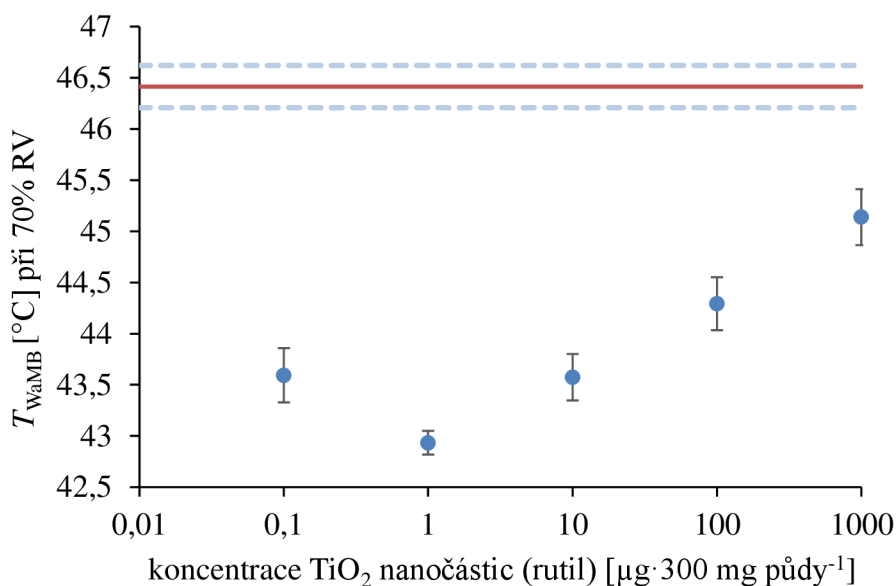
V tomto experimentu tedy nebyl potvrzen stejný účinek jako u práce Komendové a kol., kde se 3 nm Pt nanočástice chovaly jako kosmotropní činidla, tj. zvyšovaly stabilitu WaMB, a tedy i rigidity půdy u obou relativních vlhkostí [77]. Nanočástice rutilu a anatasu se při 70% relativní vlhkosti chovají vůči WaMB spíše jako chaotropní činidla, tedy oslabují strukturu vodních klastrů WaMB, čímž snižují jejich stabilitu a tím i teplotu rozpadu.



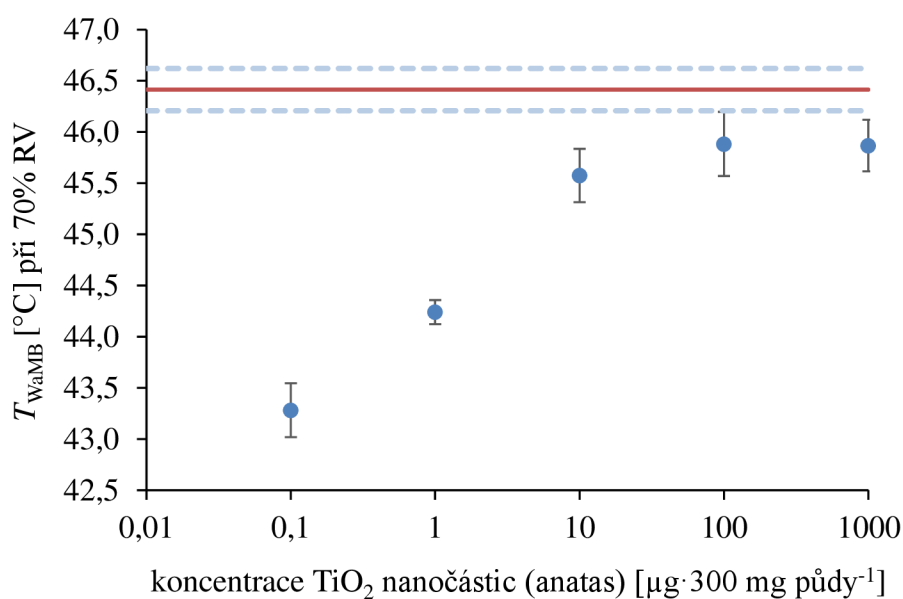
Obr. 7.3 Závislost teploty W_{aMB} ($T_{W_{aMB}}$) na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.



Obr. 7.4 Závislost teploty W_{aMB} ($T_{W_{aMB}}$) na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.



Obr. 7.5 Závislost teploty W_{aMB} ($T_{W_{aMB}}$) na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.



Obr. 7.6 Závislost teploty W_{aMB} ($T_{W_{aMB}}$) na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.

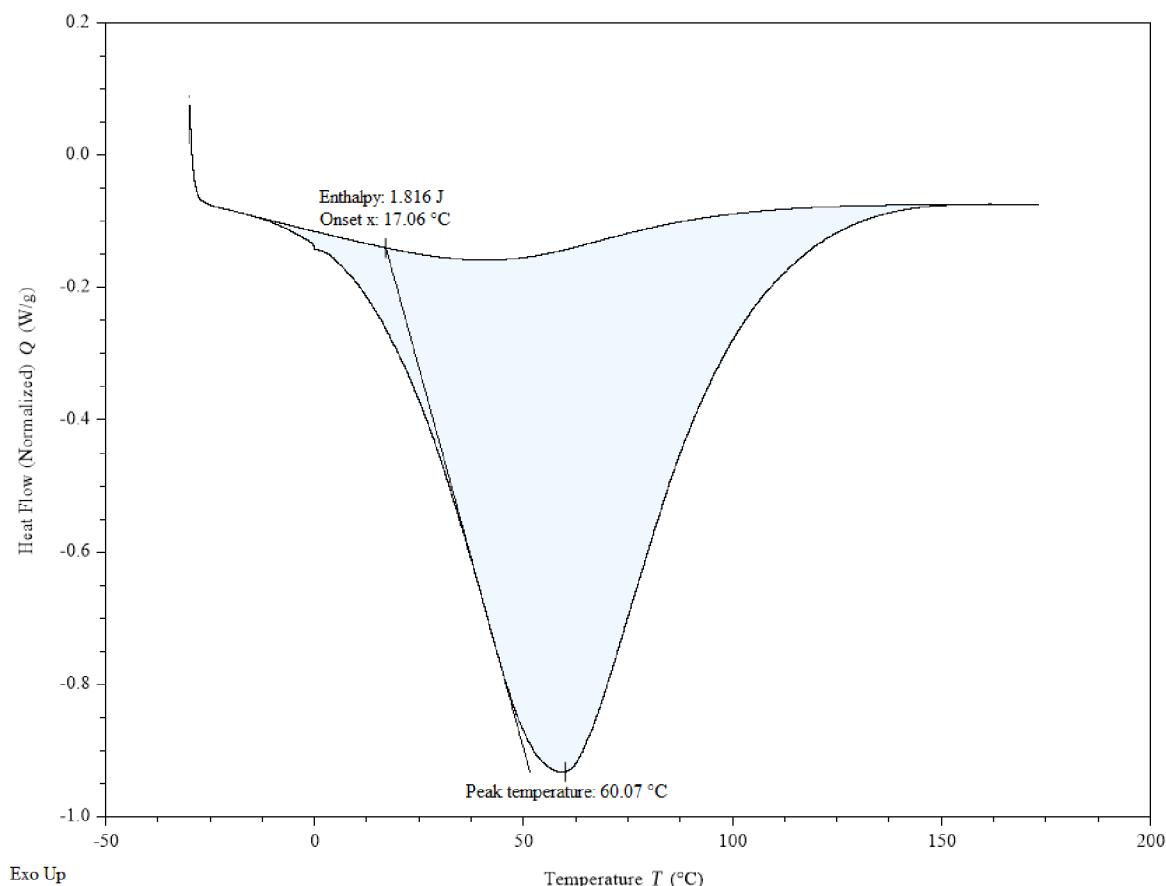
7.2 Stanovení výparné entalpie vody a množství odpařené vody ve vzorku

Tento experiment popisuje vliv nanočástic na výparnou entalpii vody v půdě. Je nutno dodat, že v daném experimentu se nejedná pouze o proces vypařování vody, ale dochází i k desorpci vody z půdního povrchu. Pro zjednodušení popisu se ale v práci používá pouze termín „vypařování“. Veličina výparné entalpie vody představuje sílu vazeb vody v půdě, tedy schopnost půdy zadržovat vodu, což je jedna z nejdůležitějších vlastností půdy [77].

7.2.1 Popis DSC záznamu – výparná entalpie vody v půdě

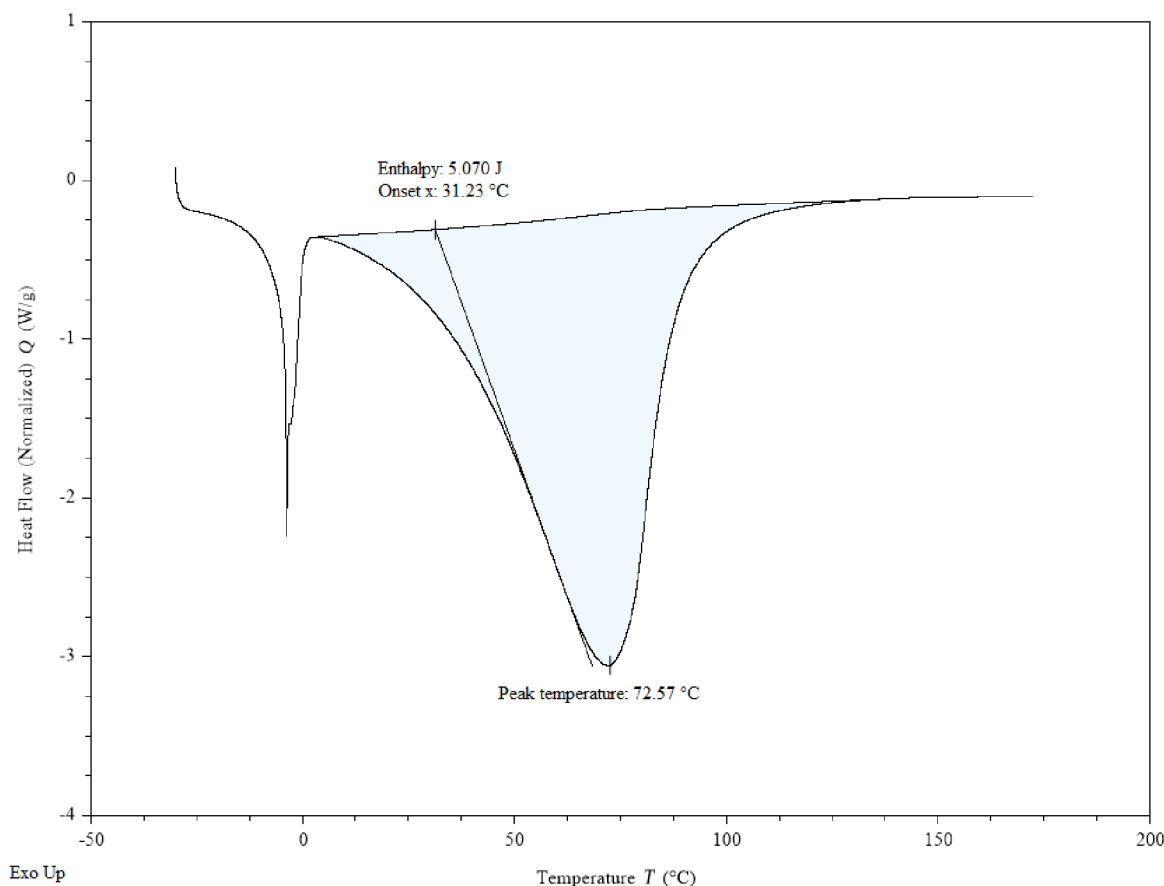
Obr. 7.7 představuje vypařování vody ze vzorku půdy s nanočásticemi anatasu o koncentraci 100 μg·300 mg půdy⁻¹ v 70% relativní vlhkosti vzduchu. Jedná se o endotermický

pík s počátkem v ~ 0 °C a koncem ~ 150 °C, s teplotou píku 60,1 °C. Výparná entalpie vody byla stanovena integrací píku, její hodnota v tomto případě činí 1,816 J. Pro vyhodnocení byla u všech měření použita nelineární (sigmoidální) základní čára, jelikož docházelo k výrazným změnám tepelné kapacity a hmotnosti vzorku během daného procesu [77].



Obr. 7.7 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO₂ (anatas) o koncentraci 100 $\mu\text{g}\cdot 300 \text{ mg p\ddot{u}dy}^{-1}$ vystavené 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Obr. 7.8, představující záznam měření výparné entalpie vody u vzorku půdy s nanočásticemi anatasu o koncentraci 1000 $\mu\text{g}\cdot 300 \text{ mg p\ddot{u}dy}^{-1}$ při 95% relativní vlhkosti vzduchu, obsahuje proti zbylým relativním vlhkostem druhý endotermický pík. Tento děj představuje tání ledu z fázové (volné vody) ve vzorku, po kterém následuje samotné vypařování vody. Pík tání se nacházel ve všech záznamech vypařování vody ze vzorku při 95% relativní vlhkosti vzduchu. Tato skutečnost dokazuje obsah fázové vody ve vzorcích vystavených 95% vlhkosti, jak bylo zmíněno již v kap. 7.1.1.



