



# 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 ANORGANICKÝCH NANOČÁSTIC NA SLOŽKY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

THE INFLUENCE OF INORGANIC NANOPARTICLES ON ENVIRONMENTAL  
COMPARTMENTS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Matěj Šram

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2020

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1461/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student: **Matěj Šram**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Vliv anorganických nanočástic na složky životního prostředí

### Zadání bakalářské práce:

Vytvoření aktuální literární rešerše týkající se vlastností, výroby, vstupu, výskytu a chování anorganických nanočástic v životním prostředí.

Provedení pilotních experimentů s nanočásticemi a zjištění jejich vlivu na půdní systémy.

Zhodnocení dosažených výsledků.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

-----  
Matěj Šram  
student(ka)

Mgr. Renata Komendová, 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 patří k novějším rizikům pro životní prostředí. Jejich spotřeba stále stoupá a tím nevyhnutelně roste i jejich vstup do složek životního prostředí. Zároveň vznikají nanopolutanty jako vedlejší produkty antropogenní činnosti. Teoretická část bakalářské práce popisuje charakteristiku nanočástic a poukazuje na možná rizika ve vztahu k životnímu prostředí. V experimentální části se tato práce věnuje vlivu nanočástic platiny na rozpuštěnou organickou hmotu. Platinové kovy ve formě nanočástic jsou významnými antropogenními polutanty, neboť se uvolňují z katalyzátorů automobilů, a jsou proto předmětem zkoumání této práce.

## **ABSTRACT**

Nanoparticles are one of the newer risks for the environment. Their consumption is constantly rising and thus their entry into the environment is inevitably increasing. At the same time, nanopollutants are formed as by-products of anthropogenic activity. The theoretical part of the bachelor thesis describes the characteristics of nanoparticles and points out the possible risks in relation to the environment. In the experimental part, this work deals with the effect of platinum nanoparticles on dissolved organic matter. Platinum metals in the form of nanoparticles are significant anthropogenic pollutants, because they are released from automotive catalysts and are therefore the subject of this study.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Nanočástice, platina, životní prostředí, fulvinové kyseliny

## **KEYWORDS**

Nanoparticles, platinum, environment, fulvic acids

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

ŠRAM, Matěj. *Vliv anorganických nanočástic na složky životního prostředí* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123808>.  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Renata Komendová.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitoval. Bakalářská 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.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Touto cestou bych rád poděkoval paní Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za cenné rady, odborné připomínky, trpělivost a vedení při vypracování bakalářské práce.

# OBSAH

<b>Úvod</b>	<b>8</b>
<b>1 Teoretická část</b>	<b>9</b>
1.1 Vlastnosti.....	9
1.2 Výroba.....	11
1.2.1 Top-down .....	12
1.2.2 Bottom-up.....	12
1.3 Přehled anorganických nanočástic .....	12
1.3.1 Zlato .....	12
1.3.2 Platinové kovy.....	12
1.3.3 Stříbro.....	13
1.3.4 Oxid hlinitý .....	13
1.3.5 Oxid měďnatý.....	14
1.3.6 Oxid zinečnatý.....	14
1.3.7 Oxidy železa.....	14
1.3.8 Oxid titaničitý.....	15
1.3.9 Oxid křemičitý.....	15
1.3.10 Kvantové tečky.....	15
1.4 Použití NČ .....	16
1.4.1 Biomedicínské aplikace.....	17
1.4.2 Uchovávání a separace plynů.....	18
1.4.3 Katalýza.....	19
1.4.4 Spotřební zboží.....	19
1.5 Vstup do životního prostředí .....	19
1.6 Toxicita.....	20
1.7 Transformace NČ v životním prostředí.....	21
1.7.1 Agregace.....	21
1.7.2 Vliv iontové síly .....	22
1.7.3 Mocnost kationtu a typ soli .....	23

1.7.4	Rozpustnost .....	24
<b>2</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>25</b>
2.1	Použité přístroje.....	25
2.2	Použité chemikálie .....	25
2.3	Příprava vzorků .....	25
2.4	Měření .....	26
<b>3</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>32</b>
	<b>Literatura</b>	<b>33</b>
	<b>Seznam zkratk</b>	<b>38</b>

## ÚVOD

Nanomateriály (NM) zahrnují částice antropogenního i přírodního původu, které mají rozměr v alespoň jedné dimenzi menší než 100 nm. Nanočástice (NČ) pak zahrnují ty, jejichž rozměry se nachází mezi 1 a 100 nm alespoň ve dvou dimenzích [1].

Investice do nanotechnologií stále rostou. Popularitu si získaly díky svým specifickým vlastnostem. Velikost částice výrazně ovlivňuje její fyzikálně-chemické vlastnosti např. optické či adsorpční [2].

Je nevyhnutelné, aby se průmyslově vyráběné nanočástice dostaly do životního prostředí. Pro příklad bylo odhadnuto, že 36-43 % NČ pocházejících z produktů pro osobní péči skončí na skládce, 28-32 % se uvolní do vodních ekosystémů, 24-36 % se uloží do půdy a 0,7-0,8 % se uvolní do ovzduší [2]. Používání nanotechnologií a únik nanočástic do životního prostředí má svůj vliv i na člověka. Neplatí však, že veškeré nanotechnologie představují riziko. Například moderní polovodiče jsou konstruovány nanoskopicky, ale není pravděpodobné, že by jejich užívání vedlo k expozici. Největší obavy způsobují materiály mající potenciál uvolnit do životního prostředí NČ, což vede k biologické expozici. To zahrnuje aerosoly, prášky a suspenze NČ a mikroskopické aglomeráty a agregáty NČ [3].

Celosvětově se také zvyšuje koncentrace platinových kovů (PTK) v životním prostředí, především platiny (Pt), palladia (Pd) a rhodia (Rh). Toto znečištění je nejvýraznější v městských oblastech. Studie konzistentně upozorňují na zvýšenou koncentraci těchto prvků v půdě, ovzduší a v pouličním prachu [4]. Problémem tedy nejsou pouze průmyslově vyráběné NČ, ale také NČ vznikající jako vedlejší produkt či odpad.

NČ jsou životnímu prostředí čím dál tím větší hrozbou, proto se bakalářská práce zabývá právě touto problematikou. Experimentální část bakalářské práce se zabývá vlivem nPt na fulvinové kyseliny, které jsou jako součást půdy vystaveny emisím PTK.

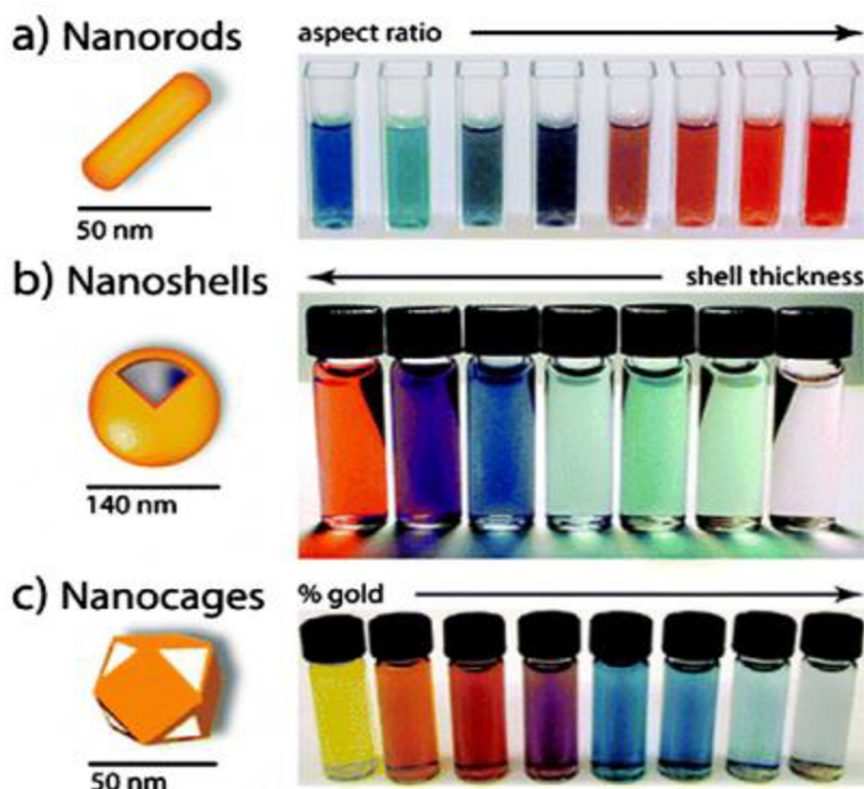


# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Vlastnosti

NČ se svými vlastnostmi často liší od větších částic ze stejného materiálu. NČ velikosti 20 nm mají 20 % všech atomů, ze kterých se NČ skládá na svém povrchu. U 10nm NČ to už je 40 % atomů. To silně ovlivňuje reaktivitu a fyzikálně-chemické vlastnosti jako absorpci či adsorpci. Velké využití mají jako katalyzátory, kde díky jejich velkému povrchu stačí na katalýzu velmi malé množství. Velký povrch zajišťuje také velikou účinnost adsorpce. To lze využít například při čištění odpadních vod.

Obrázek 1 ukazuje příklad, kdy byly syntetizovány zlaté NČ různých tvarů a velikostí. Jak ukazuje Obrázek 1, barva roztoků čili absorpční vlastnosti NČ se mění v závislosti



Obrázek 1: Závislost barvy roztoku zlatých NČ na jejich tvaru a koncentraci [3]

na poměru stran, tloušťce a koncentraci NČ. To může být využito v bio-zobrazovacích metodách [5]. Obrázek 2 pak ukazuje porovnání velikosti nanočástic s objekty a částicemi v jiných měřících.

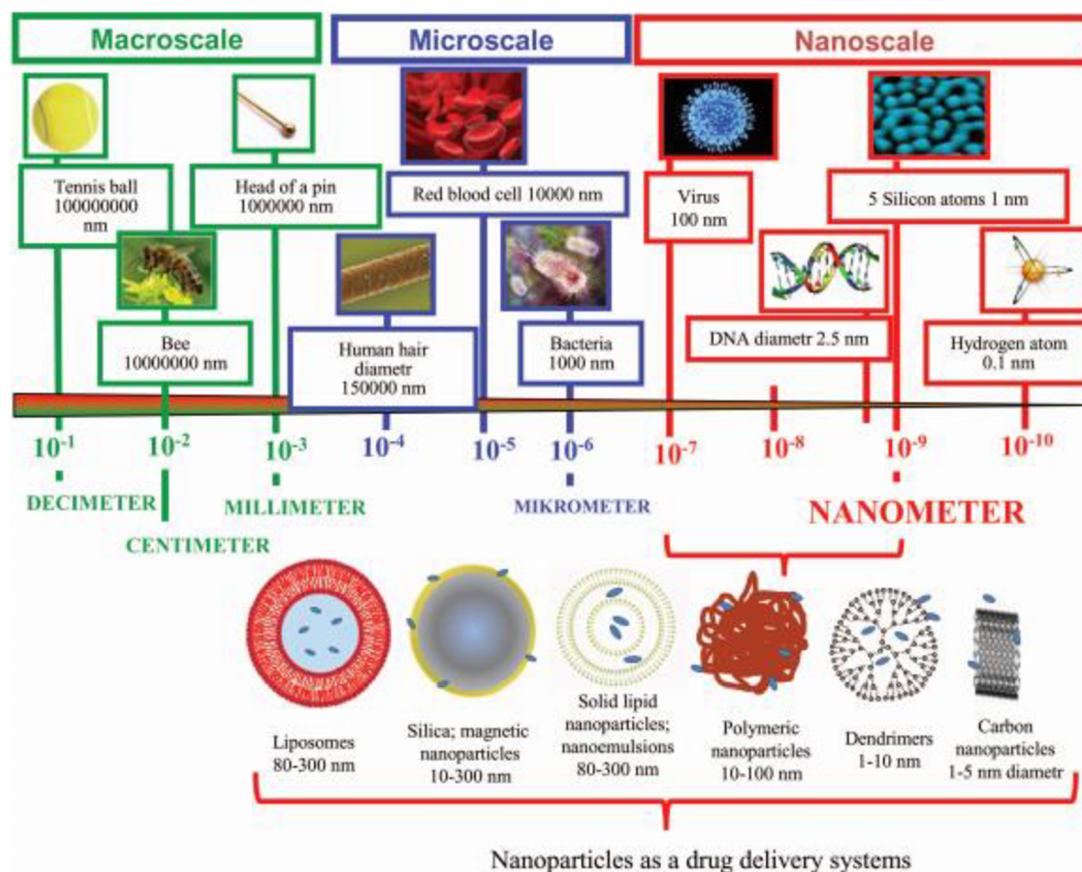
Velikost částice ovlivňuje také její vodivost. Ta je v pevných látkách definována jako rozdíl mezi energií valenčního a vodivostního pásu. Valenční pás udává nejvyšší energii, v níž se nacházejí elektrony za pokojové teploty. Vodivostní pás zase nejnižší energii, ve které elektrony už nejsou. Elektron ve valenčním pásu získává energii a přechází

do vodivostního pásu buď absorpcí fotonu nebo zvýšením teploty. Rozdíl energií valenčního a vodivostního pásu se nazývá zakázaný pás a udává energii, kterou musí elektron získat ke vstupu do vodivostního pásu. Zakázaný pás je udáván v elektronvoltech (eV), pro vodiče má hodnotu 0 eV a pro polovodiče 0-3 eV.

