



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 OXIDU TITANIČITÉHO NA VLASTNOSTI PŮDY

INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON SOIL PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Anna Zoufalá

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1874/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Bc. Anna Zoufalá**
Studijní program: Environmentální chemie a technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv nanočástic oxidu titaničitého na vlastnosti půdy

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma půda a půdní organická hmota, kontaminace nanočásticemi, formy a použití různých forem oxidu titaničitého a vliv UV záření na chování těchto forem.
2. Provedení experimentů vedoucích k pochopení vlivu oxidu titaničitého na půdu, s vlivem a bez vlivu ozáření.
3. Analýza výsledné půdy zvolenými analytickými metodami.
4. Zhodnocení výsledků a diskuze.

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Anna Zoufalá
studentka

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

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem nanočástic TiO_2 na půdní vlastnosti. I přes to, že syntetické nanočástice představují možné environmentální riziko, jejich vliv na životní prostředí není dostatečně prozkoumán. Nanočástice TiO_2 se řadí mezi jedny z nejvíce využívaných a rozšířených nanočástic a nevyhnutelně tak dochází ke kontaminaci životního prostředí těmito nanočásticemi. Jednou z vlastností, díky které jsou tyto nanočástice využívány, je možnost fotokatalýzy při ozáření nanočástic zářením s vlnovou délkou v UV oblasti. Při tomto procesu dochází především ve vodném prostředí ke tvorbě vysoce reaktivních radikálů, které oxidují organické sloučeniny, čehož je využíváno především při degradaci organických polutantů. Je tedy možné, že v půdě kontaminované nanočásticemi TiO_2 by mohlo docházet k fotokatalytické degradaci půdní organické hmoty. Na druhou stranu je však možné, že dochází i k polymerizačním reakcím. Cílem této práce tedy je objasnit k jakým procesům dochází po ozáření půdy kontaminované nanočásticemi TiO_2 .

Pro zhodnocení vlivu nanočástic TiO_2 a UV záření na půdu byly tedy provedeny experimenty, při kterých byla ozařována půda kontaminovaná nanočásticemi TiO_2 při různých vlhkostech. Vzorky byly poté analyzovány pomocí termogravimetrie a FTIR spektrometrie. Pomocí termogravimetrie nebyly detekovatelné žádné změny způsobené nanočásticemi TiO_2 v kombinaci s UV zářením. Data získaná ze FTIR spektrometrie byla vyhodnocena pomocí dvou různých statistických metod – korelační analýzy a analýzy hlavních komponent. Korelační analýza byla zhodnocena jako nevhodný způsob vyhodnocení dat pro účely této práce. Analýza hlavních komponent prokázala, že vyšší koncentrace nanočástic (5 hm. %) v kombinaci v UV záření ovlivňuje složení půdní organické hmoty a dochází především k jejímu rozkladu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nanočástice TiO_2 , půda, půdní organická hmota, termogravimetrie, FTIR spektrometrie, analýza hlavních komponent

ABSTRACT

This masters thesis deals with the influence of TiO₂ nanoparticles on soil properties. Even though synthetic nanoparticles pose potential environmental risk, their impact on the environment is not researched enough. TiO₂ nanoparticles are one of the most used and widespread nanoparticles and contamination of the environment with these nanoparticles is inevitable. One of the properties, thanks to which these nanoparticles are used, is the possibility of photocatalysis when the nanoparticles are illuminated with light in the UV wavelength. During this process, especially in the presence of water, highly reactive radicals are formed, which can oxidize organic compounds, which is mainly used for the degradation of organic pollutants. Therefore it is possible that in soil contaminated with TiO₂ nanoparticles photocatalytic degradation of soil organic matter could occur. On the other hand, it is possible that polymerization reactions occur too. Thus the aim of this work is to clarify which processes occur after irradiating soil contaminated with TiO₂ nanoparticles.

To assess the impact of TiO₂ nanoparticles and UV irradiation were carried out experiments during which soil contaminated with TiO₂ nanoparticles was irradiated at different humidities. These samples were analyzed using thermogravimetry and FTIR spectrometry. No changes caused by TiO₂ nanoparticles and UV light were detectable using thermogravimetry. Data acquired from FTIR spectrometry were processed using two different statistical methods – correlation analysis and principal components analysis. Correlation analysis was found not to be suitable method of data evaluation for the purpose of this work. Principal components analysis proved, that higher concentration of nanoparticles (5 wt. %) in combination with UV light does have impact on the composition of soil organic matter and its decomposition occurs mainly.

KEY WORDS

TiO₂ nanoparticles, soil, soil organic matter, thermogravimetry, FTIR spectrometry, principal components analysis

ZOUFALÁ, Anna. *Vliv nanočástic oxidu titaničitého na vlastnosti půdy*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148870>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

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 diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé práce panu prof. Ing. Jřímu Kučeríkovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a velmi vstřícné vedení práce. Také bych chtěla poděkovat panu doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za zapůjčení UV lampy a cenné rady a Ing. Elišce Kameníkové za pomoc při práci v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mé rodině a přátelům za obrovskou podporu během mého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Půda	10
2.1.1	Půdotvorba	10
2.1.2	Složení půdy	10
2.1.2.1	Půdní minerály	10
2.1.2.2	Půdní organická hmota	10
2.1.2.3	Půdní póry	11
2.1.2.4	Půdní voda	12
2.1.2.5	Půdní biota	12
2.1.3	Funkce půdy	13
2.1.4	Vlastnosti půdy.....	15
2.1.4.1	Zrnitost půdy	15
2.1.4.2	Struktura půdy.....	16
2.1.4.3	Hydrofyzikální vlastnosti půdy.....	17
2.1.4.4	Půdní pH	18
2.1.4.5	Kationtová výměnná kapacita.....	19
2.2	Nanočástice.....	20
2.2.1	Struktura a vlastnosti nanočástic	20
2.2.2	Dělení nanočástic	21
2.2.3	Využití nanočástic	21
2.2.3.1	Zdravotnictví.....	22
2.2.3.2	Katalýza	22
2.2.3.3	Elektronika.....	22
2.2.3.4	Obnovitelné zdroje energie a environmentální aplikace.....	23
2.3	Nanočástice TiO ₂	23
2.3.1	Obecná charakteristika nano-TiO ₂	23
2.3.2	Fotokatalytické vlastnosti nano-TiO ₂	24
2.3.3	Výroba nano-TiO ₂	26
2.3.3.1	Sol-gel syntéza	27
2.3.3.2	Hydrotermální syntéza	27
2.3.3.3	Depozice par	27

2.3.3.4	Elektrochemická syntéza.....	27
2.3.4	Využití nano-TiO ₂	28
2.3.4.1	Kosmetika	28
2.3.4.2	Antibakteriální a dezinfekční aplikace.....	28
2.3.4.3	Fotovoltaické články	29
2.3.4.4	Čištění odpadních vod.....	29
2.3.4.5	Remediace půdy.....	30
2.4	Vliv nanočástic na životní prostředí	30
2.4.1	Zdroje nanočástic v životním prostředí.....	30
2.4.2	Transformace nanočástic v životním prostředí	31
2.4.3	Atmosféra	32
2.4.4	Voda	32
2.4.5	Půda.....	33
2.4.6	Lidské zdraví	34
2.5	Termogravimetrie	35
2.5.1	Termogravimetrie v analýze půd.....	35
2.6	FTIR spektrometrie.....	36
2.6.1	FTIR spektrometrie v analýze půd	37
3	CÍL PRÁCE.....	40
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
4.1	Použité chemikálie, pomůcky a přístroje.....	41
4.2	Stanovení polní vodní kapacity	41
4.3	Příprava vzorků.....	41
4.4	Ozařování vzorků	42
4.5	Termogravimetrie	43
4.6	FTIR spektrometrie.....	44
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	46
5.1	Termogravimetrická analýza	46
5.2	FTIR spektrometrie.....	48
5.3	Korelační analýza	53
5.4	Analýza hlavních komponent	53
5.4.1	Vzorky s 1 % TiO ₂	53
5.4.2	Vzorky s 5 % TiO ₂	62

6	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ	71
7	ZÁVĚR.....	74
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	75
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	89
10	SEZNAM OBRÁZKŮ	90
11	SEZNAM TABULEK.....	92
12	PŘÍLOHY	93

1 ÚVOD

Půda je jednou z nejdůležitějších složek životního prostředí. Jedná se pouze o tenkou svrchní vrstvu Země, ale její význam pro udržení života na Zemi je nezměrný. V minulosti byla však její důležitost však často podceňována, či dokonce ignorována a nebyl brán zřetel na rizika kontaminace a degradace půdy. V současnosti je již kladen větší důraz na udržitelný rozvoj a předcházení znečištění půdy, avšak se stále zvyšující lidskou populací a spotřebou je degradace a znečištění půdy stále palčivým problémem. Vývoj nových technologií a materiálů je možným řešením environmentálních problémů, na druhou stranu však nové materiály představují nové možnosti znečištění. Je obtížné na tento vývoj pružně reagovat, a tak dochází k tomu, že se v půdě nachází řada syntetických materiálů, jejichž vliv na půdu není znám nebo je nedostatečně prozkoumán. Jedním z takových materiálů jsou nanočástice.

Možnosti nanotechnologií nastínil ve své přednášce s názvem „*There's Plenty Room at the Bottom*“ Richard Feynman v roce 1959. Od té doby došlo k masivnímu rozvoji nanotechnologií a nano materiálů. Různé druhy nanočástic se dnes využívají v širokém spektru různých aplikací. Nanočástice mohou být na bázi uhlíku, kovů nebo oxidů kovů. S jejich využíváním je nevyhnutelně spojeno jejich rozšíření ve všech složkách životního prostředí. Studium osudu nanočástic v životním prostředí je velmi obtížné kvůli jejich výjimečným vlastnostem, které se odlišují od stejných látek rozpuštěných v roztoku, či v pevné fázi s větší velikostí částic. I přes pokroky ve výzkumu chování a osudu nanočástic v životním prostředí a jejich ekotoxicity, je stále řada mezer v poznacích o reálných koncentracích nanočástic v životním prostředí, nanospecifických efektech atd. Z hlediska vlivu nanočástic na půdu jsou velké mezery ve studiu jejich vlivu na půdní vlastnosti [1, 2].

Nanočástice TiO_2 jsou jedny z nejvíce vyráběných a využívaných nanočástic. Spektrum jejich využití je opravdu široké – používají se v kosmetice, fotovoltaičských člancích, na čištění odpadních vod atd. Také je zkoumána řada jejich potenciálních využití, jako je například remediace půdy [3, 4]. Lze tedy očekávat, že jejich koncentrace v životním prostředí bude pouze narůstat. Záměrem této práce tedy je přispět k pochopení vlivu těchto nanočástic na vlastnosti jedné z hlavních složek životního prostředí, půdy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Půda

Půdou se rozumí heterogenní směs různých anorganických a organických materiálů, vody, vzduchu a mikroorganismů, která pokrývá většinu povrchu pevniny. Je to jedna z nejdůležitějších složek životního prostředí – hraje zásadní roli v produkci potravin, koloběhu vody a živin, zachování biodiverzity a ekosystémových funkcí [5, 6].

2.1.1 Půdotvorba

Proces, při kterém dochází ke vzniku půdy se nazývá pedogeneze. Nejčastěji zmiňované rozhodující faktory při tvorbě půdy jsou matečná hornina, podnebí a organismy. Vzhledem k tomu, že půda v průběhu času mění své vlastnosti a složení, je čas také důležitým půdotvorným faktorem. Dalším významným faktorem jsou topografické podmínky, které ovlivňují především vodu v půdě a do jisté míry i erozi půdy [7]. Matečná hornina má velký vliv na vlastnosti mladé půdy, s postupem času se její vliv oproti ostatním faktorům snižuje. Klíma ovlivňuje tvorbu půdy především z hlediska teploty a srážek. Rostliny se na tvorbě půdy podílejí produkcí biomasy, hrají roli v koloběhu živin. Mikroorganismy přetvářejí biomasu, větší organismy se podílejí na míchání a provzdušňování půdy. Hlavní procesy probíhající při vzniku půdy jsou zvětrávání minerálů, humifikace organické hmoty, rozpouštění minerálů rozpustných ve vodě a translokace koloidních látek [6].

2.1.2 Složení půdy

2.1.2.1 Půdní minerály

Půda obsahuje složky jak pevného, tak i kapalného a plynného skupenství. Většinu pevného podílu půdy tvoří anorganická složka. Anorganická složka půdy zahrnuje primární a sekundární minerály, které mají různou velikost od jílových koloidních částic ($<2 \mu\text{m}$) po štěrky a kameny. Primární minerály jsou takové minerály, které neprošly žádnou chemickou změnou od svého vytvoření. Mezi primární minerály se řadí například křemen, či živec. Primární minerály se vyskytují především v hrubějších frakcích půdy ve formě písku nebo hrubého prachu. Sekundární minerály vznikají zvětráváním primárních, řadí se mezi ně například hlinitokřemičitany (kaolinit, montmorillonit), oxidy (gibbsit, goethit) a karbonáty. Sekundární minerály tvoří jemnější frakci půdy, jako například jílu [8]. K zvětrávání minerálů dochází především v kyselém prostředí, dochází při něm k uvolňování iontů do půdy, kde tyto ionty mohou být využity jako živiny pro rostliny. Nejúrodnější jsou půdy, které jsou minimálně nebo mírně zvětralé [6].

2.1.2.2 Půdní organická hmota

Půdní organická hmota (SOM – z anglického soil organic matter) zpravidla tvoří méně než 5 % pevného podílu minerální půdy, obsahuje však více organického uhlíku než atmosféra a všechna vegetace na Zemi dohromady. Má také velký vliv na půdní vlastnosti, zlepšuje strukturu půdy, zadržuje vodu, dostupnost živin a imobilizuje polutanty. Je také významným zdrojem makro a mikroživin pro rostliny. Zdrojem materiálu pro tvorbu SOM jsou primární producenti (rostliny), které jsou konzumovány a rozkládány půdními organismy. V půdě tak

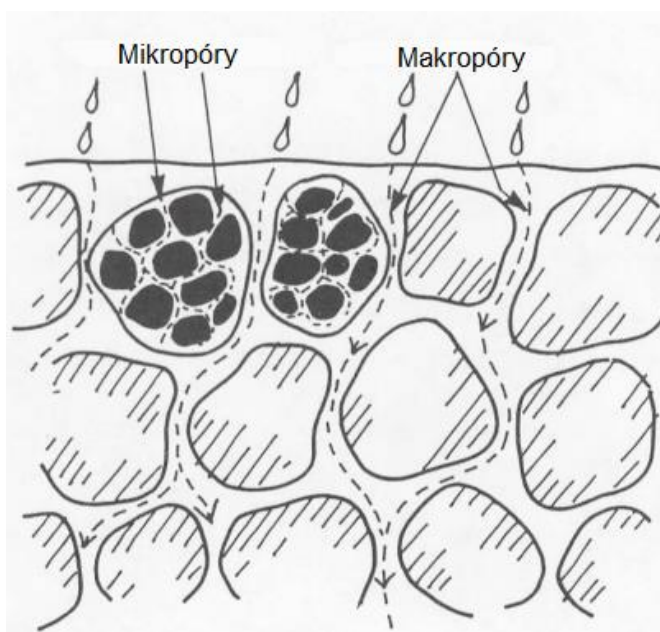
dochází k akumulaci organické hmoty, která má velmi různorodé složení. Při rozkladu půdními organismy dochází k řadě biologických, chemických a fyzikálních procesů [6, 8, 9].

Vzhledem k heterogenitě půdy i SOM, je studium složení a mechanismu vzniku SOM velmi obtížné. V minulosti byla za správnou považována teorie humifikace. Tato teorie předpokládá, že po počátečním rozkladu rostlinné biomasy dochází k využití fragmentů k syntéze makromolekulárních látek – huminových látek. Tyto huminové látky jsou pak odolné vůči dalšímu rozkladu. Pro výzkum SOM bylo před rozmachem spektroskopických metod nutné oddělit anorganickou a organickou fázi. K tomu byla využívána alkalická extrakce, i přes to, že tato metoda je nekompletní, selektivní a náchylná ke vzniku artefaktů. Produkty této extrakce jsou tedy považovány za huminové látky, i když jejich existenci se nepodařilo dokázat další analytickou metodou [10].

V současnosti bylo dokázáno, že SOM je tvořena různorodou supramolekulární směsí organických molekul, které jsou postupně rozkládány půdními organismy na menší molekuly nebo mineralizovány [10]. Hlavními složkami SOM tedy jsou alifatické polymerní molekuly, polysacharidy (např. celulóza), lignin a produkty jeho degradace, lipidy, proteiny, pektiny a kutiny. Stabilizace a tvorba agregátů může probíhat řadou mechanismů, například tvorbou vodních molekulových můstků (WaMB) nebo kationtových (Ca^{2+} , Na^{+}) můstků [11, 12].

2.1.2.3 Půdní póry

Půdní póry, které jsou vyplněné vodou nebo vzduchem, tvoří asi polovinu celkového objemu půdy. Jsou velmi důležitou složkou půdy – umožňují pohyb vzduchu a vody v půdním ekosystému, jsou místem pro život půdních organismů. Můžeme je klasifikovat podle jejich velikosti (viz obr. 2.1) na makropóry ($>5000 \mu\text{m}$), mezopóry ($30\text{--}75 \mu\text{m}$), mikropóry ($5\text{--}30 \mu\text{m}$), ultramikropóry ($0,1$ až $5 \mu\text{m}$) a kryptopóry ($<0,1 \mu\text{m}$). Makropóry jsou zaplněny vzduchem, zatímco menší póry jsou zaplněny vodou, která je v nich držena kapilárními silami [13, 14].



Obr. 2.1: Struktura půdních pórů. Převzato z [15] a upraveno.

2.1.2.4 Půdní voda

Voda v půdě je nezbytná pro růst rostlin a pro život půdních organismů. Voda se do půdy dostává ve formě srážek, jako povrchový odtok nebo vzlínáním z podzemních zdrojů. Antropogenním zdrojem vody jsou závlahy. Z půdy je pak voda uvolňována evapotranspirací a podzemním odtokem. V půdě můžeme rozlišit několik forem vody na základě její pohyblivosti a síly vazby. Na povrchu půdních částic je adsorpční voda, která je nepohyblivá a neúčastní se rozpouštění. Kapilární voda se nachází v pórech, kde kapilární síly převyšují gravitační sílu. Kapilární voda je nejdůležitější pro udržení života v půdě i na povrchu půdy. V půdě je držena dostatečně silně na to, aby ihned neodtekla, ale zároveň je dostupná rostlinám. Rozlišujeme dva druhy kapilární vody – zavěšenou a podepřenou. Zavěšená kapilární voda se vyskytuje v povrchových vrstvách půdy a nemá spojení s podzemní vodou. Podepřená kapilární voda má spojení s podzemní vodou. Gravitační voda vyplňuje největší póry a její pohyb je řízen gravitační silou. V půdě se vyskytuje dočasně po srážkách či po závlaze [16, 17].

Jako půdní roztok je označována kapalná fáze půdy s rozpuštěnými anorganickými i organickými látkami, plyny a dispergovanými koloidními látkami. Jeho přesné složení je velice proměnlivé, závisí na celé řadě procesů probíhajících v půdě. Půdní roztok umožňuje pohyb látek, probíhají v něm chemické reakce, je zdrojem živin pro organismy. Většinu rozpuštěných látek v půdním roztoku tvoří ionty, které mohou být volné i hydratované nebo mohou tvořit komplexy s anorganickými i organickými ligandy [8, 16]. Z aniontů jsou v půdním roztoku nejvíce obsaženy HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} a Cl^- . Nejčastější kationty v půdním roztoku jsou Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+ . Z organických látek jsou nejvíce zastoupené karboxylové kyseliny, aminokyseliny a jednoduché cukry [17].

Suspendované organické látky s velikostí částic $<45 \mu\text{m}$ tvoří rozpuštěnou organickou hmotu (DOM, z angl. Dissolved organic matter), pokud jsou částice větší mluvíme o rozdrobené organické hmotě (POM, z angl. Particulate organic matter) [18]. DOM má velmi heterogenní složení. Je tvořena komplexní směsí alifatických a aromatických karboxylových kyselin, polysacharidů a proteinů [19]. DOM tvoří pouze malou část organické hmoty v půdě, i přesto však hraje klíčovou roli v řadě biogeochemických procesů, půdotvorbě a transportu polutantů v půdě. DOM funguje jako chelatační činidlo pro řadu kovů, čímž je ovlivněna jejich rozpustnost, transport a toxicita. Také má významný vliv na transport organických polutantů, fotochemické reakce ve vodném prostředí, koloběh živin a jejich dostupnost, pufrování pH a na distribuci iontů mezi kapalnou a pevnou fází [20]. Zdrojem DOM v půdě jsou rozkládající odumřelé rostliny, kořenové exudáty a rozpouštění pevné SOM [21].

2.1.2.5 Půdní biota

Půdní ekosystém je jedním z nejrozmanitějších biologických společenstev. Půdní organismy se podílí na řadě ekosystémových funkcí půdy a hrají významnou roli v procesu půdotvorby. Půdní biota se dělí podle velikosti na mikroflóru (1–100 μm , např. bakterie, houby), mikrofaunu (5–120 μm , např. prvoci, hlístice), mesofaunu (80 μm – 2 mm, např. chvostoskoci, roztoči) a makrofaunu ($>2 \text{ mm}$, např. žížaly) [22, 23].

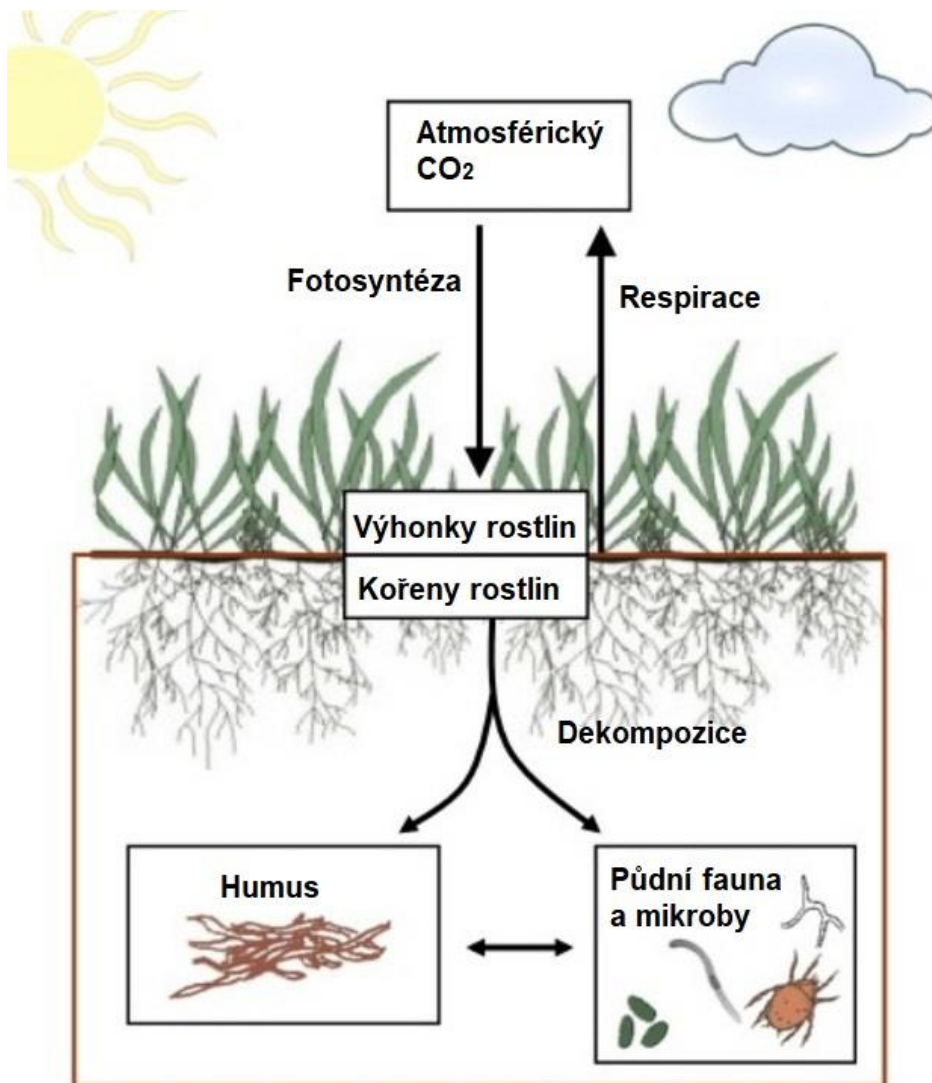
Půdní mikroflóra je nejpočetnější a nejrozmanitější biotou v půdě. Je odhadováno, že v jednom gramu půdy můžeme najít desítky tisíc různých druhů mikrobů. Kromě bakterií a hub se mezi ni řadí i viry, archea, řasy a sinice. Bakterie a houby v půdě hrají významnou roli jako primární rozkladači organické hmoty, bakterie se také podílí na fixaci vzdušného dusíku. Jejich činnost ovlivňuje množství živin dostupných pro rostliny a množství uhlíku v půdě. Sinice a řasy se vyskytují ve svrchních vrstvách půdy a ovlivňují půdní podmínky tvorbou kyslíku. Také tvoří extracelulární polysacharidy, které se podílí na tvorbě půdní struktury [16, 23].