Obr. 7.8 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO₂ (anatas) o koncentraci 1000 µg·300 mg půdy⁻¹ vystavené 95% relativní vlhkosti vzduchu.

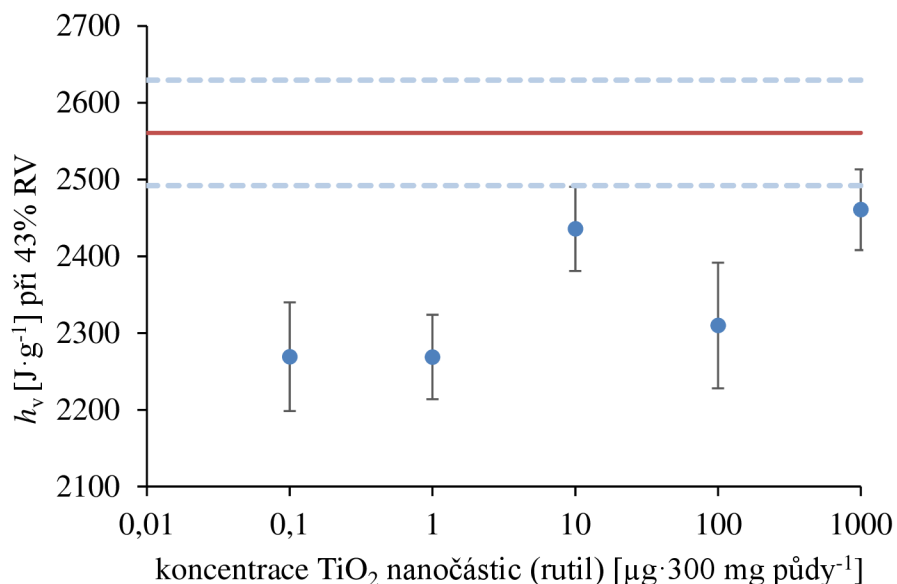
7.2.2 Vyhodnocení získaných hodnot výparných entalpií vody

Získané hodnoty výparných entalpií vody z DSC záznamů byly pro jednotlivé koncentrace zprůměrovány ze třech získaných měření a vztaheny na hmotnost odpařené vody (viz. tabulka 3, tabulka 4 a tabulka 5 v příloze).

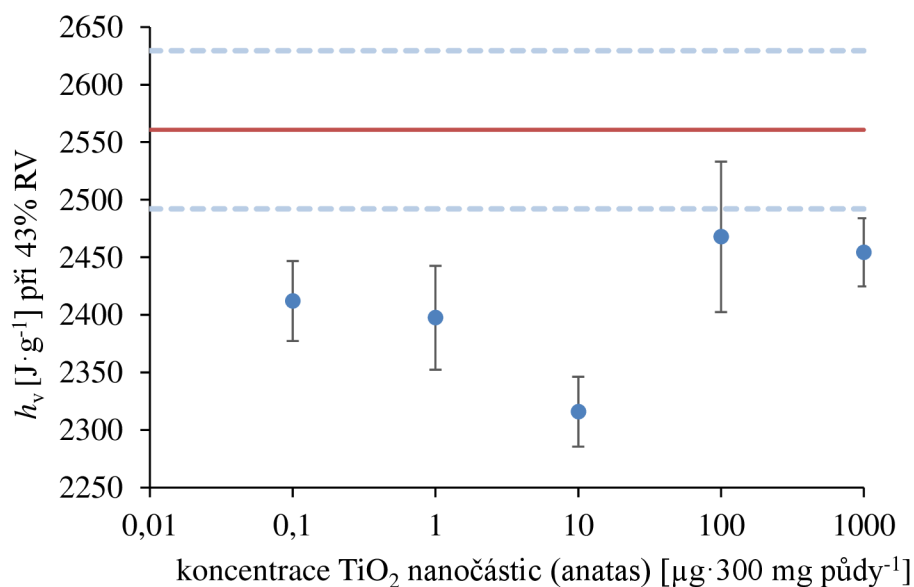
Dalším krokem bylo sestrojení grafů závislosti měrné výparné entalpie (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu a anatasu pro jednotlivé relativní vlhkosti vzduchu (obr. 7.9, obr. 7.10, obr. 7.11, obr. 7.12, obr. 7.13 a obr. 7.14). Ze závislostí u všech relativních vlhkostí plyne, že prakticky všechny koncentrace nanočástic snižovaly měrnou výparnou entalpii vody proti vodě v půdě bez nanočástic. Tím se potvrzuje vliv nanočástic rutilu a anatasu na vodu, a to jako chaotropních, tj strukturu vody poškozujících činidel. Obecně tedy nanočástice rutilu i anatasu mají vliv na zádrž vody v půdě, resp. ji oslabují.

Dále je nutno vyzdvihnout snižující se měrnou výparnou entalpii pro vodu v půdě bez nanočástic se zvyšující se relativní vlhkostí vzduchu. Tato skutečnost je způsobena převahou různého typu vody v jednotlivých relativních vlhkostech vzduchu, každá z nich je jinak silně vázána. U půdy vystavené 43% relativní vlhkosti vzduchu převažuje hlavně silně vázaná voda v monovrstvě na polárních funkčních skupinách, tudíž je potřeba dodat větší množství energie pro vypaření/desorpci veškeré vody. Půda vystavená 70% relativní vlhkosti vzduchu obsahuje, kromě vody v monovrstvě, také velké množství vody vázané ve WaMB, jedná se o slaběji vázanou vodu než typ zmíněný u 43% vlhkosti vzduchu. U půdy vystavené 95% relativní vlhkosti se vyskytuje dále také fázová (volná) voda, která je nejslaběji vázána, a tedy potřebuje pro vypaření nejméně energie, což je v souladu s prací Kučerík a kol. [49].

Co se týká trendů v jednotlivých grafech, u 43% relativní vlhkosti není pozorován žádný určitý trend se zvyšující se koncentrací (obr. 7.9 a obr. 7.10). To může být způsobeno nedokonalou homogenizací při přípravě vzorků, kdy docházelo i přes použití ultrazvuku k agregaci nanočástic¹⁶ před, při a po spikování půdy nanočásticemi. Tento závěr potvrzuje i fakt, že měrnou výparnou entalpii u obou typů nanočástic více ovlivňovaly nižší koncentrace než vyšší.



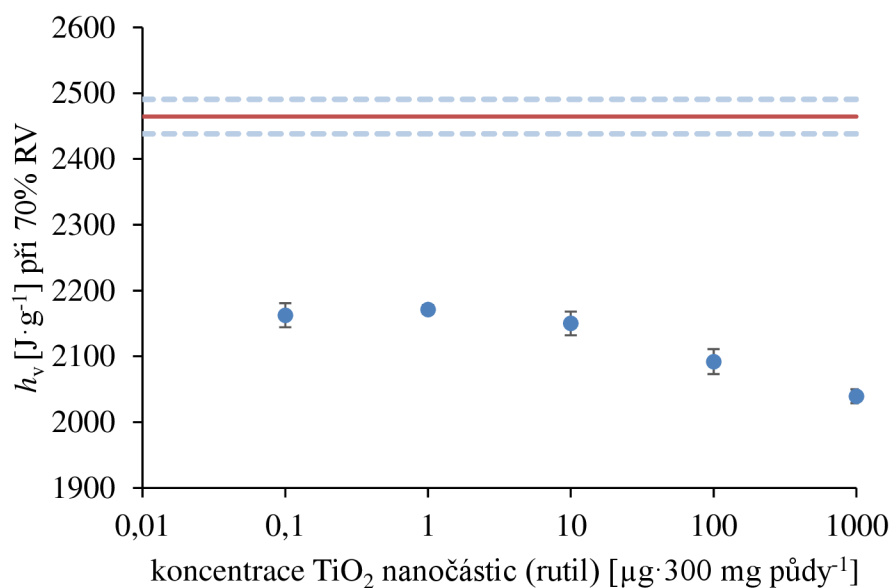
Obr. 7.9 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.



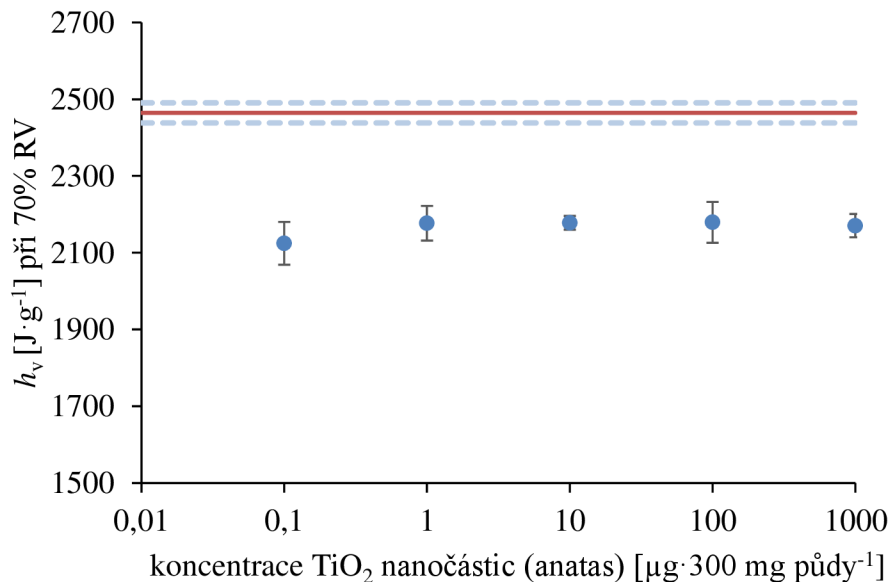
Obr. 7.10 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.

¹⁶ Všechny vzorky i v následujících experimentech, které se odchylovaly od trendu, byly přeměřeny pro kontrolu správnosti získaných hodnot.

U 70% relativní vlhkosti vzduchu u rutilu docházelo k pozvolnému poklesu měrné výparné entalpie se zvyšující se koncentrací rutilu (obr. 7.11). U anatasu byla měrná výparná entalpie také snížena proti půdě bez přidaných nanočástic, avšak nedocházelo v celém koncentračním rozmezí k razantním změnám v měrné výparné entalpii (obr. 7.12).



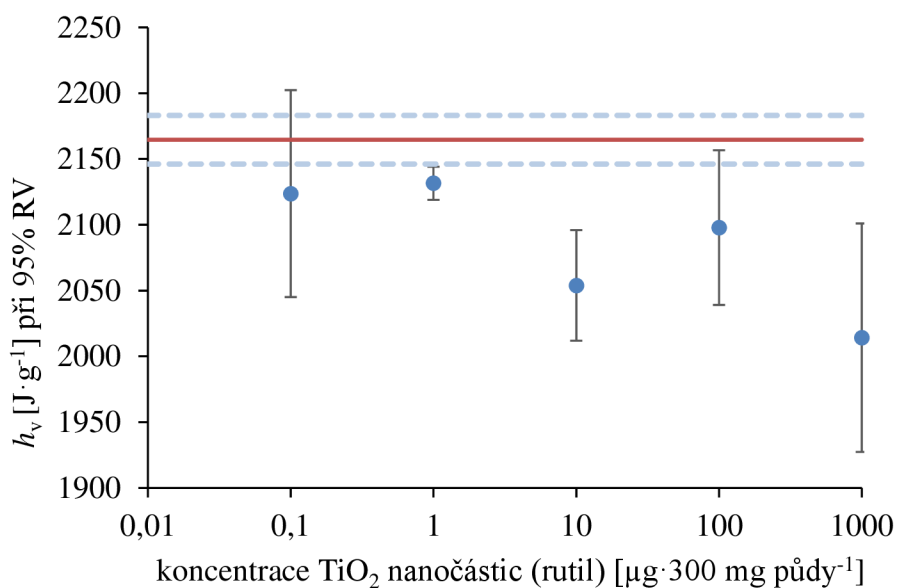
Obr. 7.11 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.