V běžném materiálu po absorpci fotonu zanechá excitovaný elektron elektronovou díru ve valenčním pásu a poté při deexcitaci znovu emituje foton. V krátkém časovém intervalu mezi absorpcí a fluorescencí se elektron s elektronovou dírou mohou pohybovat materiálem. Podle Bohrova modelu atomu obíhá elektron díru v určité průměrné vzdálenosti nazývané Bohrov poloměr excitonu. Exciton je název pro pár elektron-elektronová díra.

Zmenšíme-li částice do nanoměřítka, mohou se stát menšími, než je Bohrov poloměr excitonu. To mění absorpční vlastnosti částice. V důsledku omezení energie stlačením párů elektron-elektronová díra, dochází k režimu kvantového omezení a energie přechází na vyšší úroveň. Čím menší je nanočástice, tím větší je stlačení, což vede k většímu zakázanému pásu a k větší absorbované a fluoreskované energii [6].

Magnetizací nanočástic lze docílit vysoké účinnosti vzniklých magnetů. Nanočástice ferritů prokázaly při žhání vysokou hodnotu magnetizace zároveň s nízkou hodnotou



Obrázek 2: Porovnání nanočástic, v tomto případě využívaných k cílenému dodání léčiv, s objekty v jiných měřících [23]

koercivity, díky čemuž je lze využít k výrobě vysoce účinných nanokompozitních permanentních magnetů [7].

Zvýšená reaktivita nanočástic v důsledku jejich velkého povrchu, může být výhodná například pro adsorbenty či katalyzátory, ale může také způsobovat větší náchylnost k oxidaci, rozpouštění či dalším nežádoucím jevům. Někdy je zase potřeba přizpůsobit nanočástici prostředí, ve kterém ji chceme uchovávat či využívat. Proto se nanočástice potahují různými látkami, které zvyšují jejich stabilitu a odolnost vůči vlivům prostředí nebo upravují jejich vlastnosti. Tyto úpravy mají vliv i na toxicitu.

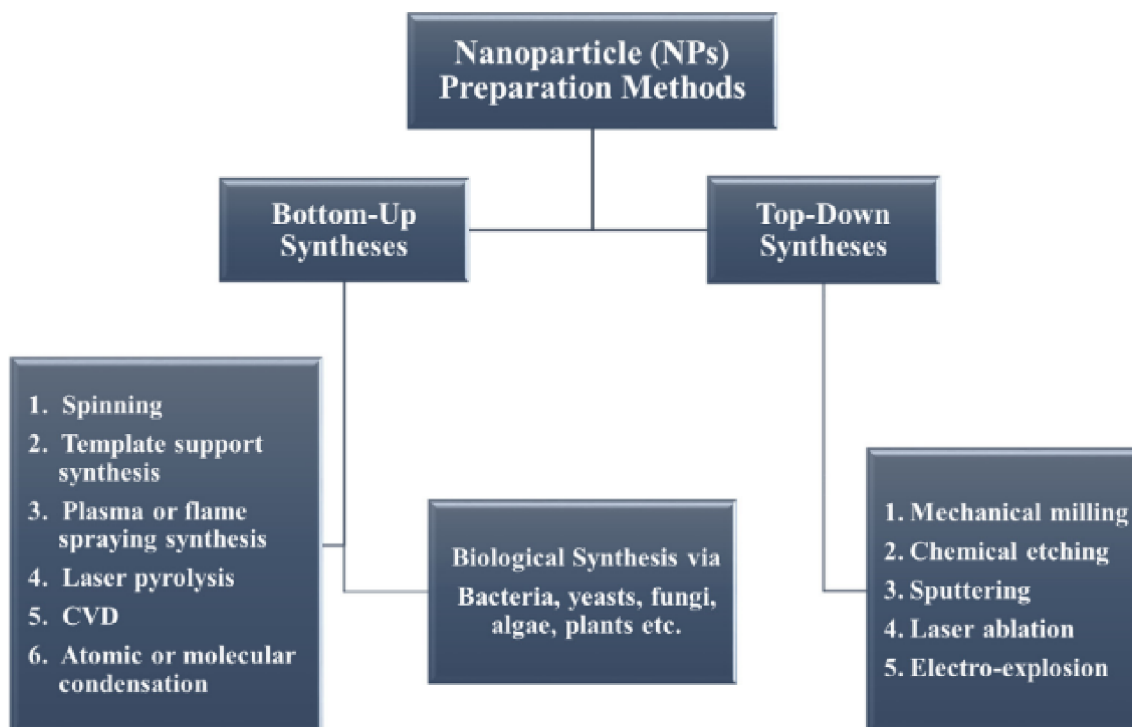
Nanočástice pak mají strukturu jádra a slupky, kde slupka může být tvořena různými materiály jako například uhlík, různé organické látky jako lipidy, polymerní řetězce a další.

## 1.2 Výroba

K výrobě NČ se používají dva základní principy. První princip označovaný jako „top-down“ spočívá v mechanickém zmenšování velikosti částic pomocí mletí a drcení. Druhý princip se označuje jako „bottom-up“ a spočívá ve vytváření nanočástic pomocí chemických procesů.

Většina aplikací vyžaduje velice přesně definované NČ s velmi úzkým rozptylem velikostí. K dosažení požadované kvality se využívají specifické procesy syntézy. Velikost, složení, krystalinita a tvar mohou být upravovány různým pH, výchozí koncentrací, teplotou či povrchovou úpravou [8].

Různé metody výroby nanočástic shrnuje Obrázek 3.



Obrázek 3: Typické metody výroby nanočástic [3]

### 1.2.1 Top-down

Top-down metody spočívají ve fyzikálně mechanických procesech založených na mikrosystémových technologiích. Ty zahrnují různé techniky mletí či drcení.

Touto metodou se vyrábějí především kovové a keramické nanomateriály. Používají se zde vysoce účinné kulové mlýny, do kterých se nasype výchozí materiál – například oxid kovu. Mlýny jsou vybaveny mlecím médiem, kterým je buď karbid wolframu nebo ocel. Mletí zahrnuje tepelné namáhání a je velice energeticky náročné. Zároveň tento proces může způsobit znečištění produktu mlecím médiem, které se rovněž opotřebovává. Podmínky mletí lze upravit reakčním mletím, které je podpořeno chemickou či fyzikálně chemickou reakcí.

V porovnání s fyzikálně chemickou výrobou NČ dává tato metoda částice s velkým rozptylem velikostí a nedává kontrolu nad tvarem vzniklých částic [8].

### 1.2.2 Bottom-up

Bottom-up metody jsou založené na fyzikálně chemických procesech. Tyto procesy poskytují komplexnější struktury z atomů nebo molekul, umožňují ovlivňování velikosti a tvaru. Zahrnují aerosolové procesy, precipitační procesy a procesy sol-gel.

K nejběžnějším procesům výroby NM na průmyslové úrovni patří výroba z plynné fáze, která poskytuje materiál ve formě prášku nebo filmu [8].

## 1.3 Přehled anorganických nanočástic

Anorganické NČ představují široké spektrum materiálů s využitím v mnohých odvětvích průmyslu a medicínských aplikacích.

### 1.3.1 Zlato

Zlaté NČ lze velice jednoduše funkcionalizovat. Lehce vážou aminové a thiolové skupiny, což umožňuje jejich povrchovou úpravu. Jsou proto zkoumány jako nosiče léků k léčení rakoviny, při tepelné terapii a jako kontrastní látka. Díky zlatému jádru těchto NČ, které je inertní a netoxické, jsou zlaté NČ považovány za vcelku bezpečné [9].

V experimentální studii [10] bylo zkoumáno několik druhů zlatých NČ (4, 12 a 18 nm) s různými funkčními skupinami s ohledem na toxicitu vůči línii leukemických buněk. Výsledky této studie naznačují, že tyto NČ vstupují do buněk a jsou netoxické k buněčným funkcím. Nicméně další studie [11, 12] naznačují cytotoxicitu spojenou se zlatými NČ závisující na dávce, postranním řetězci a použitém stabilizátoru.

### 1.3.2 Platinové kovy

Koncentrace platiny (Pt), palladia (Pd) a rhodia (Rh) v životním prostředí, především v městských oblastech, se v uplynulých 30-40 letech plynule zvyšuje. Hlavním zdrojem jsou katalyzátory výfukových plynů spalovacích motorů v automobilech, jak ukazuje Obrázek 4 [4]. Z těch se mohou uvolňovat například mechanickým oděrem či poškozením katalyzátoru.

Kontaminace pochází i z jiných zdrojů jako jsou zpracování šperků nebo zdravotnictví.

Kvůli velikosti částic ve výfukových plynech a množství chemických procesů, kterým PTK podléhají, je jejich podstatná část převedena do biodostupné formy. Převážně chloro nebo organo komplexy [13].

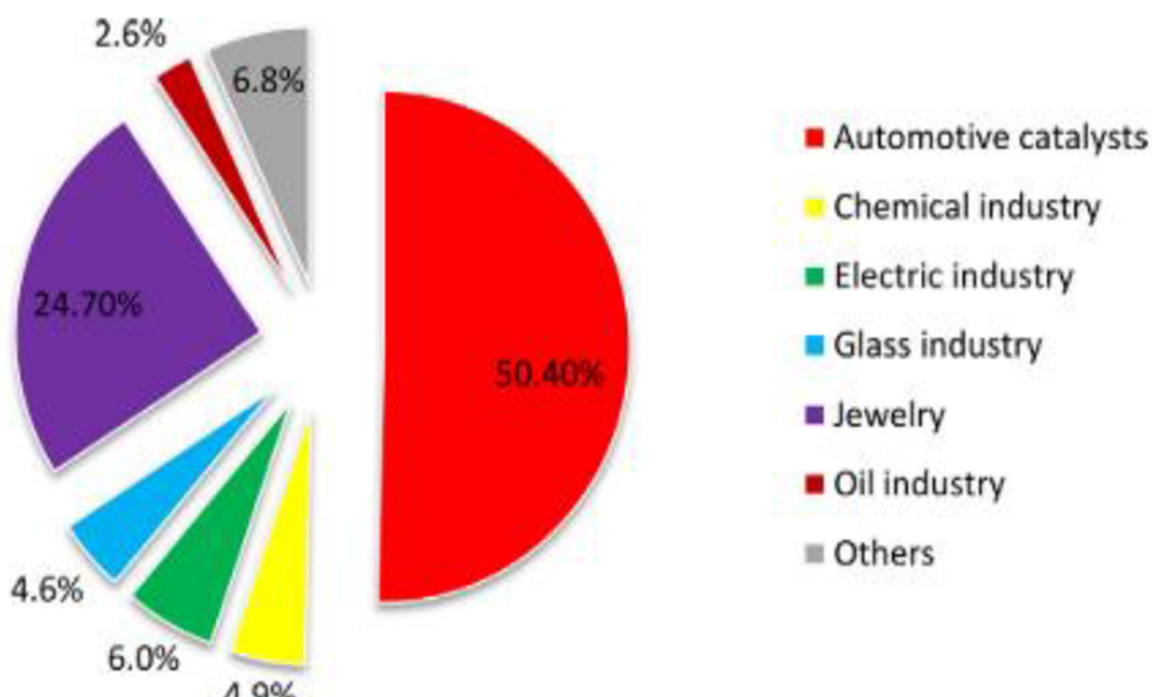
### 1.3.3 Stříbro

Stříbrné NČ (nAg) obsahuje mnohé spotřební zboží včetně textilií, medicínských produktů, obalů na jídlo, kosmetiky a dalších. Primárně účinkují v produktech jako biocid díky svým antimikrobiálním vlastnostem. Další využití nachází díky vysoké elektrické a tepelné vodivosti v mikroelektronice a v lékařské zobrazovací technice [14].

Pro nAg se využívá řada povrchových úprav, z nichž některé jsou více a jiné méně toxické. Byla sledována koncentračně závislá cytotoxicita nAg (6-20 nm) s polyvinyl-pyrrolidonovým potahem na buněčné linii lidských plicních rakovinných buněk. Zároveň byla sledována tvorba DNA aduktu. [15] Podobné závěry vyvodila studie toxicity stříbra na lidské makrofágy. V porovnání vyšly toxicitější nAg s peptidovým potahem nad citrátem potaženými nAg. [16] Dále je potřeba zkoumat vliv nAg na ledviny, játra, plíce, CNS a především na endokrinní funkce [9].

### 1.3.4 Oxid hlinitý

NČ na bázi hliníku tvoří 20 % veškerých vyrobených NČ. Využívají se v mnoha produktech jako jsou palivové články, polymery, nátěry, povlaky, textilie, biomateriály a podobně. K jejich toxicitě bylo zjištěno, že narušují buněčnou životaschopnost, mění mitochondriální



Obrázek 4: Hlavní zdroje emisí platinových kovů v Evropě [13]

funkci, zvyšují oxidativní stres a také mění proteinovou expresi v těsných buněčných spojích hematoencefalické bariéry. Další studie zjistily, že v koncentracích 10, 50, 100, 200 a 400  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  nemají žádný významný vliv na životaschopnost buněk savců. NČ oxidu hlinitého v rozmezí 30-40 nm vykazovaly genotoxické vlastnosti závislé na dávce. Testy na buněčné linii myších lymfomů naznačují, že NČ oxidu hlinitého menší 50 nm poškozují DNA bez mutagenních efektů. Existuje však velice málo studií *in vivo*, které popsaly tento aspekt NČ. Z dostupné literatury vychází najevo, že NČ oxidu hlinitého byly testovány především na cytotoxické a genotoxické účinky [9].