Mikrofauna je tvořena především prvoky, hlísticemi a vířníky. Většina zástupců mikrofauny se živí bakteriemi, houbami a odumřelými těly rostlin, někteří se řadí mezi parazity. Díky tomu se podílí na regulaci aktivity a velikosti populace půdních mikrobů. Půdní mikrofauna je také zdrojem potravy pro ostatní půdní organismy – půdní mesofaunu, po odumření pro půdní bakterie. Mesofauna je tvořena především roztoči, vířníky a chvostoskoky. Půdní mesofauna se podílí na koloběhu živin v půdě a je zdrojem potravy pro ostatní organismy. Někteří zástupci se také podílí na potlačování škůdců a nemocí, protože se živí patogenními mikroorganismy. Půdní makrofauna je tvořena pavoukovci, mnohonožkami, stonožkami, hmyzem, žížalami a obratlovci. Můžeme ji rozdělit na rozkladače, predátory a býložravce. Podílí se na řadě ekosystémových funkcí – rozkladu organické hmoty, koloběhu živin, tvoří půdní strukturu, umožňuje infiltraci vody a reguluje výskyt škůdců a nemocí [16, 23].

2.1.3 Funkce půdy

Půda zastává řadu funkcí nezbytných pro udržení života na Zemi. Funkce půdy můžeme obecně rozdělit na produkční a mimoprodukční funkce. Produkční funkce jsou spojeny se zemědělstvím a lesnictvím, jedná se tedy o schopnost půdy produkovat zemědělské plodiny a biomasu. Mezi mimoprodukční funkce se řadí schopnost půdy zadržovat, filtrovat a transformovat látky jak přírodního, tak i antropogenního původu. Dalšími mimoprodukčními funkcemi jsou například zadrž vody, poskytnutí prostředí pro růst rostlin a život organismů, sekvestrace uhlíku a dekontaminační funkce [16, 24].

Sekvestrace uhlíku je proces při, kterém je atmosférický CO₂ ukládán do půdy prostřednictvím rostlin, v půdě je pak uložen ve formě primárně jako SOM, v menší míře i v anorganické formě jako karbonáty. Zjednodušené schéma lze vidět na obr. 2.2. Vzhledem k tomu, že půda obsahuje velké množství uhlíku, je sekvestrace uhlíku v půdě možným řešením klimatické změny. Sekvestrace uhlíku je tedy nápomocná při snižování antropogenních emisí CO₂, snižování koncentrace CO₂ v atmosféře, a zároveň zvyšování koncentrace organického uhlíku v půdě a tím pádem zlepšení půdních vlastností a retence vody a živin v půdě. Velký vliv na koncentraci organického uhlíku v půdě a tím pádem i na sekvestraci uhlíku má zemědělské využívání půdy. Zemědělství způsobuje degradaci SOM a tím pádem i emise CO₂. Snižování koncentrace SOM je způsobeno mineralizací organického uhlíku, transportem v důsledku eroze půdy a vyluhováním do podzemní vody. Na úbytek SOM má velký vliv intenzivní orba, využití bezorebného systému má tedy pozitivní vliv na sekvestraci uhlíku v půdě. Střídání plodin může také napomoci sekvestraci uhlíku [8, 25]. Další možností, jak napomoci sekvestraci uhlíku je využití biouhlu. Biouhel vzniká pyrolýzou biomasy a je velmi odolný vůči rozkladu, poskytuje tím pádem dlouhodobou sekvestraci uhlíku [26].



Obr. 2.2: Schéma sekvence uhlíku v půdě. Převzato z [27] a upraveno.

Půda poskytuje rostlinám vodu, živiny a kyslík, zároveň také poskytuje podporu kořenům rostlin pro vzpřímený růst. Prvků nezbytných pro správný růst rostliny je 16. Podle toho, v jakém množství je rostlina potřebuje se dělí na makroprvky a mikroprvky. Hlavními z makroprvků jsou uhlík, kyslík a vodík, které rostlina přijímá ze vzduchu a vody a jsou zpracovány fotosyntézou. Další makroprvky rostlina získává především z půdy, jsou to například dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík a síra. Mezi mikroprvky se řadí například bor, chlor, měď, železo či mangan. Pro růst 1 gramu rostlinné biomasy je zapotřebí několik tisíc gramů vody. Většinu přijaté vody rostlina vyloučí odpařováním z povrchu listů (transpirací), pouze 1 % je inkorporováno do těla rostliny. Kyslík se do půdy dostává difúzí z atmosféry a rostliny jej pak přijímají kořeny při respiraci. Respirací rostlina získává energii potřebnou pro syntézu a translokaci organických látek potřebných pro růst rostliny [6].

Filtrační funkce půdy je důležitá pro ochranu podzemní a povrchové vody. Účinnost filtrační funkce půdy závisí na vlastnostech polutantů a jejich chování v půdě a na hydrologických transportních procesech. Organické a anorganické polutanty mohou být v půdě filtrovány

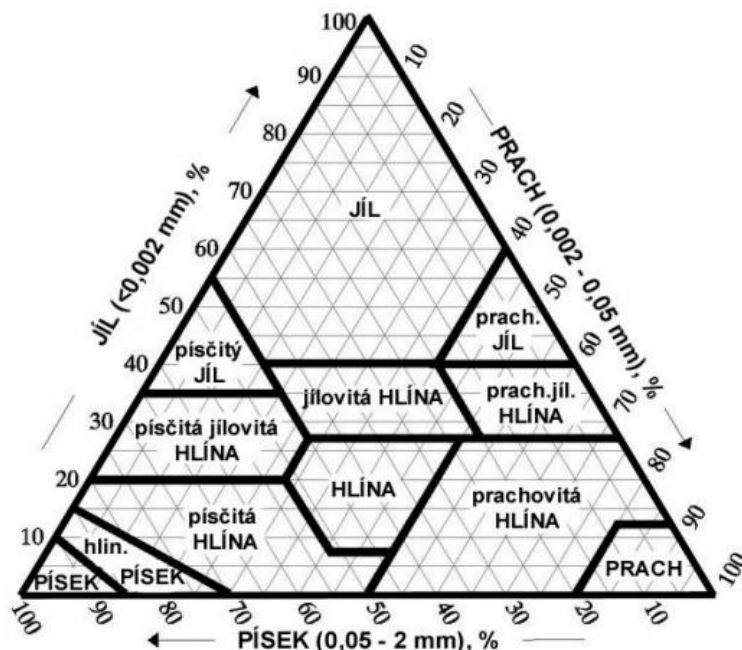
a imobilizovány jílovými minerály a SOM a rozloženy půdní biotou [28]. Půdní fyzikálně-chemické vlastnosti mají velký vliv na chování kontaminantů v půdě a jejich další přesun do podzemní vody. Jedná se vlastnosti jako například pH, vlhkost či redoxní potenciál. Organické i anorganické polutanty se sorbují na povrch půdních minerálů a SOM na základě jejich povrchového náboje. Mechanismy, kterými jsou polutanty poutány k povrchu půdních částic mohou být různé, např. elektrostatické interakce, komplexotvorné reakce, iontovýměnné reakce či srážecí reakce. Tímto způsobem mohou půdy imobilizovat polutanty obsažené ve vodě. Půdní mikroorganismy mají také významný vliv na osud polutantů v půdách. Mikroorganismy mohou dekontaminovat půdu pomocí biosorpce, transformace a degradace polutantů. Některé mikroorganismy mohou využívat organické polutanty jako zdroj energie a rozkládat je na CO₂ a vodu. Mikroorganismy také vylučují různé organické kyseliny a enzymy, které mohou napomoci transformovat polutanty do méně toxické formy [24].

2.1.4 Vlastnosti půdy

Půdní vlastnosti lze obecně rozdělit na fyzikální a chemické. Mezi fyzikální vlastnosti se řadí půdní zrnitost, struktura, porozita, vlhkost, vodní kapacita, teplota atd. Chemické vlastnosti jsou například pH půdy, kationtová výměnná kapacita (KVK) a obsahy důležitých prvků. Níže jsou popsány některé z těchto vlastností [16, 17].

2.1.4.1 Zrnitost půdy

Zrnitost půdy vyjadřuje velikostní rozložení pevných částic v půdě. Dle definovaných rozměrů se částice dělí do zrnitostních frakcí. Jako jemnozeme jsou označovány částice s velikostí pod 2 mm. Frakce větší než 2 mm je nazývána skelet. Hranice dalšího členění částic na jíl, prach a písek se liší v různých systémech hodnocení. Písek představuje největší částice (>2mm), je tvořen křemenem a úlomky dalších hornin. Písek zajišťuje dobrou drenáž půdy, písčité půdy jsou dobře propustné a rychle vysychají. Prach tvoří částice s velikostí mezi pískem a jílem (přibližně 0,05 až 0,002 mm). Prach zajišťuje dobré fyzikální vlastnosti půd a vhodný poměr mezi vodou a vzduchem v půdě. Jíl tvoří nejmenší částice. Jílovité částice mají velký specifický povrch, a tím pádem i velký prostor pro sorpci. Podle obsahu jednotlivých zrnitostních frakcí se určuje půdní druh. Existuje několik klasifikačních stupnic, nejvyužívanější je trojúhelníkový diagram (viz obr. 2.3), kde jsou na jednotlivé osy diagramu nanášeny procentuální zastoupení pískových, prachových a jílových částic [16, 17].



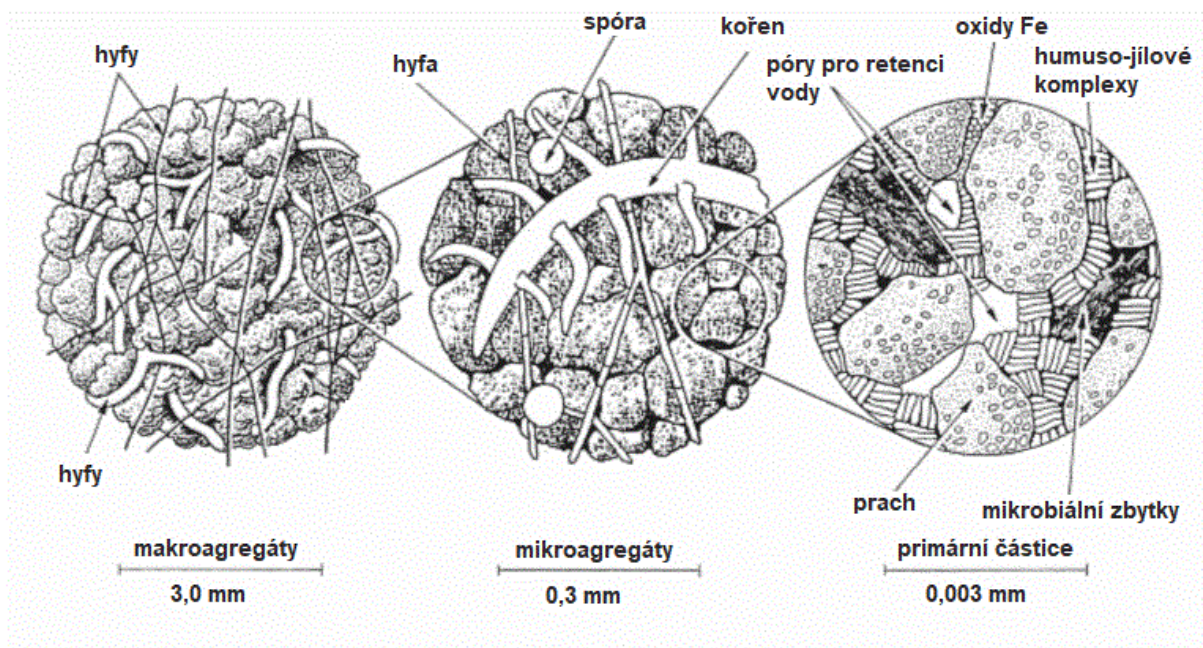
Obr. 2.3: trojúhelníkový diagram pro určování půdních druhů [16]

2.1.4.2 Struktura půdy

Jednotlivé částice se v půdě málokdy vyskytují osamoceně, dochází k jejich shlukování do agregátů [6, 17]. Tvar a velikost těchto agregátů určují strukturu půdy. Dobrá struktura půdy je velmi důležitá pro udržení ekosystémových funkcí půdy a je podmíněna přítomností stabilních agregátů. Stabilita agregátů a pórů mezi agregáty ovlivňuje pohyb vody v půdě, provzdušnění půdy, erozi, biologickou aktivitu a růst rostlin. Vznik agregátů je podmíněn mnoha faktory. Mezi fyzikální faktory se řadí periodické smáčení a vysychání půdy, popřípadě zamrzání a rozmrzání půdy. Mezi další se řadí prorůstání kořeny a promíchávání půdní faunou (žížalami, mravenci atd.). Půdní organismy se na tvorbě agregátů podílí i zpracováním půdních částic ve své trávicí soustavě, kde dochází k promíchávání anorganických a organických částic a produkci látek stmelujících agregáty. Mikroorganismy jako houby a bakterie se také výrazně podílí na tvorbě a stabilizaci agregátů. Mezi anorganické stabilizační faktory se řadí jíly, kationty kovů (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), oxidy a hydroxidy železa, karbonáty a sádrovec. V neposlední řadě se na tvorbě a stabilizaci půdních agregátů podílí SOM [17, 29].

Podle velikosti rozlišujeme mikroagregáty (<0,25 mm) a makroagregáty (>0,25 mm) (viz obr. 2.4). Podle tvaru a velikosti se agregátů se rozlišuje:

- kulovitá struktura – velikost je stejná ve všech směrech
- polyedrická – tvorba ostrohranných agregátů
- prismatická – vertikální rozměr je nejméně 2x delší než horizontální, agregáty mají ostré hrany
- sloupkovitá – stejné rozměry jako prismatická, agregáty nemají ostré hrany
- deskovitá – horizontální rozměr je nejméně 2x delší než vertikální [17]



Obr. 2.4: struktura a typy agregátů v půdě. Převzato z [30] a upraveno.

2.1.4.3 Hydrofyzikální vlastnosti půdy

Mezi tyto vlastnosti se řadí například vlhkost a potenciál půdní vody. Vlhkost půdy rozlišujeme hmotnostní, která je poměrem hmotnosti vody v půdě k hmotnosti pevné fáze, a objemovou, která je poměrem objemu vody k objemu půdy. Relativní vlhkost je pak poměrem objemové vlhkosti k pórovitosti. Vlhkost půdy lze stanovit řadou metod. Nejčastěji využívaná je gravimetrická metoda, kdy se vlhkost stanovuje z hmotnosti vlhkého vzorku půdy a hmotnosti po vysušení tohoto vzorku při 105 °C. Tato metoda se řadí mezi přímé metody. Nepřímé metody využívají měření veličin, které jsou závislé na vlhkosti, jako například vodivost, či dielektrická konstanta [31, 32].

Na vodu v půdě působí několik různých sil, jejichž působení má za následek odchylku potenciální energie vody od referenčního stavu (referenční stav – na vodu nepůsobí žádné síly kromě gravitační). Tato odchylka je vyjádřena potenciálem půdní vody. Potenciál půdní vody vyjadřuje množství práce na jednotku půdní vody, která musí být vykonána na vnějšími silami (reverzibilně a izotermě), aby se množství vody přeneslo z referenční hladiny k danému bodu v systému půda-voda. Celkový potenciál půdní vody můžeme vyjádřit jako součet dílčích potenciálů. Vlhkostní potenciál je závislý na vzdálenosti vody v půdním profilu od hladiny podzemní vody. Gravitační potenciál zohledňuje vliv gravitační síly na vodu v půdě. Pokud se liší tlak vzduchu v půdě od tlaku na volnou hladinu je zapotřebí počítat s pneumatickým potenciálem. Osmotický potenciál zohledňuje rozdílnou koncentraci rozpuštěných látek v půdním profilu. Zátěžový potenciál vyjadřuje tlak pevné složky půdy [31].

Propojením mezi vlhkostí půdy a energetickou charakteristikou vody v půdě jsou tzv. retenční křivky. Retenční křivka je jednou z nejdůležitějších hydrofyzikálních charakteristik půdy. Retenční křivka tedy vyjadřuje vztah mezi vlhkostí půdy a tlakovou výškou půdní vody. Pro přehlednost se negativní vlhkostní potenciál nahrazuje hodnotou pF, která je definována jako dekadický logaritmus tlakové výšky v cm ($pF = \log(h)$). Konkrétní vlhkostní stavy půdy

charakterizované půdní vlhkostí a hodnotami pF se nazývají hydrolimity. Hydrolimity jsou vztažené k růstu rostlin nebo k přítomnosti vody v různých pórech. Mezi základní hydrolimity se řadí adsorpční vodní kapacita, retenční vodní kapacita, polní vodní kapacita a bod vadnutí. Adsorpční vodní kapacita vyjadřuje maximální množství vody poutáno adsorpčními silami (pF mezi 4,8 a 5,2). Retenční vodní kapacita popisuje maximální množství vody, které je půda schopná zadržet po delší čas (pF mezi 2 a 2,8). Polní vodní kapacita vyjadřuje množství vody, které je půda schopná zadržet oproti gravitační síle (pF 1,8). Bod vadnutí vyjadřuje takovou vlhkost půdy, kdy dochází k vadnutí rostlin (pF = 4,18) [16, 17, 33].

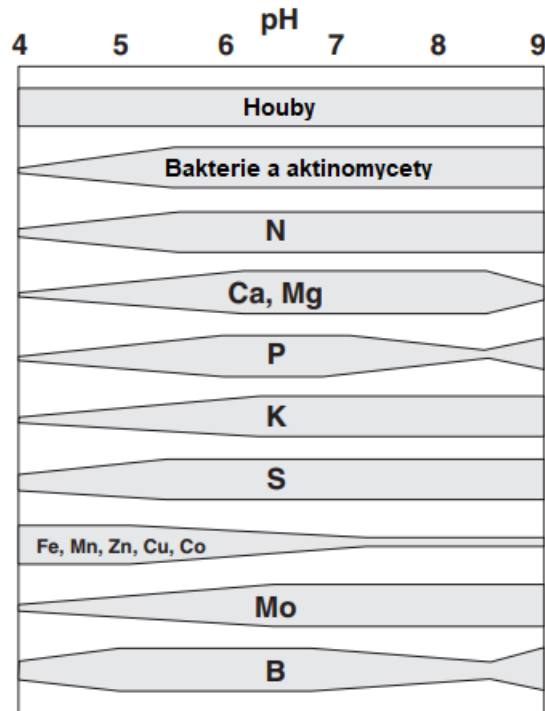
2.1.4.4 Půdní pH

Půdní pH má obrovský vliv na biogeochemické procesy v půdě. Půdní pH tím pádem ovlivňuje i řadu dalších chemických, fyzikálních a biologických vlastností půdy a procesů ovlivňujících růst rostlin. Na druhou stranu je půdní pH ovlivněno některými biogeochemickými procesy, jako například zvětráváním minerálů. Půdní pH tedy výrazně ovlivňuje osud látek v půdním prostředí [34, 35].

Na půdní pH má vliv řada faktorů. Na zvyšování pH půdy se podílí hydrolýza CaCO_3 , při které dochází ke vzniku OH^- iontů. V půdách s velkým obsahem uhličitánů je tato reakce hlavním prvkem určujícím pH. Zvětrávání minerálů je dalším procesem ovlivňujícím pH půdy. Při zvětrávání minerálů dochází většinou k tvorbě OH^- a tím pádem se zvyšuje alkalita půdy, existují však i minerály, které napomáhají ke zvyšování acidity půdy. Ke zvyšování acidity dochází při respiraci organismů v půdě, mineralizaci SOM a srážkách. Respirace organismů je zdrojem CO_2 , který při reakci s vodou tvoří H_2CO_3 . Při mineralizaci SOM dochází ke vzniku organických kyselin. Srážky mají díky reakci s atmosférickým CO_2 a následnou tvorbou H_2CO_3 také vliv na pH půdy [6]. Při nitrifikaci NH_4^+ na NO_3^- také dochází ke vzniku H^+ [34].

Jak již bylo řečeno, půdní pH ovlivňuje, v jaké formě budou přítomné živiny v půdě. Děje se tak díky různé rozpustnosti, mobilitě a biodostupnosti látek prostřednictvím mineralizace organicky vázaných prvků, adsorpce nebo srážecích reakcí. Dusík je nejlépe přístupný při pH v rozmezí mezi 6 a 8, protože v tomto rozmezí pH jsou nejvíce aktivní mikroorganismy, které mineralizují N přítomný v SOM a organismy, které tento N fixují. Fosfor je zase nejlépe dostupný při pH kolem 8,5, kdy má $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nejvyšší rozpustnost. Vápník, hořčík a draslík jsou nejvíce dostupné v zásaditých půdách, zatímco železo a mangan jsou lépe dostupné v půdách kyselých [6]. V kyselých půdách může být koncentrace Al, Fe a Mn tak vysoká, že tyto prvky mohou působit toxicky na rostliny [8].

Půdní pH ovlivňuje organismy v půdě řadou způsobů. Jedním z nich je přímý vliv jejich přežití a růst – některé organismy mohou žít jen v určitém rozmezí pH. Půdní pH může mít také vliv na metabolismus organismů produkujících extracelulární enzymy, řada dosahuje optimální aktivity v daném rozmezí hodnot pH. Dalším způsobem, jak pH ovlivňuje půdní organismy je změna dostupnosti různých živin či polutantů při různém pH (viz obr. 2.5). Půdní pH také nepřímo ovlivňuje vyšší organismy, které se živí mikroorganismy citlivými na změny pH půdy [36].



Obr. 2.5: vliv pH na dostupnost prvků a život mikroorganismů (čím širší je pás, tím je dostupnost prvku/aktivita MO vyšší). Převzato z [8] a upraveno.

2.1.4.5 Kationtová výměnná kapacita

Výměna iontů v půdě probíhá na povrchu nabitých částic, kde dochází k adsorpci opačně nabitých iontů z půdního roztoku. Tyto adsorbované ionty se mohou vyměňovat za ionty jiných prvků se stejným nábojem. K adsorpci iontů dochází na povrchu jílových částic, SOM, na oxidech kovů a amorfních minerálech. Kationtová výměnná kapacita (KVK) pak popisuje množství kationtů, které mohou být adsorbovány a vyměněny. Vyjadřuje se v cmol(+)/kg. V půdě se nejvíce vyskytují Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+ , v kyselých půdách se také hojně vyskytuje Al^{3+} . Tyto ionty se tedy účastní adsorpce a výměny. KVK hraje významnou roli ve stabilizaci půdní struktury, dostupnosti živin pro rostliny a organismy, udržováním stálé hodnoty pH a reakci půdy na hnojiva [8, 32].

Při výměně iontů dochází k elektrostatickým interakcím mezi iontem adsorbovaným na povrchu nabitě částice a iontem v difúzním oblaku v okolí nabitě částice. Tato interakce je rychlá, reversibilní. Výměna je stechiometrická z hlediska náboje – například na výměnu jednoho Ca^{2+} jsou třeba dva K^+ . Rychlost výměny závisí na druhu a množství materiálu, na kterém dochází k adsorpci a výměně iontů a na náboji iontu. Jílové minerály jako například kaolinit obsahují pouze vnější adsorpční místa a výměna iontů je tím pádem velmi rychlá. U minerálů obsahujících vnější i vnitřní adsorpční místa je výměna pomalejší. Jak silně bude daný iont adsorbován závisí na jeho náboji a tloušťce hydratačního obalu. Vícemocné ionty jsou obecně poutány silněji než ionty jednomocné a ionty s větším hydratačním obalem jsou poutány méně než ionty s menším hydratačním obalem [8].