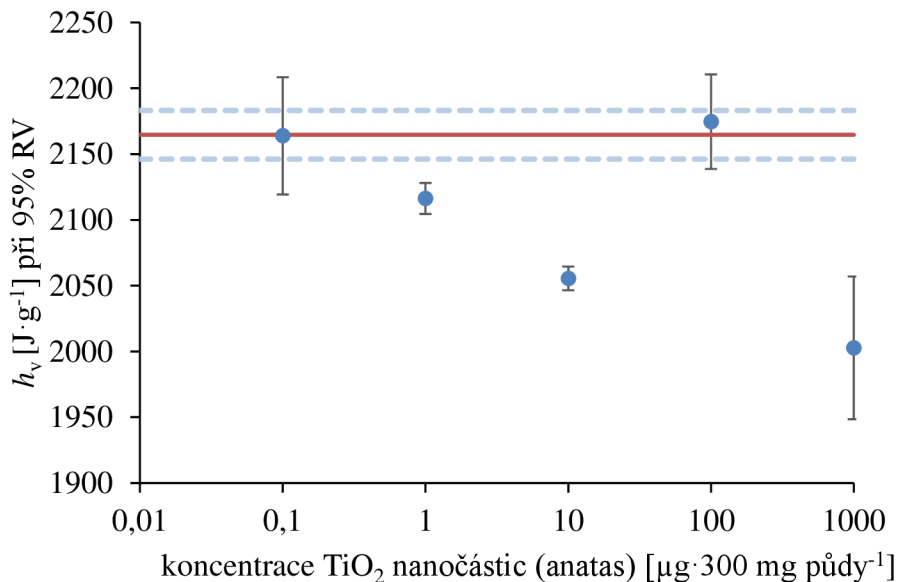
Obr. 7.12 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Nanočástice rutilu a anatasu u 95% relativní vlhkosti vzduchu vykazovaly klesající měrnou výparnou entalpii se zvyšující se koncentrací nanočástic. Hodnoty odchylovající se od trendu (koncentrace 1 a 100 $\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ u rutilu a 100 $\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ u anatasu) mohly být způsobeny, stejně jako u 43% relativní vlhkosti, nedokonalou homogenizací při přípravě vzorku.

Při srovnání nanočástic Pt a nanočástic rutilu anatasu, docházelo k podobnému efektu. V 70% a 95% relativní vlhkosti se vlivem nanočástic Pt snižovala měrná výparná entalpie vody se zvyšující se koncentrací, u 43% relativní vlhkosti neměly nanočástice prakticky žádný vliv [77].



Obr. 7.13 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.



Obr. 7.14 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.

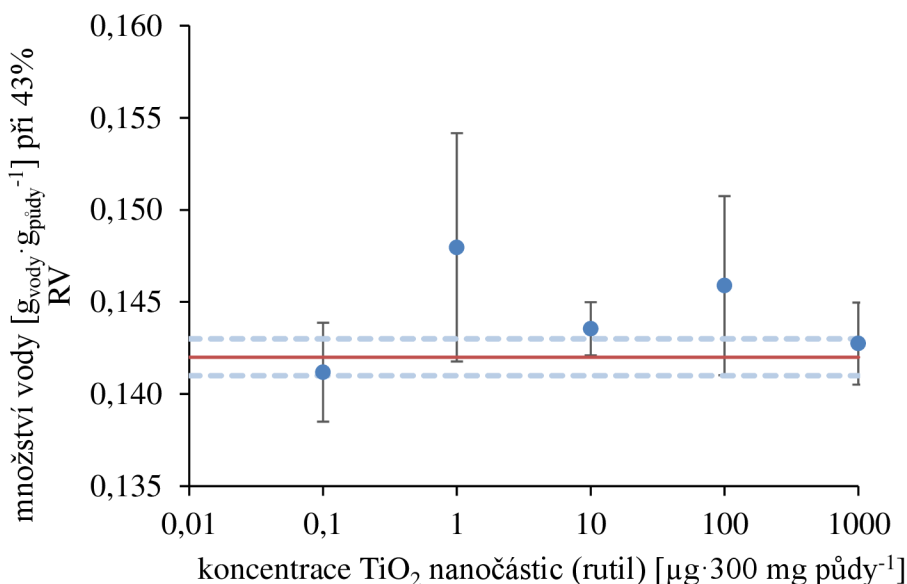
7.2.3 Vyhodnocení získaných hodnot množství odpařené vody

Množství vody, které se vypařilo během stanovení výparné entalpie, bylo vztaženo na hmotnost půdy po tomto měření (tabulka 6, tabulka 7 a tabulka 8 v příloze). Tato hodnota představuje vliv nanočástic na adsorpční kapacitu půdní organické hmoty. Vodní kapacita půdní organické hmoty může být ovlivněna především funkčními skupinami v půdní

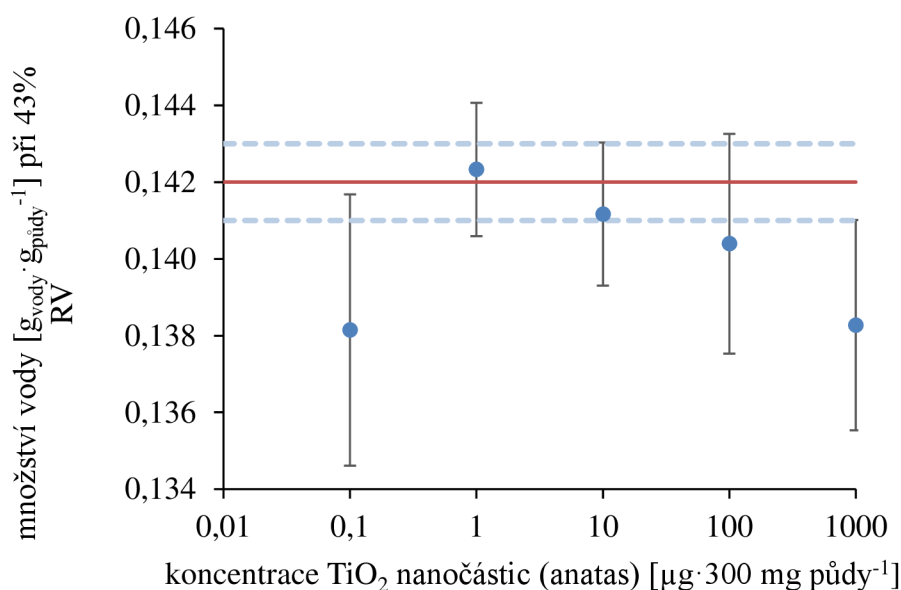
organické hmotě a její porozitou [77]. Nanočástice TiO_2 mohou ovlivňovat jak funkční skupiny díky své polaritě, tak i porozitu pronikáním do struktury a blokováním nebo naopak rozšiřováním přítomných pórů.

Množství vody v půdě při 43% vlhkosti (převažuje silně vázaná voda v monovrstvě) bylo u rutilu obecně vyšší než u půdy bez nanočástic, nanočástice rutilu tedy zvyšovaly kapacitu půdní organické hmoty (obr. 7.15). Naopak anatas množství vody spíše snižoval, od koncentrace $1 \mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ dochází k poklesu množství vody se zvyšující se koncentrací (obr. 7.16).

Tyto odlišné výsledky mohly být způsobeny rozdílnou hydrofilitou rutilu a anatasu, kdy bylo zjištěno, že rutil je méně hydrofilní v porovnání s anatasem [97]. Rašelina použitá v této práci je poměrně hydrofobní, což se projevilo již při přípravě vzorků, kdy bylo relativně pracné smíchat připravené roztoky nanočástic s danou půdou. Méně hydrofilní rutil měl tedy vyšší afinitu k rašelině, díky čemuž se pravděpodobně lépe distribuoval v půdě a měl lepší přístup k hydrofilním doménám, kde mohl napomáhat k zachycování vody.



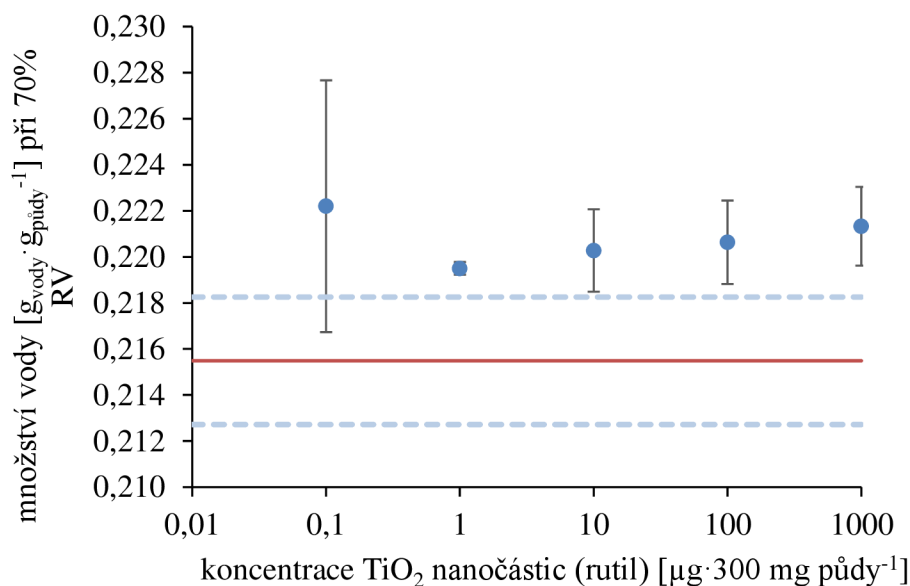
Obr. 7.15 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.



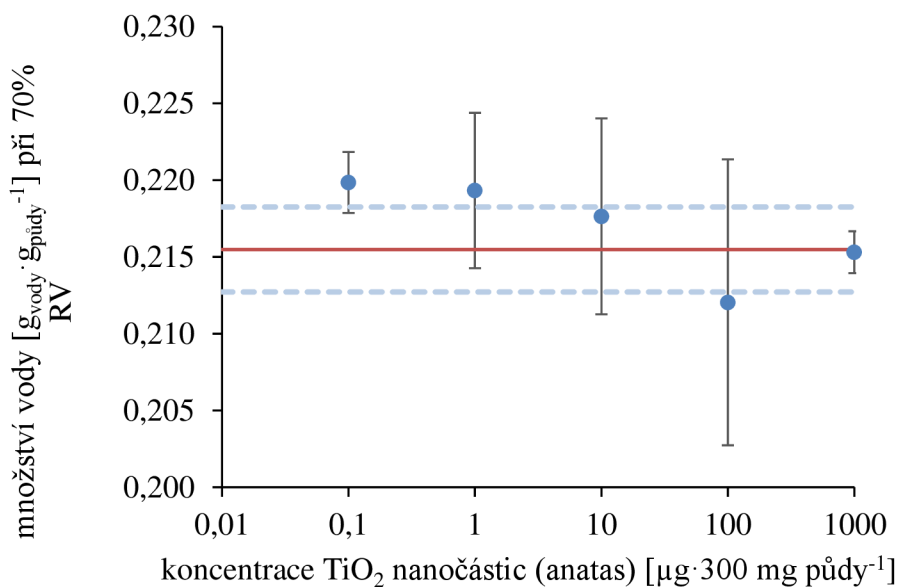
Obr. 7.16 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.

U půdy vystavené 70% vlhkosti (převažuje voda ve WaMB) nanočástice rutilu zvyšovaly množství vody v celé koncentrační řadě, kdy množství vody mělo více méně stejnou hodnotu (obr. 7.17). U nanočástic anatasu docházelo se zvyšující se koncentrací k postupnému poklesu množství vody ve vzorku, v porovnání s půdou bez nanočástic (obr. 7.18). Při nízkých koncentracích anatasu se množství vody vůči půdě bez nanočástic mírně zvýšilo, u vyšších koncentrací byl vliv minimální.

V tomto případě, kdy se zvýšilo množství vody v porovnání s 43% relativní vlhkostí, hraje afinita nanočástic k rašelině již menší roli, i když jistý vliv je z grafů patrný. Nanočástice jsou zde pravděpodobně lépe hydratovány, čímž přispívají ke zvýšení množství vody ovlivněním stability WaMBu.



Obr. 7.17 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.

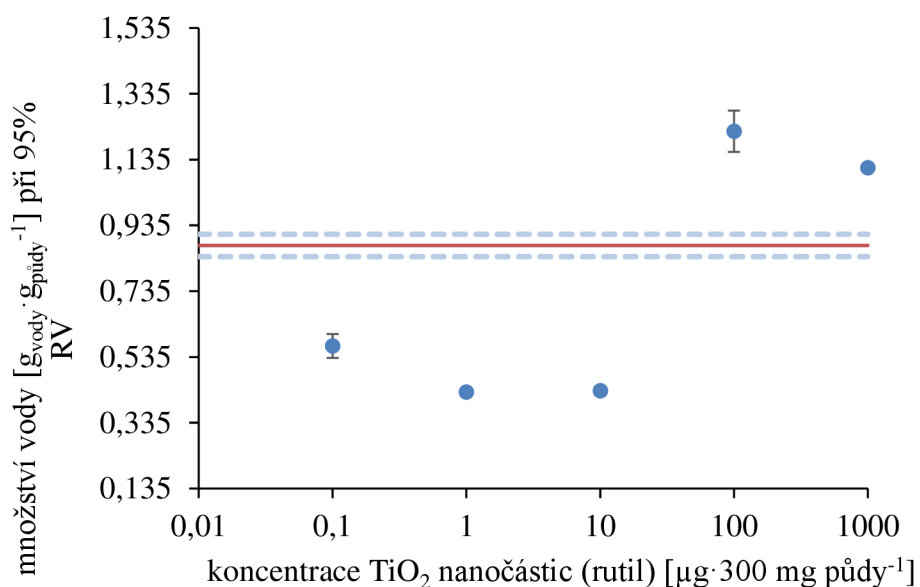


Obr. 7.18 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.