### 1.3.5 Oxid měďnatý

NČ oxidu měďnatého se používají v polovodičích, antimikrobiálních činidlech, v kapalinách k odvodu tepla a v nitroděložních antikoncepčních těliscích. Experimenty na zvířatech prokázaly jeho toxický efekt, kdy intoxikace oxidem měďnatým vyústila v závažné poškození jater, ledvin a sleziny. Po perorálním podání vznikají při styku s žaludečními šťávami vysoce reaktivní měďnaté ionty, které se dále akumulují v ledvinách vystavených zvířat. Při *in vitro* studii genotoxického potenciálu CuO byla jeho genotoxicita potvrzena. Dále se prokázal jako cytotoxický, jelikož narušuje integritu buněčné membrány a zvyšuje oxidativní stres. Toxický vliv mají především měďnaté ionty vznikající ve vodných roztocích. Záleží tedy na stupni ionizace CuO [9, 17].

### 1.3.6 Oxid zinečnatý

ZnO má wurtzitovou krystalovou strukturu, která přispívá k jeho unikátním optoelektrickým vlastnostem. Je to polovodič s širokou mezerou mezi pásmem vodivosti a valenčními pásy. ZnO je velice atraktivní materiál pro použití v elektrických senzorech, fotovoltaikách a v převodnicích k převodu jedné formy energie na jinou. Je to také velmi účinný fotokatalyzátor a bylo prokázáno, že je účinný v celé řadě technologií pro kontrolu životního prostředí od sanace polutantů životního prostředí až po lékařskou dezinfekci. Momentálně se NČ ZnO používají v plastech, keramice, cementu, lubrikantech, pigmentech, zhášecích materiálech, bateriích a jako zdroj zinku v jídle. Rovněž NČ ZnO často obsahuje kosmetika a opalovací krémy díky jeho výborné UV absorpci a reflektivním vlastnostem.

U NČ ZnO byl zjištěn toxický efekt na široké spektrum taxonů, u některých druhů už při velice nízkých koncentracích i pod  $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [18].

### 1.3.7 Oxidy železa

NČ oxidů železa ( $n\text{FeO}_x$ ) se využívají v mnohých biomedicínských a bioinženýrských aplikacích. Používají se různé oxidy jako magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a smíšené ferity ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$  kde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$  nebo  $\text{Zn}$ ). Po povrchové úpravě, vzniklé superparamagnetické nanočástice oxidu železitého (Superparamagnetic iron oxide nanoparticles – SPION) mohou být využity pro zobrazování magnetickou rezonancí, zobrazování magnetických částic, cílené dodávání léčiv, proteinů, protilátek a nukleových kyselin, biosenzorování, opravu tkání a separaci bio-molekul. Tento široký seznam aplikací je

nejen výsledkem magnetických vlastností SPION, ale také skutečnosti, že mohou být syntetizovány v různých velikostech a tvarech. SPION mají vysoký magnetický moment, když jsou vystaveny vnějšímu magnetickému poli a žádný magnetický moment, když je magnetické pole vypnuto [19].

*In vivo* studie [20, 21] ukázaly, že po vstupu do buněk zůstávají  $n\text{FeO}_x$  v buněčných organelách (endozomech/lysozomech), po rozkladu se uvolňují do cytoplazmy a přispívají k buněčné zásobě železa. Bylo pozorováno, že magnetické oxidy železa se po inhalaci akumulují v játrech, slezině, plicích a mozku, což dokazuje jeho schopnost překonat hematoencefalickou bariéru. V *in vitro* studiích byl nejběžnější toxický efekt  $n\text{FeO}_x$  snížení životaschopnosti buněk. Vliv na toxicitu má opět i povrchová úprava částic [9].

### 1.3.8 Oxid titaničitý

Nanočástice oxidu titaničitého ( $n\text{TiO}_2$ ) jsou široce používány v průmyslovém a spotřebním zboží díky své vysoké stabilitě a antikoročním a fotokatalytickým vlastnostem.  $n\text{TiO}_2$  jsou obecně používány v papírech, plastech, barvách, lécích, opalovacích krémech, léčivech, potravinářských výrobcích a zubních pastách, zejména díky jejich UV absorpci a fotokatalytickým sterilizačním vlastnostem [22].

Oxid titaničitý je chemicky inertní sloučeninou, ale studie ukázaly, že  $n\text{TiO}_2$  mají některé toxické účinky na zdraví pokusných zvířat, včetně poškození DNA, genotoxicity a zánětu plic.  $n\text{TiO}_2$  způsobuje oxidační stres a tvoří DNA adukty. Kromě genotoxicity má  $n\text{TiO}_2$  toxické účinky na imunitní funkce, jater, ledvin, sleziny, myokardu, homeostázu glukózy a lipidů u pokusných zvířat [9].

### 1.3.9 Oxid křemičitý

Nanočástice oxidu křemičitého nacházejí využití při používání v systémech přímého dodávání léčiv. V takových aplikacích se nazývají xerogely. Vykazují několik výhod jako nosné systémy, včetně vysoce porézní struktury a snadné funkcionalizace [23].

Xerogely mají amorfni pórovitou strukturu s velkým povrchem. Struktura záleží na syntéze. Modifikace podmínek syntézy, jako je například poměr reakčních složek, teplota, koncentrace, katalyzátor a tlak při sušení, umožňují měnit vlastnosti xerogelů. Fenytoin, doxorubicin, cisplatina, metronidazol, nifedipin, diclofenac a heparin jsou příklady léků zaváděných do xerogelů [23].

Kromě toho, že mají použití v systémech pro dodávání léčiv, jsou také nanočástice oxidu křemičitého přítomny v ovzduší, kde tvoří 8 % všech nanočástic. Dříve byly xerogely považovány za vysoce biokompatibilní, ovšem dle nedávných zjištění způsobují oxidační stres a bylo zjištěno i poškození mitochondrií právě vlivem nanočástic oxidu křemičitého [9].

### 1.3.10 Kvantové tečky

Kvantové tečky (KT) jsou běžně NČ o velikosti 2-10 nm. Ghasemi a kol. [24] popisuje KT jako sférické nanokrystaly, které je možno vyrobit téměř z libovolného polovodiče

(např. CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS) nebo ze slitin kovů (např. Au). Strukturně se většinou skládají z polovodičového jádra zakrytého obalem, který je pokrytý ligandy pro lepší rozpustnost ve vodných roztocích, jak znázorňuje Obrázek 5. Anorganické jádro je odpovědné za jejich základní optické vlastnosti a polovodičový charakter. Organické povrchově aktivní látky využívané při výrobě KT tvoří ligandy pokrývající jádro [24].

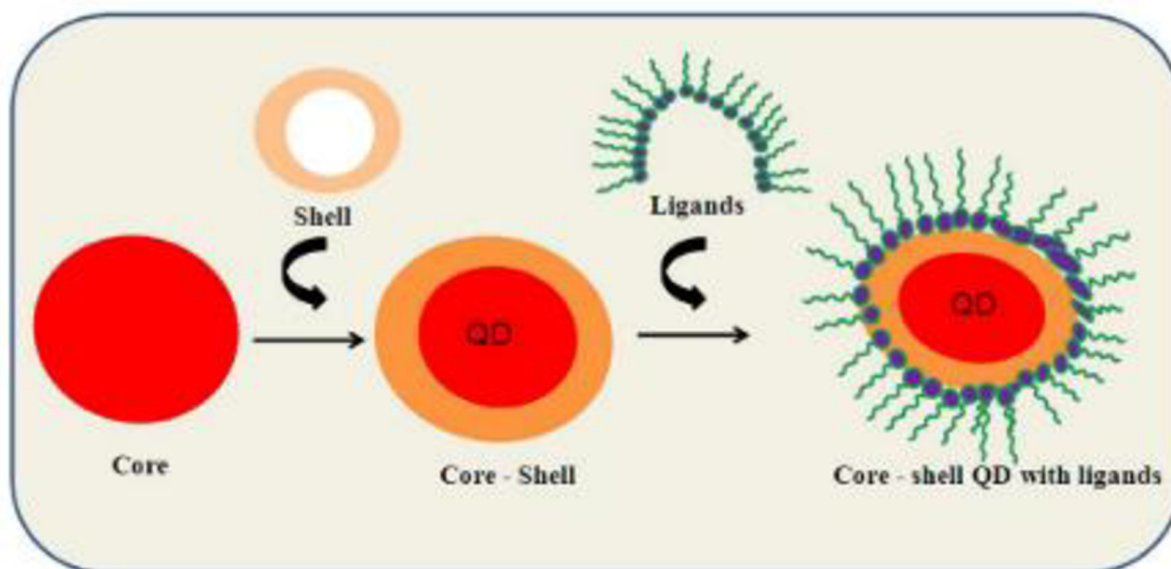
Kromě sférických KT existují také 2D KT. Ty vznikají z 2D struktur jako je grafen a většinou si tuto 2D strukturu zachovávají. 2D KT lze rozdělit podle toho, zda se skládají z jednoho, dvou či více prvků. Které prvky jsou používány zobrazuje Obrázek 6 [25].

Jedním z největších problémů KT bylo nedokonalé pokrytí jádra ligandy. Některé z povrchových atomů jádra nebyly zakryté ligandem a zůstávaly volné. Tato nechráněná místa se chovají jako pasti a vyskytne-li se v nich díra či elektron, nemůže projevit fluorescenci kvůli ztrátě energie. Tento problém vyřešila pasivace jádra anorganickým obalem (např. ZnS) předtím, než se KT pokryje ligandy [6, 24].

Ligandy slouží k úpravě povrchu KT pro lepší rozpustnost, stabilizaci, fluorescenční vlastnosti atd. Mezi ligandy používané k povrchové úpravě KT patří thioley či amino a karboxylové kyseliny. Rovněž lze použít  $\pi$ -konjugované organické molekuly nebo polymery [26] a biomolekuly jako DNA, proteiny anebo protilátky [27].

#### 1.4 Použití NČ

Nejen díky specifickým vlastnostem, ale také díky velké diverzitě ve velikosti, tvaru, složení a povrchové úpravě, nachází NČ uplatnění v různých oborech, ve velkém množství produktů a v mnohých technologiích a systémech.



Obrázek 5: Schematické znázornění stavby kvantové tečky [6]



1		Single-element 2D dots										2																							
1	H											2	He																						
3		4		Double-element 2D dots										10																					
3	Li	4	Be											10	Ne																				
11		12		Multi-element 2D dots										18																					
11	Na	12	Mg											18	Ar																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og

Obrázek 6: Vyznačení prvků používaných k tvorbě 2D struktur, stejně jako shrnutí prvků experimentálně či teoreticky studovaných pro 2D KT. [25]

### 1.4.1 Biomedicínské aplikace

Možnost upravit povrch NČ tak, aby v těle reagovala pouze s určitými buňkami, ať už pro zobrazovací technologie či pro doručení léku specificky do postiženého místa otevírá nové možnosti zejména v oblasti léčby rakoviny.

#### *Cílené dodání léčiv*

Při léčení mnoha nemocí je problém transportovat lék tam, kde má účinně působit. Při užití běžných léčebných prostředků je limitována efektivita i selektivita léku. Problémem může být i špatná biodistribuce, kdy se lék špatně dostává do postižené tkáně. Tyto problémy řeší cílené dodání léčiv. Při dodání léčiv přímo do postiženého místa se výrazně snižuje potřebná dávka. Tato forma dodání léčiv je výjimečně výhodná v případě, kdy má lék toxické vedlejší účinky [23].

Podání léčiv touto formou je velmi výhodné pro léčbu rakoviny, kde je nutné dodat léčivo přímo do rakovinných buněk a nepoškodit okolní zdravé buňky. Existují dva způsoby cíleného dodání léčiva, a to aktivní a pasivní. Při pasivním dodání se NČ dostane do nádoru a uvolní léčivo do mezibuněčného prostoru. Další možností je, že NČ má na svém povrchu ligandy, které se vážou specificky na receptory nádorových buněk. NČ poté vstoupí do buňky receptorem zprostředkovanou endocytózou [28].

Cui a kol. [29] vyvinuli NČ obsahující siRNA (silencing RNA, krátký úsek RNA ovlivňující expresi určitého genu) pro léčbu rakoviny žaludku. Tyto nanočástice se ukázaly efektivní v dodání siRNA do rakovinných buněk, fluorescenčním zobrazování a ve zpomalení růstu nádoru [30].

#### *Fototermální terapie*

Terapie hojně používaná při léčbě rakoviny. Využívá zlatých nanočástic s maximální absorpcí ve viditelném nebo blízkém infračerveném spektru. Nanočástice absorbují světlo, jeho energii

přeměňují v teplo, které zabíjí zhoubné nádory. Fototerální terapie nejčastěji využívá kulovité zlaté nanočástice s průměrem  $>50$  nm pro jejich velkou absorpci blízkého infračerveného záření [31].