Jak již bylo řečeno k adsorpci kationtů dochází na povrchu negativně nabitých částic v půdě – hlavně jílových minerálů a SOM. Jílové minerály mají negativní náboj díky izomorfní substituci, kdy je jeden atom Si v krystalické mřížce nahrazen atomem Al za vzniku deficitu kladného náboje. Další půdní minerály (např. oxidy kovů) mají na povrchu řadu funkčních skupin, které mohou mít záporný náboj. Částice půdních minerálů se také vyznačují svou malou velikostí a tím pádem velkým specifickým povrchem. SOM má také velký specifický povrch s řadou funkčních skupin. Funkční skupiny zodpovědné za záporný náboj jsou především karboxylová a fenolová funkční skupina, které mohou být deprotonovány a nést tak záporný náboj. Vzhledem k povaze těchto funkčních skupin je KVK SOM závislá na pH půdy [37, 38].

2.2 Nanočástice

Nanočástice jsou základním stavebním prvkem nanotechnologií. Nanočástice jsou definovány jako částice o velikosti 1 až 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) alespoň v jednom ze tří rozměrů. V této velikosti mají částice výrazně odlišné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti od částic o větší velikosti. Nanočástice mohou být vyrobeny z řady materiálů, například z kovů, oxidů kovů, uhlíku, silikátů či organických molekul. Jejich syntéza může probíhat řadou způsobů v různých skupenstvích (pevném, kapalném i plynném). Nanotechnologie hrají významnou roli při inovaci stávajících výrobních procesů a při syntéze nových materiálů a chemikálií [39].

2.2.1 Struktura a vlastnosti nanočástic

Nanočástice mají díky své velikosti velký poměr povrchu částice k objemu, což je jednou z příčin jejich výjimečných vlastností. Díky tomu je povrch nanočástice významnou částí částice. Také reaktivita povrchu nanočástice se výrazně liší od reaktivity vnitřní části, a to i v případě nejjednodušších nanočástic. Z hlediska struktury se tedy nanočástice dělí na povrch, slupku a jádro [40]. Povrch nanočástice může být také modifikován různými funkčními skupinami, tak aby nanočástice splňovala určitou funkci. Vnitřní část nanočástice může být monolitického charakteru nebo může být tvořena slupkou a jádrem. Některé nanočástice mohou být duté – jejich jádro neobsahuje žádné atomy. Každá ze složek nanočástice také může být tvořena buď jednou fází nebo více fázemi, které mohou být uspořádané nebo neuspořádané. Každá z fází je buď krystalická nebo amorfní. Vrstvy a fáze jsou drženy pohromadě kovalentními vazbami, van der Waalsovými silami, elektrostatickými silami a vodíkovými můstky [41].

Jak již bylo řečeno, nanočástice mají výrazně odlišné vlastnosti od částic větší velikosti. Jejich malá velikost způsobuje, že velká část atomů/molekul je na povrchu částice a nanočástice tak mají velký specifický povrch. Právě díky tomu mají nanočástice tak výjimečné chemické, fyzikální a biologické vlastnosti. Jednou z těchto vlastností je například zvýšená reaktivita oproti větším částicím. Nanočástice mají také charakteristické optické vlastnosti. Při jejich velikosti mohou být absorpce a emise daných vlnových délek ovlivněny právě velikostí a tvarem částice [39, 42]. Díky své malé velikosti mohou nanočástice také prostupovat biologickými membránami. Teplota tání je také v nanoměřítku ovlivněna velikostí částice, například nanočástice zlata mají nižší teplotu tání než zlato ve větším měřítku. Nanočástice mají

také výborné elektrické a magnetické vlastnosti, například dielektrická konstanta nanočástic se zvyšuje se snižující se velikostí [41]. Vysoká povrchová energie nanočástic také způsobuje, že nanočástice netvoří stabilní suspenze. Jakákoliv kolize mezi nanočásticemi v suspenzi má za následek agregaci nanočástic [40].

2.2.2 Dělení nanočástic

Nanočástice můžeme rozdělit do několika kategorií na základě jejich velikosti, morfologie, chemických vlastností či jejich původu. Z hlediska původu se nanočástice dělí na nanočástice přírodního původu, průmyslově vyráběné a vzniklé nepřímo lidskou činností. Mezi nanočástice přírodního původu se řadí například silikáty, oxidy, huminové kyseliny a proteiny. Průmyslově vyráběné nanočástice jsou například nanočástice oxidů kovů, uhlíkové nanočástice (fulereny, nanotrubičky) či keramické nanočástice. Nanočástice vznikající nepřímo lidskou činností jsou například jemný prach nebo popílek [40, 42]. Nanočástice lze klasifikovat také podle chemického složení [43].

- *Kovové nanočástice* – tvořeny buď čistými kovy, nebo oxidy kovů. Jedná se o jedny z nejvíce rozšířených nanočástic s řadou využití. Mezi nejrozšířenější patří nanočástice Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Cd, Co a Pt. Oxidy kovů jsou stabilnější než čistě kovové nanočástice a jsou také hojně rozšířené. Nejvíce využívané jsou ZnO, TiO₂, oxidy železa, Al₂O₃ a SiO₂ [43].
- *Polovodičové nanočástice* – polovodivé materiály mají elektrickou vodivost mezi elektricky vodivými látkami a látkami nevodivými. Mezi polovodičové nanočástice se řadí kvantové tečky. Elektrické a optické vlastnosti kvantových teček se mění s jejich velikostí, což lze využít v řadě průmyslových a biomedicinských aplikacích. Polovodičové nanočástice se vyrábí z Si, Ge, ZnS, CdSe a CdTe [43].
- *Uhlíkové nanočástice* – uhlík se vyskytuje v několika alotropických formách. V nanoměřítku se využívají fullereny, grafen, uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná.
- *Keramické nanočástice* – jedná se o anorganické nanočástice s porézní strukturou. Mají výborné mechanické vlastnosti a jsou tepelně odolné. Řadí se mezi ně například SiO₂, Al₂O₃ a SiC [43].
- *Nanočástice na bázi lipidů* – tyto nanočástice mají chemickou strukturu, která umožňuje transport širokého spektra molekul (hydrofobních, hydrofilních i amfifilních). Lze je tedy využít pro léčiva s řízeným podáváním [43].
- *Polymerní nanočástice* – jedná se o organické nanočástice sférického nebo kapsulárního tvaru, které lze využít ve zdravotnictví. Jsou netoxické a biokompatibilní [43].

2.2.3 Využití nanočástic

Díky svým výjimečným vlastnostem nachází nanočástice využití v řadě odvětví. Nanomateriály jsou v dnešní době využívány ve zdravotnictví, elektronice, jako katalyzátory a senzory. Nachází také využití v remediaci znečištění vody, vzduchu a půdy. V budoucnosti by mohlo využití nanočástic napomoci k řešení problémů v oblasti katalýzy, solární energetiky a úpravy vody [42].

2.2.3.1 Zdravotnictví

Nanočástice mají řadu využití v medicíně a farmaceutickém průmyslu. Jedním z nich je cílené dávkování léčiva pomocí nanočástic. Léčivo pak může být aplikováno pouze v postiženém místě, což výrazně snižuje nežádoucí vedlejší účinky. Pro tento účel jsou využívány liposomy, což jsou kulovité struktury tvořené lipidovou dvouvrstvou. Liposomy umožňují transport hydrofilních i hydrofobních léčiv, ochraňují dané léčivo před vnějšími vlivy a na jejich může být aplikována inertní a biokompatibilní látka, která prodlouží jejich trvanlivost (např. PEG – polyethylenglykol). Liposomalní léčiva se využívají na léčbu plísňových infekcí, rakoviny či žloutenky. K cílenému dávkování léků lze také využít polymerní nanočástice, především PEG [44].

Nanočástice se také mohou uplatnit při zobrazování a diagnostice. Například kovové a polovodičové nanočástice mohou být využity při diagnostice a léčbě rakoviny díky svým optickým vlastnostem – zvýšenému rozptylu a absorpci světla. Zlaté nanočástice převádí absorbované záření na teplo, čehož lze využít při fototermální léčbě rakoviny. Některé nanočástice jsou také využívány pro své antimikrobiální vlastnosti, například nanočástice Ag, TiO₂ nebo ZnO [42].

2.2.3.2 Katalýza

Kovové nanočástice dispergované na povrchu oxidů kovů jsou základem mnoho dnes využívaných katalyzátorů. Nanočástice se uplatňují při heterogenní katalýze (fáze katalyzátoru se liší od fáze reaktantů). Nanočástice Fe, Co a Ni jsou nejvyužívanější heterogenní katalyzátory, využívají se při průmyslové výrobě syngasu (směsi CO a H₂) z methanu a při výrobě uhlovodíků ze syngasu. Cu nanočástice jsou využívány při syntéze methanolu ze syngasu. Ag nanočástice mají také průmyslové využití, a to při epoxidaci ethylenu. Dalšími kovy využívanými při katalýze jsou například Au, Rh, Pd, Pt [45]. Pt se uplatňuje v katalyzátorech výfukových plynů v automobilech [46].

Nanočástice jsou také využívány při fotokatalýze. Fotokatalytické reakce se uplatňují především při odstraňování organického znečištění z odpadních vod, ale lze je využít i při remediaci půdy. Mezi fotokatalyticky aktivní nanomateriály se řadí ušlechtilé kovy, oxidy kovů a sulfidy kovů. Většina fotokatalytických materiálů a kompozitů je však založená na oxidech kovů, jako například TiO₂, ZnO, WO₃ a Fe₂O₃. TiO₂ je hojně využíván v řadě environmentálních a průmyslových aplikací. Podrobný princip fotokatalýzy je tedy zmíněn v kapitole 2.3.2 [47].

2.2.3.3 Elektronika

V elektronice jsou nanočástice využívány jako součást LED (z angl. Light-emitting diode), které jsou součástí moderních displejů a obrazovek. Na výrobu těchto diod jsou využívány nanokrystalický PbTe, CdS, ZnSe a ZnS. Nanočástice se také uplatňují při výrobě kompaktních a lehkých baterií s vysokou kapacitou. Například baterie vyrobené z nanokrystalických hydridů kovů díky jejich velkému povrchu vydrží oproti konvenčním bateriím déle nabitě. Zvýšené elektrická vodivost nanočástic je využívána při detekci plynů jako NO₂ a NH₃ [46].

2.2.3.4 Obnovitelné zdroje energie a environmentální aplikace

Nanočástice jsou díky svému velkému povrchu, optickým a katalytickým vlastnostem ideálními kandidáty na využití v energetice. Nanočástice se tedy využívají při fotoelektrochemickém a elektrochemickém štěpení vody, při kterém dochází ke vzniku energie. Také je lze využít při výrobě fotovoltaických článků a piezoelektrických generátorů. Nanočástice lze využít při remediaci vody, půdy i vzduchu. Nanoremediaci je možné využít in-situ, což eliminuje nutnost pumpování podzemní vody a odtěžení kontaminované zeminy. Nanočástice jsou injektovány přímo v kontaminované lokalitě a mohou být využity na remediaci půdy i podzemní vody. Nanočástice také nachází uplatnění při čištění odpadních vod jako sorbenty nebo nosiče biosenzorů a biosorbentů. Také se využívají při degradaci organických polutantů v odpadních vodách [46, 48].

2.3 Nanočástice TiO₂

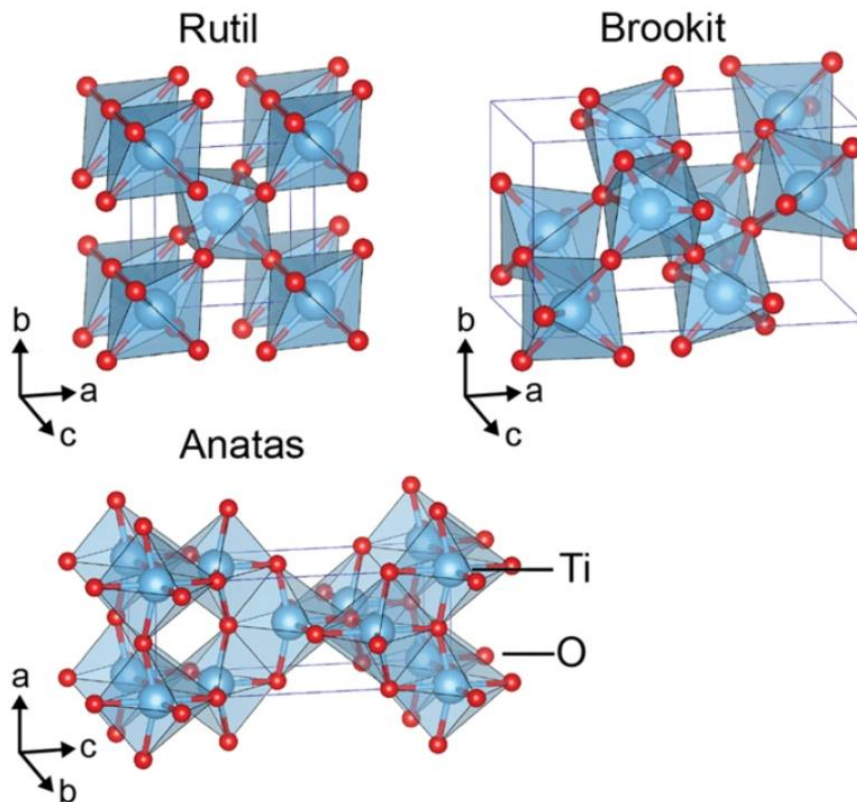
TiO₂ je jeden z nejrozšířenějších a nejvyužívanějších nanomateriálů. Samotný TiO₂ se začal komerčně vyrábět a využívat na začátku 20. století jako pigment v opalovacích krémech, zubních pastách a barvách. V roce 1972 Fujishima a Honda zjistili, že na elektrodě z TiO₂ dochází při ozáření UV k fotokatalytickému rozkladu vody. Od té doby byly jeho fotokatalytické vlastnosti intenzivně zkoumány a využity v řadě odvětví – fotovoltaice, elektronice, čištění odpadních vod atd. Výzkum využití nanočástic TiO₂ (nano-TiO₂) začal v 80. letech minulého století, kdy byla publikována první práce zabývající se potenciálním využitím na fotokatalytickou dezinfekci [49, 50]

2.3.1 Obecná charakteristika nano-TiO₂

TiO₂ je bílý prášek, který je nehořlavý a bez zápachu. Jeho molekulová hmotnost je 79,9 g/mol, teplota varu je 2972 °C, teplota tání je 1843 °C a relativní hustota (při 25 °C) je 4,26 g/cm³. TiO₂ je velmi špatně rozpustný ve vodě, jeho rozpustnost při 20 °C je méně než 1 mg/ml [51, 52]. V přírodě se nachází jako součást minerálů ilmenitu (FeTiO₃) a rutilu (TiO₂). TiO₂ může existovat až v 11 různých krystalografických fázích, například jako rutil, anatas, brookit, TiO₂ (B) a TiO₂ (H). První tři zmíněné jsou nejvíce rozšířené. Rutil je z nich nejvíce stabilní, brookit a anatas jsou méně stabilní a zahříváním přechází v rutil. Všechny tři tyto formy obsahují jeden atom Ti obklopený 6 atomy O, jejich koordinační číslo je tedy 6. Anatas a rutil mají tetragonální strukturu, brookit orthorombickou (viz obr. 2.6). V tab. 2.1 jsou vypsány základní vlastnosti anatasu, brookitu a rutilu [53, 54].

Tab. 2.1: vlastnosti anatasu, brookitu a rutilu [54–56].

	Anatas	Brookit	Rutil
Krystalická struktura	tetragonální	orthorombická	tetragonální
Rozměry mřížky [nm]	a = 0,3784 b = 0,3784 c = 0,9515	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145	a = 0,4594 b = 0,4594 c = 0,2959
Hustota [g/ cm ³]	3,895	4,123	4,248
Tvrдост [Mohs]	5,5 – 6	5,5 – 6	6 – 6,5
Šířka zakázaného pásu [eV]	3,26	2,96	3,05



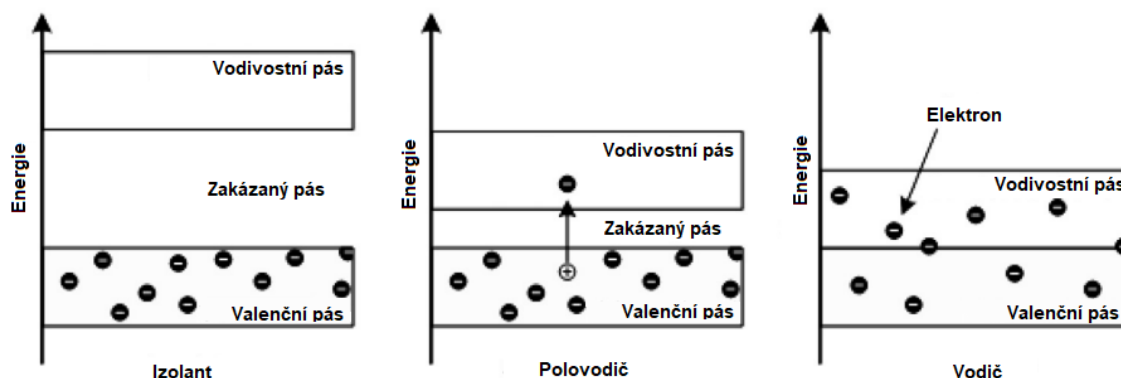
Obr. 2.6: struktura anatasu, rutilu a brookitu. Převzato z [57] a upraveno.

Jak již bylo řečeno rutil je obecně ze všech tří forem nejvíce stabilní, ale stabilita různých forem se může měnit s velikostí částic. Bylo zjištěno, že anatas je nejvíce stabilní, pokud jsou částice menší než 11 nm. Zatímco v rozsahu velikostí 11 – 35 nm je nejvíce stabilní formou brookit, nad 35 nm je zase nejvíce stabilní rutil [55]. Optické vlastnosti TiO₂ se také mění s velikostí částice, s postupným snižováním velikosti roste průhlednost pro viditelné světlo, zatímco TiO₂ s větší velikostí částic je bílý. TiO₂ je také polovodič, čehož je využíváno v řadě aplikací [50]. TiO₂ je také klasifikován jako karcinogen třídy 2B (možná karcinogenní pro člověka) při vdechnutí dle IARC (mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny, z angl. International Agency for Research on Cancer), i když toto rozhodnutí bylo zpochybnováno na základě nedostatku potřebných informací [51].

2.3.2 Fotokatalytické vlastnosti nano-TiO₂

Fotokatalyzátor je materiál, který urychluje průběh chemické reakce v přítomnosti záření. Polovodiče fungují jako katalyzátory, což je způsobeno jejich pásovou strukturou. Pásová struktura popisuje energetické stavy, v nichž se mohou nacházet elektrony v pevných látkách. Z hlediska pásové struktury je důležitý valenční pás, což je poslední pás energií zcela obsazený elektrony a vodivostní pás, který je první, který není úplně zaplněn elektrony. Prostor mezi těmito dvěma pásy se nazývá zakázané pásmo a podle jeho velikosti se materiály dělí na vodiče,

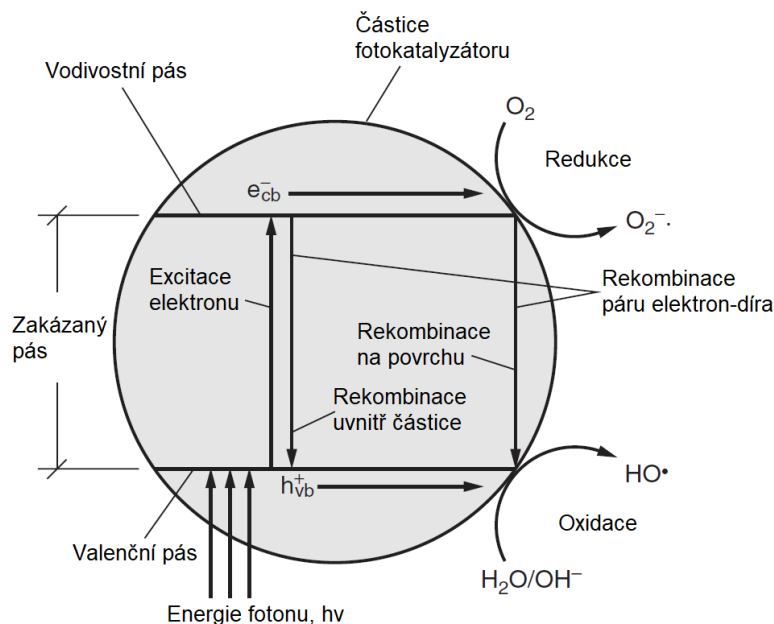
polovodiče a izolanty. Pásový model izolantu, polovodiče a vodiče lze vidět na obr. 2.7. Polovodiče mají velikost zakázaného pásu mezi 1,5 až 3 eV [58].



Obr. 2.7: pásový model izolantu, polovodiče a vodiče. Převzato z [58] a upraveno.

Po vystavení polovodiče záření o dostatečně vlnové délce (energie záření musí být větší než velikost zakázaného pásu) dojde k absorpci energie fotonu elektronem ve valenčním pásu a jeho excitaci do pásu vodivostního. Ve valenčním pásu vzniká vakance s pozitivním nábojem (h^+). Poté může dojít k rekombinaci těchto nositelů náboje nebo k jejich reakci s donory a akceptory elektronů adsorbovanými na povrchu katalyzátoru [50, 59].

Ke vzniku páru h^+ a e^- je u TiO_2 potřeba ozáření světlem s vlnovou délkou v blízké UV oblasti (schéma mechanismu viz obr. 2.8). Ve vodném prostředí vzniklé elektrony poté redukují H^+ a O_2 (v závislosti na pH a koncentraci O_2), z kyslíku následně vzniká superoxidový radikál. Na povrchu katalyzátoru, který obsahuje aktivované elektronové vakance, dochází k adsorpci molekul vody a hydroxidových iontů a jejich přeměně na hydroxylový radikál. Oba vzniklé radikály se řadí mezi reaktivní formy kyslíku (ROS, z angl. reactive oxygen species). Hydroxylový radikál je velmi reaktivní elektrofil, který reaguje rychle a neselektivně s většinou organických sloučenin. Účastní se například adičních reakcí na dvojnou vazbu nebo odštěpuje vodík a je schopen oxidovat organické látky až na CO_2 a H_2O . Oxidace organického substrátu pak tedy může probíhat buď pomocí vzniklého hydroxylového radikálu nebo přímo na aktivovaném povrchu katalyzátoru. Při absenci vody nebo vzdušné vlhkosti nedochází ke vzniku hydroxylových radikálů, a oxidace organických látek je zprostředkována pouze superoxidovým radikálem, který je více selektivní a není schopen oxidovat organické látky až na CO_2 [50, 59].



Obr. 2.8: schéma mechanismu fotokatalýzy. Převzato z [59] a upraveno.

Fotokatalytická aktivita jednotlivých krystalografických forem se liší. Obecně lze říci, že fotokatalytická aktivita závisí na krystalové struktuře, fázovém složení, distribuci velikosti nanočástic, porositě a velikosti zakázaného pásu. Anatas je obecně považován za lepší fotokatalyzátor než rutil, i přesto, že velikost zakázaného pásu je u něj vyšší a aktivace pouhým slunečním zářením je obtížnější. Jeho vyšší fotokatalytická aktivita je tedy způsobena tím, že životnost generovaných h^+ a e^- je mnohem vyšší než u rutilu. Nižší fotokatalytická aktivita rutilu je také způsobena jeho menším specifickým povrchem a menší adsorpční kapacitou. Při smíšení však tyto dvě formy fungují synergisticky, a proto jsou průmyslově nejvyužívanější fotokatalyzátory tvořeny směsí anatasu a rutilu v poměru 80/20 [60, 61].

2.3.3 Výroba nano-TiO₂

Obecně lze syntézu nanočástic realizovat dvěma různými způsoby – top-down a bottom-up. Při top-down procesech jsou nanočástice získávány z větších částic, např. mechanickým mletím nebo laserovou ablací. Bottom-up využívá opačného přístupu, nanočástice jsou při něm syntetizovány přímo z atomů a molekul. Příkladem jsou například kondenzační způsoby syntézy [42].

Nano-TiO₂ lze vyrábět různými způsoby. Nejčastěji se pro výrobu využívá syntéza v plynné a kapalně fázi. Způsoby syntézy nano-TiO₂ lze také rozdělit dle jejich povahy na fyzikální a chemické. Oba tyto přístupy mají své výhody a nevýhody. Při fyzikálních syntézách lze připravit velké množství materiálu, ale nelze připravit menší nanočástice. Chemické procesy mohou poskytovat nanočástice s velikostí menší než 10 nm, ale nelze je využít pro masovou výrobu [62].