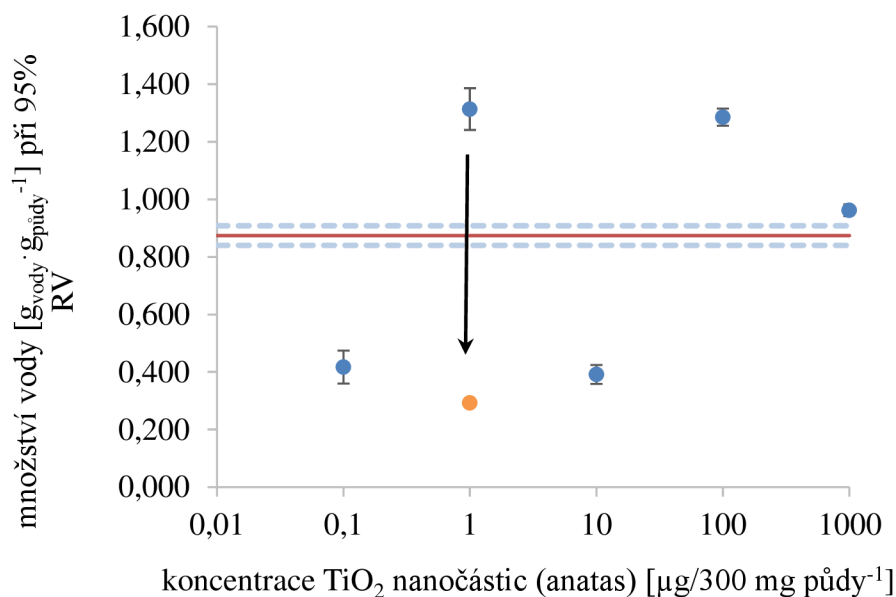
U této relativní vlhkosti ovlivňují nanočástice hlavně fázovou (volnou) vodu, která v systému převažuje a zvyšuje se tím šance, že nanočástice bude plně hydratovaná. Nanočástice rutilu (obr. 7.19) při 95% vlhkosti vzduchu snižují množství vody při nižších koncentracích (0,1–10 $\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$), naopak u vyšších koncentrací se množství vody zvyšuje (100–1000 $\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$). Rutil měl tedy do koncentrace 10 $\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ vliv na vysychání půdy. To potvrzuje i výparná entalpie u daných koncentrací (obr. 7.13), která se také snížila v porovnání s půdou bez nanočástic. Vyšší koncentrace rutilu pravděpodobně ovlivnily množství vody vytvořením agregátů nanočástic, které přispívaly jen jako „hydrofilní částice“.

Anatas má u této vlhkosti zvyšující i snižující účinky vůči půdě bez nanočástic, v grafu se však neobjevuje žádný trend (obr. 7.20). Pro kontrolu správnosti bylo po roce znovu změřeno množství vody u koncentraci nanočástic anatasu $1 \mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ (jedná se o hodnotu s oranžovým označením v obr. 7.20). Daná hodnota se snížila, což poukazuje na to, že záleží na době sušení vzorku v dané relativní vlhkosti. U vzorků tedy dochází nejprve k poměrně rychlému vysychání, které se po několika týdnech velmi zpomalí, ale probíhá dál po dobu dalších měsíců. Velmi pozvolna se tedy snižuje obsah volné vody. Tato skutečnost také může poukazovat na nehomogenitu systému, protože u jiných vzorků proběhlo vysušení mnohem rychleji. Anatas měl tedy podobný účinek na množství vody v půdě jako rutil.

Při srovnání zjištěných výsledků s výsledky nanočástic Pt, nanočástice rutilu a anatasu měly mnohem větší efekt na kapacitu půdní organické hmoty pro vodu. U nanočástic Pt docházelo k vlivu na množství vody pouze u 95% relativní vlhkosti při vyšších koncentracích ($100\text{--}1000 \mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$), kdy docházelo ke snížení množství vody vzhledem k půdě bez nanočástic [77].



Obr. 7.19 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.



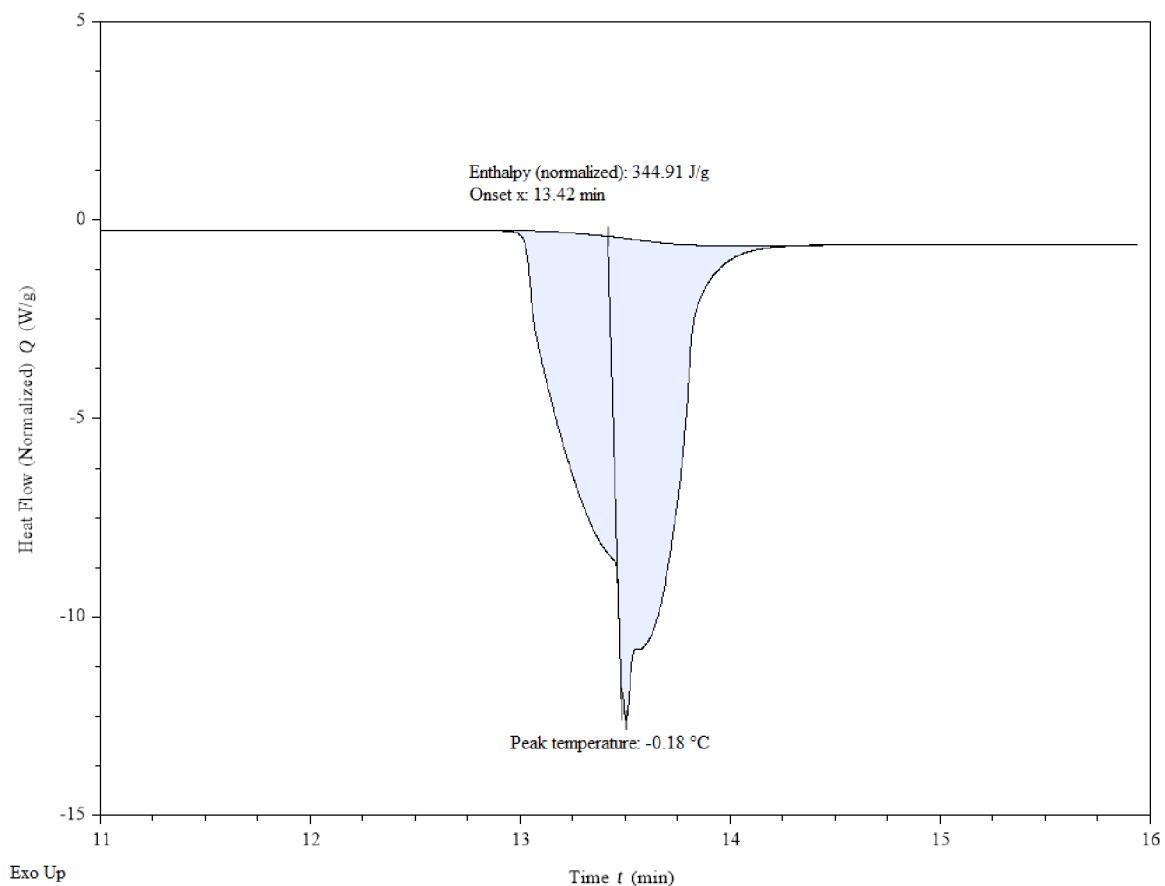
Obr. 7.20 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.

7.3 Stanovení efektu nano-TiO₂ na čistou vodu

Pro posouzení získaných výsledků efektu nanočástic na vodu v půdě je důležité zjistit, zdali dané nanočástice mají vliv na samotnou vodu, na což se zaměřuje tato kapitola. Pro porovnání efektu byla analyzována entalpie tání vody a výparná entalpie.

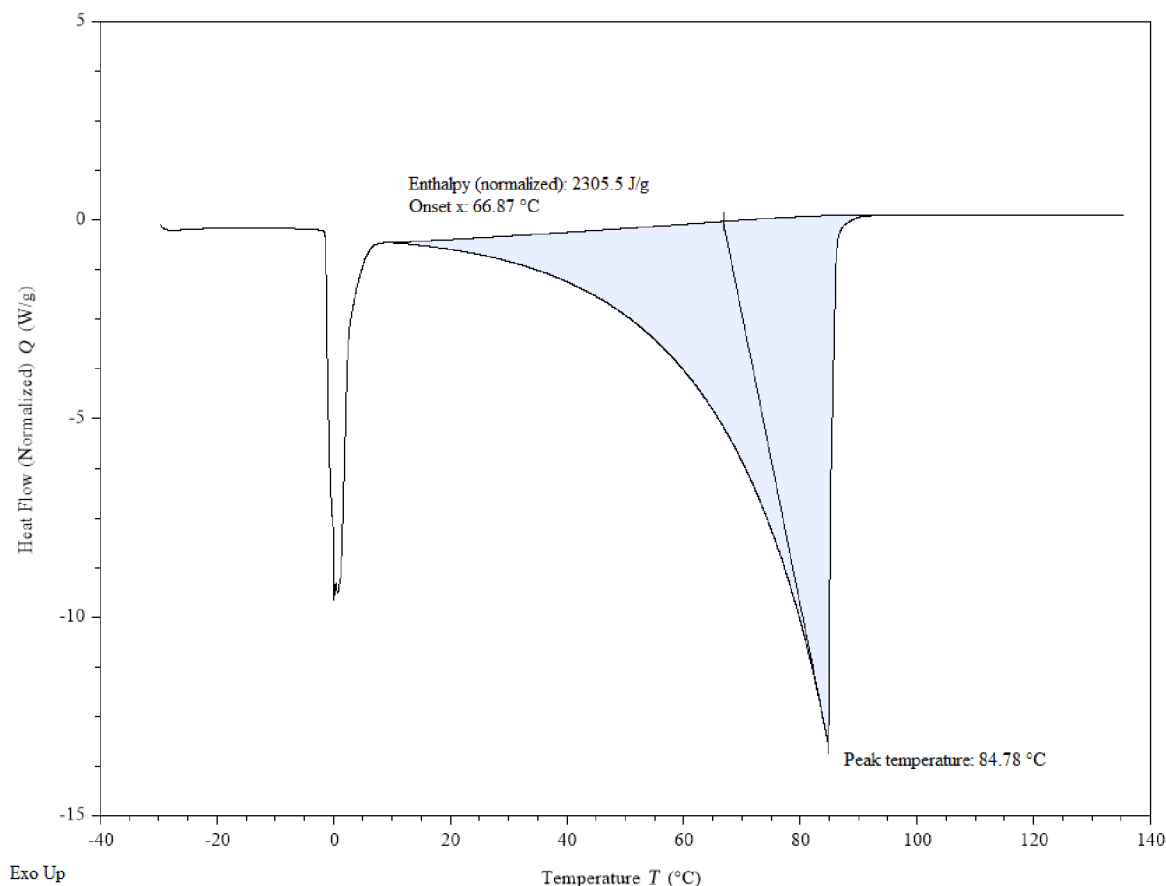
7.3.1 Popis DSC záznamu – entalpie tání vody a výparná entalpie vody

Jako první byla měřena entalpie tání vody. Na obr. 7.21 je zobrazen DSC záznam tání vody při koncentraci nanočástic rutilu 100 μg · ml⁻¹. Záznam obsahuje endotermický pík tání vody s teplotou píku kolem -0,2 °C. Entalpie tání byla vyhodnocena integrací píku a činí 345 J · g⁻¹. Od ostatních DSC záznamů se záznamy tání ledu liší v jiné proměnné na ose x, kde je teplota nahrazena časem. Tato proměnná byla při vyhodnocování změněna z důvodu dalších probíhajících procesů jako např. krystalizace, která uvolní hodně tepla a tím deformuje pík, a proto nebylo možné daný pík tání ledu vyhodnotit.



Obr. 7.21 Ukázka DSC záznamu měření entalpie tání vody a vyhodnocení u nano-TiO₂ (rutil) o koncentraci 100 µg·ml⁻¹.

Na daných vzorcích byl poté proveden experiment výparné entalpie vody, jehož DSC záznam představuje obr. 7.22. Konkrétně se jedná záznam při koncentraci rutilu 1 µg·ml⁻¹. Obr. 7.22 obsahuje dva endotermické procesy, první z nich je tání vody, po kterém následuje vypařování vody. Druhý z píků, který byl vyhodnocován, má teplotu píku přibližně 84,8 °C a entalpie byla integrálně stanovena na 2306 J·g⁻¹.