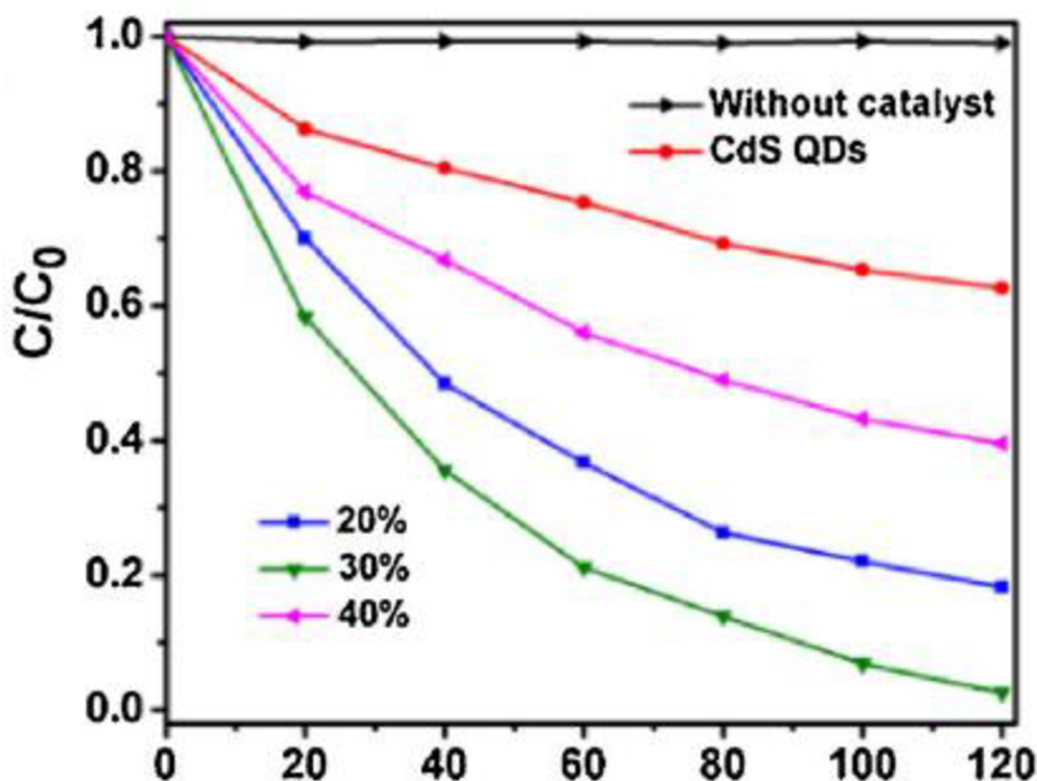
### **Rentgenové zobrazování**

Využívají se zlaté nanočástice pro svou dobrou absorpci rentgenového záření. Jsou vhodné také díky možnosti povrchové úpravy, která zajišťuje koloidní stabilitu a umožňuje cílené dodání částic. Běžně využívané kontrastní látky bývají jodované aromatické sloučeniny. Ty jsou rychle eliminovány ledvinami a bývá tedy nutné podávat několik dávek za sebou, což může způsobit dysfunkci štítné žlázy. Zlaté nanočástice tyto problémy nemají [31].

### **1.4.2 Uchovávání a separace plynů**

Nanočástice mohou být vhodné k uchovávání plynů jako jsou vodík, oxid uhličitý či methan. Kombinace nanočástic kovů či oxidů kovů s organokovovými koordinačními polymery ukazuje silnější interakce s adsorbáty jako jsou vzácné plyny či vodík, než jaké tyto plyny s pórovitými povrchy běžně mají [32].

Při dnešní velké poptávce po alternativních zdrojích energie, se mohou nanočástice osvědčit jako bezpečná forma uchování vodíku jako paliva. Dalším možným využitím je separace vzácných plynů, které se běžně separují kryogenní destilací, což je velice energeticky náročný proces [32].



Obrázek 7: Křivky degradace fenolu při ozáření viditelným světlem. Křivka CdS QDs je degradace za přítomnosti samotných CdS KT a procenta udávají zastoupení CdS kvantových teček v kompozitu s MoP [34]

### 1.4.3 Katalýza

Nanočástice se díky svému velikému povrchu velice hodí ke katalýze, jelikož při jejich použití je potřeba mnohem menší množství katalyzátoru.

Nanokatalyzátory se vyznačují vysoce redukovanou velikostí v rozmezí 1–10 nm, alespoň v jednom rozměru. To umožňuje jemné vyladění velikosti a tvaru nanočástic kovu v pevných katalyzátorech a studii vlivu struktury nanočástic na katalýzu. Kovové katalyzátory se typicky skládají z kovových nanočástic ukotvených na nosném materiálu, většinou oxidu kovu s vysokou povrchovou plochou a tepelnou stabilitou [33].

Song a kol. [34] zkoumali využití kvantových teček CdS (CdS KT) pro fotokatalytickou degradaci fenolu. Fenol, typický meziprodukt degradujících aromatických uhlovodíků, je obtížné odstranit tradičními způsoby degradace. Obrázek 7 zobrazuje křivky rozkladu fenolu ozářeného viditelným světlem na 120 minut. Samotný fenol nepodléhá degradaci vůbec. Za přítomnosti CdS KT se rozkládá 37,4 % fenolu a nejvyšší účinnost 97,5 % vykazuje kompozit MoP s 30 % CdS KT.

### 1.4.4 Spotřební zboží

Mnoho spotřebních výrobků obsahuje NČ pro zlepšení vlastností materiálů, kvality produktů a usnadnění použití. NČ se přidávají do čistících prostředků, zvlhčovačů, deodorantů, opalovacích krémů a další kosmetiky. Například nAg se využívají díky svým antibakteriálním a antifungálním vlastnostem v krémech, šampónech, textilích a obalech na jídlo [14, 35]. Nejběžnější materiály NČ ve spotřebním zboží jsou Ag, TiO<sub>2</sub> a ZnO [35].

## 1.5 Vstup do životního prostředí

Jako každý chemický kontaminant mohou NČ uniknout do atmosféry či do přírodních vod přímo v místě jejich produkce. To je ovšem limitováno environmentálními normami.

Existuje však mnoho jiných lidských aktivit, které způsobují uvolnění NČ do životního prostředí. Obrázek 8 znázorňuje možnosti vstupu nanočástic do životního prostředí.

Banerjee a kol. [36] popsali únik NČ z výfuků spalovacích motorů. Jedná se o uhlíkaté látky a popel ze spalování a o platinu a palladium z katalyzátorů. Těžba a zpracování kovů rovněž uvolňuje NČ kovů a oxidů kovů do okolního ovzduší, případně do přírodních vod. NČ v ovzduší jsou nebezpečné, protože mohou cestovat dlouhé vzdálenosti a znečistit více ekosystémů a také jsou ohrožením pro pracovníky v místě vzniku NČ [37, 38].

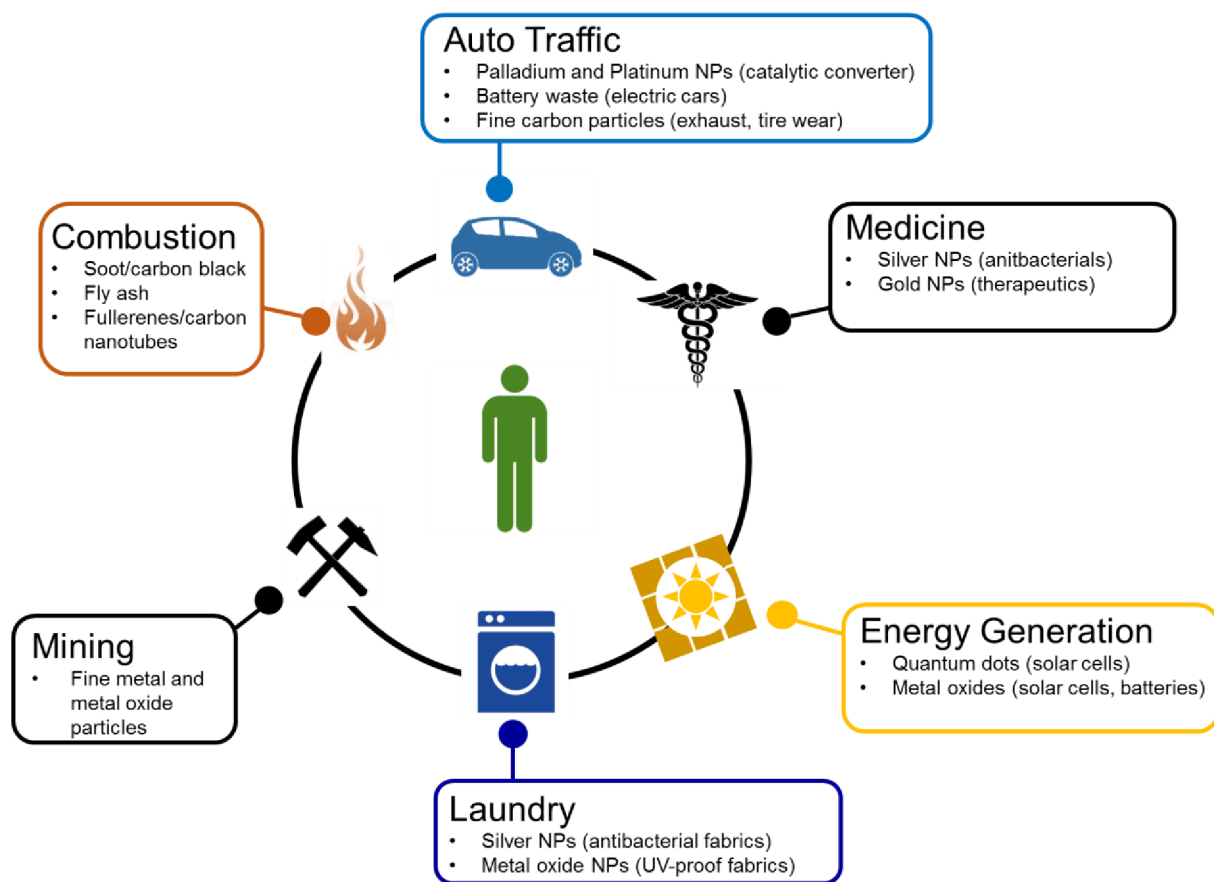
Dalším zdrojem znečištění nanočásticemi je spotřební zboží. Tisíce výrobků obsahují NČ, což přináší mnoho možností, jak se mohou dostat do životního prostředí. Tyto výrobky se dostávají po skončení své životnosti na skládky, nebo v případě textilií se praním dostane vždy malá část NČ do odpadních vod. Bohužel zatím v čistírnách odpadních vod není

Dalším zdrojem znečištění nanočásticemi je spotřební zboží. Tisíce výrobků obsahují NČ, což přináší mnoho možností, jak se mohou dostat do životního prostředí. Tyto výrobky se dostávají po skončení své životnosti na skládky, nebo v případě textilií se praním dostane vždy malá část NČ do odpadních vod. Bohužel zatím v čistírnách odpadních vod není technologie, která by z vody odstranila NČ, následkem čehož se dostanou do životního prostředí [37].

## 1.6 Toxicita

Chování NČ je rozdílné od větších částic stejného materiálu. Je zde korelace mezi snížením velikosti částice a zvýšením její toxicity [39]. Nejmenší NČ mají velkou plochu i při nízkých koncentracích a mohou tak adsorbovat velké množství škodlivých látek. Tyto částice mají navíc největší schopnost proniknout buněčnou membránou [36]. Do lidského organismu se mohou dostat vdechnutím, jídlem, kůží či očima [40]. Orálně se NČ roznesou kromě plic a zažívacího ústrojí i do jater, srdce, sleziny a mozku. Odhadovaný poločas života NČ v plicích je 700 dní [9].

Akhavan a kol. [27] zjistili u CdTe nanokrystalů na koncentraci závislé nepříznivé účinky na morfologii, životaschopnost a DNA myších spermií. Malou toxicitu vykazovaly již koncentrace  $\geq 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , vysokou toxicitu vykazovaly koncentrace  $\geq 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  po pouhých dvou hodinách inkubace. *In vivo* experimenty ukázaly nižší toxicitu než *in vitro*, nicméně i tak



Obrázek 8: Možnosti vstupu nanočástic do životního prostředí [37]

se takovéto nanokrystaly ukázaly jako nebezpečné pro biologické prostředí a pro člověka.

Wang a kol. [41] studovali cytotoxicitu stříbrných NČ. Jejich důkazy dobře korelovaly s klíčovými událostmi cytotoxicity jako narušení membrán, indukování reakčních forem kyslíku a apoptózy. Studie ukazuje, že částicové formy stříbrných NČ, jejich degradované formy a indukované reakční formy kyslíku, hrají synergické role při zprostředkování cytotoxicity stříbrných NČ na lidské monocyty.

Ve vodě se stříbrné NČ rozpouštějí a uvolňují stříbrné ionty, které jsou antibakteriální. Pokud se tyto NČ uvolní do životního prostředí, pak mohou vzniklé ionty ohrozit lokální bakteriální populaci s vážnými následky pro dotčený ekosystém [37].

Oxidy kovů ve formě NČ jsou často velice účinné katalyzátory, což může usnadňovat chemické reakce mající negativní vliv na plankton, bakterie a malá zvířata [37]. Mezi takové oxidy patří např.  $\text{TiO}_2$ . Miller a kol. [42] zkoumali fototoxicitu  $\text{TiO}_2$  na fytoplankton a zjistili, že  $\text{TiO}_2$  funguje jako fotokatalyzátor pro tvorbu hydroxylových radikálů. Ty zvyšují oxidační stres, se kterým musí vodní organismy bojovat a snižují jejich schopnost, bránit se jiným nepříznivým vlivům. Tyto organismy jsou navíc na počátku potravního řetězce, a to způsobuje bioakumulaci v organismech výše postavených v potravním řetězci. Dalším mechanismem způsobujícím toxicitu oxidů je jejich dobrá rozpustnost a uvolňování iontů do vody. Nejvyšší toxicitu z oxidů vykazují NČ  $\text{ZnO}$ , z důvodu vysoké rozpustnosti a vysoké toxicitě rozpuštěných zinečnatých iontů [18].