2.3.3.1 Sol-gel syntéza

Metoda sol-gel je všestranná metoda využívaná pro syntézu keramických materiálů. Principem je tvorba koloidního suspenze (solu), který vzniká hydrolyzou prekurzoru (soli nebo alkoxidu), následně dochází k polymerizaci a tvorbě gelu. Sušením gelu se poté získá vybraný keramický materiál [50]. V případě syntézy nano-TiO₂ je prekurzorem alkoxid titanu, který je kyselé katalyzovanou hydrolyzou převeden na hydroxid titaničitý. Vzniklý hydroxid poté kondenzuje a polymerizuje za vzniku TiO₂. Výhodami tohoto způsobu syntézy jsou nízká cena, homogenita výsledného produktu, nízká procesní teplota a možnost syntézy filmů s vysokou fotokatalytickou aktivitou [62].

2.3.3.2 Hydrotermální syntéza

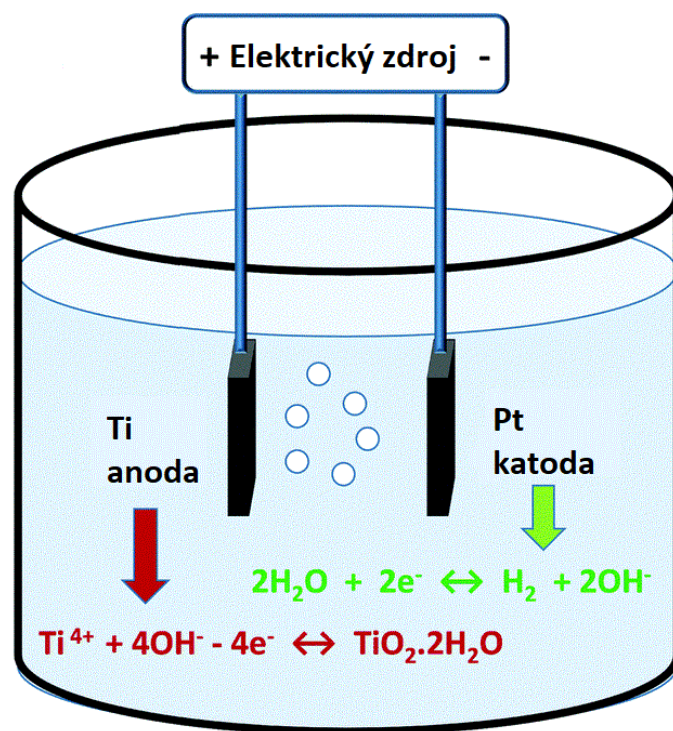
Při hydrotermální syntéze je produkt získáván krystalizací ve vodném prostředí za vysokého tlaku a teploty. Tento proces probíhá v autoklávu, kde je teplota udržována na teplotou varu rozpouštědla a tlak je vyšší než 1 atm. Výhodami této metody jsou nízká cena a relativní jednoduchost procesu. Hydrotermální syntéza také umožňuje připravit nanočástice různých rozměrů a tvarů. Podle použitého rozpouštědla ji můžeme rozdělit na kyselou a alkalickou syntézu. V obou případech je prekurzor, alkoxid nebo halogenid titanu, vložen do autoklávu s daným rozpouštědlem, kde se zahřívá po danou dobu za dané teploty a tlaku. Poté je produkt promyt vodou či jiným rozpouštědlem a usušen [50, 56].

2.3.3.3 Depozice par

Depozice par je proces, při kterém dochází ke kondenzaci látky v plynné fázi a tvorbě látek v pevné fázi. Proces depozice par se většinou využívá pro tvorbu povlaků zlepšujících odolnost různých materiálů, ale lze jej využít i k syntéze nano-TiO₂. Podle toho, jestli při depozici dochází k chemické reakci se dělí na chemickou a fyzikální. Při chemické depozici je hnací silou reakce tepelná energie. Příkladem je výroba nano-TiO₂ pyrolýzou isopropoxidu titaničitého (TTIP) v atmosféře tvořené směsí He a O₂ a následnou depozicí vzniklého TiO₂. Fyzikální depozice par je proces, při kterém nedochází k chemické reakci. Metodou fyzikální depozice je např. termická depozice, kterou lze připravit nanodráty TiO₂ [62].

2.3.3.4 Elektrochemická syntéza

Elektrochemickou syntézou lze připravit tenké filmy a nanotrubičky TiO₂. Podstatou této metody je oxidace kovu na anodě, migraci kationtů kovu ke katodě a jejich redukci na TiO₂. Anoda je tedy tvořena Ti, katoda je z Pt a obě elektrody jsou ponořeny do vhodného elektrolytu (viz obr. 2.9). Elektrolyt musí být zvolen tak, aby nedocházelo k agregaci vzniklého TiO₂ a tvorbě příliš velkých částic. Elektrochemická syntéza poskytuje vysoký výtěžek nano-TiO₂, umožňuje syntézu částic různých velikostí, je jednoduchá a má minimální dopady na životní prostředí [63].



Obr. 2.9: Schéma elektrochemické syntézy nano-TiO₂. Převzato z [64] a upraveno.

2.3.4 Využití nano-TiO₂

Jak již bylo řečeno nano-TiO₂ je jedním z nejvíce vyráběných nanomateriálů. Má řadu využití v různých odvětvích – používá se v kosmetice, antibakteriálních a dezinfekčních přípravcích, fotovoltaických článcích atd. Environmentální aplikace nano-TiO₂ zahrnují jeho využití při čištění odpadních vod a při fotokatalytické degradaci organických polutantů v životním prostředí. Níže jsou podrobněji popsány některé z těchto aplikací [51, 65].

2.3.4.1 Kosmetika

V kosmetice se nano-TiO₂ využívá jako UV filtr v opalovacích krémech, denních krémech a také v balzámech na rty. Jako UV filtr poskytuje ochranu proti karcinogenním účinkům UV záření. Oproti mikrokryalické formě TiO₂ poskytuje nanoforma jednodušší aplikaci krému a nezanechává bílé stopy na kůži. Při využití v opalovacích krémech je na nano-TiO₂ aplikována povrchová úprava, aby bylo zabráněno vzniku ROS, u kterých je známo, že mohou poškozovat buňky. Povrchová úprava nano-TiO₂ také napomáhá k lepší disperzi a kompatibilitě s ostatními složkami přípravku. Díky tomu je nano-TiO₂ v opalovacích přípravcích vždy používán s povrchovou úpravou. Vzhledem k možné karcinogenitě při vdechnutí použití nano-TiO₂ není povoleno v aplikacích, kde by mohlo dojít ke vdechnutí (opalovací přípravky ve formě sprejů) [66].

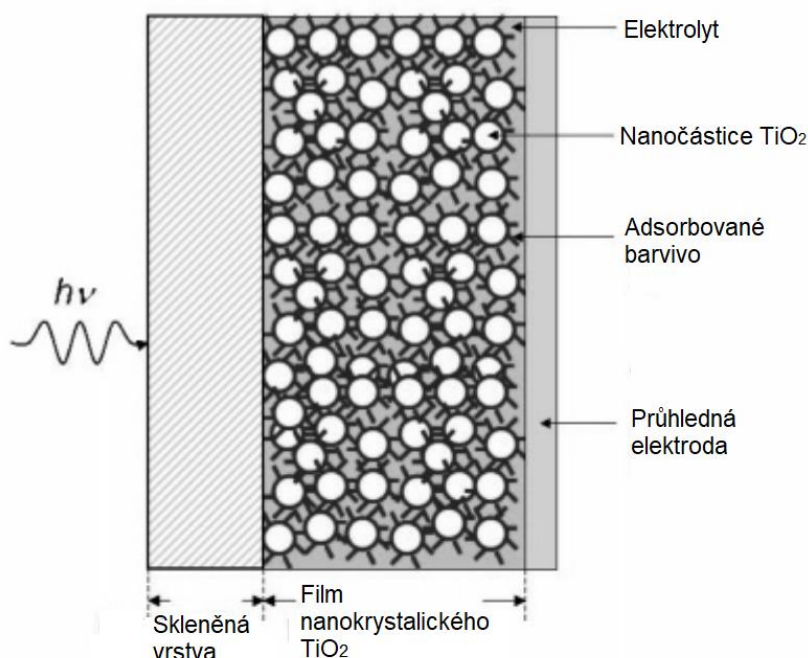
2.3.4.2 Antibakteriální a dezinfekční aplikace

Při těchto aplikacích nano-TiO₂ je využíváno jeho fotokatalytických vlastností. Pomocí fotokatalýzy je možné usmrtit řadu nežádoucích MO, jako jsou bakterie, viry, plísňe a řasy. Nano-TiO₂ také může být superhydrofilní, což umožňuje lepší smytí nečistot. Superhydrofilních vlastností se využívá pro výrobu samočisticích skel a nátěrů. Antibakteriální

a dezinfekční vlastnosti nano-TiO₂ lze využít při dezinfekci vody, výrobě zdravotnických materiálů či filtrů vzduchu [67].

2.3.4.3 Fotovoltaické články

Fotovoltaické zařízení pracují na principu vnitřního fotoelektrického jevu, při kterém dochází k uvolňování elektronů v polovodiči působením dopadajícího záření. Absorbací fotonů ze záření tedy vzniká elektrický proud. Nano-TiO₂ je součástí barvivem sensitizovaných solárních článků (DSSC, z angl. dye-sensitized solar cell). Je zde využíván díky své nízké ceně, vysoké účinnosti, stabilitě a inertnosti [68]. DSSC je tvořen porézním filmem nano-TiO₂, na který je nanášena vrstva barviva, které umožňuje přenos náboje (viz obr. 2.10). Tento film je navíc v kontaktu s elektrolytem. Fotoexcitací barviva dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu TiO₂ a dochází ke vzniku elektrického proudu. Barvivo je pak regenerováno pomocí elektrolytu, který je donorem elektronů. Výhodou těchto článků je nižší cena oproti klasickým fotovoltaickým článkům [69].



Obr. 2.10: stavba DSSC. Převzato z [50] a upraveno.

2.3.4.4 Čištění odpadních vod

Při čištění odpadních vod je taktéž využíváno fotokatalytických vlastností TiO₂. Použití nano-TiO₂ v čištění odpadních vod se řadí mezi tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP, z angl. advanced oxidation process), což jsou takové procesy, při kterých dochází ke vzniku ROS za normálního tlaku a teploty. Pokročilé oxidační procesy jsou využívány k odbourávání organických polutantů na oxid uhličitý, vodu a minerální kyseliny (např. kyselinu chlorovodíkovou). Oproti klasickým oxidačním procesům jsou méně selektivní, lze pomocí nich odstranit z vody všechny organické látky [59].

AOP probíhají v různých typech reaktorů. Reaktory s oxidem titaničitým lze rozdělit na reaktory se suspendovaným katalyzátorem a s imobilizovaným katalyzátorem. Oxidace s využitím suspendovaného katalyzátoru je účinnější, ale její nevýhodou je nutnost dalšího kroku ve formě separace katalyzátoru z výstupního proudu vody. K separaci lze využít sedimentaci nebo membránovou filtraci. Při využití imobilizovaného reaktoru odpadá separační krok, avšak počet aktivních míst katalyzátoru je nižší. Existuje i hybridní systém kombinující fotokatalytický reaktor s membránou (PMR, z anglického photocatalytic membrane reactor), který usnadňuje regeneraci katalyzátoru při využití suspendovaného katalyzátoru. Při využití PMR s imobilizovaným katalyzátorem je výhodou možnost využití membrány jako nosiče katalyzátoru [70].

2.3.4.5 Remediacce půdy

Využití AOP pro remediaci půdy se jeví jako slibné řešení pro půdy kontaminované organickými polutanty, které nelze odstranit tradičními technikami remediace půdy. Stejně jako u čištění odpadních vod je zde využíváno fotokatalytických vlastností TiO_2 , avšak tato metoda remediace půdy byla zatím testována pouze v laboratorním měřítku. Aplikaci v reálných podmínkách brání náchylnost nanočástic k agregaci a adsorpci k různým složkám půdy, což limituje možnost jejich kontaktu s polutanty. Potenciální environmentální rizika jejich využití také nejsou příliš prozkoumané. Fotokatalytický rozklad pomocí nano- TiO_2 by mohl být využíván jako alternativa k již využívaným činidlům, které ovlivňují pH půdy. Dalšími výhodami jeho použití jsou nízká cena a vysoká fotokatalytická aktivita. Hlavní nevýhodou je, že degradace probíhá jen na povrchu půdy [71, 72].

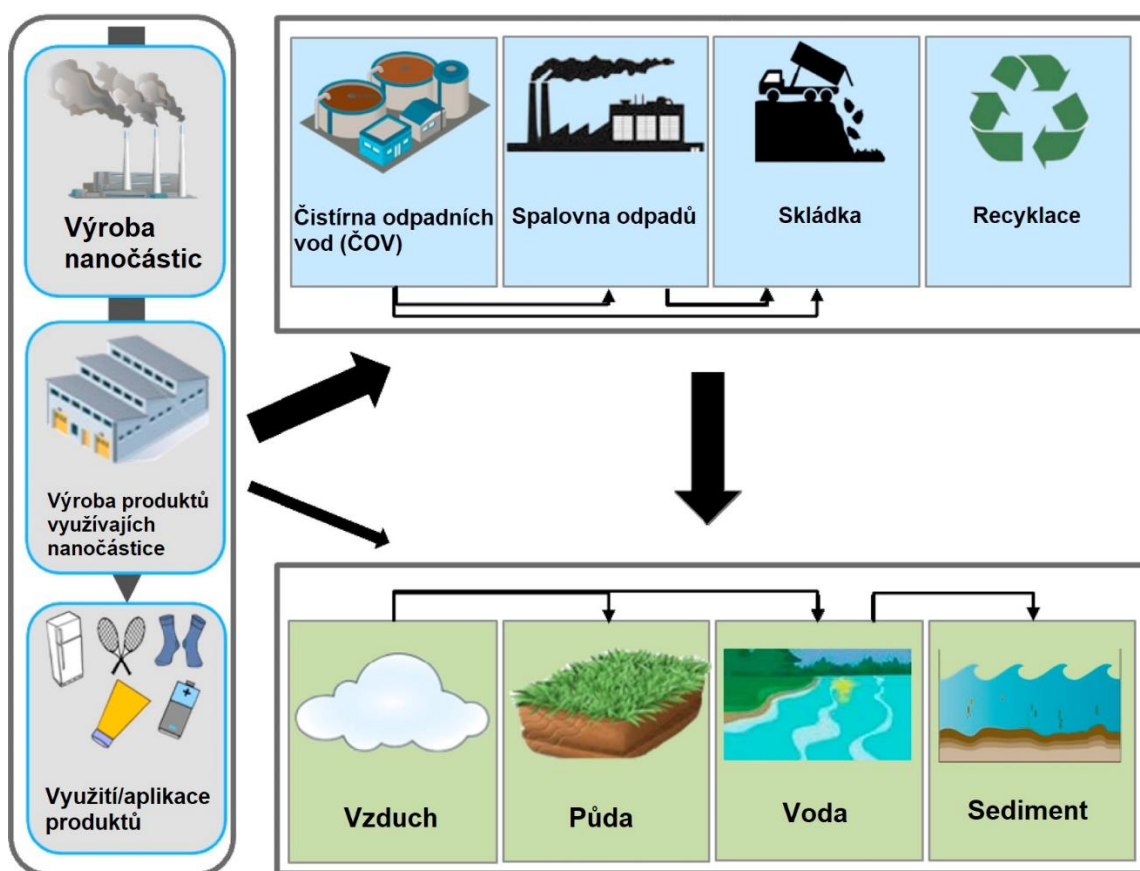
2.4 Vliv nanočástic na životní prostředí

Rozsáhlé využití nanočástic v řadě komerčních aplikací a stále se zvyšující objem výroby vyvolává obavy ohledně jejich vlivu na životní prostředí. I přes velký rozvoj výzkumu vlivu nanočástic na životní prostředí, jsou v této oblasti stále podstatné mezery. Způsobeno je to především velkým rozsahem a složitostí studované oblasti. Klíčovou mezerou ve znalostech je nedostatek údajů o koncentracích nanočástic v jednotlivých složkách životního prostředí. Nanočástice mají také díky své velikosti specifický vliv na životní prostředí z hlediska osudu, biodostupnosti a toxicity. Momentálně tedy panuje shoda, že nanočástice představují relativně malé riziko pro životní prostředí. Lze však předpokládat, že s rozvojem výzkumu a rozšíření nanočástic v životním prostředí se bude tento konsenzus rapidně měnit [73, 74].

2.4.1 Zdroje nanočástic v životním prostředí

Jak již bylo řečeno, nanočástice lze podle původu rozdělit na nanočástice vznikající nepřímo lidskou činností, záměrně vyrobené nanočástice a přírodní nanočástice. Nicméně, rozdíly mezi těmito třemi skupinami jsou často nejasné a dochází k jejich překryvu, např. některé nepřímo vznikající nanočástice lze považovat za přírodní. Zdrojem přírodních nanočástic jsou sopečné erupce a lesní požáry, tyto nanočástice celosvětově ovlivňují kvalitu ovzduší a tvoří převážnou část aerosolů v ovzduší [75].

Ke vzniku nanočástic také dochází při využívání spalovacích motorů, spalováním uhlí v elektrárnách a v motorech letadel. Například v městských oblastech jsou výfukové plyny z automobilů největším zdrojem nanočástic v ovzduší [75]. K uvolňování uměle vyrobených nanočástic do životního prostředí dochází v průběhu celého jejich životního cyklu: při jejich výrobě, při využívání produktů obsahující nanočástice a při zpracování odpadů (viz obr. 2.11) [76]. Nanočástice mohou být do životního prostředí uvolňovány i úmyslně při remediaci půdy a podzemních vod. Po prvotním transportu do některé ze složek životního prostředí mají nanočástice potenciál migrovat i do jiných složek [75]. Na základě dostupných dat a modelování je odhadováno, že do životního prostředí se ročně dostávají tisíce tun nejvíce využívaných nanočástic (Ag, TiO₂, ZnO...). Velká část z nich skončí v půdě, kam se dostává buď přímou aplikací nebo skrze skládky a používání kalu z ČOV [77].

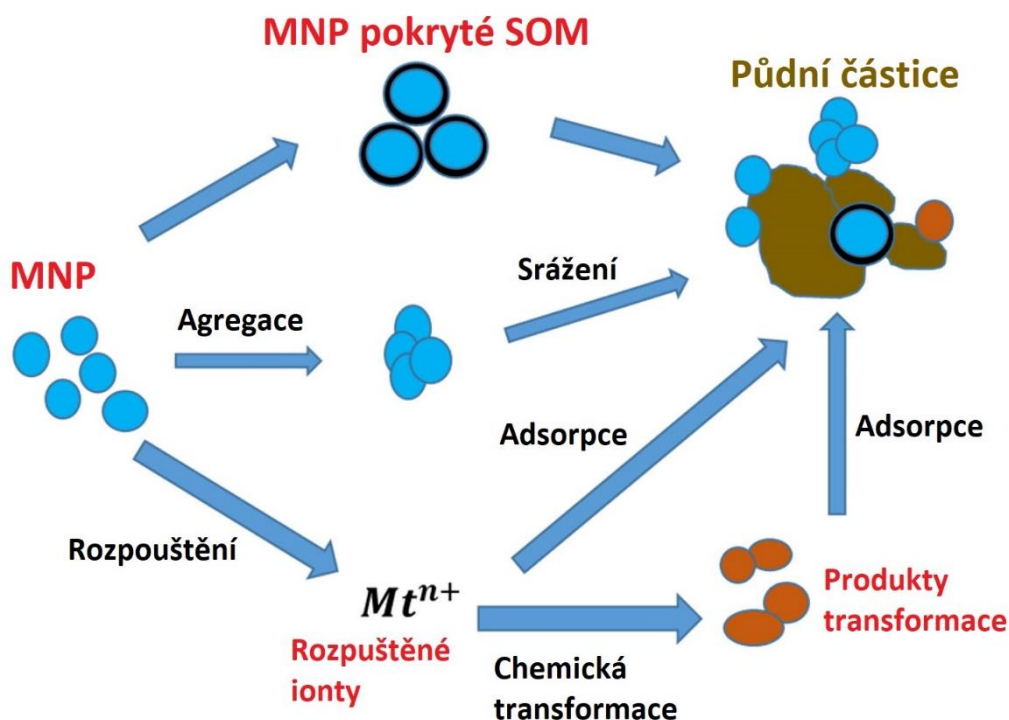


Obr. 2.11: model materiálového toku uměle vytvořených nanočástic. Převzato z [76] a upraveno.

2.4.2 Transformace nanočástic v životním prostředí

Nanočástice po vstupu do životního prostředí interagují s jeho složkami a dochází k jejich transformaci. Tyto interakce závisí jak na vlastnostech nanočástice, tak i na vlastnostech daného prostředí a jsou vysoce komplexní. Procesy probíhající při transformaci mohou být chemického, fyzikálního či biologického charakteru. Fyzikální procesy zahrnují agregaci, sedimentaci a depozici v porézním materiálu. Chemické procesy zahrnují rozpouštění a změnu speciace nanočástice, redoxní reakce a fotochemické reakce. Biologické procesy zahrnují

biodegradaci a biomodifikaci a většinou jsou zprostředkovány MO. Agregace nanočástic je ovlivněna přitažlivými a odpuzivými silami působícími na částice (van Der Waalsovy síly, elektrostatické interakce). Hlavní faktory ovlivňující agregaci nanočástic jsou pH, iontová síla, přítomnost dvoumocných iontů a množství/type přítomné organické hmoty. Například huminové a fulvinové kyseliny stabilizují nanočástice v roztoku zvyšováním jejich elektrostatické stability a sterickým bráněním. Hlavní transformační procesy nanočástic na bázi kovů (MNP, z angl. metal based nanoparticles) lze vidět na obr. 2.12 [74, 78].



Obr. 2.12: Hlavní transformační procesy nanočástic na bázi kovů (MNP) v životním prostředí. Převzato z [79] a upraveno.

2.4.3 Atmosféra

Jak již bylo řečeno nanočástice se do ovzduší dostávají jako součást výfukových plynů, při spalovacích procesech, a při sopečných erupcích a požárech. Povaha těchto nanočástic se různí podle jejich zdroje, například nanočástice z diesellových motorů jsou uhlíkové nanotrubičky a vlákna. Většina pevných nanočástic se však do ovzduší dostává z přírodních zdrojů [75]. Nanočástice v ovzduší ovlivňují jeho kvalitu, globální klima a zdraví člověka a zvířat. Na klima mohou mít nanočástice jak ochlazující, tak oteplovací efekt. Jejich přítomnost v atmosféře způsobuje rozptyl a absorpci přímého a odraženého slunečního záření. Hydrofilní částice pak mohou ovlivňovat kondenzaci vody v atmosféře [80].

2.4.4 Voda

Nanočástice ve vodním prostředí postupně agregují a ukládají se do sedimentů. Nicméně, podrobný mechanismus sedimentace různých nanočástic není příliš dobře prozkoumán, především v environmentálně relevantních koncentracích. Nanočástice se také mohou bioakumulovat v tělech bezobratlých vodních organismů, a to ve větším množství než větší

částice stejného složení. Bioakumulace nanočástic je navíc také ovlivněna jejich chemickým složením a tvarem. Ryby mohou nanočástice přijímat žábami nebo z potravy. Takto přijaté nanočástice pak mohou mít toxické účinky, například fullereny jsou toxické pro bezobratlé organismy a některé druhy ryb [74].

Nano-TiO₂ může mít toxické účinky na vodní organismy. Jeho předpokládaná koncentrace, při které ještě nedojde k žádnému účinku (PNEC, z angl. predicted no-effect concentration) byla stanovena na <1 µg/l pro vodní organismy. Ve vyšších koncentracích pak může mít toxické účinky na některé druhy řas, bezobratlých a ryb. Také může docházet k jeho akumulaci v buněčné tkáni těchto organismů [81–83]. Jeho rozpustnost ve vodě je prakticky nulová. Existuje několik druhů MO se schopností vázat Ti⁴⁺, ale jejich vliv na rozpustnost TiO₂ není příliš prozkoumán [83].