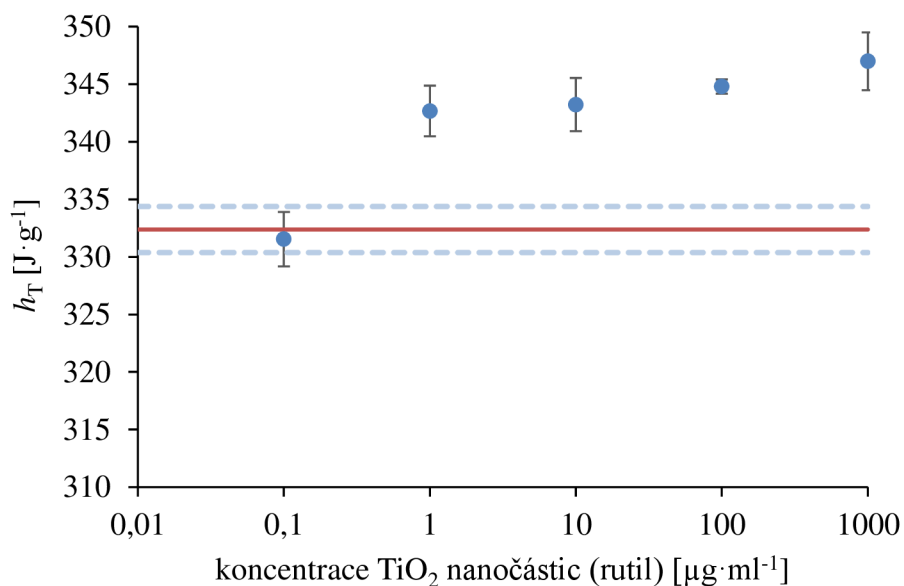


Obr. 7.22 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO₂ (rutil) o koncentraci 1 μg·ml⁻¹.

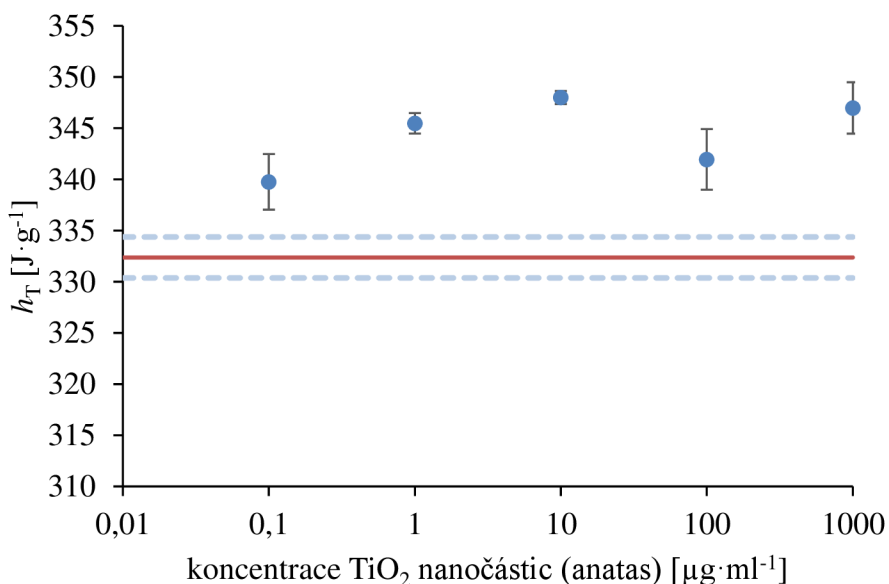
7.3.2 Vyhodnocení získaných hodnot tání vody a výparné entalpie vody

Získané hodnoty výparných entalpií a entalpií tání byly pro každou koncentraci zprůměrovány a vztaheny na hmotnost vody ve vzorku (viz. tabulka 9 a tabulka 10). Poté byly sestrojeny grafy závislosti měrné entalpie tání a měrné výparné entalpie na koncentraci nanočástic rutilu a anatasu (obr. 7.23, obr. 7.24, obr. 7.25 a obr. 7.26).

Co se týká vlivu nanočástic rutilu a anatasu na měrnou entalpii tání vody (obr. 7.23 a obr. 7.24), prakticky v celém koncentračním rozmezí se entalpie tání ledu zvýšila v porovnání s čistou vodou (oranžová horizontální čára v grafech). Tento nárůst může být způsoben zvýšenou energií interakce mezi hydrofilním povrchem nanočástic a molekulami vody [98].



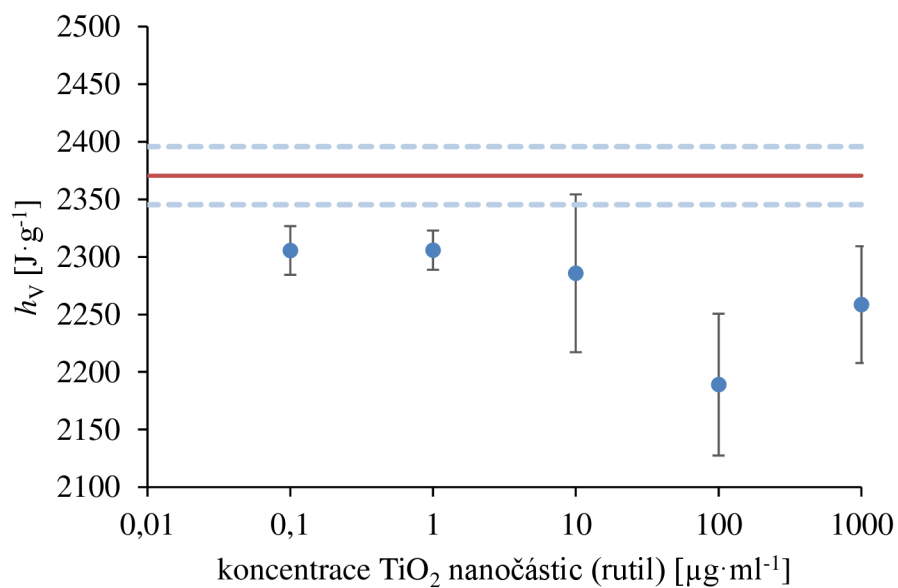
Obr. 7.23 Závislost entalpie tání vody na koncentraci nanočástic rutilu.



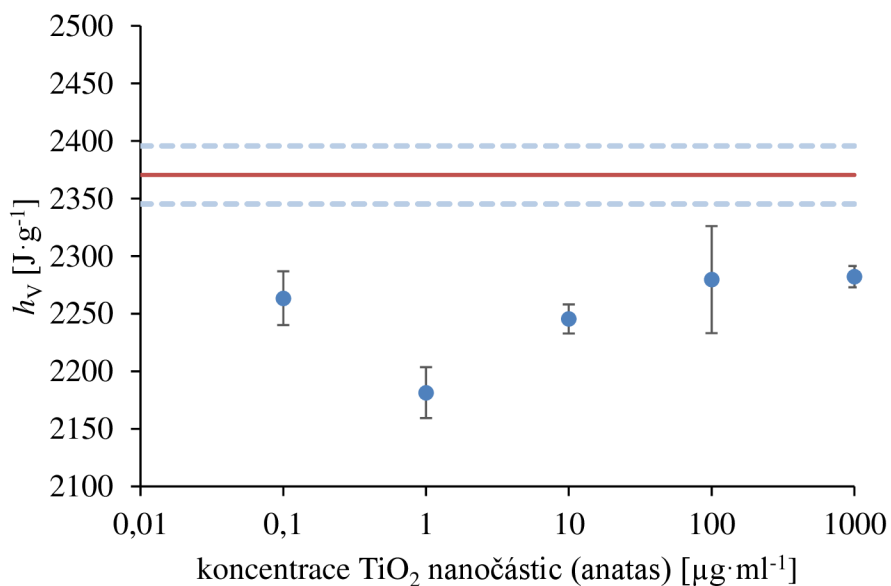
Obr. 7.24 Závislost entalpie tání vody na koncentraci nanočástic anatasu.

Nanočástice ovlivňovaly i měrnou výparnou entalpii vody. U nanočástic rutilu (obr. 7.25) i anatasu (obr. 7.26) docházelo ke snížení hodnoty měrné výparné entalpie pro všechny koncentrace nanočástic v porovnání s čistou vodou, u hodnot rutilu převažuje klesající trend, u anatasu převažuje rostoucí trend.

Obecně tedy nanočástice ovlivnily měrnou výparnou entalpii vody, kdy snižovaly její hodnoty v porovnání s čistou vodou. Stejný efekt měly i nanočástice přidané v půdě, čímž se jejich efekt na vlastnosti vody potvrzuje.



Obr. 7.25 Závislost výparné entalpie vody na koncentraci nanočástic rutilu.



Obr. 7.26 Závislost výparné entalpie vody na koncentraci nanočástic anatasu.

8 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ PRÁCE

Hlavním cílem této práce bylo studium interakcí mezi 20 nm nanočásticemi TiO_2 (rutilu a anatasu) a vodou v půdní organické hmotě při různých podmínkách relativních vlhkostí vzduchu a různých koncentracích nanočástic. Technika DSC a metodika, která byla pro tuto práci použita, byla využita již v práci Komendové a kol. při studium 3 nm Pt nanočástic. Na tuto studii tato diplomová práce navazuje a porovnává naměřené výsledky.

První z experimentů, který představuje měření stability jednoho ze tří typů vody nacházející se v půdní organické hmotě, a to W_{aMB} . U nejnižší, 43% relativní vlhkosti vzduchu docházelo k minimálnímu vlivu nanočástic rutilu a anatasu na W_{aMB} z důvodu jejich vyšší stability při nižším obsahu vody. S postupným zvyšováním množství vody docházelo k oslabování W_{aMB} , a tedy i rigidity půdy. Tuto skutečnost potvrdily hodnoty $T_{W_{aMB}}$ přidávaných nanočástic, kdy při 70% relativní vlhkosti hodnota klesla na 46,4 °C v porovnání s $T_{W_{aMB}}$ při 43% relativní vlhkosti, která činila 47,3 °C. Oslabením W_{aMB} při 70% relativní vlhkosti se zlepšil přístup nanočástic k W_{aMB} .

Nanočástice anatasu a rutilu působily na W_{aMB} při 70% relativní vlhkosti jako chaotropní činidla, tedy snižovaly jejich stabilitu. Snižovaný efekt se zvyšující se koncentrací nanočástic je pravděpodobně způsoben agregací nanočástic při vyšších koncentracích. U 95% relativní vlhkosti nebyly W_{aMB} viditelné z důvodu jejich přesycení a tvorby fázové (volné) vody. Pt nanočástice na rozdíl od nanočástic TiO_2 působily vůči W_{aMB} jako kosmotropní činidla, tedy zvyšovaly jejich stabilitu.

Druhý experiment představuje vliv nanočástic na schopnost půdy zadržovat vodu, která je kvantifikována jako výparná entalpie vody. Nanočástice se za všech podmínek relativní vlhkosti chovaly jako chaotropní činidla, tedy snižovaly výparnou entalpii v porovnání s půdou bez přidávaných nanočástic. Tato skutečnost se potvrdila i u 3 nm Pt nanočástic.

Získaná hodnota odpařené vody vztažená na hmotnost sušiny představuje adsorpční kapacitu půdní organické hmoty. Vliv nanočástic rutilu a anatasu na při 43% a 70% relativní vlhkosti se lišil, a to z důvodu různé hydrofility nanočástic. Méně hydrofilní rutil se v relativně hydrofobní půdě pravděpodobně lépe distribuoval než více hydrofilní anatas, čímž mohl mít lepší přístup k hydrofilním doménám, kde mohl zvyšovat záchyt vody.

Se zvyšujícím množstvím vlhkosti se příspěvek různé hydrofility nanočástic snižuje. U půdy vystavené 70% relativní vlhkosti se nanočástice již více hydratují a přispívají ke zvýšení množství vody ovlivněním W_{aMB} . U půdy vystavené 95% relativní vlhkosti ovlivňovaly nanočástice hlavně fázovou vodu, kdy při nízkých koncentracích měly vliv na vysychání půdy, naopak při vyšších koncentracích přispívaly agregáty nanočástic jako „hydrofilní částice“ a množství vody zvyšovaly. U Pt nanočástic se efekt projevil pouze u 95% relativní vlhkosti při vyšších koncentracích, kdy docházelo ke snížení množství vody v půdě.

Nakonec byla analyzována interakce mezi nanočásticemi rutilu, anatasu a samotnou vodou, kdy byly měřeny entalpie tání ledu a výparné entalpie vody jednotlivých roztoků nanočástic. V porovnání s čistou vodou byl u obou typů nanočástic pozorován nárůst entalpie tání ledu, což může být vysvětleno interakcemi mezi hydrofilním povrchem nanočástic a molekulami vody, které zvyšují energii pro tání ledu. U výparné entalpie se potvrdily oslabující účinky nanočástic, kdy byly jednotlivé hodnoty, v porovnání s čistou vodou, nižší.