Nebezpečné jsou také NČ uvolňované přímo do ovzduší (např. v dolech, při velkých demolicích, při zpracování kovů atd.), jelikož se podílejí na vzniku mnoha plicních onemocnění. Jejich velikost jim totiž usnadňuje průchod hluboko do plicní tkáně, kde mohou způsobit těžké podráždění dýchacích cest [37, 38].

Specifické toxické účinky jednotlivých materiálů ve formě NČ jsou zmíněny výše v 1.3 *Přehled anorganických nanočástic*.

## 1.7 Transformace NČ v životním prostředí

Transformace NČ závisí jak na formě NČ samotných, tak na prostředí, ve kterém se vyskytují. Povahu a stupeň transformace lze vnímat v makromolekulárních interakcích a fyzikálně-chemických a biologicky zprostředkovaných reakcích. Abiotické dráhy obecně znamenají fyzikálně-chemické transformace.

Obrázek 9 Znárodnuje procesy, kterým nanočástice podléhají ve vodném prostředí.

### 1.7.1 Agregace

Koloidní stabilitu a agregaci NČ můžeme aproximovat pomocí interakcí koloidních částic a přilnavých povrchů, jež popisuje Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeekova teorie (DLVO). Dle tohoto modelu závisí agregace částic na elektrostatických a van der Waalsových interakcích. DLVO teorie dobře popisuje působení těchto sil až do vzdálenosti povrchů kolem

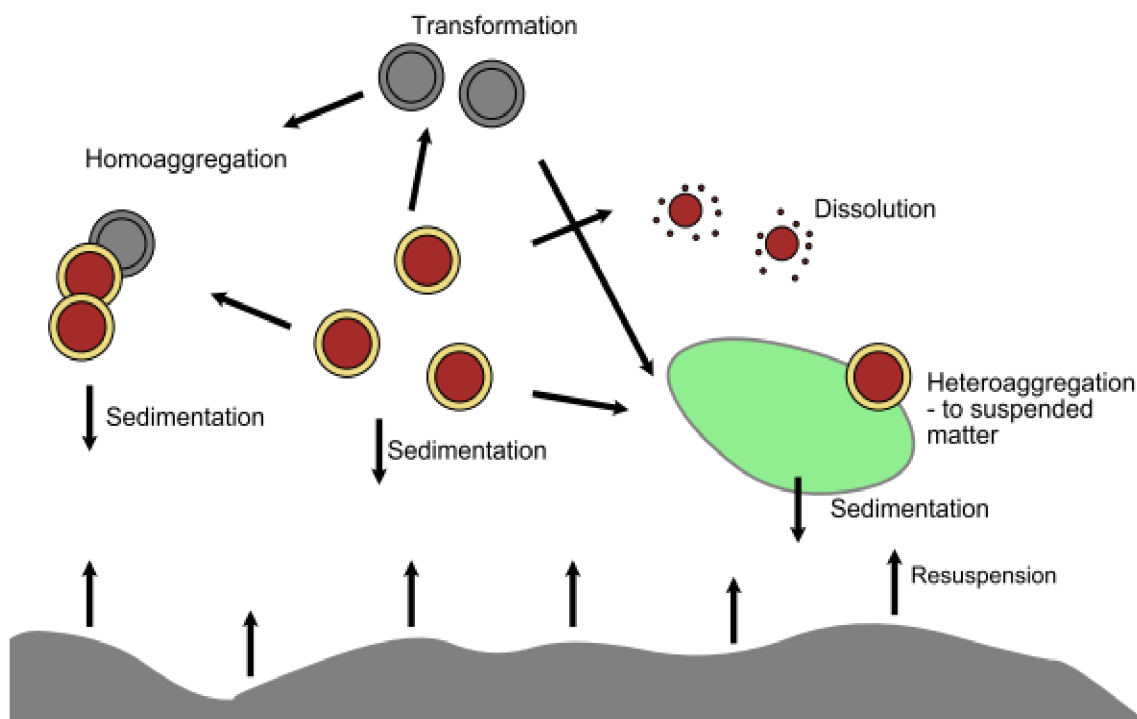
5 nm [43, 44]. Na přilnavost povrchu mohou mít významný vliv i další síly nepopsané v DLVO teorii, jako jsou sterické zábrany, magnetické a hydratační síly. NČ se navíc liší od koloidních částic jak velikostí, tak i tvarem. Mohou zaujímat širokou škálu tvarů.

Agregaci NČ můžeme rozdělit na homoagregaci a heteroagregaci podle toho, zda agregují stejné či rozdílné NČ. V otevřeném systému životního prostředí hraje heteroagregace zásadní roli v transformaci NČ. Chování NČ se však liší od modelu DLVO na základě struktury slupky a jádra. Dále způsobují odchylky od modelu stupeň transformace a povrchové vlastnosti, které mohou například tvořit povrch NČ hydrofobní či hydrofilní.

### 1.7.2 Vliv iontové síly

Iontová síla ovlivňuje agregaci NČ. Jaké je ovlivnění NČ nám udává kritická koagulační koncentrace (CCC – critical coagulation concentration) a účinnost přilnutí ( $\alpha$ ). CCC určuje minimální koncentraci elektrolytu potřebnou pro příznivou agregaci NČ vyloučením elektrostatické energetické bariéry.  $\alpha$  je definováno jako poměr rychlosti agregace v přítomnosti energetické bariéry k rychlosti agregace v nepřítomnosti této bariéry. Nabírá hodnoty od 0 do 1 a udává nám, zda bude agregace příznivá či nepříznivá. Pro  $\alpha < 1$  se jedná o reakci limitovaný režim, který je pomalý a nepříznivý. Pro  $\alpha = 1$  jde o rychlý, příznivý, difuzí limitovaný režim. Vyšší hodnoty CCC znamenají větší koloidní stabilitu, zatímco nižší hodnoty indikují destabilizaci a větší agregaci v daném roztoku. Účinnost přilnutí ( $\alpha$ ) a CCC jsou užitečné ukazatele při předvídání stability a stupně agregace v životním prostředí i v umělých systémech [44, 45].

Při studiu vlivu jílovitých částic na NČ vyšlo najevo, že tyto částice snižují agregační stabilitu jak pozitivně, tak negativně nabitých NČ, a to díky výrazné heterogenitě jílovitých



Obrázek 9: Schématické znázornění různých procesů, které nanočástice podstupují ve vodném prostředí [51]

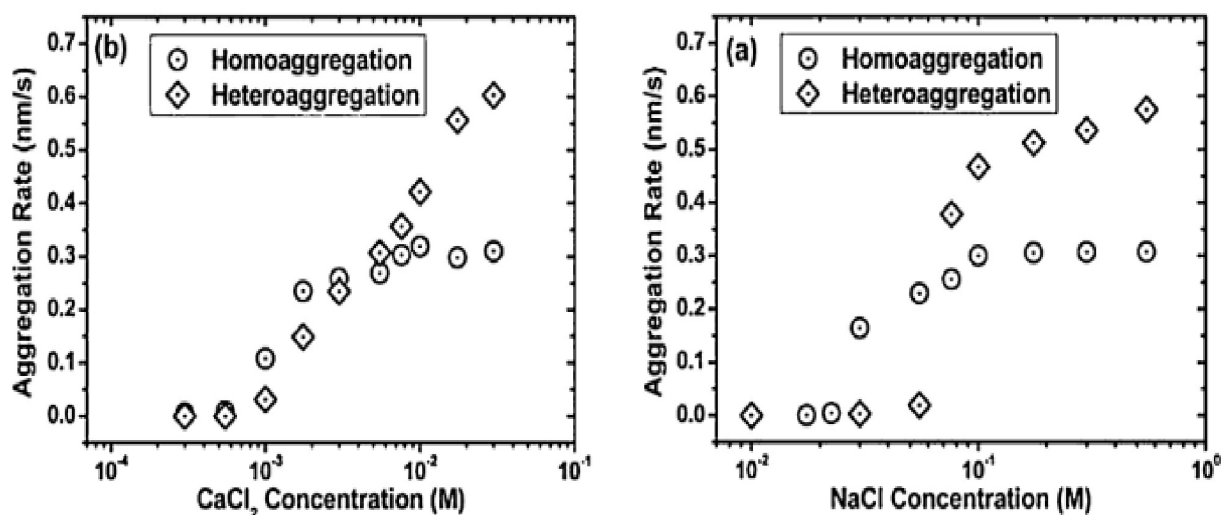
minerálů. Předmětem studie bylo sledovat stabilitu Ag a TiO<sub>2</sub> NČ v roztocích při různé iontové síle. Agregace NČ se zvyšovala se zvyšující se iontovou silou [45].

V další studii sledující heteroagregaci nAu a nAg v přítomnosti jednostěnných uhlíkových nanotrubiček modifikovaných kyselinou pluronovou v široké škále roztoků jednomocných a dvojmocných solí se rovněž prokázalo, že agregace probíhá rychleji při silné iontové síle a pomaleji při slabé iontové síle roztoku. Závislost rychlosti agregace na koncentraci elektrolytu ukazuje Obrázek 10 [5]. Iontová síla roztoků půdy se pohybuje řádově mezi 1-10 mmol.l<sup>-1</sup> a v povrchových vodách 1 - 1000 μmol.l<sup>-1</sup> [46].

Nanočástice mohou také být imobilní kvůli heteroagregaci s částicemi zeminy či sedimentu. Také, i pokud iontové koncentrace výrazně převyšují CCC, mohou být NČ mobilní díky malým koncentracím NČ a podmínkám toku. To má za příčinu menší počet srážek a interakcí NČ mezi sebou [44].

### 1.7.3 Mocnost kationtu a typ soli

Typ soli a mocnost kationtu také ovlivňuje tendenci NČ k agregaci. French a kol. [46] zjistili, že nTiO<sub>2</sub> mají větší tendenci k agregaci v roztocích CaCl<sub>2</sub>, než v roztocích NaCl o stejné iontové síle. Aby se v roztoku NaCl dosáhlo stejného efektu jako u CaCl<sub>2</sub>, musí se zvýšit jeho iontová síla. To naznačuje, že agregace je ovlivněna nejen iontovou silou roztoku, ale také typem soli. Tento efekt se prokázal při pH 4,5-4,8, kdy mají nTiO<sub>2</sub> kladný náboj a je tedy nepravděpodobné, že by kationty působily jako můstky mezi částicemi TiO<sub>2</sub>. Možným vysvětlením je efekt mocnosti kationtu na debyeovu délku (1/κ) a následný vliv debyeovy délky na elektrostatické odpuzování. Obrácená hodnota debyeovy délky je úměrná mocnosti iontu.



Obrázek 10: Závislost počáteční rychlosti agregace na koncentraci elektrolytu (a) NaCl a (b) CaCl<sub>2</sub>. Sledována byla homo- a heteroagregace nAu při pH ≈ 6,5 a teplotě 20 °C. [5]

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum n_i z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}}$$

$e$  je náboj elektronu,  $n_i$  je počet iontů  $i$  v roztoku a  $z_i$  je mocnost iontu  $i$ . Elektrostatický odpor ( $V_{ES}$ ) mezi ionty exponenciálně klesá se snižující se debyeovu délkou ( $1/\kappa$ ) podle vztahu

$$V_{ES} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\zeta_1^2 \ln(1 + e^{-\kappa h})$$

kde  $h$  je vzdálenost částic. Čili se zvyšující se mocností iontu se snižuje debyeova délka a snižuje se elektrostatický odpor částic [46].

Při této studii simulující podmínky půdy a povrchových vod vyšlo najevo, že NČ  $\text{TiO}_2$  (4-5 nm) tvoří ve 4,5 mmol.l<sup>-1</sup> roztoku NaCl stabilní agregáty (50-60 nm). Při zvýšení iontové síly na 16,5 mmol.l<sup>-1</sup> se tvořily agregáty v řádu  $\mu\text{m}$ . V prostředí  $\text{CaCl}_2$  byla agregace ještě účinnější a  $\mu\text{m}$  agregáty se tvořily již při iontové síle 12,8 mmol.l<sup>-1</sup>. Větší agregáty byly pozorovány při vyšším pH a vyšší iontové síle.

Dále citrátem potažené NČ stříbra vykazovaly nižší stabilitu v roztocích  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{MgCl}_2$  s hodnotami CCC 2,1 mmol.l<sup>-1</sup> pro  $\text{CaCl}_2$  a 2,7 mmol.l<sup>-1</sup> pro  $\text{MgCl}_2$  než v roztoku NaCl s hodnotou CCC 47.6 mmol.l<sup>-1</sup>. To také poukazuje na vliv mocnosti kationtu na agregaci NČ. Při testech PVP (polyvinylpyrrolidon) potažených NČ Ag vykazovaly NČ nižší tendenci k agregaci jak v přítomnosti jednomocných, tak dvoumocných kationtů, a to díky sterickému odporu dlouhých nenabitých polymerních řetězců. Pro vliv iontové síly na transformaci NČ není důležitá pouze velikost iontové síly, ale také mocnost kationtu a typ solí v daném prostředí [44].