2.4.5 Půda

Významným zdrojem nanočástic v půdě je aplikace kalu z ČOV, ve kterém dochází k retenci nanočástic (např. Ag, ZnO, CeO₂, TiO₂, fullereny) [84]. I v půdním prostředí je osud nanočástic ovlivněn stejnými procesy jako ve vodném prostředí, a to především rozpouštěním, transformací a tvorbou agregátů. Avšak některé z procesů se v půdě výrazně odlišují od vodného prostředí, například difuzní transport. Kvůli tomu, že půda je velmi komplexní systém, je také obtížné určit, jak biodostupné budou nanočástice. Obecně lze však říci, že nanočástice jsou více biodostupné v nasycených půdách (všechny póry jsou zaplněny vodou) s hrubou texturou a nízkou iontovou silou a vysokou koncentrací DOM. V opačném případě můžeme očekávat malou biodostupnost nanočástic. Biodostupnost se také liší u různých organismů v závislosti na jejich způsobu příjmu potravy [74, 84].

Vliv nanočástic na vlastnosti půdy je oproti jejich vlivu na rostliny a půdní organismy méně prozkoumán. Množství studií věnující se vlivu nanočástic na fyzikální vlastnosti je velice omezené. Coe a kol. studovali vliv nanočástic CuO a Al₂O₃ na jílové minerály v půdě, konkrétně na jejich smršťování a tvorbu prasklin při vysychání půdy – bylo zjištěno, že přidání těchto nanočástic by mohlo vést ke zlepšení udržení struktury půdy za suchých podmínek [85]. Půdní pH je další důležitým parametrem půdy, který může být ovlivněn nanočásticemi. Vliv nanočástic na pH se může různit různých druzích půdy. Conway a Keller zjistili, že vybrané nanočástice oxidů kovů (TiO₂, CeO₂ a Cu(OH)₂) by mohly ovlivnit pH půdy zvýšením uvolňování vázaných iontů. Efekt nanočástic na půdní pH byl však silně závislý na typu půdy [86]. Nanočástice také mohou ovlivňovat půdní pH interakcí s kořeny rostlin a následnou zvýšenou tvorbou kořenových exudátů. Dostupnost důležitých prvků (N, P, K, Mg) může být také ovlivněna nanočásticemi kvůli jejich interakci s jílovými částicemi a SOM. Avšak hodnocení dostupnosti živin po aplikaci nanočástice je obtížné, protože dostupnost živin je ovlivněna více biochemickými procesy [1].

Z hlediska vlivu nanočástic na SOM je prozkoumáno především, jak je ovlivněna agregace nanočástic sorpcí organické hmoty. Nicméně vliv nanočástic na vlastnosti a složení SOM je prozkoumán podstatně méně. Moshe a kol. studovali vliv nanočástic CuO a Fe₃O₄ na vlastnosti půdy. Bylo zjištěno, že nanočástice neměly vliv na celkové množství organické hmoty, ale byly pozorovány mírné změny v jejím složení [87]. Práce Komendové a kol. byla zaměřena na

studium vlivu Pt nanočástic na vodu v SOM při různých vlhkostech vzduchu. Bylo zjištěno, že nanočástice Pt ovlivňují vlastnosti vody – došlo ke zvýšení pevnosti vodních molekulových můstků a snížení výparné entalpie, což může vést k rychlejšímu vysychání půdy [88]. Nuzzo a kol. studovali fotokatalytickou polymerizaci SOM s využitím nano-TiO₂. Polymerizací by měla vznikat stabilnější SOM, která lépe odolává mikrobiální degradaci. Výsledkem je pak zvýšená sekvestrace uhlíku a snížení emisí CO₂ z půdy. Bylo zjištěno, že nano-TiO₂ katalyzuje tvorbu kovalentních vazeb mezi molekulami tvořícími SOM [89]. Studium interakce huminových kyselin s nanočásticemi oxidů kovů se zabývala práce Yanga a kol. Nano-TiO₂ dle jejich výsledků tvoří silný komplex s fenolickými skupinami huminových látek, čímž došlo ke změně chemických vlastností huminových látek [90].

Efekt nanočástic na půdních organismy a růst rostlin je prozkoumán podstatně více. Nanočástice mohou ovlivňovat složení bakteriálních společenstev, snižovat tvorbu mikrobiální biomasy a ovlivňovat druhy bakterií spojené s fixací N, oxidací CH₄ a rozkládáním organických látek [91]. Du a kol. zjistili, že nanočástice TiO₂ a ZnO mají negativní vliv na růst pšenice a aktivitu půdních enzymů. Mechanismus toxicity obou nanočástic se lišil, u TiO₂ byly toxické účinky způsobeny přítomností nanočástic v buňkách a generováním ROS. U ZnO dochází k disociaci molekuly a toxicita je způsobena Zn²⁺ [92]. Ge a kol. taktéž studovali vliv nano-TiO₂ na půdní bakteriální společenstva. Zjištěním bylo, že TiO₂ ovlivňuje složení bakteriálního společenstva a snižuje jeho diverzitu, ale nemá vliv na vybrané půdní vlastnosti (obsah vody, organické hmoty, C, N, poměr C/N). Změny v bakteriálních společenstvech byly tedy způsobeny přímou toxicitou nano-TiO₂ [91]. Lapiéd a kol. se ve své práci zabývali vlivem nano-TiO₂ na žížaly. Konkrétně byl studován vliv nanokompozitů TiO₂ s povrchovou úpravou, využívaných v opalovacích krémech. Výsledky experimentu neukázaly zvýšenou mortalitu žížal, ale byla zvýšena apoptóza (programovaná smrt buňky) v kutikule a intestinálním epitelu žížal [93].

2.4.6 Lidské zdraví

Jak již bylo zmíněno, vlastnosti nanočástic se liší od vlastností částic s větší velikostí, což platí i pro toxické vlastnosti. Nelze tedy vyloučit, že nanočástice z materiálu, který je považován za zdraví nezávadný, může mít toxické účinky. Například TiO₂ s rozměry v řádech mikrometrů a více je považován za prakticky netoxický materiál, ale se zmenšující se velikostí částic narůstají jeho zánětlivé účinky na plicní tkáň [41]. Toxicita nanočástic obecně závisí na vlastnostech dané nanočástice a její interakci s buňkami. Povrchová úprava nanočástic také hraje významnou roli v jejich toxicitě. Obecně lze mechanismy interakce nanočástic s buňkami rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé interakce probíhají uvnitř buněk – dochází k přímé interakci nanočástic s jednotlivými buněčnými strukturami (mitochondrie, jádro atd.). Nepřímá interakce je způsobena generováním ROS, či disociací molekul nanočástice a uvolněním např. kationtů kovů [47].

Nanočástice mohou být přijímány vdechnutím, z potravy nebo kůží. Jejich velikost jim pak umožňuje jednodušší transport do oběhového a lymfatického systému. K nejvyšší expozici dochází u pracovníku ve výrobě nanočástic. Tito lidé jsou vystavováni řadě nanočástic s různými velikostmi, tvary a fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Je tedy nutné monitorovat

expozici a vyhodnotit zdravotní rizika, aby mohla být zaručena bezpečnost pracovníků. Jak přírodní, tak i uměle vyrobené nanočástice mohou mít negativní vliv na lidské zdraví. Například prach a popílek vznikající při lesních požárech, vulkanických erupcích a písečných bouřích mohou způsobovat respirační obtíže [94].

2.5 Termogravimetrie

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda založená na sledování hmotnosti vzorku v závislosti na teplotním programu. Výsledkem analýzy je termogravimetrická křivka popisující závislost změny hmotnosti na teplotě či na čase. Dalším užitečným výstupem je první derivace této křivky (DTG), která poskytuje informace o rychlosti hmotnostních změn. Ke změně hmotnosti vzorku může dojít při řadě procesů:

- Vypařování těkavých sloučenin a vody, desorpci a adsorpci plynů.
- Oxidaci kovů v přítomnosti vlhkosti či kyslíku.
- Termické dekompozici v inertní atmosféře za tvorby plynných produktů.
- Heterogenních reakcích vzorku s atmosférou (např. dekarboxylace, kondenzace).
- Změně vlastností feromagnetických materiálů s teplotou. Feromagnetické materiály ztrácí při určité teplotě své magnetické vlastnosti (Curieho teplota), což se projeví na záznamu termogravimetrické křivky [95].

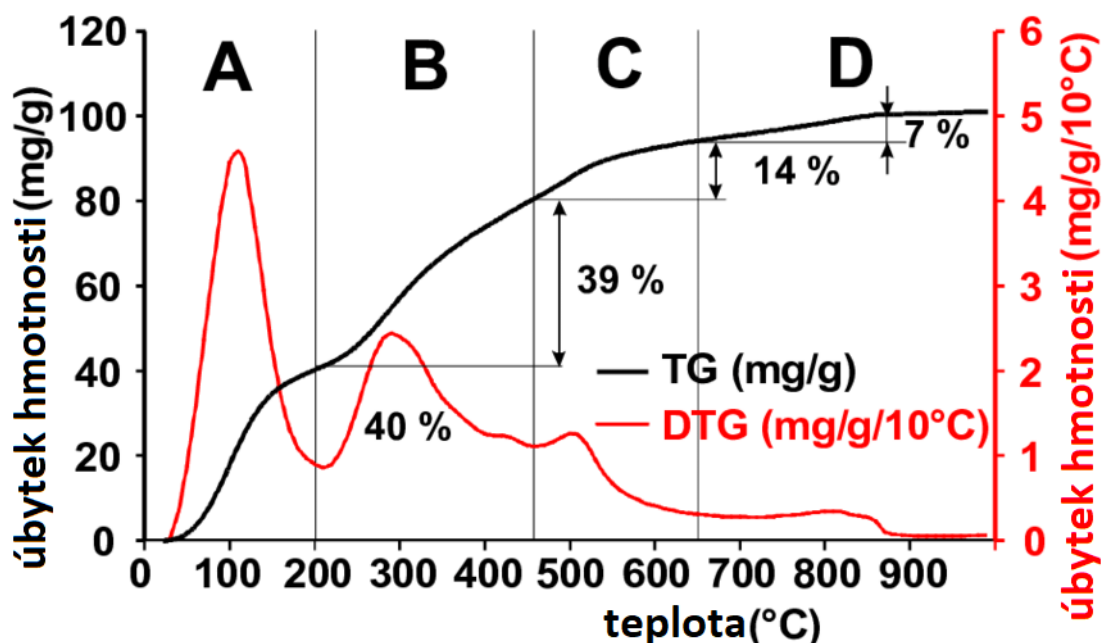
Základními částmi termogravimetru jsou zařízení pro ohřev vzorku (pec), váhy a vzorkovnice (pánvička). Samotné měření může být ovlivněno řadou faktorů, jako například rychlostí ohřevu a atmosférou, ve které měření probíhá (N₂, vzduch), úpravou vzorku a výběrem pánvičky. Pánvičky mohou být z aluminu (keramické), platiny a hliníku. Aluminové pánvičky lze zahřívat na vyšší teploty (až 1600 °C). Platinové pánvičky nelze zahřívat až na tak vysoké teploty, ale jejich výhodou je snadné čištění. TGA může být také využita ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS, z angl. mass spectrometry) nebo s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FTIR). Toto uspořádání umožňuje analýzu plynných produktů [95].

2.5.1 Termogravimetrie v analýze půd

Termogravimetrie je z hlediska analýzy půd hojně studovanou a využívanou metodou. Pro účely analýzy půdy je nejvíce využíván lineární teplotní program. TGA nám tedy poskytuje informace o termické a termooxidační stabilitě půdy, která je ovlivněna především interakcemi jednotlivých půdních složek. Spektrum možného využití termogravimetrie je velmi široké, může být využita ke zjištění poměru tepelně labilní a stabilní SOM, stability jednotlivých složek SOM, pro rozlišení mezi organickým a anorganickým uhlíkem [96]. Také může být využita k odhadu obsahu organického C, celkového N, karbonátů a jílu v půdě [97]. Výhodou termogravimetrie oproti klasickým metodám analýzy půdy je možnost měřit vzorky bez náročné předúpravy.

Termogravimetrická křivka půdy většinou obsahuje čtyři základní oblasti (viz obr. 2.13) odpovídající následujícím procesům:

- A. Odpařování volné vody do 100 °C, vázané vody do 200 °C
- B. Rozklad tepelně labilní SOM mezi 200 a 450 °C
- C. Rozklad organo-jílových komplexů mezi 450 a 550 °C
- D. Rozklad karbonátů při teplotách nad 550 °C [98].



Obr. 2.13: graf termogravimetrické křivky (TG, černě) a její první derivace (DTG, červeně). Převzato z [99] a upraveno.

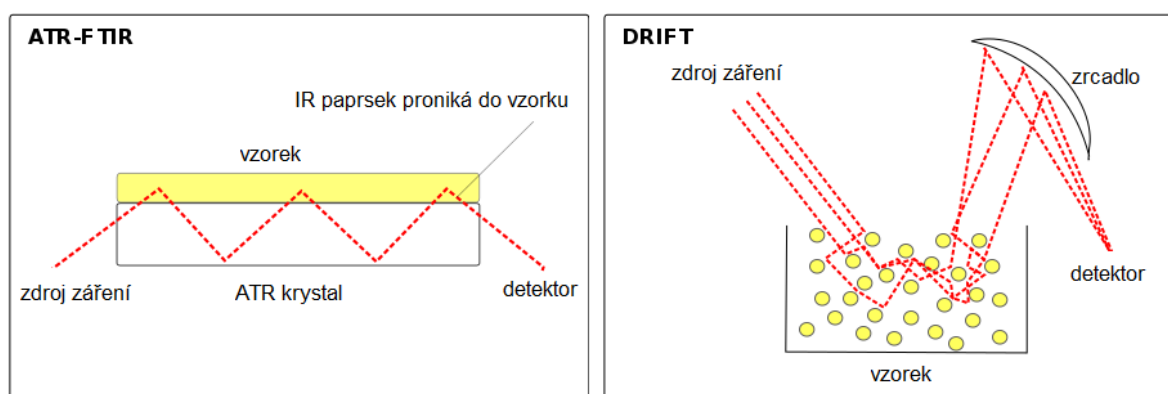
Pro možnost porovnání výsledků u rozdílných typů půd se používá alternativní přístup vyhodnocování dat. Tento přístup využívá stanovení hmotnostních úbytků v předem stanovených teplotních intervalech. Příkladem je stanovení hmotnostních ztrát v intervalech po 10 °C (TML, z angl. thermal mass losses) pro vysušené půdy vystavené zvolené relativní vlhkosti. Udržení stejné relativní vlhkosti je důležité pro získání TML při termodynamicky porovnatelných podmínkách. Hodnoty TML pro půdy korelují například s obsahem organického C, celkového N, jílu či s biologickou aktivitou [96]. Je možné využít i hmotnostní ztráty v rozšířeném intervalu (LTML, z angl. large thermal mass losses), které lze využít pro zjištění obsahu organického C a jílu pro řadu rozdílných typů půd [98]. Další možnou metodou vyhodnocení je autokorelace TML mezi sebou. Tato metoda je vhodná pro zjištění, jak spolu souvisí různé půdní vlastnosti s biogeochemickými cykly C a N [100].

2.6 FTIR spektrometrie

FTIR spektrometrie je analytická metoda založená na interakci infračerveného záření se vzorkem. Vlivem absorpce infračerveného záření vzorkem dochází ke změně rotačního nebo vibračního stavu molekul, protože infračervené záření nemá dostatečnou energii na to, aby změnilo elektronový stav molekuly. Výsledkem měření je tedy rotačně-vibrační spektrum, které lze využít při identifikaci látek a určování jejich struktury. Do oblasti infračerveného spektra spadají vlnočty od 13 000 d 10 cm⁻¹, dále se dělí na tři další oblasti [101]

- Blízká IR (NIR) – 13 000 až 4000 cm^{-1}
- Střední IR (MIR) – 4000 až 400 cm^{-1}
- Daleká IR (FIR) – $<400 \text{ cm}^{-1}$

Při měření lze využít více různých technik, mezi nejběžnější se řadí transmisní, metoda zeslabeného úplného odrazu (ATR – attenuated total reflection) a metoda využívající difuzního odrazu (DRIFT – diffuse reflection) (viz obr. 2.14). Transmisní metoda měření je jedna z nejstarších, funguje principu absorpce určitých vlnových délek infračerveného záření při průchodu vzorkem. Při analýze pevných vzorků vyžaduje namletí vzorků, smísení s bromidem draselným a slisování do pelety. Oproti ostatním metodám je náročnější na předpřípravu vzorku. ATR metoda nevyžaduje žádnou předpřípravu vzorku, ale umožňuje analyzovat vzorek pouze do hloubky několika mikrometrů. Je tedy vhodná pro analýzu pevných a kapalných látek. ATR krystal je z materiálu s vysokým indexem lomu, paprsek IR záření vstupuje do krystalu pod určitým úhlem, tak aby došlo k vnitřnímu odrazu. Odražený paprsek poté interaguje se vzorkem. Při DRIFT měření infračervený paprsek dopadá na povrch vzorku a je odražen v různých směrech. Tento druh odrazu se nazývá difuzní odraz. Vlnová délka a intenzita odraženého záření pak poskytují informace o struktuře vzorku. DRIFT měření je vhodné především na analýzu práškových vzorků či vláken [101].



Obr. 2.14: schéma metod měření. Převzato z [102] a upraveno.

2.6.1 FTIR spektrometrie v analýze půd

FTIR spektrometrie je užitečným nástrojem ke studiu půdy. Mezi velké výhody této metody patří rychlost analýzy, nedestruktivnost a možnost analyzovat vzorky bez předúpravy. Díky širokým možnostem využití se řadí mezi běžně využívané metody analýzy půd, lze ji využít na kvalitativní i kvantitativní analýzu půdy. Jedno spektrum lze využít k predikci řady půdních vlastností, k bližšímu pochopení struktury půdní organické hmoty i minerální složky půdy. Pro měření vzorků půdy lze využít více metod – transmisní, ATR, DRIFT. Transmisní metoda měření je nejstarší metoda využívána k měření půdních vzorků. Vzhledem k časově a pracovně náročné přípravě vzorků se již příliš nevyužívá. DRIFT vyžaduje minimální přípravu vzorků, před analýzou je vzorek vhodné rozemlít, aby byl vzorek lépe homogenizován. Výhodou ATR měření je možnost pracovat s nevysušenými vzorky. ATR metoda je tedy vhodná pro studium půdních procesů probíhajících v kapalném prostředí či na rozhraní kapaliny a pevné fáze [103, 104].

I přesto, že je půda velmi složitá matrice, lze jednotlivé píky a pásy přiřadit charakteristickým funkčním skupinám, viz tab. 2.2. FTIR spektrometrii lze tedy využít k identifikaci složení anorganické i organické složky půdy [105, 106]. Pásky odpovídající organickým složkám můžeme najít v rozsahu 3100 až 2800 cm^{-1} , mezi 2600 až 1650 cm^{-1} nalezneme pásy odpovídající minerálním složkám půdy. Z minerálních složek půdy lze pomocí FTIR spektrometrie rozlišit například kaolinit, křemen, vápenec, gibbsit, illit a smektitové minerály [107]. Také je možné využití na in-situ monitoring probíhajících procesů jako je například tvorba minerálů a zvětrávání půd [104].

Organická hmota tvoří oproti anorganickým složkám relativně malou část půdy, ale i tak lze pomocí FTIR spektrometrie analyzovat její složení [104, 108]. Problémem však je určit, které oblasti spektra jsou ovlivněny pouze organickou složkou půdy. MIR spektra půd obsahují více oblastí, které jsou ovlivněny minerálními složkami půdy. Při studiu SOM je tedy důležité vzít v potaz interference s minerální složkou půdy. Přítomnost aluminosilikátů způsobuje přítomnost píku s vlnočtem 3620 cm^{-1} (valenční vibrace OH skupiny). Oblast mezi 1790 a 2000 cm^{-1} je také ovlivněna aluminosilikáty. V oblasti mezi 2995 a 2860 cm^{-1} absorbují karbonáty, což způsobuje interferenci s pásem alifatického CH. Mezi 1280 a 1070 cm^{-1} absorbují silikáty a mohou tím pádem interferovat s karbonyly a dalšími funkčními skupinami. Jedním ze způsobů úpravy půdy minimalizujících vliv minerální složky půdy je suchý rozklad (např. 3 hodiny při 550 °C). Při suchém rozkladu se zbavíme organického C a po odečtu spektra před rozkladem a po rozkladu získáme spektrum s lépe rozpoznatelnými píky náležejícími SOM. Níže lze vidět tabulku (tab. 2.2) s přibližnými vlnočty charakteristických vibrací přítomných v MIR spektru půdy.

Tab. 2.2: vlnočty charakteristických vibrací v IR spektru půdy [104, 109–111]

Vlnočet [cm^{-1}]	Intenzita	Přiřazení	Funkční skupina
3600 - 3700	v	v (OH)	-OH (jíly a oxidy železa)
3380	m-s	ν_s (NH_2)	NH (amid)
2850 - 2920	w	v (CH)	alifatické -CH
1700	vs	v (C=O)	-C=O (karbonyl)
1670	s	v (C=O)	-CO-NH ₂
1610	s	ν_{as} (COO^-)	-COO ⁻
1620 – 1570	v	v (C=C)	aromáty
1590 – 1500	s	δ (NH)	-CO-NH-
1430	s	v (C-O)	karbonáty
1427	w	δ (OH)	-C (karboxyl)
1410	s	δ_d (CH_3)	C-H (alifatické)
1320	s	δ (COH)	C-OH
1160	s	ν_s (COC)	polysacharidy
1000 – 1080	s	v (CO)	C-O (celulóza)
870	s	γ (CH)	C-H a C=C (aromáty)
700 – 400	s	v (SiO)	Si-O (fylosilikáty)

Dalším možným způsobem, jak využít FTIR spektrum, jsou poměry intenzit či ploch významných pásů – takto lze zjistit například stupeň degradace půdní organické hmoty nebo jak moc je půdní organická hmota hydrofobní. Tento způsob vyhodnocení také může minimalizovat anorganické interference [110]. Stupeň hydrofobicity lze vyjádřit poměrem intenzit pásů odpovídajících hydrofobním funkčním skupinám (-CH) ku hydrofilním funkčním skupinám (-CO) [112]. Poměr ploch píků aromatických funkčních skupin (1620 cm^{-1}) ku alifatickým (2930 cm^{-1}) vyjadřuje stupeň degradace půdní organické hmoty [113]. Stabilitu půdní organické hmoty lze také vyjádřit poměrem intenzit píků karboxylátů ku polysacharidům [110].

Klasické metody stanovení půdních parametrů jsou drahé, časově náročné a díky tomu se často omezují na menší počet vzorků. Využití spektroskopických metod se jeví jako vhodnou alternativou právě díky nižší ceně analýzy a jednodušší přípravě vzorku, lze je také využít in-situ. Pomocí IR spektrometrie lze predikovat řadu půdních vlastností: obsah vody, jílu, písku, frakcí organického C, anorganického C, půdní organické hmoty, N, Ca, Mg, pH, ale i koncentraci polutantů (As, Cd, Hg a Pb). Pro předpovídání půdních vlastností je však zapotřebí využití sofistikovaných statistických metod pro vytvoření modelu a následnou predikci půdních parametrů. Tvorba modelů probíhá za využití referenčních dat a příslušných spekter. Referenční data je zapotřebí stanovit pomocí klasických laboratorních metod. Nejčastěji využívané regresní metody jsou PCR (principal components regression) a PLSR (partial least squares regression) [111, 114].

3 CÍL PRÁCE

Jak již bylo řečeno, nano-TiO₂ je jedním z nejvyužívanějších nanomateriálů, nevyhnutelně tak dochází i ke kontaminaci všech složek životního prostředí těmito nanočásticemi. Doposud vydané práce v oblasti vlivu nano-TiO₂ na půdu se zabývaly především vlivem na půdní biotu, vodu v půdě a také transportem nanočástic v půdním prostředí. Jednou z prakticky neprozkoumaných oblastí je vliv fotokatalytických vlastností nano-TiO₂ na půdu. Nano-TiO₂ po ozáření může katalyzovat řadu reakcí. V přítomnosti vody je to vznik hydroxylového radikálu, čehož je využíváno při degradaci organických polutantů. Nelze tedy vyloučit možnost fotokatalytické degradace SOM v půdě kontaminované TiO₂. Na druhou stranu je však možné, že TiO₂ katalyzuje i fotokatalytickou polymerizaci molekul SOM, což potvrzuje práce Nuzzo a kol [89].