ZÁVĚR

V této práci byl pozorován vliv nanočástic rutilu a anatasu na vodu v půdní organické hmotě, stejně jako tomu bylo u nanočástic platiny v naší předcházející studii [77]. Nicméně, některé efekty se odlišovaly. Mezi nejdůležitější zjištění patří, že nanočástice oxidu titaničitého ovlivňují některé vlastnosti vody již při velmi nízkých, environmentálně relevantních, koncentracích. To ukazuje na jejich potenciální nebezpečnost pro životní prostředí. Mezi krystalickými formami rutilem a anatasem byl pozorován odlišný účinek, byť v některých případech nebyl příliš výrazný.

Ze získaných výsledků plyne, že nanočástice pocházející z lidské činnosti mohou mít negativní vliv na některé procesy v půdě a půdní funkce, mezi něž patří schopnost půdy zadržovat vodu. Kontaminace nanočásticemi tedy může způsobovat zvýšení evapotranspirace vedoucí k rychlejšímu vysoušení půdy. Podobný oslabující účinek měly i nanočástice platiny. Z toho lze usuzovat, že materiály v nano-rozměrech mohou ovlivňovat půdu, a tedy i životní prostředí na molekulární úrovni. Toto tvrzení se zdají podporovat výsledky některých studií zabývajících se technologickým využitím nanočástic různého typu, včetně uhlíkatých materiálů, které naznačují, že vliv nanočástic na vodu je pravděpodobně obecnou vlastností všech typů nanočástic [99,100,101].

Prozatím se nicméně jedná pouze o laboratorní experimenty, není tedy možné zatím usuzovat, zda „upscaling“ neboli zvětšení měřítka povede k těmto jevům i na úrovni ekosystémů. Nicméně, dosažené výsledky představují dobrý základ pro další studium v této oblasti, které by mělo zahrnovat testování půd s vyšším podílem anorganické složky, menší či větší velikosti nanočástic rutilu a anatasu a zhodnocení dlouhodobějších vlivů nanočástic na půdní organickou hmotu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] NOWACK, B. a T. D. BUCHELI. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*. Elsevier, 2007, **150**(1), 5-22. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.006. ISSN 0269-7491.
- [2] MAURER-JONES, M. A., I. L. GUNSOLUS, C. J. MURPHY a C. L. HAYNES. Toxicity of engineered nanoparticles in the environment. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 2013, **85**(6), 3036-3049. DOI: 10.1021/ac303636s. ISSN 0003-2700.
- [3] KHAN, I., K. SAEED a I. KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier B.V, 2019, **12**(7), 908-931. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011. ISSN 1878-5352.
- [4] LEON, L., E. J. CHUNG a C. RINALDI. *Nanoparticles for Biomedical Applications*. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-816662-8.
- [5] SIMONET, B. a M. VALCÁRCEL. Monitoring nanoparticles in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, **393**(1), 17-21. DOI: 10.1007/s00216-008-2484-z. ISSN 1618-2642.
- [6] NOWACK, B. Is anything out there? What life cycle perspectives of nano-products can tell us about nanoparticles in the environment. *Nano Today*. 2009, **4**(1), 11-12. DOI: 10.1016/j.nantod.2008.10.001. ISSN 17480132.
- [7] LAN, Y., X. P. GAO, H. Y. ZHU, Z. F. ZHENG, T. Y. YAN, F. WU, S. P. RINGER a D. Y. SONG. Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder. *Advanced Functional Materials*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005, **15**(8), 1310-1318. DOI: 10.1002/adfm.200400353. ISSN 1616-301X.
- [8] EALIAS, A.M. a M.P. SARAVANAKUMAR. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing, 2017, **263**(3). DOI: 10.1088/1757-899X/263/3/032019. ISSN 17578981.
- [9] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. MEETING. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. American Chemical Society, 2008. ISBN 0841269696.
- [10] SHI, H., R. MAGAYE, V. CASTRANOVA a J. ZHAO. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Technology*. BioMed Central, 2013, **10**(1). DOI: 10.1186/1743-8977-10-15. ISSN 1743-8977.
- [11] MOHAMED, E. F. Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control. *Environmental Management and Sustainable Development*. 2017, **6**(2), 429. DOI: 10.5296/emsd.v6i2.12047. ISSN 2164-7682.
- [12] NAITO, M., T. YOKOYAMA, K. HOSOKAWA a K. NOGI. *Nanoparticle Technology Handbook*. 3. Elsevier, 2018. ISBN 9780444641106.

- [13] DOHNALOVÁ, L. a V. DOHNAL. Nanočástice a jejich toxicita. *Chemické listy*. 2015, **109**(6), 444-450. ISSN 0009-2770.
- [14] Visualisation. In: *Web of Science* [online]. [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=E5XvfgQ7HRcbQMWyxH3&field=TASCA_JCRCategories_JCRCategories_en&yearSort=false
- [15] SÁNCHEZ, A., S. RECILLAS, X. FONT, E. CASALS, E. GONZÁLEZ a V. PUNTES. Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier B.V, 2011, **30**(3), 507-516. DOI: 10.1016/j.trac.2010.11.011. ISSN 0165-9936.
- [16] HIRANO, S., H. NITTA, Y. MORIGUCHI, et al. Nanoparticles in Emissions and Atmospheric Environment: Now and Future. *Journal of Nanoparticle Research*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, **5**(3-4), 311-321. DOI: 10.1023/A:1025519913811. ISSN 1388-0764.
- [17] *Nanoparticles in medicine and environment: Inhalation and health effects*. 1. Springer Netherlands, 2010. ISBN 978-90-481-2631-6.
- [18] KHATAEE, A. R. a G. A. MANSOORI. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. 1. World Scientific, 2012. ISBN 9814374725.
- [19] MARKOWSKA-SZCZUPAK, A., K. ULFIG a A. W. MORAWSKI. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. *Catalysis Today*. Elsevier B.V, 2011, **169**(1), 249-257. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.055. ISSN 0920-5861.
- [20] MCKEEN, L. *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. 3. William Andrew, 2013. ISBN 9781455728510.
- [21] WINKLER, J. *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage*. 2. Vincentz Network, 2013. ISBN 3866308124.
- [22] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the Elements*. 2. Elsevier, 2012. ISBN 0080501095.
- [23] GUPTA, S. M. a M. TRIPATHI. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin volume*. 2011, **56**(16), 1639–1657. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [24] NOWOTNY, M. K. a J. NOWOTNY. *Solid State Chemistry and Photocatalysis of Titanium Dioxide*. 1. Trans Tech Publications, 2010. ISBN 3038133736.
- [25] Rutile-anatase-titanium-dioxide-structure. In: *Qianjiang FangYuan Titanium Industry Co., Ltd* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <http://www.fangyuan-tio2.com/images/products/Rutile-anatase-titanium-dioxide-structure.jpg>
- [26] YANG, D., ed. *Titanium Dioxide: Material for a Sustainable Environment*. 1. BoD – Books on Demand, 2018. ISBN 1789233267.

- [27] LU, H., H. DONG, W. FAN, J. ZUO a X. LI. Aging and behavior of functional TiO₂ nanoparticles in aqueous environment. *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V, 2017, **325**, 113-119. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.013. ISSN 0304-3894.
- [28] CHEN, X. a A. SELONI. Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Chemical Reviews*. 2014, **114**(19), 9281-9282. DOI: 10.1021/cr500422r.
- [29] ZALESKA, A. Doped-TiO₂: a review. *Recent Patents on Engineering*. 2008, **2**(3), 157-164. DOI: 10.2174/187221208786306289.
- [30] BARAKAT, M. A. a R. KUMAR. *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles*. 1. Springer, Cham, 0015n. 1. ISBN 978-3-319-24269-9.
- [31] CHEN, X. a Y. MAO. Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2006, **6**(4), 906-925. DOI: 10.1002/chin.200629213.
- [32] FICAI, D. a A. M. GRUMEZESCU, ed. *Nanostructures for Novel Therapy: Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-46142-9.
- [33] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier, 2003, **4**(2), 145-153. DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [34] CIVIŠ, S., M. FERUS a A. KNÍŽEK. *The Chemistry of CO₂ and TiO₂: From Breathing Minerals to Life on Mars*. 1. Springer International Publishing, 2019. ISBN 978-3-030-24031-8.
- [35] LIU, Y., J. GOEBL a Y. YIN. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*. 2013, **42**(7), 610--2653. DOI: 10.1039/c2cs35369e.
- [36] PHILIPPE, A., D. A. CAMPOS, J. M. GUIGNER, C. BUCHMANN, D. DIEHL a G. E. SCHAUMANN. Characterization of the natural colloidal tio₂ background in soil. *Separations*. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018, **5**(4). DOI: 10.3390/separations5040050. ISSN 22978739.
- [37] SPARKS, D. *Environmental Soil Chemistry*. 2. Academic Press, 2002, 352 s. ISBN 9780080494807.
- [38] FOTH, H. D. *Fundamentals of soil science*. 8. Wiley, 1990, 384 s. ISBN 978-0-471-52279-9.
- [39] ŠANTRŮČKOVÁ, H. *Základy ekologie půdy*. 1. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2014, 125 s.
- [40] CHESWORTH, W., ed. *Encyclopedia of soil science*. 1. Springer, Dordrecht, 2008, 646 s. ISBN 978-1-4020-3994-2.
- [41] VINCE-PRUE, D. a P. J. GREGORY, INGRAM, D. S, ed. *Science and the Garden: The Scientific Basis of Horticultural Practice*. 2. Wiley-Blackwell, 2008, 350 s. ISBN 1405160632.

- [42] JEŘÁBKOVÁ, J. Proč je důležitá organická hmota v půdě. In: *Biom.cz* [online]. 2019, [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/proc-je-dulezita-organicka-hmota-v-pude>. ISSN 1801-2655.
- [43] JANDÁK, J. *Půdoznalství*. 3. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2007, 142 s. ISBN 978-80-7157-559-7.
- [44] ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. 2. CRC Press, 2015, 656 s. ISBN 9781466573154.
- [45] EVANGELOU, V. P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*. 1. Wiley-Interscience, 1998. ISBN 978-0-471-16515-6.
- [46] SZOTKOWSKÁ-LACKOVÁ, E. *Pedologie: teorie a cvičení*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2015, 117 s. ISBN 978-80-248-3705-5.
- [47] SPARKS, D., ed. *Advances in Agronomy, Volume 102*. 1. Academic Press, 2009, 393 s. ISBN 9780123748188.
- [48] ONDRUCH, P., J. KUCERIK, Z. STEINMETZ a G. E. SCHAUMANN. Influence of organic chemicals on water molecule bridges in soil organic matter of a sapric histosol. *Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society, 2017, **121**(12), 2367-2376. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b10207. ISSN 1089-5639.
- [49] KUČERÍK, J., P. ONDRUCH, Y. KUNHI MOUVENCHERY a G. E. SCHAUMANN. Formation of Water Molecule Bridges Governs Water Sorption Mechanisms in Soil Organic Matter. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. 2018, **34**(40), 12174-12182. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02270. ISSN 07437463.
- [50] KAPUR, S. a G. STOOPS, ed. *New Trends in Soil Micromorphology*. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, 276 s. ISBN 978-3-540-79133-1.
- [51] TAN, K. H. *Books in Soils, Plants, and the Environment*. 3. CRC Press, 2009, 600 s. ISBN 9781420072808.
- [52] KIMBLE, J. M., C. W. RICE, D. REED, S. MOONEY, R. F. FOLLETT a R. LAL. *Soil Carbon Management: Economic, Environmental and Societal Benefits*. 1. CRC Press, 2019, 280 s. ISBN 9780367389109.
- [53] DE SANTIAGO-MARTÍN, A., B. CONSTANTIN, G. GUESDON, N. KAGAMBEGA, S. RAYMOND a R. GALVEZ CLOUTIER. Bioavailability of engineered nanoparticles in soil systems. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 2016, **20**(1). DOI: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000263. ISSN 2153-5493.
- [54] MA, H, N. J. KABENGI, P. M. BERTSCH, J. M. UNRINE, T. C. GLENN a P. L. WILLIAMS. Comparative phototoxicity of nanoparticulate and bulk ZnO to a free-living nematode *Caenorhabditis elegans*: The importance of illumination mode and primary particle size. *Environmental Pollution*. Elsevier, 2011, **159**(6), 1473-1480. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.03.013. ISSN 0269-7491.