#### 1.7.4 Rozpustnost

Rozpustnost je relevantní pro kovy a oxidy kovů, které mohou do vody uvolňovat ionty. NČ na bázi uhlíku (např. uhlíkové nanotrubičky) se ukázaly jako prakticky nerozpustné v přírodní vodě. Například fullerén  $\text{C}_{60}$  vykazuje ve vodě rozpustnost  $10^{-18}$  mol.l<sup>-1</sup> [44, 47].

Studie zkoumající škodlivost NČ pro člověka a životní prostředí [48] prokázala ze zkoumaných NČ největší rozpustnost pro Ag a ZnO NČ. ZnO NČ dosahují rovnovážné koncentrace rozpuštěného Zn 16 mg.l<sup>-1</sup>[49].



## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité přístroje

Přístroj pro měření hustoty a rychlosti ultrazvuku DSA 5000 M (Anton Paar)

Přístroj pro přípravu ultračisté vody Milli-Q® Ultrapure Water System (Merck)

Analytické váhy Denver

Magnetická míchačka IKA®

### 2.2 Použité chemikálie

Milli-Q voda se specifickým elektrickým odporem  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Platinové NČ o velikosti 3nm a koncentraci  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ve vodě (Sigma-Aldrich)

Fulvinové kyseliny (FK) jejichž prvkové složení, původ a vlastnosti ukazují Tabulka 1 a Tabulka 3.

Aromaticita FK byla vypočítána z  $^{13}\text{C}$  NMR (nukleární magnetická rezonance) spekter jako poměr integrovaných intenzit  $I_{(106-165)}/I_{(0-165)}$ . Poměr hydrofilicity/ hydrofobicity je empirický index, vypočítaný jako poměr mezi kombinovaným hydrofilním C vázaných v atomech C-O, C-N, O- a N-alkyl C (45–106 ppm) a karboxylovým C (165–220 ppm), související s kombinací alifatických (0–45 ppm) a aromatických (106–165 ppm) hydrofobních skupin. Parametr biologické aktivity byl vypočten z  $^{13}\text{C}$  NMR spekter FK jako poměr množství aromatických a karboxylových atomů uhlíku (106–230 ppm) k množství atomů alkyl- a O-alkyl C (0–106 ppm) [50].

### 2.3 Příprava vzorků

Do šesti skleněných vialek byly připraveny zásobní roztoky šesti FK. Na analytických vahách bylo naváženo 0,1 g od každé FK, jak ukazuje Tabulka 1. Navážky byly kvantitativně převedeny do vialek a bylo přidáno 100 ml Milli-Q vody. Roztoky byly 30 minut míchány

Tabulka 1: Navážky a vlastnosti FK, „arom“ značí poměr aromaticity, h-fil / h-fob poměr hydrofilicity/hydrofobicity, biol. act biologickou aktivitu, 0-220 integrovaná NMR spektra

FK	Kód kyseliny	m [g]	Arom	h-fil/h-fob	Biol. act	0-45	45-106	106-165	165-220
1	B660FK	0,1002	37	1,35	1,58	20	18,8	22,5	38,7
4	H85FK	0,1005	59	1,04	2,7	10	17	39	34
6	A15WFK	0,1004	41	1,22	1,02	11	38,5	34,1	16,3
10	N60FK	0,1001	46	1,14	1,89	17,7	16,9	28,9	36,4
12	RB33FK	0,1006	22	1,02	0,58	31,2	32,3	18,3	18,3
17	XR2FK	0,1003	61	0,47	2,18	18,8	12,7	49,4	19,1

Tabulka 2: Původ FK

FK	Substrát	Původ/Lokalita
F1	minerální půda, horizont B <sub>w</sub>	FK z hlubokého půdního horizontu B <sub>w</sub> , Boubín, Český les
F4	minerální půda, horizont B <sub>hs</sub>	FK z hlubokého půdního horizontu B <sub>hs</sub> , rašeinový podzol, umírající smrkový les, Krkonoše
F6	minerální půda, horizont O	Mladá FK ze svrchního půdního horizontu, horský smrkový les, Krkonoše
F10	minerální půda, horizont Bh	FK z hlubokého půdního horizontu Bh
F12	rašelina	Důl Příbraz, Česká republika
F17	Leonarditová FK	Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Německo

na magnetické míchačce a poté byly uskladněny při 4 °C v lednici.

Vzorky se připravovaly ze zásobních roztoků vždy před měřením. Měřily se čtyři koncentrace nPt v roztoku každé zkoumané FK – slepý vzorek (0 mg.l<sup>-1</sup>), 0,1 mg.l<sup>-1</sup>, 1 mg.l<sup>-1</sup> a 10 mg.l<sup>-1</sup>.

Odebralo se 10 ml FK, do kterých se přidala suspenze nPt. Podle požadované koncentrace se přidal 1 µl pro c=0,1 mg.l<sup>-1</sup>, 10 µl pro c=1 mg.l<sup>-1</sup> a 100 µl pro c=10 mg.l<sup>-1</sup>.

## 2.4 Měření

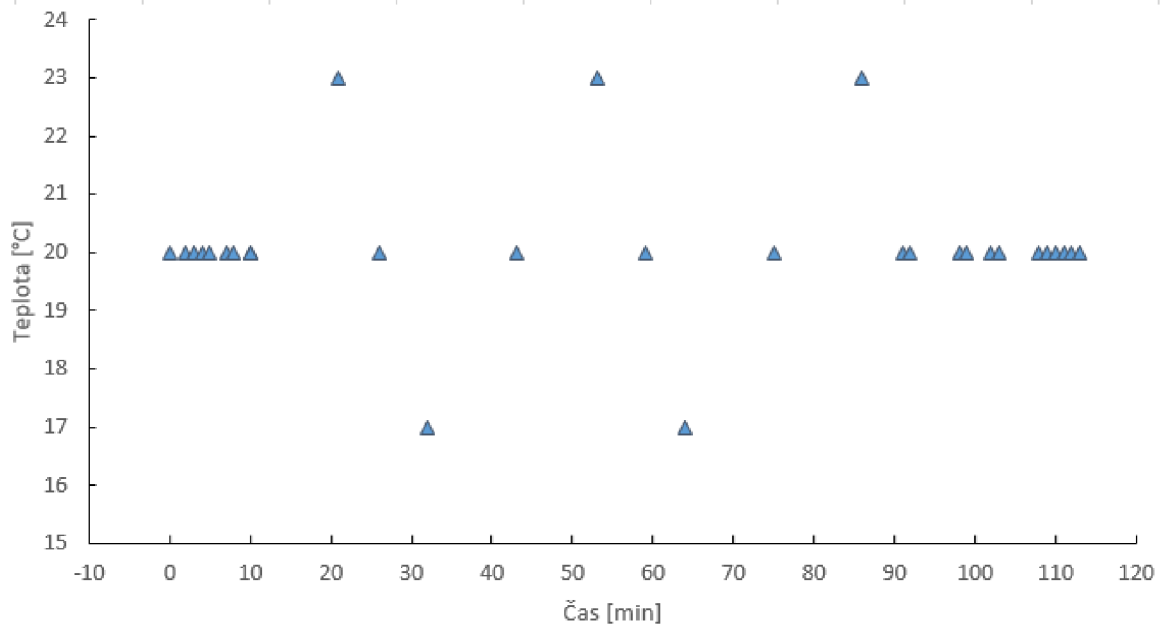
Měření hustoty a rychlosti ultrazvuku probíhalo ve 3ml U-trubici s kontrolovanou teplotou. U-trubice byla před každým měřením propláchnuta Milli-Q vodou a poté malým množstvím vzorku k odstranění případných nečistot. Samotný vzorek byl před každým měřením

Tabulka 3: Prvkové složení FK

Kód FK	C	H	N	O	S
	%				
A15WFK	50,29±0,04	5,44±0,02	0,89±0,01	43,37±0,03	n.d.
B660FK	49,89±2,38	4,66±0,01	1,77±0,01	43,69±2,16	n.d.
H85FK	47,99±0,06	4,16±0,01	0,72±0,01	47,13±0,07	n.d.
N60FK	±	±	±	±	n.d.
N65FK (jiná šarže z téhož profilu jako N60FK)	48,26±1,25	4,24±0,16	1,14±0,07	46,36±1,21	n.d.
RB33FK	±	±	±	±	±
RB29FK (jiná šarže z téhož ložiska jako RB33FK)	49,95±0,06	4,63±0,02	1,36±0,00	43,36±0,08	0,70±0,01
XR2FK	±	±	±	±	±

odplyněn opakovaným snížením tlaku nad roztokem do úplného vymizení plynových bublinek.

V první části měření se vzorek nechal ustalovat po dobu 20 minut na teplotě 20 °C. V druhé části se vzorek zahříval a ochlazoval periodicky na teploty 23 °C, 20 °C, 17 °C a 20 °C. V poslední části probíhala izotermální relaxace vzorku a měřilo se 12 kroků znovu při teplotě 20 °C. Celý proces graficky zobrazuje Obrázek 11.



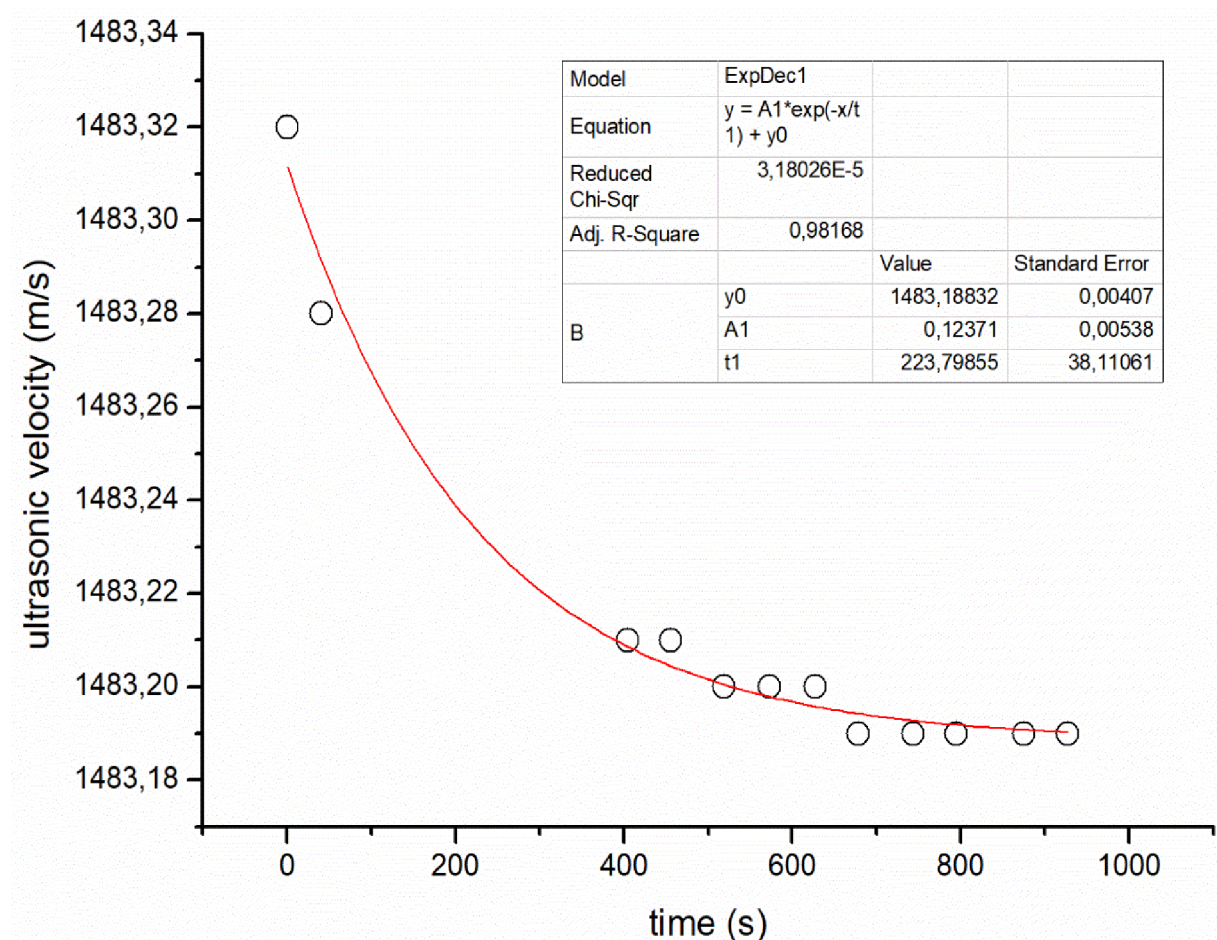
Obrázek 11: Teplotní průběh při měření

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Obrázek 12 ukazuje příklad sledované závislosti ultrazvukové rychlosti ( $v$ ) na čase, která byla proložena funkcí exponenciálního poklesu v programu Origin. Parametry značí  $y_0$  = posun na ose  $y$ ,  $A_1$  = amplituda a  $t_1$  = rychlostní konstanta.

Rychlostní konstanta  $t_1$  je definována jako čas, za který klesla hodnota  $v$  na  $(y_0 + A_1)/e$  čili zhruba na 36,8 %  $y_0 + A_1$ . Charakterizuje tedy přechod z aktuálního stavu do stavu ustáleného.