Cílem této práce tedy je objasnit, jaký je vliv těchto nanočástic na půdu po ozáření. Pro tyto účely byly připraveny vzorky půdy s různými koncentracemi dvou druhů nanočástic TiO₂ (anatas, rutil), které byly ozařovány od 4 dnů po 10 dnů za různých vlhkostí půdy. Pro vyhodnocení vlivu byly použity dvě odlišné analytické metody – termogravimetrie a FTIR spektrometrie. V případě FTIR spektrometrie byly pro vyhodnocení dat využity dvě různé veličiny, absorbance a plochy píků. Z výše uvedené diskuze tedy vyplývají tyto otázky:

- Dochází v půdě kontaminované TiO₂ a ozářením UV zářením k reakcím způsobujícím úbytek organické hmoty nebo bude docházet k polymerizaci SOM?
- Lze zjistit, jaké molekuly, případně části SOM/půdy jsou ovlivněny/ účastní se těchto reakcí?
- Je možné pozorovat rozdíly mezi vlivem anatasu a rutilu?
- Jaký je vliv koncentrace nano-TiO₂, doby ozáření a vlhkosti na vlastnosti půdy?
- Jsou zvolené analytické metody vhodné pro studium změn v půdě v důsledku působení nanočástic TiO₂?
- Který způsob vyhodnocení FTIR dat je lepší pro účely této práce (absorbance vs. plochy píků)?

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie, pomůcky a přístroje

- Nanočástice TiO₂ – anatas (<25 nm) (Sigma-Aldrich, USA)
- Nanočástice TiO₂ – rutil (20 nm) (Centrum Organické Chemie, Rybitví)
- Uhličitan draselný p.a. (PENTA s.r.o., Chrudim)
- UV lampa
- Optometr X1 (Gigahertz-Optik, Německo)
- Termogravimetr TGA 550 (TA Instruments, USA)
- Alumina pánvičky (TA Instruments, USA)
- FTIR spektrometr Alpha II (Bruker, USA)
- Ultrazvukový dispergátor Powersonic UCC 10
- Analytické váhy
- Běžné laboratorní vybavení

4.2 Stanovení polní vodní kapacity

Pro přípravu vzorků byla použita půda typu hnědozem, konkrétně frakce s velikostí částic <2 mm (jemnozem). Půda byla dodána pracovníky Mendelovy univerzity v Brně. Hnědozemě obsahují v průměru okolo 1,8 % humusu a vyskytují se v rovinatém či mírně zvlněném reliéfu nižších a středních poloh. Obecně patří ke kvalitním zemědělským půdám a jsou vhodné především k pěstování obilovin [115]. Před samotnou přípravou vzorků byla u této půdy stanovena polní vodní kapacita. Půda byla navážena do plastových kelímků se síťovaným dnem, které umožňovalo průtok vody. Celkem bylo provedeno 5 opakování, při každém bylo naváženo přibližně 7 g půdy. Kelímky s půdou byly umístěny na keramickou desku propojenou s mechanismem na nastavení výšky vodního sloupce. Nejprve byla výška vodního sloupce nastavena tak, aby došlo k nasycení půdy v kelímcích vodou. Po cca 24 hodinách byly vzorky znovu zváženy a umístěny zpět na keramickou desku a hladina vodního sloupce byla nastavena tak, aby hodnota pF byla rovna 1,8. Po dalších 24 hodinách byly vzorky opět zváženy a z hmotnostních rozdílů vzorků před experimentem a po experimentu byla vypočtena polní vodní kapacita.

4.3 Příprava vzorků

Do kádinek bylo odváženo vždy 20 g gramů této půdy. Nanočástice byly dávkovány ve formě suspenze, tak aby hmotnostní koncentrace v suché půdě byla 1 % a 5 %. Před přidáním nanočástic k půdě byl na suspenzi aplikován ultrazvuk, aby nedocházelo k agregaci nanočástic. Po přidání suspenze k půdě byly vzorky důkladně homogenizovány. Takto připravené vzorky byly sušeny týden na vzduchu a 14 dní v exikátoru při vlhkosti 43 %. Této vlhkosti bylo dosaženo umístěním kádinky s přesyceným roztokem uhličitanu draselného a Petriho miskou s krystalickou formou této chemikálie do exikátoru. V průběhu sušení byly vzorky několikrát homogenizovány.

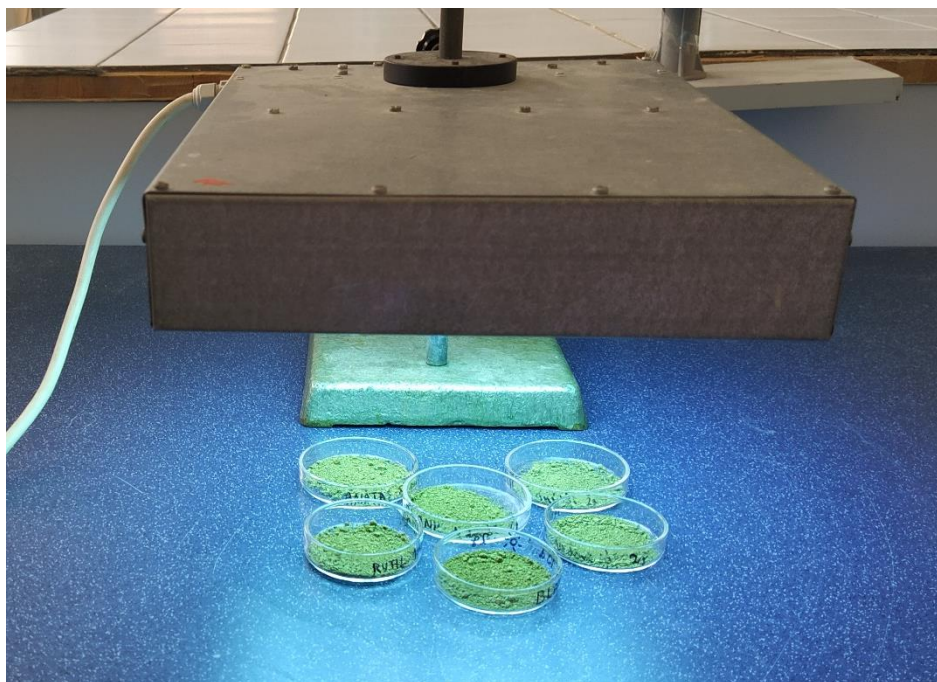
4.4 Ozařování vzorků

Po vysušení v exikátoru byly vzorky ozařovány UV lampou, intenzita ozáření (irradiance) se pohybovala mezi 40 a 50 W/m² (45 W/m² je irradiance kolmého poledního slunečního záření v UVA oblasti ve střední Evropě) [116]. Dávka UV záření byla vypočtena jako násobek doby ozáření v sekundách a irradiance ve W/m². V tab. 4.1 lze vidět jednotlivé hodnoty dávek UV záření. Pro ilustraci bylo také vypočteno za kolik dní by se dosáhlo dané dávky UV záření v létě. Tento počet dní byl vypočten jako podíl dávky UV záření ku průměrné denní dávce UV v letních měsících. Průměrná denní dávka v letních měsících (21.6. – 23.9.) byla vypočtena z dat dostupných na webových stránkách ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav) pro meteorologickou stanici v Brně-Tuřanech za rok 2022 [117]. ČHMÚ poskytuje informace o denní dávce celkového slunečního záření, z něhož 4,75 % je tvořeno UVA zářením. Průměrná dávka UV záření byla tedy brána jako 4,75 % průměrné dávky celkového slunečního záření [118]. Počet dní v létě byl získán jako podíl celkové dávky UV záření ku průměrné denní dávce UVA záření v létě.

Tab. 4.1: dávky UV záření

počet dní	dávka [kJ/m ²]	počet dní v létě (průměr za červen - září, 2022)
0	0	0
4	15552	17
7	27216	30
10	38880	43

Pro ozařování byly vždy naváženy dva gramy daného vzorku, vzorky byly ozařovány suché i ovlhčené (viz obr. 4.1). Ovlhčené vzorky byly ozařovány při dvou různých vlhkostech – jednonásobku a dvojnásobku polní vodní kapacity. V případě jednonásobku polní vodní kapacity bylo ke 2 g vzorku přidáno 0,9 ml vody, v případě dvojnásobku pak 1,8 ml vody. Ozařování suchých vzorků bylo provedeno pouze u vzorků s 1 % nano-TiO₂ po dobu 3, 5, 7 a 10 dní. Ovlhčené vzorky s 1 % i 5 % nano-TiO₂ byly ozařovány po dobu 4, 7 a 10 dní. Aby se zabránilo vysychání vzorků při ozařování, byly vzorky přikryty PE folií. Po ozařování byly vzorky umístěny opět do exikátoru a vystaveny vlhkosti 43 %.



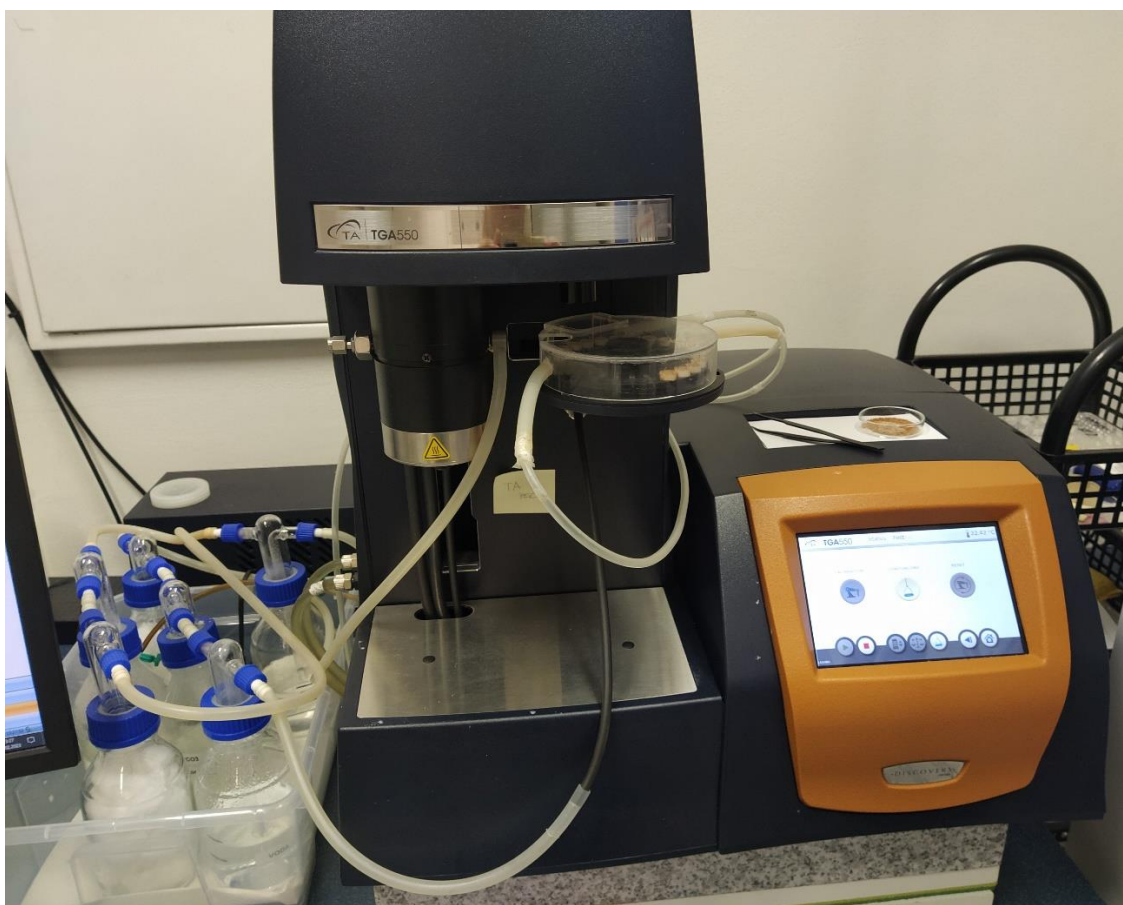
Obr. 4.1: ozařování vzorků UV lampou

4.5 Termogravimetrie

Vzorky byly měřeny po vysušení v exikátoru po dobu 7 až 14 dnů při relativní vlhkosti 43 %. Vzorky byly dávkovány do aluminových pánviček, samotné měření probíhalo ve vzduchové atmosféře s relativní vlhkostí 43 %. Této vlhkosti bylo dosaženo připojením přístroje k systému tří promývacích lahví – s vodou, přesyceným roztokem uhličitanu draselného a vatou. Lahev s uhličitanem draselným sloužila k zajištění dané relativní vlhkosti a lahev s vatou k filtrování nečistot. Každý vzorek byl měřen vícekrát, tak aby byly získány tři shodné záznamy. Odlehlá měření byla vyloučena. Parametry měření jsou shrnuty v tab. 4.2.

Tab. 4.2: parametry měření

Reakční plyn	Vzduch (relativní vlhkost 43 %)
Průtok reakčního plynu	60 ml/min
Rychlost ohřevu	5 °C/min
Počáteční teplota	cca 25 °C
Koncová teplota	700 °C
Materiál pánvičky	alumina



Obr. 4.2: termogravimetr TGA 550 modifikovaný na měření při relativní vlhkosti 43 %

4.6 FTIR spektrometrie

Měření bylo taktéž prováděno po ekvilibraci vzorků po dobu 7 až 14 dnů při relativní vlhkosti 43 %. Pro měření byl využit DRIFT modul spektrometru Alpha II. Před samotným měřením bylo změřeno pozadí přístroje, aby se předešlo nežádoucím interferencím. K měření pozadí byla využita speciální zlatá reference. Vzorek byl poté dávkován do speciální vzorkovnice a umístěn do přístroje. Každý vzorek byl měřen dvakrát a přibližně každé desáté měření bylo změřeno pozadí přístroje. Parametry měření lze vidět v tab. 4.3.

Tab. 4.3: parametry měření

Rozlišení	4 cm ⁻¹
Počet scanů (vzorek)	128
Počet scanů (pozadí)	24
Rozsah	4000 cm ⁻¹ až 400 cm ⁻¹

Změřená spektra byla dále zpracována v programu OPUS. Byla provedena integrace spekter. Získané plochy píků pak byly společně s absorbancemi vybraných charakteristických píků využity pro statistické vyhodnocení. Ke statistickému vyhodnocení byl využit software R, byla provedena analýza hlavních komponent (PCA) a korelační analýza. PCA se používá k redukci počtu proměnných a k vizualizaci vícerozměrných dat. Původní proměnné jsou lineárně

transformovány na nové, nekorelované proměnné – hlavní komponenty. Dochází tak k redukci počtu proměnných bez velké ztráty původních informací. Základním znakem každé hlavní komponenty je její rozptyl, tj. jaký podíl z celkového rozptylu původních dat je zahrnut v hlavní komponentě. Hlavní komponenty jsou řazeny od nejvyššího rozptylu k nejmenšímu, první hlavní komponenta tedy obsahuje nejvíce informací o rozptylu původních dat. Dalším důležitým pojmem jsou tzv. komponentní váhy (zátěže), které poskytují informace o vztahu mezi původními proměnnými a hlavními komponentami [115].

Korelační analýza se využívá pro zjištění závislosti mezi dvěma náhodnými veličinami, v našem případě byla zkoumána závislost intenzity nebo plochy píku na době, resp. dávce ozáření. Pro korelační analýzu byl využit Pearsonův korelační koeficient (r). Pearsonův korelační koeficient se používá pro vyjádření síly lineárního vztahu mezi dvěma proměnnými a může nabývat hodnot od -1 do $+1$. Korelační koeficient $r = +1$ značí dokonalou přímou lineární závislost, $r = -1$ značí dokonalou nepřímou lineární závislost. Sílu korelace lze popsat i slovně [119]:

- 0,00 – 0,19 velmi slabá
- 0,20 – 0,39 slabá
- 0,40 – 0,59 střední
- 0,60 – 0,79 silná
- 0,80 – 1,00 velmi silná

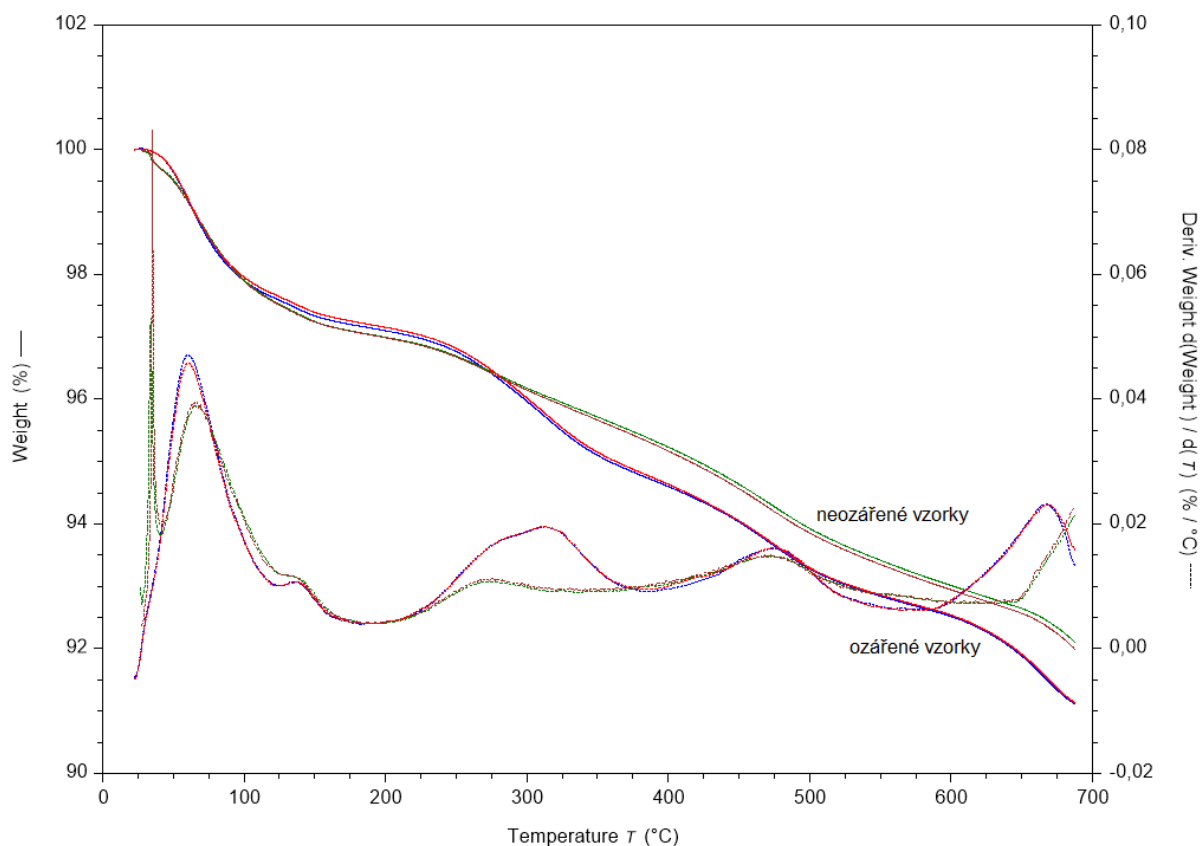
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány a diskutovány získané výsledky. Nejprve jsou zmíněny výsledky termogravimetrické analýzy a FTIR analýzy. Dále se tato kapitola věnuje výsledkům statistické analýzy, která byla využita pro odhalení vztahu mezi ozářením a případnou změnou molekulární struktury půdní organické hmoty (SOM). Koncentrace nanočástic (1 hm. %, 5 hm. %) byly zvoleny tak, aby nanočástice po homogenizaci alespoň částečně pokryly povrch půdních částic. Více realistickou, ale stále poměrně vysokou, koncentraci nano-TiO₂ v půdě představuje 1 %. Vysoká koncentrace syntetických nanočástic je především v půdách, na které byl aplikován kal z čistíren odpadních vod (je odhadováno, že kal z ČOV může obsahovat kolem 4 g/kg nano-TiO₂) [120]. Nanočástice s obsahem titanu se také v půdách vyskytují přirozeně, a to především ve formě anatasu, rutilu, či ilmenitu [121]. Obsah 1 % nano-TiO₂ v půdě by tedy mohl být způsoben kombinací výše zmíněných faktorů – dlouhodobé aplikace kalu z ČOV a přirozeného obsahu nano-TiO₂ v půdě.

V této diplomové práci byly nejprve provedeny experimenty s 1 % nano-TiO₂. Potom, co bylo zjištěno, že po kontaminaci 1 % nano-TiO₂ nelze pomocí zvolených analytických metod spolehlivě sledovat žádné změny, bylo přistoupeno k experimentům s 5 hm. %. Tato koncentrace už není environmentálně relevantní, koncentrace však byla zvýšena proto, aby bylo možné pozorovat a posoudit, jaký je mechanismus působení nano-TiO₂ v kombinaci s UV zářením. Nutno dodat, že ozařované půdy byly vystaveny jak UV, tak i viditelnému záření, přičemž každá složka světla mohla ovlivňovat jiný parametr. Zatímco přidaný TiO₂ byl citlivý na UV záření, půdní mikroorganismy mohly reagovat na viditelnou část spektra.

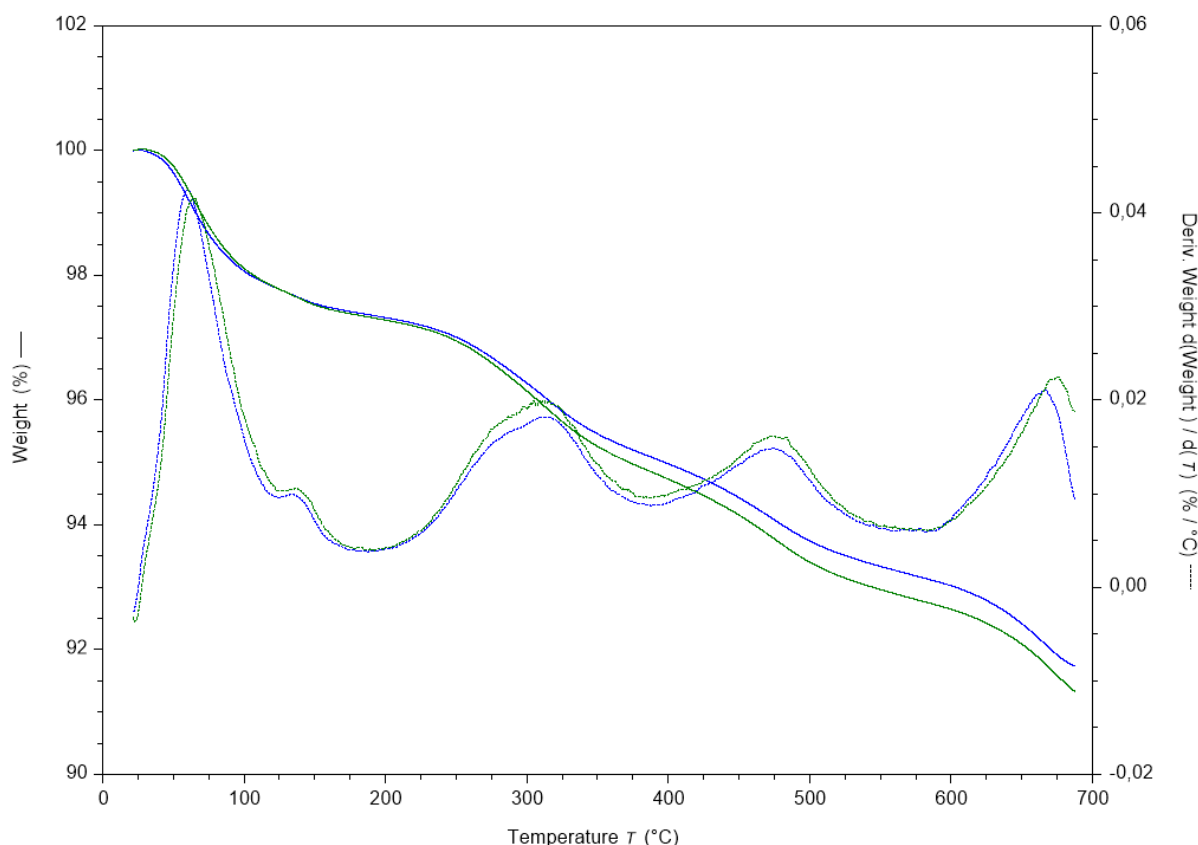
5.1 Termogravimetrická analýza

TGA byla použita jako první metoda analýzy ozářených a neozářených vzorků. Jak již bylo zmíněno, výstupem této analýzy je křivka zobrazující úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě, na obr. 5.1 níže lze vidět tuto křivku pro neozářené vzorky půdy (1 % anatasu a slepý vzorek) a vzorky ozařované 7 dní při vlhkosti rovné 1x polní vodní kapacity (1 % anatasu a slepý vzorek). Lze zde vidět jasný rozdíl mezi ozářenými a neozářenými vzorky, kdy okolo 250 °C dochází k rozchodu těchto dvou křivek. Při těchto teplotách dochází k termickému rozkladu tepelně labilní části SOM. Teplotní úbytek v rozsahu od 200 °C do 300 °C silně koreluje s mikrobiologickými parametry půdy, takže se zde mohl projevit vliv ozářením na půdní mikroorganismy [122]. Je známo, že záření, především ve viditelné oblasti a určité intenzity může mít na mikrobiální aktivitu pozitivní efekt. Zvýšená mikrobiální aktivita vede k nárůstu biomasy, což se projeví vyšším hmotnostním úbytkem v rozsahu teplot od 200 °C do 300 °C [123–126]. Při použití této metody však nebylo možné rozlišit mezi vzorky s obsahem 1 % TiO₂ a slepým vzorkem, jak lze vidět na obr. 5.1 (zelená a hnědá křivka – neozářené vzorky, modrá a červená – ozářené vzorky). Nelze tedy s jistotou říci, zda jsou tyto výsledky způsobeny nedostatečnou citlivostí metody nebo tím, že takto nízká koncentrace nano-TiO₂ nezpůsobuje žádné změny v půdě.