- [55] GE, Y., J. PRIESTER, L. VAN DE WERFHORST, J. SCHIMEL a P. HOLDEN. Potential Mechanisms and Environmental Controls of TiO₂ Nanoparticle Effects on Soil Bacterial Communities. *Environmental Science & Technology*. Easton: American Chemical Society, 2013, **47**(24), 14411. DOI: 10.1021/es403385c. ISSN 0013936X. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/1471919538/>
- [56] CHUNJATURAS, W., J. FERGUSON, W. RATTANAPICHAJ, M. SADOWSKY a K. SAJJAPHAN. Shift of bacterial community structure in two Thai soil series affected by silver nanoparticles using ARISA. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, **30**(7), 2119-2124. DOI: 10.1007/s11274-014-1633-0. ISSN 0959-3993.
- [57] BEN-MOSHE, T., S. FRENK, I. DROR, D. MINZ a B. BERKOWITZ. Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties. *Chemosphere*. Elsevier, 2013, **90**(2), 640-646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.018. ISSN 0045-6535.
- [58] VITTORI ANTISARI, L., S. CARBONE, A. GATTI, G. VIANELLO a P. NANNIPIERI. Toxicity of metal oxide (CeO₂, Fe₃O₄, SnO₂) engineered nanoparticles on soil microbial biomass and their distribution in soil. *Soil Biology and Biochemistry*. Elsevier, 2013, **60**, 87-94. DOI: 10.1016/j.soilbio.2013.01.016. ISSN 0038-0717.
- [59] SHIN, Y., J. KWAK a Y. AN. Evidence for the inhibitory effects of silver nanoparticles on the activities of soil exoenzymes. *Chemosphere*. Elsevier, 2012, **88**(4), 524-529. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.010. ISSN 0045-6535.
- [60] LAPIED, E., J. Y. NAHMANI, E. MOUDILOU, et al. Ecotoxicological effects of an aged TiO₂ nanocomposite measured as apoptosis in the anecic earthworm *Lumbricus terrestris* after exposure through water, food and soil. *Environment International*. Elsevier, 2011, **37**(6), 1105-1110. DOI: 10.1016/j.envint.2011.01.009. ISSN 0160-4120.
- [61] KLITZKE, S., G. METREVELI, A. PETERS, G. E. SCHAUMANN a F. LANG. The fate of silver nanoparticles in soil solution — Sorption of solutes and aggregation. *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V, 2015, **535**, 54-60. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.108. ISSN 0048-9697.
- [62] DU, W., Y. SUN, R. JI, J. ZHU, J. WU, H. GUO a W. DU. TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil. *Journal of environmental monitoring: JEM*. 2011, **13**(4), 822-828. DOI: 10.1039/c0em00611d. ISSN 14640325.
- [63] LIN, D. a B. XING. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental pollution*. 2007, **150**, 243-250. ISSN 0269-7491.
- [64] WANG, S., J. KUREPA, J. SMALLE a S. WANG. Ultra-small TiO₂ nanoparticles disrupt microtubular networks in *Arabidopsis thaliana*. *Plant, Cell & Environment*. 2011, **34**(5), 811-820. DOI: 10.1111/j.1365-3040.2011.02284.x. ISSN 0140-7791.

- [65] TOURINHO, P. S., C. A. M. VAN GESTEL, S. LOFTS, C. SVENDSEN, A. M. V. M. SOARES a S. LOUREIRO. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2012, **31**(8), 1679-1692. DOI: 10.1002/etc.1880. ISSN 0730-7268.
- [66] TAVARES, D. S., S. M. RODRIGUES, N. CRUZ, et al. Soil-pore water distribution of silver and gold engineered nanoparticles in undisturbed soils under unsaturated conditions. *Chemosphere*. Elsevier, 2015, **136**, 86-94. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.054. ISSN 0045-6535.
- [67] FANG, J., X. SHAN, B. WEN, J. LIN a G. OWENS. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*. Elsevier, 2009, **157**(4), 1101-1109. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.11.006. ISSN 0269-7491.
- [68] SAGEE, O., I. DROR a B. BERKOWITZ. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere*. Elsevier, 2012, **88**(5), 670-675. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.055. ISSN 0045-6535.
- [69] GLENN, J. B., S. J. KLAINE a J Brad GLENN. Abiotic and biotic factors that influence the bioavailability of gold nanoparticles to aquatic macrophytes. *Environmental science & technology*. 2013, **47**(18), 10223-10230. DOI: 10.1021/es4020508. ISSN 0013936X.
- [70] BEN-MOSHE, T., I. DROR a Brian BERKOWITZ. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media. *Chemosphere*. Elsevier, 2010, **81**(3), 387-393. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.007. ISSN 0045-6535.
- [71] SHAH, V. a I. BELOZEROVA. Influence of Metal Nanoparticles on the Soil Microbial Community and Germination of Lettuce Seeds. *Water, Air, and Soil Pollution*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, **197**(1), 143-148. DOI: 10.1007/s11270-008-9797-6. ISSN 0049-6979.
- [72] WAALEWIJN-KOOL, P. L., M. D. ORTIZ, S. LOFTS a C. A. M. VAN GESTEL. The effect of pH on the toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Folsomia candida* in amended field soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2013, **32**(10), 2349-2355. DOI: 10.1002/etc.2302. ISSN 0730-7268.
- [73] LI, L., D. ZHOU, W. J. G. M. PEIJNENBURG, C. A. M. VAN GESTEL, S. JIN, Y. WANG a P. WANG. Toxicity of zinc oxide nanoparticles in the earthworm, *Eisenia fetida* and subcellular fractionation of Zn. *Environment International*. Elsevier, 2011, **37**(6), 1098-1104. DOI: 10.1016/j.envint.2011.01.008. ISSN 0160-4120.
- [74] HU, C. W., M. LI, Y. B. CUI, D. S: LI, J. CHEN a L. Y. YANG. Toxicological effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles in soil on earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology and Biochemistry*. 2010, **42**(4), 586-591. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.12.007>.

- [75] ALIDOKHT, L., A. R. KHATAEE, A. REYHANITABAR a S. OUSTAN. Cr(VI) Immobilization Process in a Cr-Spiked Soil by Zerovalent Iron Nanoparticles: Optimization Using Response Surface Methodology. *CLEAN – Soil, Air, Water*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2011, **39**(7), 633-640. DOI: 10.1002/clen.201000461. ISSN 1863-0650.
- [76] FANG, J., X. SHAN, B. WEN, J. LIN, G. OWENS a S. ZHOU. Transport of copper as affected by titania nanoparticles in soil columns. *Environmental Pollution*. Elsevier, 2011, **159**(5), 1248-1256. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.01.039. ISSN 0269-7491.
- [77] KOMENDOVÁ, R., J. ŽÍDEK, M. BERKA, M. JEMELKOVÁ, V. ŘEZÁČOVÁ, P. CONTE a J. KUČERÍK. Small-sized platinum nanoparticles in soil organic matter: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity. *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V, 2019, **694**. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133822. ISSN 0048-9697.
- [78] ABD-ELGHANY, M. a T. M. KLAPÖTKE. A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials. *Physical Sciences Reviews*. De Gruyter, 2018, **3**(4). DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0103>.
- [79] NICULA, R. Introduction to Differential Scanning Calorimetry. Practical Course. In: *Все для студента* [online]. 2002 [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: <https://www.twirpx.com/file/950508/>
- [80] CHIAVARO, E. *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*. 1. CRC Press, 2019, 301 s. ISBN 9780367378066.
- [81] EHRENSTEIN, G. W, G. RIEDEL a P. TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Hanser, 2004, 368 s. ISBN 3-446-22673-7.
- [82] GROENEWOUD, W. M. *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*. 1. Elsevier Science, 2001, 396 s. ISBN 9780444506047.
- [83] ELKORDY, A. A., ed. *Application of Calorimetry in a Wide Context: Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. Chorvatsko, 2013. ISBN 978-953-51-0947-1.
- [84] HÖHNE, G., W. G. HEMMINGER a H. J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry*. 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. ISBN 978-3-642-05593-5.
- [85] Dpscdtsc.jpg (JPEG obrázek, 933 × 301 bodů). In: *Materials Solutions* [online]. [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: <http://www.materialssolutions.info/dpscdtsc.jpg>
- [86] KUNHI MOUVENCHERY, Y., A. JAEGER, A. J. A. AQUINO, D. TUNEGA, D. DIEHL, M. BERTMER a G. E. SCHAUMANN. Restructuring of a Peat in Interaction with Multivalent Cations: Effect of Cation Type and Aging Time. *PLoS ONE*. Public Library of Science, 2013, **8**(6), e65359. DOI: 10.1371/journal.pone.0065359. ISSN 1932-6203.

- [87] SCHAUMANN, G. E., D. DIEHL, M. BERTMER, A. JAEGER, P. CONTE, G. ALONZO a J. BACHMANN. Combined proton NMR wideline and NMR relaxometry to study SOM-water interactions of cation-treated soils. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*. Bratislava: De Gruyter Poland, 2013, **61**(1), 50. DOI: 10.2478/johh-2013-0007. ISSN 0042790X.
- [88] KUČERÍK, J., J. SCHWARZ, A. JÄGER, M. BERTMER a G. SCHAUMANN. Character of transitions causing the physicochemical aging of a sapric histosol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, **118**(2), 1169-1182. DOI: 10.1007/s10973-014-3971-4. ISSN 1388-6150.
- [89] KUČERÍK, J., P. BURSÁKOVÁ, A. PRŮŠOVÁ, L. GREBÍKOVÁ a G. SCHAUMANN. Hydration of humic and fulvic acids studied by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, **110**(1), 451-459. DOI: 10.1007/s10973-011-2178-1. ISSN 1388-6150.
- [90] PRADZYNSKI, C. C., R. M. FORCK, T. ZEUCH, P. SLAVÍČEK a U. BUCK. A fully size-resolved perspective on the crystallization of water clusters. *Science (New York, N.Y.)*. 2012, **337**(6101), 1529-1532. DOI: 10.1126/science.1225468. ISSN 00368075.
- [91] LEHMANN, J. a M. KLEBER. The contentious nature of soil organic matter. *Nature*. 2015, **528**(7580), 60-68. DOI: 10.1038/nature16069. ISSN 00280836. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/1744662032/>
- [92] GRAMSS, G., D. ZIEGENHAGEN a S. SORGE. Degradation of Soil Humic Extract by Wood- and Soil-Associated Fungi, Bacteria, and Commercial Enzymes. *Microbial Ecology*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, **37**(2), 140-151. DOI: 10.1007/s002489900138. ISSN 0095-3628.
- [93] AQUINO, A., D. TUNEGA, G. SCHAUMANN, G. HABERHAUER, M. GERZABEK a H. LISCHKA. Stabilizing Capacity of Water Bridges in Nanopore Segments of Humic Substances: A Theoretical Investigation. *Journal Of Physical Chemistry C*. AMER CHEMICAL SOC, 2009, **113**(37), 16468-16475. DOI: 10.1021/jp9054796. ISSN 1932-7447.
- [94] MOLDAN, B. *Podmaněná planeta*. 1. Charles University in Prague: Karolinum Press, 2015, 512 s. ISBN 8024629992.
- [95] QIAN, Kezhen, Ajay KUMAR, Hailin ZHANG, Danielle BELLMER a Raymond HUHNE. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 1502, **42**, 1055-1064. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.074. ISSN 13640321.
- [96] KUČERÍK, J. Chemical structure of soil organic matter: Stabilization by adsorbed water and connection to content of organic carbon, nitrogen, and clay minerals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Springer Netherlands, 2019, **140**(1). DOI: 10.1007/s10973-019-08802-8. ISSN 13886150.