Cílem měření bylo zjistit odezvu konformace FK na teplotní fluktuaci. Struktura FK je komplexní, složená z mnoha molekul, které vzájemně interagují skrze slabé interakce, nejčastěji vodíkové můstky mezi funkčními skupinami. Změnou teploty se změní vibrace funkčních skupin, což naruší slabé interakce udržující stávající konformaci a struktura zaujme novou, termodynamicky výhodnou konformaci. Při ustalování po ukončení teplotní fluktuace se FK vrátí zpět do původní konformace. Relaxace systému ovšem není okamžitá. Zpoždění, které je dáno dynamikou vodních klastrů v okolí FK a dále její strukturou, udává  $t_1$ . Čím je  $t_1$  nižší, tím je rychlost relaxace vyšší.



Obrázek 12: Příklad závislosti rychlosti ultrazvuku na čase ve fázi relaxace.

Tabulka 4 ukazuje Pearsonovy korelační koeficienty ( $r$ ) mezi vlastnostmi FK a  $t_1$ . Podle Evansovy příručky jsou zvýrazněny hodnoty se silnou (0,60-0,79) a velmi silnou (0,80-1,0) korelací. Hodnoty byly získány funkcí „Pearson“ v MS Excel jako vztah mezi  $t_1$  všech FK s danou koncentrací nPt (Tabulka 4) a danou vlastností (Tabulka 1).

Pearsonův korelační koeficient ukazuje sílu lineární závislosti mezi párovými daty. Kladné hodnoty  $r$  značí kladnou lineární korelaci, záporné hodnoty  $r$  značí negativní lineární korelaci. Parametr  $r$  nabývá hodnoty od  $-1$  do  $1$ , přičemž čím je  $r$  bližší  $-1$  nebo  $1$ , tím je lineární korelace silnější. Hodnota  $r = 0$  značí, že mezi sledovanými veličinami lineární závislost neexistuje.

Z výsledků vyplývá, že čím je systém aromatictější, tím je relaxace pomalejší. Může to být dáno tím, že aromatické části jsou stabilizovány  $\pi$ - $\pi$  interakcemi a vodíkovými můstky. Tvoří se tak rigidní struktury, které rekonformují pozvolna.

Přítomnost nPt tuto závislost převrací. 3nm nPt jsou silně hydratované a přitahují proto funkční skupiny, čímž mohou narušit stabilitu aromatických struktur. Změna znaménka u  $r$  pro karboxylové skupiny (165-220 ppm) spolu se zesílením korelace s vyšší koncentrací nPt toto tvrzení podporuje. Zodpovědnost za rigiditu struktury v přítomnosti NČ přebírají alifatické struktury a funkční skupiny.

Ze studie vlivu nPt na půdní organickou hmotu [51] vyplývá, že nPt působí jako chaotropní činidlo. Snižují stabilitu struktury vody, a snižují hydrofobní efekt aromatických struktur, čímž naruší jejich schopnost k rekonformaci. To je dalším možným vysvětlením změny znaménka  $r$ .

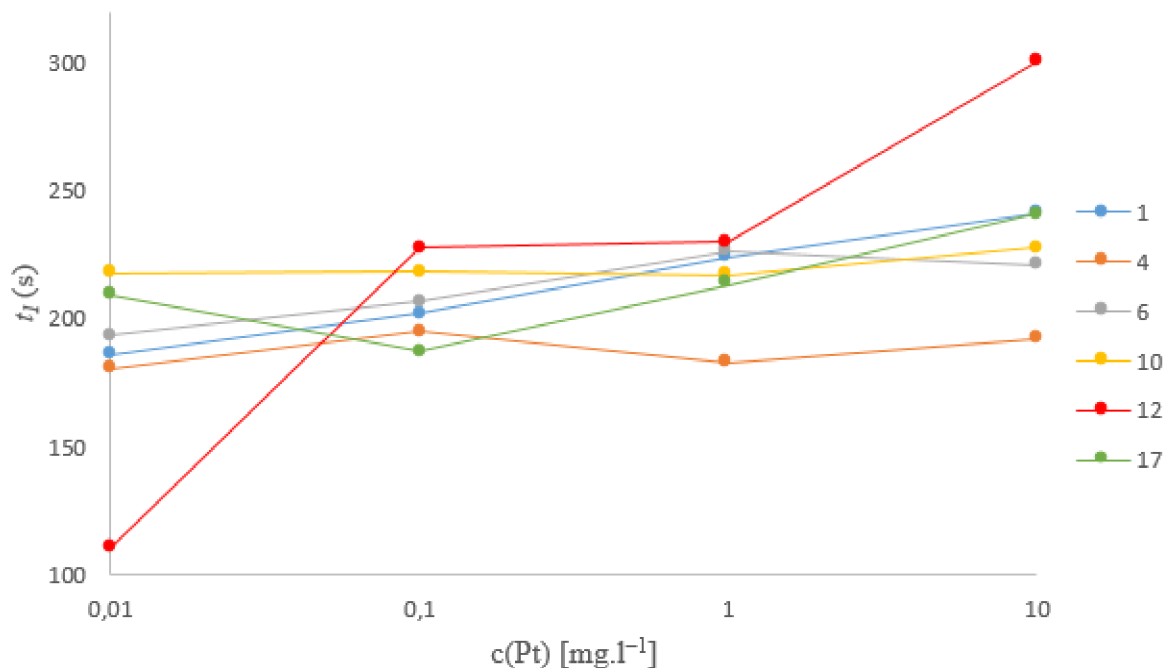
Tabulka 5 ukazuje  $t_1$  pro všechna měření. Jak ukazuje Obrázek 13, výrazný vliv na  $t_1$  mají nPt jen u FK12, pro kterou se  $t_1$  s koncentrací NČ výrazně zvyšuje. Pro FK1 se  $t_1$  zvyšuje s koncentrací nPt méně výrazně,  $t_1$  pro FK10 se s přítomností NČ nemění a u ostatních FK je

Tabulka 4: Pearsonovy koeficienty pro korelace mezi  $t_1$  a vlastnostmi FK

c(Pt) [mg.l <sup>-1</sup> ]	Arom	h-fil/h-fob	Biol. Act	0-45	45-106	106-165	165-220
0	0,73	-0,12	0,61	-0,68	-0,51	0,61	0,33
0,1	-0,84	0,45	-0,73	0,61	0,54	-0,83	-0,08
1	-0,75	0,21	-0,88	0,60	0,54	-0,54	-0,39
10	-0,77	-0,11	-0,76	0,97	0,33	-0,57	-0,42

Tabulka 5: Hodnoty  $t_1$  pro všechna měření

FK	$t_1$ [s] 0 mg.l <sup>-1</sup>	$t_1$ [s] 0,1 mg.l <sup>-1</sup>	$t_1$ [s] 1 mg.l <sup>-1</sup>	$t_1$ [s] 10 mg.l <sup>-1</sup>
1	186	202	224	241
4	180	195	182	192
6	194	206	226	221
10	218	218	217	228
12	111	228	230	300
17	209	187	213	241



Obrázek 13: Závislost  $t_1$  na koncentraci (osa  $x$  je v logaritmickém měřítku, počátek je tedy nastaven jako 0,01 místo 0)

závislost nepravidelná. Přestože je průběh závislostí u některých kyselin nepravidelný, u ostatní kyselin je obecný trend zvyšování  $t_1$  s přidavkem nPt.

FK12 a FK1 mají nejnižší aromaticitu a zároveň mají nejvyšší zastoupení alifatických struktur, které jsou zde tvořeny především mastnými kyselinami, vosky a skupinami  $\text{CH}_3$  [50]. FK17, FK6 a FK4 mají vyšší aromaticitu a nižší zastoupení alifatických struktur. To vše odpovídá zjištěným korelacím, ovšem FK10 má tyto hodnoty téměř uprostřed krajních hodnot ostatních FK. Podle NMR spekter se velice podobá FK1, má jen vyšší poměr aromaticity k alifatickým C, jak ukazuje Tabulka 6. Také na základě těchto údajů by však měla být odezva FK10 na přítomnost NČ větší. Je možné, že aromatické části FK10 nehrají ve stabilitě její struktury velkou roli.

Tabulka 6 ukazuje, že čím větší je poměr arom/0-45, tím nižší je odezva FK na přítomnost NČ. Nejvíce tedy reagují FK s nízkou aromaticitou a vyšším zastoupením

Tabulka 6: FK seřazené podle prodloužení  $t_1$  od nulové k nejvyšší koncentraci nPt a jejich poměr mezi aromaticitou a množstvím alifatických uhlíků.  $r$  udává pearsonovy koeficienty mezi arom/0-45 a  $t_1$  pro všechny koncentrace.

$t_1(100 \text{ mg.l}^{-1}) - t_1(0 \text{ mg.l}^{-1})$	FK	arom/0-45	$c(\text{Pt}) [\text{mg.l}^{-1}]$	$r$
189	12	0,71	0	-0,58
55	1	1,85	0,1	0,77
31	17	3,24	1	0,43
27	6	3,73	10	0,67
11	4	5,90		
10	10	2,60		

alifatických uhlíků. Tento fakt podporuje hypotézu, že v přítomnosti nPt se alifatické řetězce podílejí na pevnosti konformace FK více než aromatické struktury. Zároveň výsledky naznačují, že, je-li systém silně aromatický, nemají nPt ve zkoumaných koncentracích veliký vliv na rigiditu jeho konformace. Nejvyšší aromaticitu mají FK17 FK4 a FK10 a pro tyto kyseliny se  $t_1$  s koncentrací nPt téměř nemění (FK4 a FK10) nebo je nepravidelný (FK17).

## 4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo přiblížit problematiku nanočástic v životním prostředí a prozkoumat vliv platinových nanočástic na fulvinové kyseliny. Teoretická část se věnovala charakteristice nanočástic od jejich vzniku až po jejich uvolnění do životního prostředí. Byla zde souhrnně popsána také jejich toxicita a transformační reakce, kterým podléhají za environmentálních podmínek.

V experimentální části byla studována reakce fulvinových kyselin na cykly zahřívání a chlazení v přítomnosti 3nm platinových nanočástic. Nedávné studie ukázaly, že cykly zahřívání a chlazení mění fyzickou konformaci rozpuštěné organické hmoty. Po ukončení cyklů následuje pomalá strukturální relaxace. Z výsledků vyplývá, že přítomnost platinových nanočástic dobu relaxace prodlužuje, a to především u fulvinových kyselin s nízkou aromaticitou a vyšším podílem alifatických uhlíků. To naznačuje, že v přítomnosti platinových nanočástic jsou za rigiditu struktury odpovědné alifatické řetězce a funkční skupiny, ovšem pouze v případě, že je aromaticita dané fulvinové kyseliny dostatečně nízká. Fulvinové kyseliny s vysokou aromaticitou na přídavek platinových nanočástic nereagují, nebo reagují nepravidelně.

Výsledky experimentů dokazují vliv platinových nanočástic na konformaci fulvinových kyselin. Je vysoce pravděpodobné, že také nanočástice z jiných materiálů mají podobné účinky a tato bakalářská práce tak může sloužit jako modelová studie. Je tedy nejen vysoce aktuální, ale také nezbytné dále studovat interakce mezi nanočásticemi a rozpuštěnou organickou hmotou pro hlubší porozumění vlivu nanočástic na složky životního prostředí.



## LITERATURA

- [1] PERALTA-VIDEA, Jose R., Lijuan ZHAO, Martha L. LOPEZ-MORENO, Guadalupe DE LA ROSA, Jie HONG a Jorge L. GARDEA-TORRESDEY. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **186**(1), 1–15. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.020
- [2] LIU, Yun, Yaguang NIE, Jingjing WANG, Juan WANG, Xue WANG a Shaopeng CHEN. Mechanisms involved in the impact of engineered nanomaterials on the joint toxicity with environmental pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2018, **162**(June), 92–102. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2018.06.079
- [3] KHAN, Ibrahim, Khalid SAEED a Idrees KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2017. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- [4] WISEMAN, Clare L.S., Zahra HASSAN POUR a Fathi ZEREINI. Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* [online]. 2016, **145**, 61–67. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.056
- [5] AFROOZ, A R M Nabiul, Iftheker A KHAN, Saber M HUSSAIN a Navid B SALEH. Mechanistic Heteroaggregation of Gold Nanoparticles in a Wide Range of Solution Chemistry. *Environmental Science & Technology* [online]. 2013, **47**, 1853–1860. Dostupné z: doi:10.1021/es3032709
- [6] RESHMA, V. G. a P. V. MOHANAN. Quantum dots: Applications and safety consequences. *Journal of Luminescence* [online]. 2019, **205**(September 2018), 287–298. ISSN 00222313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2018.09.015
- [7] YANG, Fujun, Degao LIU, Peng XIONG, Yunjie JIA, Wanjun LI a Xiaoqin CHEN. The preparation, oxidation resistance and magnetic properties of Co<sub>2</sub>FeAl @ C core-shell nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **785**, 553–556. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.236
- [8] RAAB, Christina, Myrtil SIMKÓ a Ulrich FIEDELER. Production of nanoparticles and nanomaterials. *nanotrust dossiers*. 2011, **6**(February 2011).
- [9] BAHADAR, Haji, Faheem MAQBOOL, Kamal NIAZ a Mohammad ABDOLLAHI. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iranian Biomedical Journal* [online]. 2016, **20**(1), 1–11. ISSN 1028852X. Dostupné z: doi:10.7508/ibj.2016.01.001
- [10] CONNOR, Ellen E, Judith MWAMUKA, Anand GOLE, Catherine J MURPHY a Michael D WYATT. Toxicity of nanoparticles Gold Nanoparticles Are Taken Up by Human Cells but Do Not Cause Acute Cytotoxicity\*\*. *Small* [online]. 2005, **1**(3), 325–327. Dostupné z: doi:10.1002/sml.200400093
- [11] BOISSELIER, Elodie a Didier ASTRUC. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. *2009 Themed issue dedicated to Professor Jean-Pierre Sauvage* [online]. 2009, (6). Dostupné z: doi:10.1039/b806051g