Obr. 5.1: hmotnostní úbytek vzorků v závislosti na teplotě

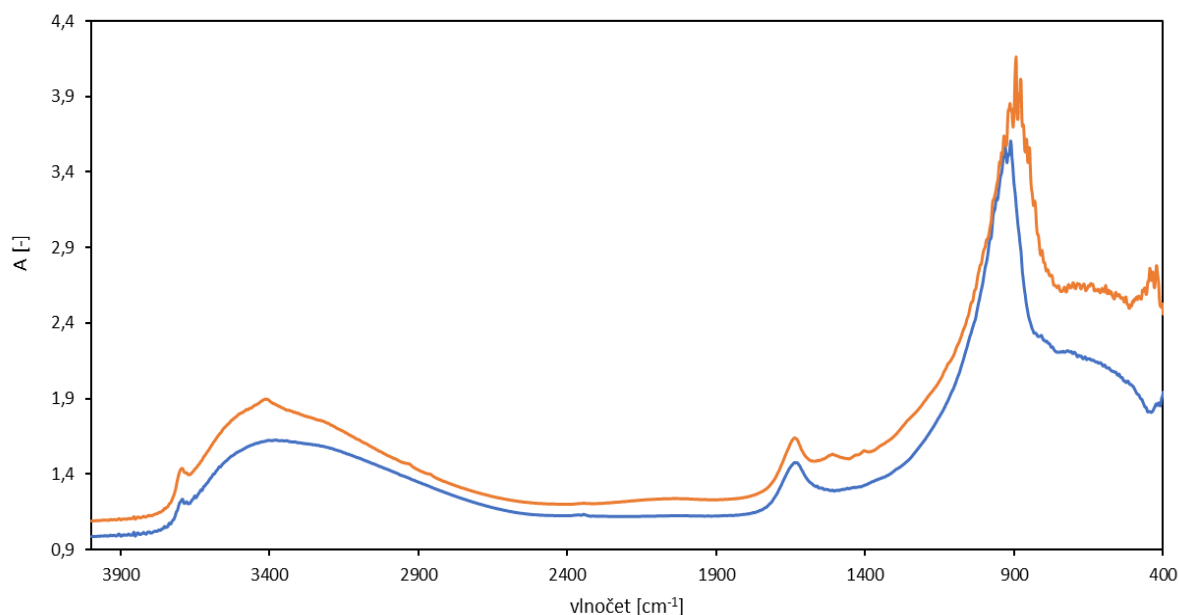
V případě 5% vzorků již bylo možné v některých případech rozlišit mezi vzorky s obsahem TiO_2 a slepými vzorky, na druhou stranu však nebylo možné rozlišit mezi neozářenými a ozářenými vzorky s obsahem TiO_2 . Obr. 5.2 zobrazuje hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě a jeho první derivaci podle teploty pro vzorek s obsahem 5 % anatasu (modrá) a slepý vzorek (zelená), oba vzorky byly ozařovány 7 dní při 1x polní vodní kapacity. Hmotnostní úbytky se začínají navzájem lišit v oblasti okolo 250 °C, u vzorku s obsahem anatasu je hmotnostní úbytek nižší, což značí nižší obsah labilní organické hmoty tepelně degradovatelné v této oblasti. Jinými slovy, přítomnost 5 % TiO_2 způsobila snížení obsahu labilní organické hmoty. Vzhledem k tomu, že však nebylo možné od sebe rozlišit neozářené a ozářené vzorky s 5 % nano- TiO_2 nelze nastalé změny přisuzovat fotokatalytickým vlastnostem nano- TiO_2 . Jak již bylo zmíněno v teoretické části nano- TiO_2 může také působit toxicky na půdní mikroorganismy, což by vysvětlovalo snížený obsah biomasy u vzorků s 5 % nano- TiO_2 [91, 92]. Stejně jako u vzorků s 1 % nano- TiO_2 je však nutné vzít v potaz, že citlivost TGA pravděpodobně není dostatečná pro sledování změn způsobených nano- TiO_2 .



Obr. 5.2: hmotnostní úbytek vzorku v závislosti na teplotě, 5 % anatasu (modrá) a slepý vzorek (zelená)

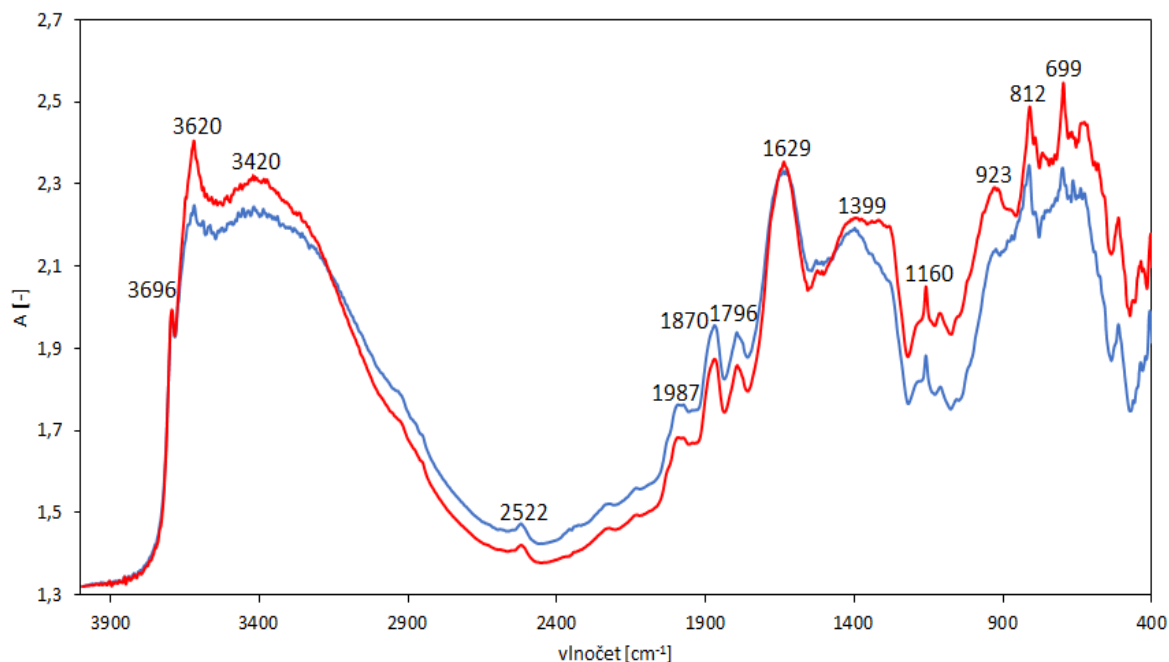
5.2 FTIR spektrometrie

FTIR spektrometrie byla zvolena jako další metoda analýzy, která na rozdíl od fyzikálně-chemické metody TGA analyzuje chemickou strukturu půdy. Jak již bylo zmíněno, k získání spekter byl využit spektrometr Alpha II s DRIFT modulem a spektra byla pro další analýzu zintegrována, příklad zintegrovaného spektra lze nalézt v kapitole PŘÍLOHY (obr. 12.1). Obr. 5.3 obsahuje spektrum obou použitých forem nano-TiO₂, anatasu (modrá) a rutilu (červená). Široký pás s vlnočtem okolo 3400 cm⁻¹ je způsoben valenční vibrací OH skupin, pík s vlnočtem 1630 cm⁻¹ deformační vibrací OH skupin. Tyto dva pásy jsou tedy důsledkem adsorpce vzdušné vlhkosti na povrchu TiO₂. Výrazný pík s vlnočtem 860 cm⁻¹ je způsoben valenční vibrací Ti-O-Ti [127].



Obr. 5.3: spektrum anatasu (modrá) a rutilu (červená)

Obr. 5.4 zobrazuje spektra neozářené půdy s 5 % anatasu a půdy bez nano-TiO₂ (slepý vzorek). Píky při 3696 a 3620 cm⁻¹ náleží valenčním vibracím OH skupin přítomných v jílech a oxidech železa a také ve volné vodě i vodě adsorbované na povrchu SOM. Při 3420 cm⁻¹ se projevuje valenční vibrace amidové skupiny a OH skupiny alkoholů, karboxylových kyselin a fenolů. Pík při 2522 cm⁻¹ je způsoben karbonáty. Vlnočť 1987 cm⁻¹ náleží SiO₂ a valenční vibraci karboxylové skupiny. Přítomnost píků s vlnočtem 1870 a 1796 cm⁻¹ je způsobena valenční vibrací karboxylové skupiny karboxylových kyselin. Valenční vibrace dvojně vazby v aromatických sloučeninách a deformační vibrace amidové skupiny se projevují přítomností píku s vlnočtem 1629 cm⁻¹. Širší pás s vlnočtem přibližně 1399 cm⁻¹ je způsoben deformační vibrací vazby C-H v alifatických sloučeninách a také karbonáty. Pík s vlnočtem 1160 cm⁻¹ je způsoben valenční vibrací vazby C-O v polysacharidech, polyalkoholech a etherech a také valenční vibrací Si-O v silikátech. Taktéž pík s vlnočtem 923 cm⁻¹ je způsoben valenční vibrací Si-O v silikátech a aluminosilikátech. Pík při 812 cm⁻¹ náleží deformační vibraci vazby C-H v aromatických sloučeninách. Přítomnost píku s vlnočtem 699 cm⁻¹ je způsobena valenční vibrací vazby Si-O-Si v silikátech [104, 109–111]. Tab. 5.1 obsahuje píky, které byly využity pro další vyhodnocení dat.



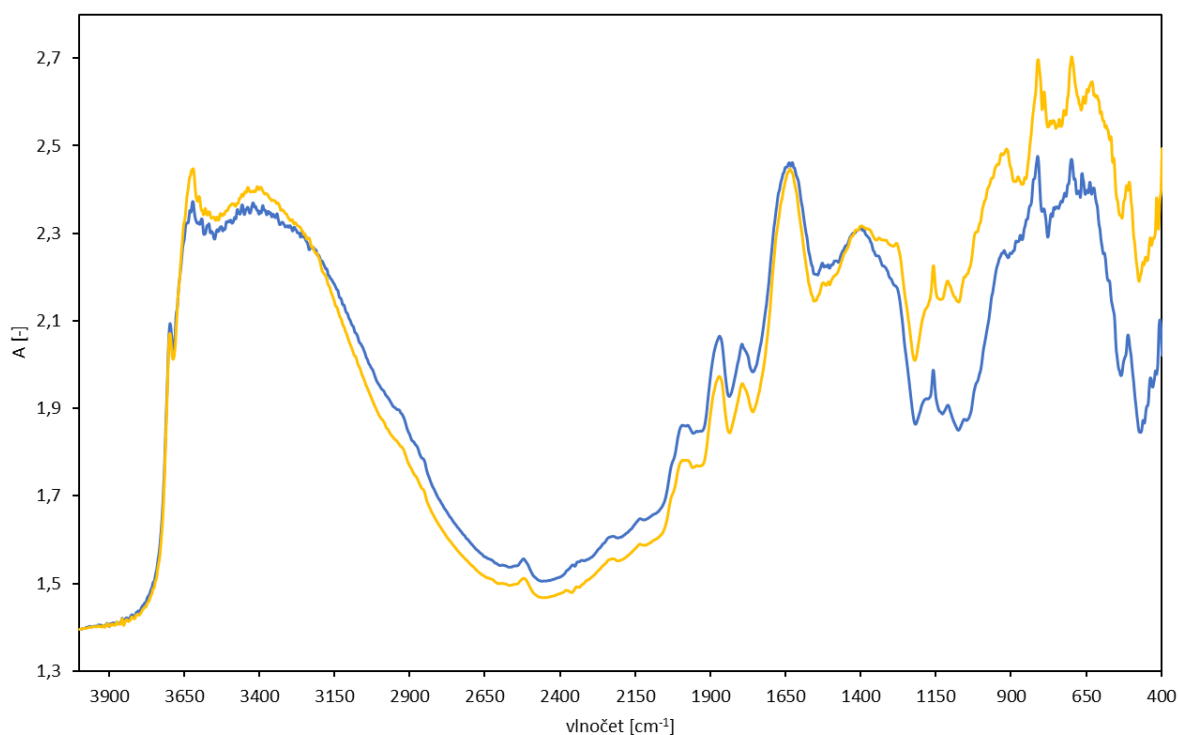
Obr. 5.4: spektrum půdy s 5 % anatasu (modrá) a slepého vzorku (červená)

Tab. 5.1: vybrané píky a jejich vlnočty

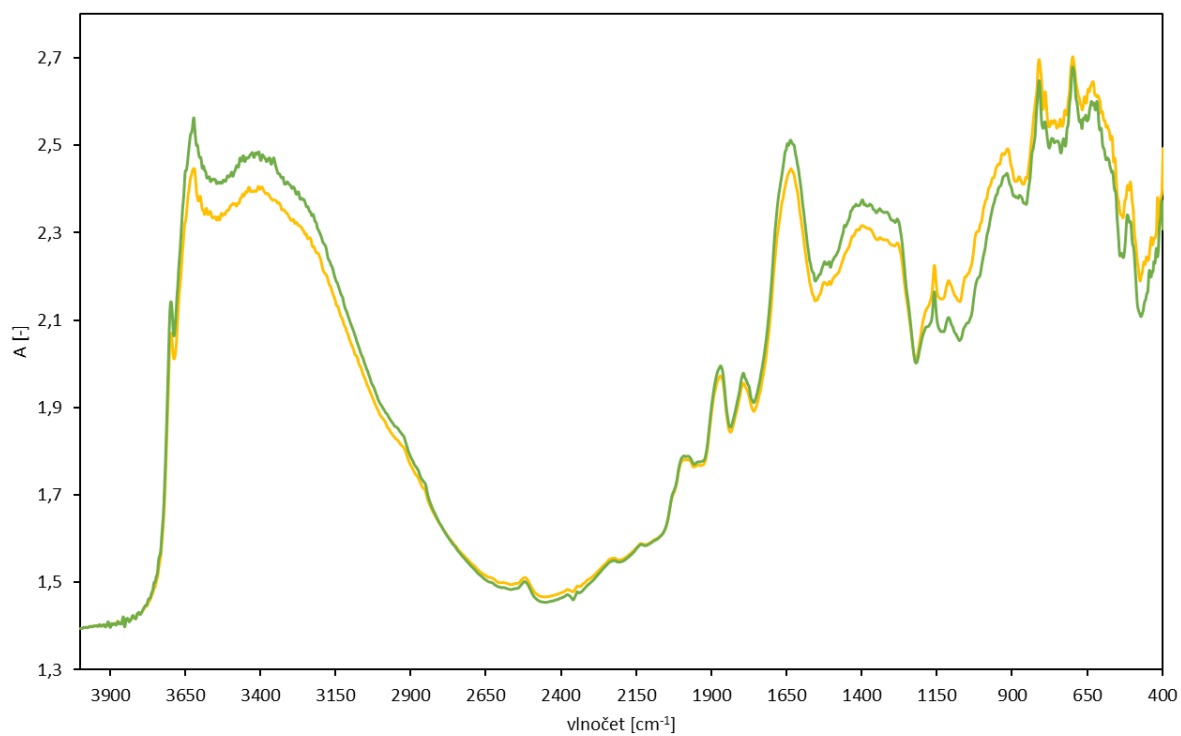
Skupina	vlnoččet [cm ⁻¹]
-OH (silikáty)	3696
-OH (silikáty)	3620
amid, -OH (org.)	3420
karbonáty	2522
SiO ₂ , C=O	1987
-C=O (karbonyl)	1870
-COOH	1796
-C=C- (aromáty)	1629
-CH- (alif.)	1399
-C-O (polysacharidy)	1160
Si-O	923
-CH- (arom.)	812
Si-O-Si	699

Následující tři spektra (obr. 5.5, obr. 5.6, obr. 5.7) poskytují srovnání různých vzorků. Na obr. 5.5 lze vidět porovnání neozařeného vzorku s 5 % anatasu se vzorkem, který byl ozařován 10 dní při vlhkosti rovné jednonásobku polní vodní kapacity. U těchto dvou spekter lze vidět největší rozdíly mezi ozařeným a neozařeným vzorkem, které jsou nejvíce patrné v oblasti od 2000 cm⁻¹ do 1700 cm⁻¹ a od 1500 cm⁻¹ až po 400 cm⁻¹. V první zmíněné oblasti se nachází píky karbonylových skupin a SiO₂, lze si povšimnout, že zde nedochází ke změně tvaru píky, ale pouze ke změně hodnoty absorbance. Hodnota absorbance obecně roste se zvyšujícím se počtem daných vazeb ve vzorku. Nižší absorbance tedy může poukazovat na snížení

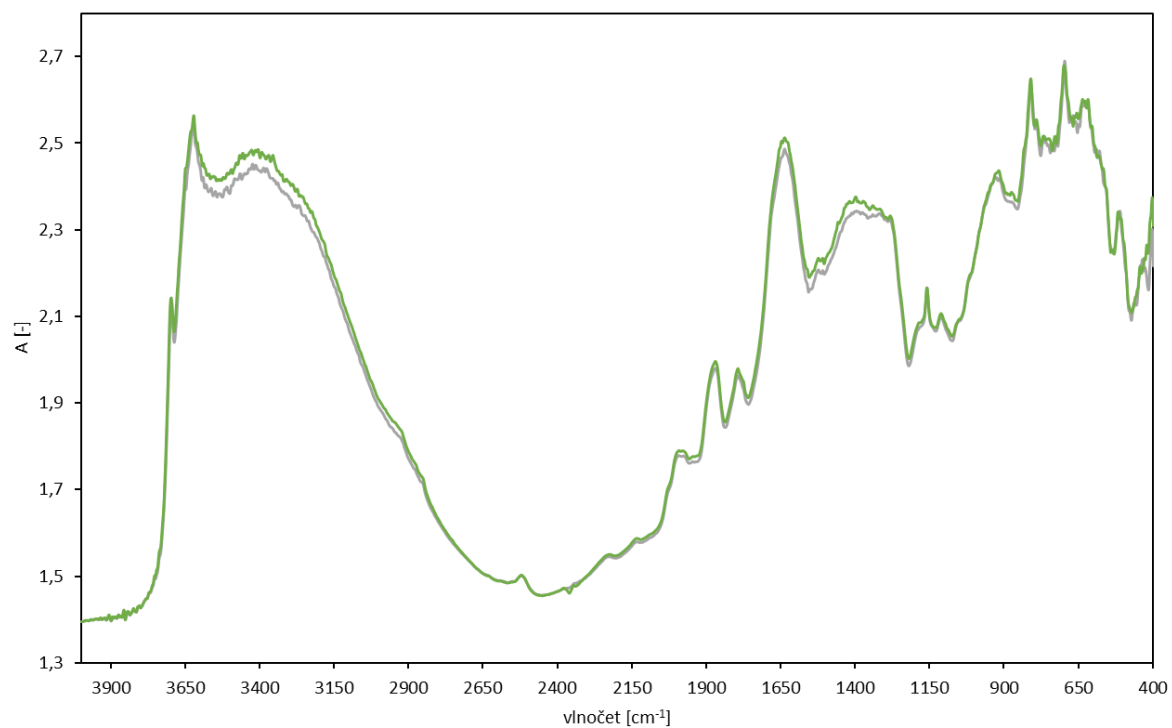
koncentrace těchto vazeb ve vzorku. V oblasti od 1500 cm^{-1} po 400 cm^{-1} dochází kromě změny absorpce i k změně tvaru některých pásů. Nejvíce patrná je změna tvaru u pásu s vlnočtem 1399 cm^{-1} a 923 cm^{-1} . Obr. 5.6 poskytuje srovnání téhož ozařovaného vzorku s příslušným slepým vzorkem. Zde jsou pozorovatelné rozdíly především v širokém pásu od 3800 po 2600 cm^{-1} , jak již bylo řečeno výskyt tohoto pásu je způsoben především valenčními vibracemi OH skupin jak půdních minerálů, tak i organických složek půdy. Taktéž je tento pás výsledkem přítomnosti volné a vázané vody. Je tedy možné, že působením TiO_2 došlo ke změně množství vody, které je obsaženo ve složkách půdy. Nelze však vyloučit, že i samotná přítomnost TiO_2 ovlivňuje spektrum, i když mezi vzorky s 1 % TiO_2 a 5 % TiO_2 nelze pozorovat prakticky žádný nárůst píků náležejícím TiO_2 (viz kap. PŘÍLOHY, obr. 12.2). Další rozdíl je v pásu s vlnočtem 1399 cm^{-1} (deformační vibrace alifatické vazby C-H), u ozářeného spektra půdy s TiO_2 je absorpce nižší, můžeme tedy předpokládat, že došlo k úbytku těchto vazeb. Obr. 5.7 poskytuje srovnání ozářeného a neozařeného slepého vzorku (10 dní ozařováno, jednonásobek pF), lze vidět, že spektra se prakticky neliší, což potvrzuje, že změny jsou způsobeny přítomností nano- TiO_2 [104, 109–111].



Obr. 5.5: porovnání ozářeného spektra (žlutá) a neozařeného (modrá)



Obr. 5.6: porovnání ozářeného spektra s 5 % anatasu (žlutá) a ozářeného blanku (zelená)



Obr. 5.7: porovnání spekter neozářeného (šedá) a ozářeného (zelená) slepého vzorku

5.3 Korelační analýza

Cílem korelační analýzy bylo zjistit, zda hodnoty absorbancí/ploch píků korelují s dávkou záření, které byl vzorek vystaven. A tím pádem ozřejmit, zda existuje vztah mezi dávkou záření a molekulárním složením půdní organické hmoty.

Bylo zjištěno, že tento způsob vyhodnocení dat není příliš vhodný, jen málo hodnot dosahovalo statisticky významné úrovně ($r = 0,95$ pro $p < 0,05$) (viz kap. PŘÍLOHY) [128]. Jak u vzorků s 1 % nano-TiO₂, tak u příslušných slepých vzorků docházelo k negativní korelaci absorbance/plochy píku s dávkou záření. U vzorků s 5 % nano-TiO₂ docházelo k pozitivní i negativní korelaci absorbancí/ploch píků s dávkou záření. Je také důležité zmínit, že vysoká hodnota r značí pouze lineární vztah mezi dvěma proměnnými, ale procesy probíhající v půdě působením nanočástic, záření a zvýšené vlhkosti nemusí mít nutně lineární průběh [129, 130].