- [97] BOLIS, V., C. BUSCO, M. CIARLETTA, C. DISTASI, J. ERRIQUEZ, I. FENOGLIO, S. LIVRAGHI a S. MOREL. Hydrophilic/hydrophobic features of TiO₂ nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral nervous system. *Journal of Colloid And Interface Science*. Elsevier, 2012, **369**(1), 28-39. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.11.058. ISSN 0021-9797.
- [98] MLČOCH, T. a J. KUČERÍK. Hydration and drying of various polysaccharides studied using DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013, **113**(3), 1177-1185. DOI: 10.1007/s10973-013-2946-1. ISSN 1388-6150.
- [99] KUZNETSOV, G. V., M. V. PISKUNOV, R. S. VOLKOV a P. A. STRIZHAK. Unsteady temperature fields of evaporating water droplets exposed to conductive, convective and radiative heating. *Applied Thermal Engineering*. Elsevier, 2018, **131**, 340-355. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.12.021. ISSN 1359-4311.
- [100] VOLKOV, R. S., G. V. KUZNETSOV a P. A. STRIZHAK. Experimental investigation of mixtures and foreign inclusions in water droplets influence on integral characteristics of their evaporation during motion through high-temperature gas area. *International Journal of Thermal Sciences*. Elsevier Masson SAS, 2015, **88**, 193-200. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2014.10.002. ISSN 1290-0729.
- [101] VOLKOV, R., M. PISKUNOV, Genii KUZNETSOV a P. STRIZHAK. Water Droplet With Carbon Particles Moving Through High-Temperature Gases. *Journal of Heat Transfer (Transactions of the ASME)*. 2016, **138**(1). DOI: 10.1115/1.4031075. ISSN 0022-1481. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/1786150418/>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbol	Jednotka	Význam
c_p	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	měrná tepelná kapacita
h_T	$[\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]$	měrná entalpie tání vody
h_v	$[\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]$	měrná výparná entalpie vody
Δh	$[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$	změna měrné entalpie
R	$[\text{K} \cdot \text{W}^{-1}]$	tepelný odpor termoelektrického disku
S_w	$[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	specifický povrch
T	$[\text{K}]$	teplota
T_{WaMB}	$[\text{°C}]$	teplota zániku nejslabšího vodního molekulového můstku
ΔT	$[\text{K}]$	teplotní rozdíl mezi referencí a vzorkem
\dot{Q}	$[\text{W}]$	tepelný tok
λ	$[\text{nm}]$	vlnová délka

Zkratka

Význam

Ag	stříbro
Al	hliník
Al_2O_3	oxid hlinitý
As	arsen
Au	zlato
B	bor
C	uhlík
Ca	vápník
CaCO_3	uhličitan vápenatý
Cd	kadmium
CeO_2	oxid ceričitý

CH ₄	metan
Cl	chlor
CO ₂	oxid uhličitý
Cu	měď
CuO	oxid měďnatý
Cr	chrom
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
Fe	železo
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
Fe ₃ O ₄	oxid železnato–železitý
H	vodík
H ₂ O	voda
H ₂ O ₂	peroxid vodíku
Hg	rtuť
K	draslík
KAlSiO ₈	ortoklas
K ₂ CO ₃	uhličitan draselný
KNO ₃	dusičnan draselný
LED	světlo emitující dioda
Mg	hořčík
Mn	mangan
Mo	molybden
N, N ₂	dusík
Na	sodík
NaCl	chlorid sodný
nano–TiO ₂	nanočástice oxidu titaničitého

nano-Pt	nanočástice platiny
Ni	nikl
NO ₂	oxid dusičitý
O, O ₂	kyslík
P	fosfor
Pb	olovo
Pd	palladium
Pt	platina
RV	relativní vlhkost
S	síra
SD	směrodatná odchylka
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
SiO ₂	oxid křemičitý
SnO ₂	oxid cíničitý
Ti	titan
TiO ₂	oxid titaničitý
(Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄)	isopropoxid titaničitý
UV	ultrafialové
WaMB	vodní molekulové můstky
Zn	zinek
ZnO	oxid zinečnatý
ZrO ₂	oxid zirkoničitý

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Struktura nanočástic z hlediska multivrstev (multifázi). Převzato z [12] a upraveno.	10
Obr. 1.2 Ukázka závislosti specifického povrchu S_w na velikosti částice. Převzato z [12] a upraveno.	11
Obr. 1.3 Závislost počtu publikací o nanočásticích ve vědecké databázi WEB of Science na roku vydání daných publikací (rok 2006–2020). Převzato z [14] a upraveno.	14
Obr. 1.4 Důležité pochody a transformace nanočástic v životním prostředí. Převzato z [8] a upraveno.	18
Obr. 1.5 Koncept pohybu koloidních částic v půdní vrstvě [12].	19
Obr. 2.1 Krystalická struktura rutilu, anatasu a brookitu (větší, světlé atomy značí titan, menší, tmavé atomy značí kyslík)[26].	22
Obr. 2.2 Postup metody sol–gel. Převzato z [32] a upraveno.	24
Obr. 2.3 Stručný postup procesu syntézy pomocí micel, reverzních micel. Převzato z [35] a upraveno.	25
Obr. 3.1 Model půdní organické hmoty jako kontinua: přerušované šipky značí převážně abiotický proces, plné šipky biotický proces, relativní tloušťka čáry představuje rychlost látkových pochodů. Převzato z [91] a upraveno.	30
Obr. 3.2 Částice vody, vzduchu a minerálů ve volně vysušené půdě. Převzato z [41] a upraveno.	32
Obr. 3.3 Typy vody v půdní organické hmotě (zleva silně vázaná voda, vodní molekulové můstky, fázová (volná voda). Převzato z [93] a upraveno.	33
Obr. 4.1 Klasický DSC záznam (závislost hmotnostního tepelného toku na čase/teplotě). Převzato z [81] a upraveno.	40
Obr. 4.2 Schéma zobrazující měrnou celou DSC s tepelným tokem. Převzato z [85] a upraveno.	41
Obr. 4.3 Schéma zobrazující měrné cely DSC s kompenzací výkonu. Převzato z [85] a upraveno.	41
Obr. 7.1 Ukázka DSC záznamu měření stability WaMB a vyhodnocení u nano–TiO ₂ (rutil) o koncentraci 1000 $\mu\text{g}\cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ vystavené 43% relativní vlhkosti vzduchu.	45
Obr. 7.2 Ukázka DSC záznamu měření stability WaMB a vyhodnocení u nano–TiO ₂ (anatas) o koncentraci 100 $\mu\text{g}\cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$ vystavené 95% relativní vlhkosti vzduchu.	46
Obr. 7.3 Závislost teploty WaMB (T_{WaMB}) na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.	48
Obr. 7.4 Závislost teploty WaMB (T_{WaMB}) na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.	48
Obr. 7.5 Závislost teploty WaMB (T_{WaMB}) na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.	49

Obr. 7.6 Závislost teploty W_{aMB} ($T_{W_{aMB}}$) na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.....	49
Obr. 7.7 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO ₂ (anatas) o koncentraci 100 µg·300 mg půdy ⁻¹ vystavené 70% relativní vlhkosti vzduchu.....	50
Obr. 7.8 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO ₂ (anatas) o koncentraci 1000 µg·300 mg půdy ⁻¹ vystavené 95% relativní vlhkosti vzduchu. ...	51
Obr. 7.9 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.	52
Obr. 7.10 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.	52
Obr. 7.11 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.	53
Obr. 7.12 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.	53
Obr. 7.13 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic rutilu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.	54
Obr. 7.14 Závislost měrné výparné entalpie vody (h_v) na koncentraci nanočástic anatasu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.	54
Obr. 7.15 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.....	55
Obr. 7.16 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 43% relativní vlhkosti vzduchu.....	56
Obr. 7.17 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.....	57
Obr. 7.18 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 70% relativní vlhkosti vzduchu.....	57
Obr. 7.19 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic rutilu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.....	58
Obr. 7.20 Závislost množství vody na koncentraci nanočástic anatasu při 95% relativní vlhkosti vzduchu.....	59
Obr. 7.21 Ukázka DSC záznamu měření entalpie tání vody a vyhodnocení u nano-TiO ₂ (rutil) o koncentraci 100 µg·ml ⁻¹	60
Obr. 7.22 Ukázka DSC záznamu měření výparné entalpie vody a vyhodnocení u nano-TiO ₂ (rutil) o koncentraci 1 µg·ml ⁻¹	61
Obr. 7.23 Závislost entalpie tání vody na koncentraci nanočástic rutilu.....	62
Obr. 7.24 Závislost entalpie tání vody na koncentraci nanočástic anatasu.	62
Obr. 7.25 Závislost výparné entalpie vody na koncentraci nanočástic rutilu.....	63
Obr. 7.26 Závislost výparné entalpie vody na koncentraci nanočástic anatasu.	63

SEZNAM TABULEK

Tab. 1-1 Přehled klasifikace nanočástic dle původu a kompozice. Převzato z [5] a upraveno.	13
Tab. 1-2 Přehled nejvyžívanějších produktů v jednotlivých odvětvích. Převzato z [9] a upraveno.....	15
Tab. 2-1 Přehled vlastností rutilu a anatasu. Převzato z [21,26] a upraveno.....	22

PŘÍLOHY

Tabulka 1 Hodnoty teplot zániku T_{WaMB} pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu v rašelině vystavené 43% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchylky (SD).

43% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	T_{WaMB} rutil [°C]	SD [°C]	T_{WaMB} anatas [°C]	SD [°C]
0	47,3	0,2	47,3	0,2
0,1	47,5	0,4	47,4	0,2
1	47,6	0,1	47,3	0,2
10	47,4	0,3	47,5	0,1
100	47,3	0,2	47,3	0,1
1000	47,1	0,1	47,2	0,1

Tabulka 2 Hodnoty teplot zániku T_{WaMB} pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu (T_{WaMB}) v rašelině vystavené 70% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchylky (SD).

70% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	T_{WaMB} rutil [°C]	SD [°C]	T_{WaMB} anatas [°C]	SD [°C]
0	46,4	0,2	46,4	0,2
0,1	43,6	0,3	43,3	0,3
1	42,9	0,1	44,2	0,1
10	43,6	0,2	45,6	0,3
100	44,3	0,3	45,9	0,3
1000	45,1	0,3	45,9	0,3

Tabulka 3 Hodnoty měrné výparné entalpie (vztaženo na hmotnost vody) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu (h_v) v rašelině vystavené 43% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchylky (SD).

43% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	h_v rutil [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	h_v anatas [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
0	2561	69	2561	69
0,1	2269	71	2412	35
1	2269	55	2398	45
10	2436	55	2316	30
100	2310	82	2468	65
1000	2461	53	2454	30

Tabulka 4 Hodnoty měrné výparné entalpie (vztaženo na hmotnost vody) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu (h_v) v rašelině vystavené 70% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchytky (SD).

70% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	h_v rutil [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	h_v anatas [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
0	2465	26	2465	26
0,1	2163	18	2125	56
1	2171	7	2177	45
10	2150	18	2178	18
100	2092	19	2179	53
1000	2039	11	2171	30

Tabulka 5 Hodnoty měrné výparné entalpie (vztaženo na hmotnost vody) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu (h_v) v rašelině vystavené 95% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchytky (SD).

95% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	h_v rutil [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	h_v anatas [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
0	2165	18	2165	18
0,1	2124	79	2164	45
1	2132	13	2116	12
10	2054	42	2056	9
100	2098	59	2175	36
1000	2014	87	2003	54

Tabulka 6 Hodnoty množství odpařené vody (vztaženo na hmotnost půdy) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu v rašelině vystavené 43% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchytky (SD).

43% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot 300\text{ mg půdy}^{-1}$]	množství vody rutil [$\text{g}_{\text{vody}}\cdot\text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}}\cdot\text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	množství vody anatas [$\text{g}_{\text{vody}}\cdot\text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}}\cdot\text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]
0	0,142	0,003	0,142	0,003
0,1	0,141	0,006	0,138	0,004
1	0,148	0,001	0,142	0,002
10	0,144	0,005	0,141	0,002
100	0,146	0,002	0,140	0,003
1000	0,143	0,003	0,138	0,003

Tabulka 7 Hodnoty množství odpařené vody (vztaženo na hmotnost půdy) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu v rašelině vystavené 70% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchylky (SD).

70% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$]	množství vody rutil [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	množství vody anatas [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]
0	0,215	0,003	0,215	0,003
0,1	0,222	0,006	0,220	0,002
1	0,220	0,0003	0,219	0,005
10	0,220	0,002	0,218	0,006
100	0,221	0,002	0,212	0,009
1000	0,221	0,002	0,215	0,001

Tabulka 8 Hodnoty množství odpařené vody (vztaženo na hmotnost půdy) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu v rašelině vystavené 95% relativní vlhkosti a jejich směrodatné odchylky (SD).

95% relativní vlhkost vzduchu

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g} \cdot 300 \text{ mg půdy}^{-1}$]	množství vody rutil [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	množství vody anatas [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]	SD [$\text{g}_{\text{vody}} \cdot \text{g}_{\text{půdy}}^{-1}$]
0	0,874	0,034	0,874	0,034
0,1	0,568	0,036	0,417	0,057
1	0,429	0,008	1,313	0,073
10	0,432	0,013	0,391	0,033
100	1,221	0,063	1,285	0,03
1000	1,111	0,006	0,962	0,02

Tabulka 9 Hodnoty měrné entalpie tání vody (vztaženo na hmotnost vody) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu a směrodatné odchylky (SD).

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$]	h_T rutil [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	h_T anatas [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$]
0	332	2	332	2
0,1	332	2	340	3
1	343	2	345	1
10	343	2	348	1
100	345	1	342	3
1000	347	3	347	3

Tabulka 10 Hodnoty měrné výparné entalpie vody (vztaženo na hmotnost vody) pro jednotlivé koncentrace nanočástic rutilu a anatasu a směrodatné odchylky (SD).

koncentrace nanočástic [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	h_v rutil [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	h_v anatas [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	SD [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
0	2371	25	2371	25
0,1	2306	21	2263	23
1	2306	17	2181	22
10	2286	69	2245	13
100	2189	62	2280	47
1000	2258	51	2282	9