- [12] GOODMAN, Catherine M, Catherine D MCCUSKER, Tuna YILMAZ a Vincent M ROTELLO. Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains. *Bioconjugate Chemistry* [online]. 2004, 897–900. Dostupné z: doi:10.1021/bc049951i
- [13] PAWLAK, Justyna, Elzbieta LODYGA-CHRUŚCIŃSKA a Jakub CHRUSTOWICZ. Fate of platinum metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* [online]. 2014, **28**(3), 247–254. ISSN 18783252. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtemb.2014.03.005
- [14] MCGILLICUDDY, E., I. MURRAY, S. KAVANAGH, L. MORRISON, A. FOGARTY, M. CORMICAN, P. DOCKERY, M. PRENDERGAST, N. ROWAN a D. MORRIS. Silver nanoparticles in the environment: Sources, detection and ecotoxicology. *Science of the Total Environment* [online]. 2017, **575**, 231–246. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.041
- [15] FOLDBJERG, Rasmus, Duy ANH a Dang HERMAN. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in the human lung cancer cell line , A549. *Arch Toxicol* [online]. 2011, **85**, 743–750. Dostupné z: doi:10.1007/s00204-010-0545-5
- [16] GRAINGER, D W. Toxicity of silver nanoparticles in human macrophages : uptake , intracellular distribution and cellular responses Toxicity of silver nanoparticles in human macrophages : uptake , intracellular distribution and cellular responses. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2011, **304**. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/304/1/012030
- [17] AHAMED, Maqsood, Maqsood A SIDDIQUI, Mohd J AKHTAR, Iqbal AHMAD, Aditya B PANT a Hisham A ALHADLAQ. Biochemical and Biophysical Research Communications Genotoxic potential of copper oxide nanoparticles in human lung epithelial cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications* [online]. 2010, **396**(2), 578–583. ISSN 0006-291X. Dostupné z: doi:10.1016/j.bbrc.2010.04.156
- [18] MA, Hongbo, Phillip L WILLIAMS a Stephen A DIAMOND. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles e A review. *Environmental Pollution* [online]. 2013, **172**, 76–85. ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2012.08.011
- [19] MOHAMMADALI, Seyed, Karolin ROEMHILD, Natascha I DRUDE, Saskia Von STILLFRIED, Ruth KNÜCHEL, Fabian KIESSLING a Twan LAMMERS. Iron oxide nanoparticles : Diagnostic , therapeutic and theranostic applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2019, **138**, 302–325. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2019.01.005
- [20] LIU, Gang, Jinhao GAO, Hua AI a Xiaoyuan CHEN. Applications and Potential Toxicity of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Small* [online]. 2013, **9**(9–10), 1533–1545. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201201531
- [21] ZHU, Mo-tao, Wei-yue FENG, Bing WANG, Tian-cheng WANG, Yi-qun GU, Meng WANG, Yun WANG, Hong OUYANG, Yu-liang ZHAO a Zhi-fang CHAI. Comparative study of pulmonary responses to nano- and submicron-sized ferric oxide in rats. *Toxicology* [online]. 2008, **247**, 102–111. Dostupné z: doi:10.1016/j.tox.2008.02.011
- [22] EL-ATTI, Mahmoud Abd, Mahmoud M A DESOUKY, Amaal MOHAMADIEN a Radwa M SAID. Effects of titanium dioxide nanoparticles on red swamp crayfish , *Procambarus clarkii*: Bioaccumulation , oxidative stress and histopathological biomarkers. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* [online]. 2019, **45**(1), 11–18.

- [23] WILCZEWSKA, Agnieszka Z, Katarzyna NIEMIROWICZ, Karolina H MARKIEWICZ a Halina CAR. Nanoparticles as drug delivery systems. *Pharmacological Reports*. 2012, **64**, 1020–1037.
- [24] GHASEMI, Younes, Payam PEYMANI a Saba AFIFI. Quantum dot: magic nanoparticle for imaging, detection and targeting. *Acta Biomed*. 2009, **80**, 156–165.
- [25] XU, Quan, Wei CAI, Wenke LI, Theruvakkattil Sreenivasan SREEPRASAD, Ziyang HE, Wee-Jun ONG a Neng LI. Two-dimensional quantum dots: Fundamentals, photoluminescence mechanism and their energy and environmental applications. *Materials Today Energy* [online]. 2018, **10**, 222–240. ISSN 24686069. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtener.2018.09.005
- [26] ZHENG, Dongxiao, Pei ZHAO a Liangliang ZHU. Non-conjugated and  $\pi$ -conjugated functional ligands on semiconductive quantum dots. *Composites Communications* [online]. 2019, **11**(August 2018), 21–26. ISSN 2452-2139. Dostupné z: doi:10.1016/j.coco.2018.10.008
- [27] AKHAVAN, Omid, Ehsan HASHEMI, Hakimeh ZARE, Mehdi SHAMSARA, Nima TAGHAVINIA a Farid HEIDARI. Influence of heavy nanocrystals on spermatozoa and fertility of mammals. *Materials Science & Engineering C* [online]. 2016, **69**, 52–59. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2016.06.055
- [28] KHAN, Haroon, Hamid REZA, Atefeh AMIRI, Esra KUPELI, Syed MUHAMMAD, Ashhad HALIMI a Hamed MIRZAEI. Glyco-nanoparticles: New drug delivery systems in cancer therapy. *Seminars in Cancer Biology* [online]. 2019, (November), 0–1. ISSN 1044-579X. Dostupné z: doi:10.1016/j.semcancer.2019.12.004
- [29] CUI, Daxiang, Chunlei ZHANG, Bing LIU, Yi SHU, Tong DU, Dan SHU a Kan WANG. Regression of Gastric Cancer by Systemic Injection of RNA Nanoparticles Carrying both Ligand and siRNA. *Nature Publishing Group* [online]. 2015, **5**(July), 1–14. Dostupné z: doi:10.1038/srep10726
- [30] PURNACHANDRA, Ganji, Gowru SRIVANI, Begum DARIYA, Gayathri CHALIKONDA, Batoul FARRAN, Santosh KUMAR, Afroz ALAM a Mohammad AMJAD. Nanoparticles guided drug delivery and imaging in gastric cancer. *Seminars in Cancer Biology* [online]. 2020, (January), 0–1. ISSN 1044-579X. Dostupné z: doi:10.1016/j.semcancer.2020.01.006
- [31] ELAHI, Narges, Mehdi KAMALI a Mohammad Hadi BAGHERSAD. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. *Talanta* [online]. 2018, **184**(November 2017), 537–556. ISSN 0039-9140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2018.02.088
- [32] FALCARO, Paolo, Raffaele RICCO, Amirali YAZDI, Inhar IMAZ, Shuhei FURUKAWA, Daniel MASPOCH, Rob AMELOOT, Jack D. EVANS a Christian J. DOONAN. Application of metal and metal oxide nanoparticles at MOFs. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2016, **307**, 237–254. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2015.08.002
- [33] ZHOU, Yan, Chuanchuan JIN, Yong LI a Wenjie SHEN. Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. *Nano Today* [online]. 2018, **20**, 101–120. ISSN 1748-0132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2018.04.005
- [34] SONG, Yun, Najun LI, Dongyun CHEN, Qingfeng XU, Hua LI, Jinghui HE a Jianmei

- LU. 3D ordered MoP inverse opals deposited with CdS quantum dots for enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2018, **238**(July), 255–262. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2018.07.010
- [35] ADAWI, Hayat I., Morgan A. NEWBOLD, Jasmine M. REED, Marina E. VANCE, Ilise L. FEITSHANS, Lissett R. BICKFORD a Nastassja A. LEWINSKI. Nano-enabled personal care products: Current developments in consumer safety. *NanoImpact* [online]. 2018, **11**(July), 170–179. ISSN 24520748. Dostupné z: doi:10.1016/j.impact.2018.08.002
- [36] BANERJEE, Tandra a R. A. CHRISTIAN. A review on nanoparticle dispersion from vehicular exhaust: Assessment of Indian urban environment. *Atmospheric Pollution Research* [online]. 2018, **9**(2), 342–357. ISSN 13091042. Dostupné z: doi:10.1016/j.apr.2017.10.009
- [37] LOHSE, Sam. *Nano Contaminants: How Nanoparticles Get Into the Environment – Sustainable Nano* [online]. 2014 [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://sustainable-nano.com/2014/05/13/nano-contaminants-how-nanoparticles-get-into-the-environment/>
- [38] MILLER, Arthur, Pamela L. DRAKE, Patrick HINTZ a Matt HABJAN. Characterizing exposures to airborne metals and nanoparticle emissions in a refinery. *Annals of Occupational Hygiene* [online]. 2009, **54**(5), 504–513. ISSN 14753162. Dostupné z: doi:10.1093/annhyg/meq032
- [39] VISHWAKARMA, Vinita, Subhranshu Sekhar SAMAL a N MANOHARAN. Safety and Risk Associated with Nanoparticles - A Review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2010, **9**(5), 455–459.
- [40] ABBOTT, Linda C a Andrew D MAYNARD. Exposure Assessment Approaches for Engineered Nanomaterials. *Risk Analysis* [online]. 2010, **30**(11), 1634–1644. Dostupné z: doi:10.1111/j.1539-6924.2010.01446.x
- [41] WANG, Liming, Tianlu ZHANG, Panyun LI, Wanxia HUANG, Jinglong TANG, Pengyang WANG, Jing LIU a Wang E T AL. Use of Synchrotron Radiation-Analytical Techniques To Reveal Chemical Origin of Silver-Nanoparticle. *Acsnano* [online]. 2015, **9**(6), 6532–6547. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nano.5b02483
- [42] MILLER, Robert J, Samuel BENNETT, Arturo A KELLER, Scott PEASE a Hunter S LENIHAN. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton. *Plos one* [online]. 2012, **7**(1). Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0030321
- [43] ADAIR, J H, Biological PRODUCT, Van Der Waals FORCE, Inorganic IONS a Zeta POTENTIAL. Surface and Colloid Chemistry Learn more about DLVO Theory DLVO Theory. 2001.
- [44] DWIVEDI, Amarendra Dhar, Shashi Prabha DUBEY, Mika SILLANPÄÄ, Young Nam KWON, Changha LEE a Rajender S. VARMA. Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2015, **287**, 64–78. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2014.12.014
- [45] ZHOU, Dongxu, Amr I ABDEL-FATTAH a Arturo A KELLER. Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments. *Environmental Science & Technology* [online]. 2012, **46**, 7520–7526. Dostupné z: doi:10.1021/es3004427
- [46] FRENCH, Rebecca A, Astrid R JACOBSON, Bojeong KIM, Sara L ISLEY a R L E E PENN. Influence of Ionic Strength , pH , and Cation Valence on Aggregation Kinetics

- of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*. 2009, **43**(5), 1354–1359.
- [47] ABRAHAM, Michael H, E GREEN a William E ACREE. Correlation and prediction of the solubility of Buckminsterfullerene in organic solvents; estimation of some physicochemical properties. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2000, (2), 281–286.
- [48] ASCHBERGER, Karin, Christian MICHELETTI, Birgit SOKULL-KLÜTTGEN a Frans M CHRISTENSEN. Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health — Lessons learned from four case studies ☆. *Environment International* [online]. 2011, **37**(6), 1143–1156. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2011.02.005
- [49] ROGERS, Nicola J, Simon C APTE, Graeme E BATLEY, Gerald E GADD a Philip S CASEY. Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO , Bulk ZnO , and ZnCl<sub>2</sub> to a Freshwater Microalga subcapitata ): The Importance of Particle Solubility. *Environmental Science & Technology* [online]. 2007, **41**(24), 8484–8490. Dostupné z: doi:10.1021/es071445r
- [50] ŘEZÁČOVÁ, Veronika, Pellegrino CONTE, Renata KOMENDOVÁ, František NOVÁK, Martina REPKOVÁ a Jiří KUČERÍK. Factors influencing structural heat-induced structural relaxation of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2019, **167**(August 2018), 422–428. ISSN 10902414. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2018.10.050
- [51] KOMENDOVÁ, Renata, Jan ŽÍDEK, Michal BERKA, Marta JEMELKOVÁ, Veronika ŘEZÁČOVÁ, Pellegrino CONTE a Jiří KUČERÍK. Small-sized platinum nanoparticles in soil organic matter: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity. *Science of the Total Environment* [online]. 2019, **694**. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133822

## SEZNAM ZKRATEK

CCC	kritická koagulační koncentrace
CNS	centrální nervová soustava
DLVO	Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeekova teorie
FK	fulvinová kyselina
KT	kvantové tečky
nAg	stříbrné nanočástice
nAu	zlaté nanočástice
NČ	nanočástice
nFeO <sub>x</sub>	nanočástice oxidů železa
NM	nanomateriály
NMR	nukleární magnetická rezonance
nPt	platinové nanočástice
nTiO <sub>2</sub>	nanočástice oxidu titaničitého
PTK	platinové kovy
PVP	polyinylpyrrolidon
siRNA	silencing RNA
SPION	superparamagnetické nanočástice oxidu železitého