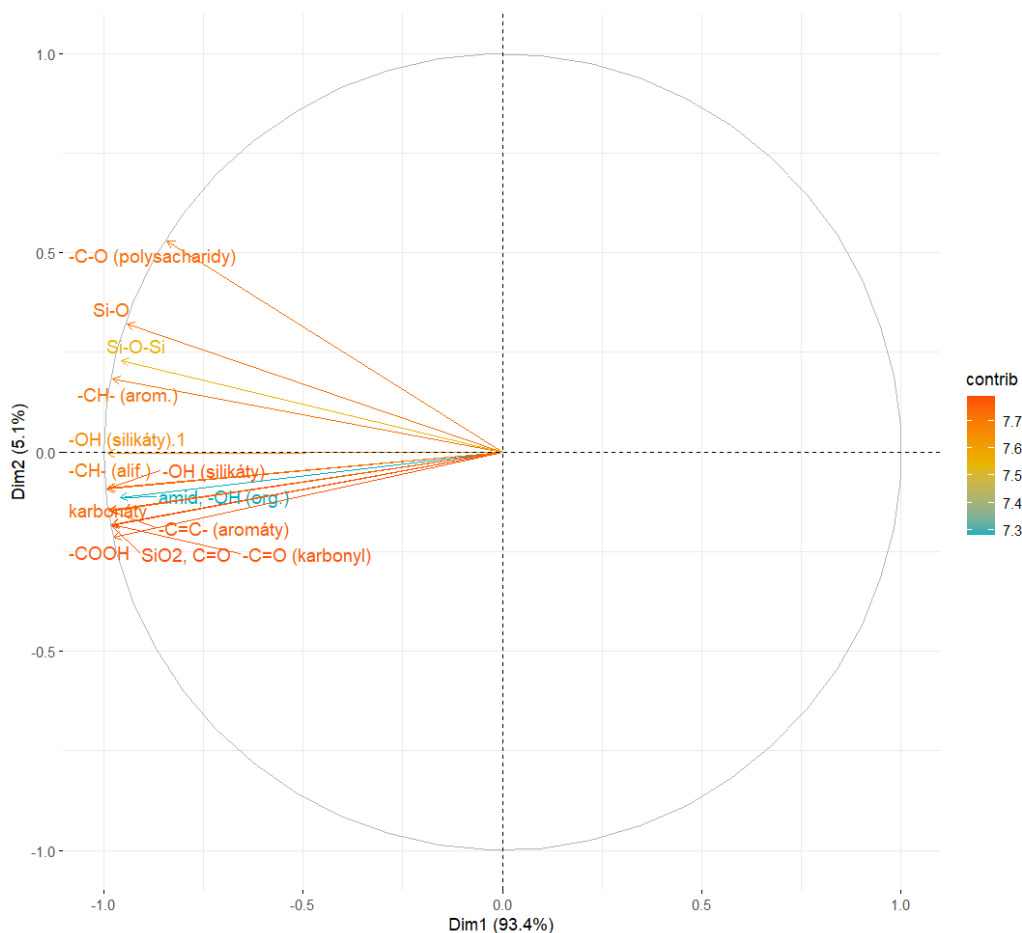
5.4 Analýza hlavních komponent

Pro analýzu hlavních komponent byly využity jak hodnoty absorbance jednotlivých píků, tak i plochy píků získané integrací. Cílem této analýzy bylo zjednodušit získaná data, tak aby bylo možné lépe posoudit vliv jednotlivých proměnných (absorbancí, ploch píků), koncentrace TiO₂ a doby ozáření. Vzhledem k tomu, že rozdíly v hodnotách absorbancí i ploch píků byly velmi malé, k této metodě bylo tedy přistoupeno, proto, aby bylo zjištěno, zda lze jednotlivé vzorky od sebe oddělit a na základě čeho (doby ozáření, typu TiO₂, vlhkosti).

5.4.1 Vzorky s 1 % TiO₂

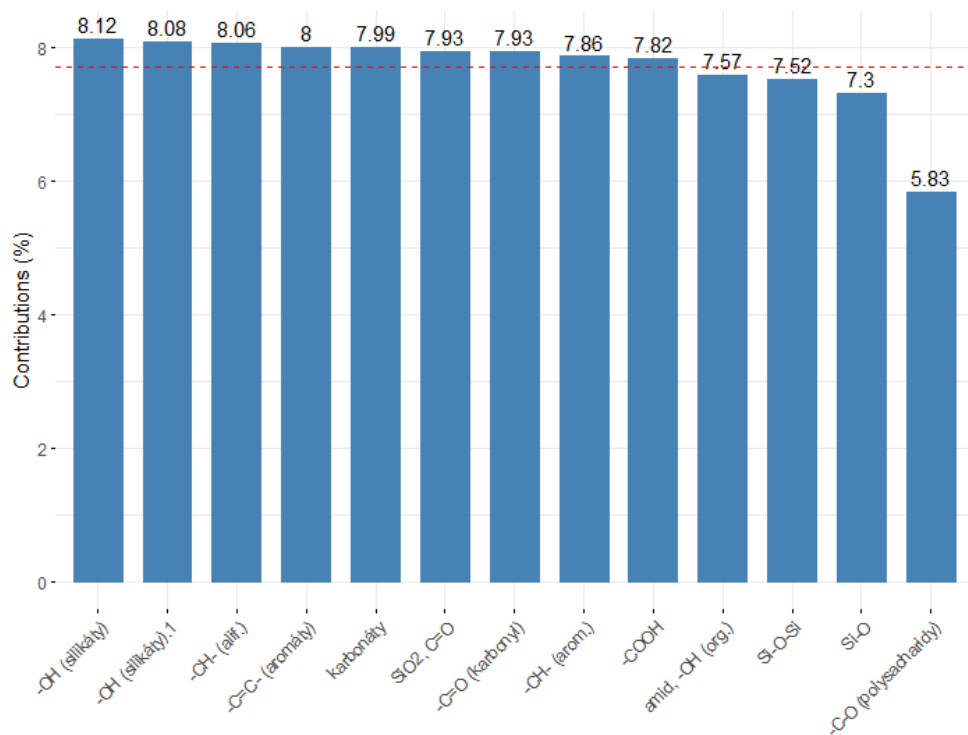
Obr. 5.8 zobrazuje komponentní váhy jednotlivých proměnných. Komponentní váhy poskytují informaci o vztahu mezi původními proměnnými a hlavními komponentami. Proměnné jsou zde znázorněny ve formě šipek, z úhlu mezi těmito šípkami lze zjistit, jak spolu proměnné korelují. Velikost úhlu je nepřímo úměrná síle korelace jednotlivých proměnných, tj. čím menší úhel je mezi proměnnými, tím silněji spolu korelují. Proměnné navzájem kolmé spolu nekorelují, úhel blízký se ke 180° značí negativní korelaci. Délka šipky pak vyjadřuje, jakou měrou přispívá proměnná do hlavních komponent, směr udává korelaci s hlavními komponentami [115].

V obr. 5.8 jsou proměnné barevně rozlišeny podle příspěvku do hlavních komponent, modrá barva značí nejnižší příspěvek. Z obrázku je tedy patrné, že absorbance všech píků negativně korelují s první hlavní komponentou. S druhou hlavní komponentou pozitivně korelují absorbance vazeb Si-O-Si, Si-O, -C-O v polysacharidech a -C-H v aromatických sloučeninách. Všechny tyto vibrace mají vlnovětlou délku nižší než 1400 cm⁻¹, nachází se tedy v oblasti překryvu anorganických a organických vibrací. Z grafu také vyplývá, že spolu silně pozitivně korelují absorbance píků náležejících stejným, či podobným skupinám (-C=O a -COOH, -OH). Můžeme zde však pozorovat i korelaci zdánlivě spolu nesouvisejících skupin, jako například -C=C- v aromatických sloučeninách a -OH v silikátech. Hydroxylové skupiny v silikátech mohou interagovat s SOM prostřednictvím vodíkových můstků nebo kationtových můstků a tvořit tak organojílové komplexy, což je pravděpodobně důvodem této korelace [6].

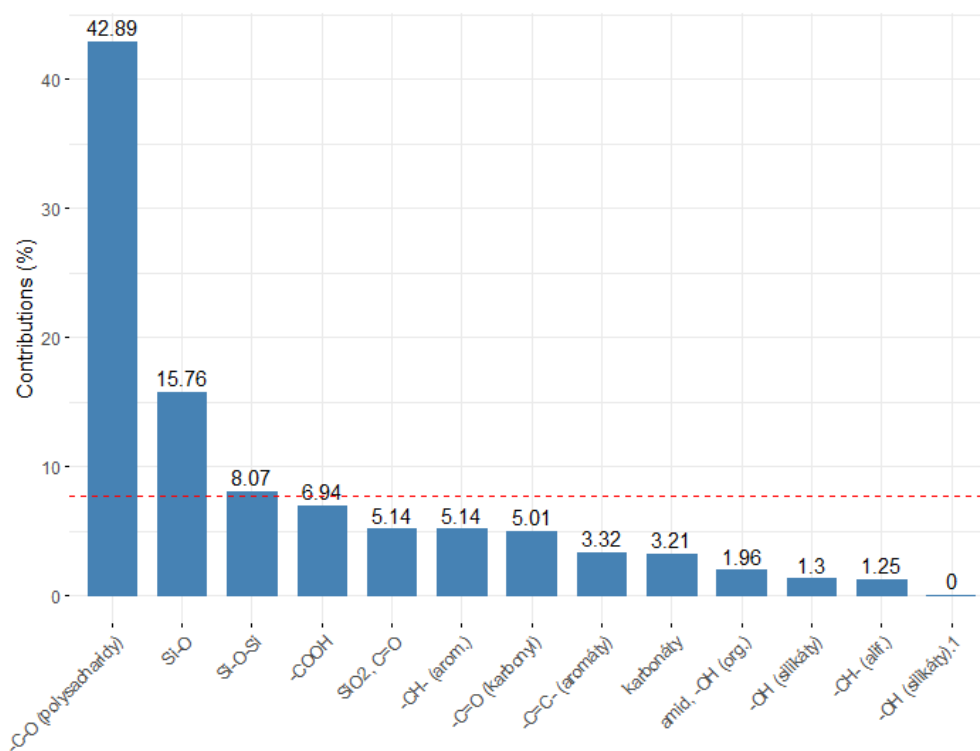


Obr. 5.8: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (absorbance píků)

Z hlediska podílu jednotlivých píků na první hlavní komponentě (obr. 5.9) lze u 1% vzorků pozorovat největší ovlivnění první hlavní komponenty píky náležícími anorganickým skupinám (OH v silikátech), ale podíly jednotlivých píků jsou celkem vyrovnané. Nejmenší podíl má -C-O skupina v polysacharidech. Na druhé hlavní komponentě (obr. 5.10) se zde podílí nejvíce skupina -C-O v polysacharidech, na druhé a třetí místo jsou Si-O a Si-O-Si. Oproti 5% vzorkům mají polysacharidy výrazně větší podíl (42,96 % vs. 24,5 %). U píků s menším podílem lze pozorovat změnu pořadí. Také si lze všimnout, že podíly jednotlivých píků nejsou tak vyrovnané jako v případě první hlavní komponenty.

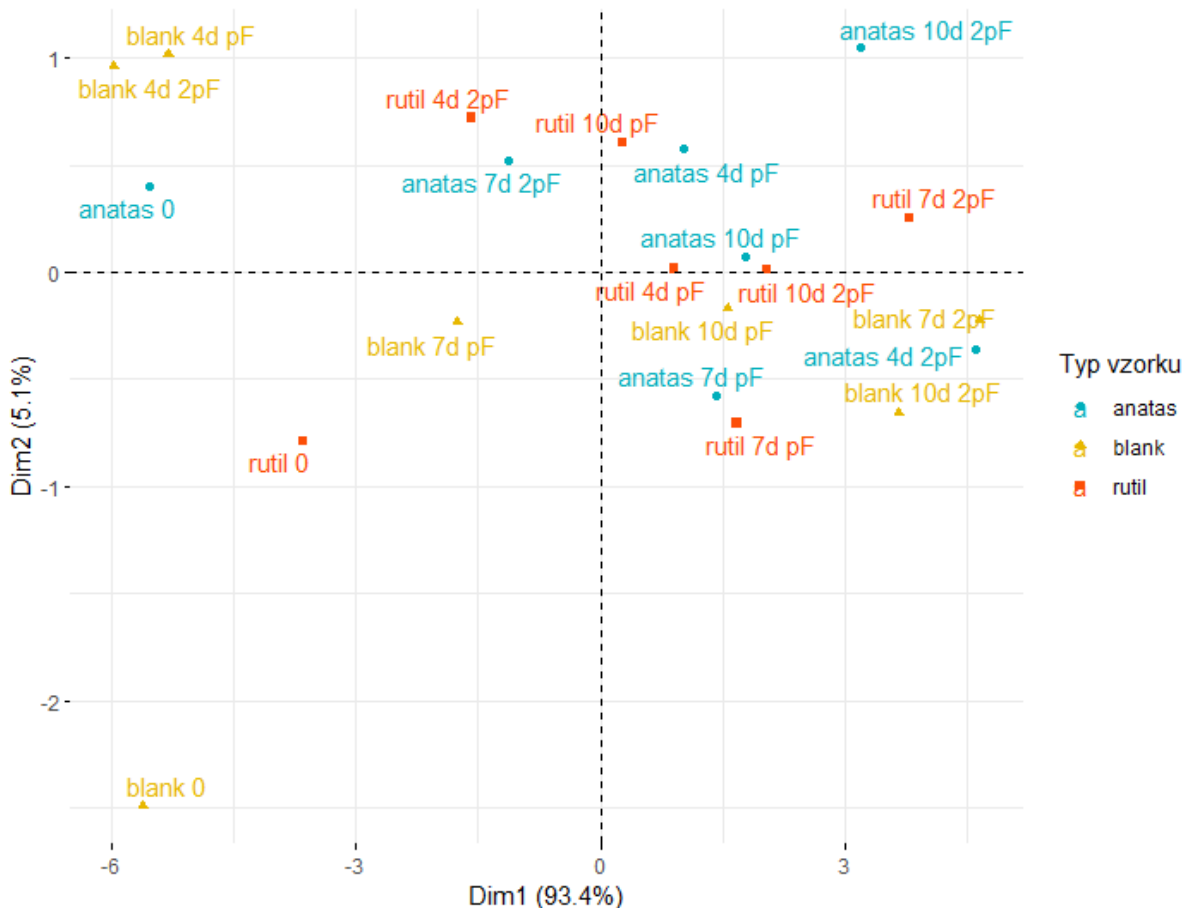


Obr. 5.9: podíl absorpací jednotlivých píků na první hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

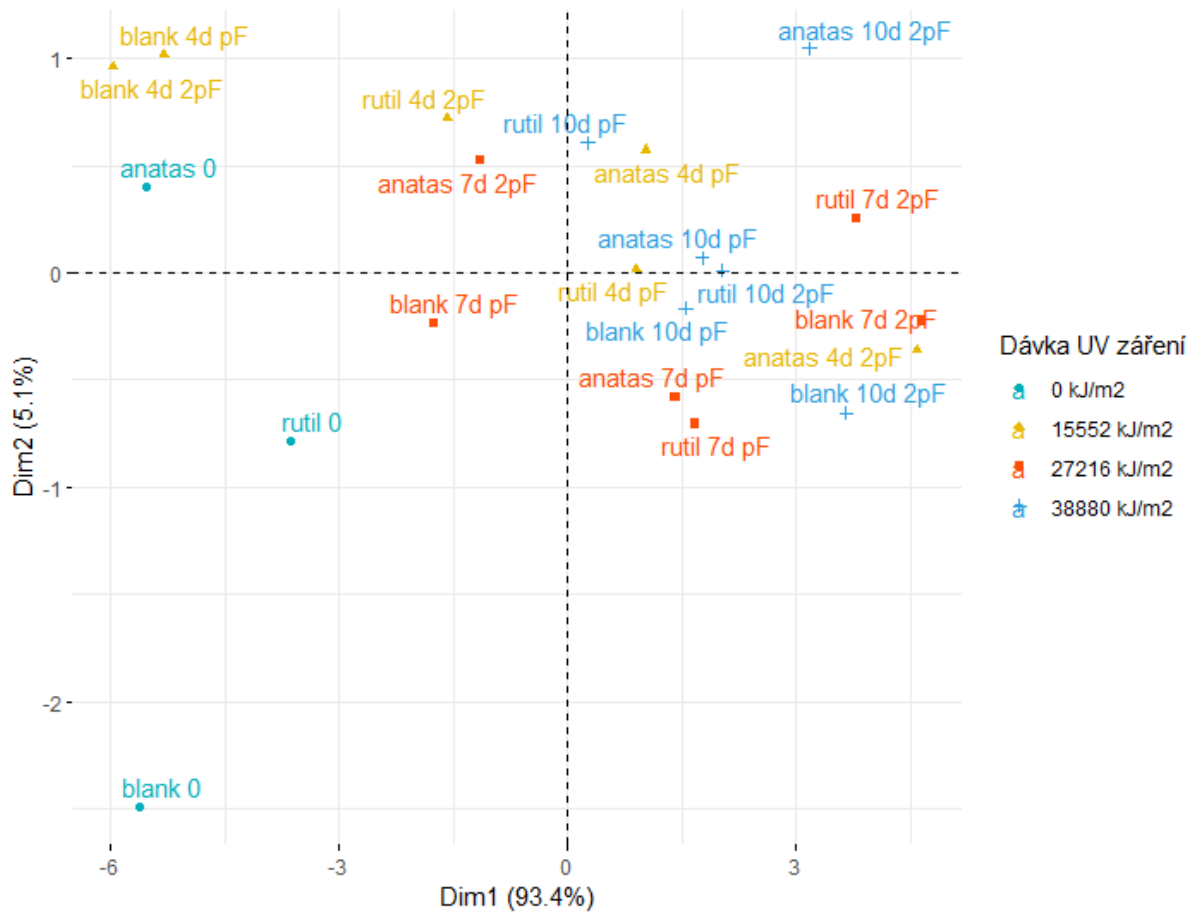


Obr. 5.10: podíl absorpací jednotlivých píků na druhé hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

V rozptylovém diagramu nelze u 1% vzorků pozorovat prakticky žádnou tvorbu shluků podle typu vzorku (obr. 5.11, obr. 5.12). Při rozlišení vzorků podle dávky záření (obr. 5.12) si lze všimnout, že neozářené vzorky se v diagramu nachází stranou od většiny ozářených vzorků (výjimkou jsou vzorky blank 4d pF a blank 4d 2pF). Neozářené vzorky mají vzhledem ke své poloze v diagramu nižší hodnotu první hlavní komponenty než většina vzorků. Jak již bylo řečeno výše, první hlavní komponenta negativně koreluje s absorbancemi všech píků, takže neozářené vzorky mají vyšší hodnoty absorbancí všech píků než většina ozářených vzorků.

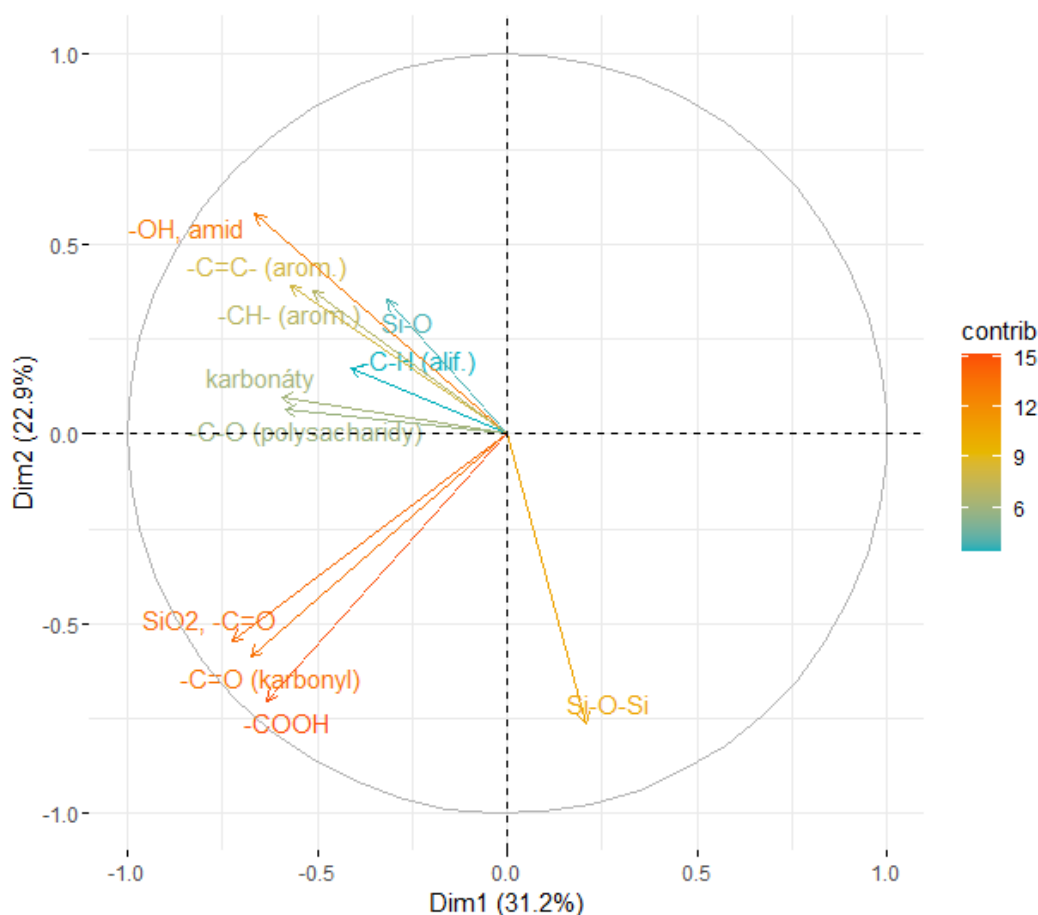


Obr. 5.11: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení dle typu vzorku)



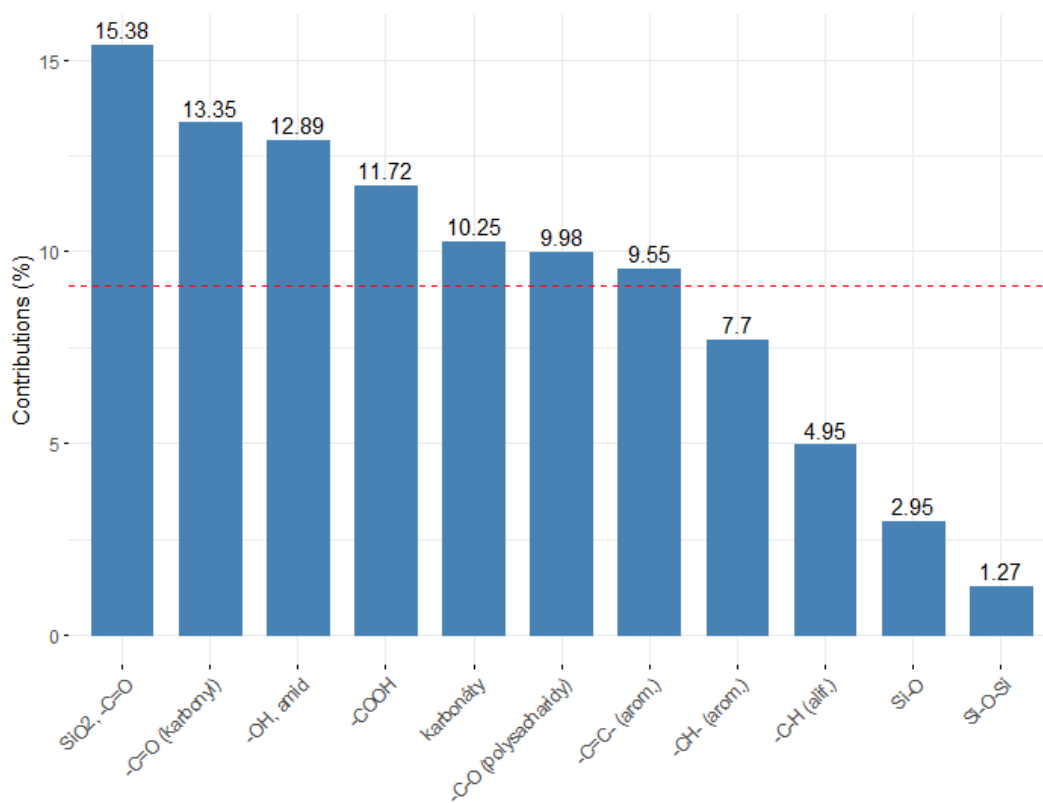
Obr. 5.12: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení dle dávky UV záření)

Jak již bylo řečeno, pro PCA byly využity jak absorbance, tak i plochy píků (obr. 5.13). Při využití ploch píků můžeme pozorovat větší rozptyl příspěvku různých proměnných. První dvě hlavní komponenty objasňují menší podíl celkové variability dat, a to pouze 54,1 %. S první hlavní komponentou pozitivně koreluje pouze plocha Si-O-Si. S druhou hlavní komponentou pozitivně korelují plochy většiny píků s výjimkou -C=O, -COOH a Si-O-Si.

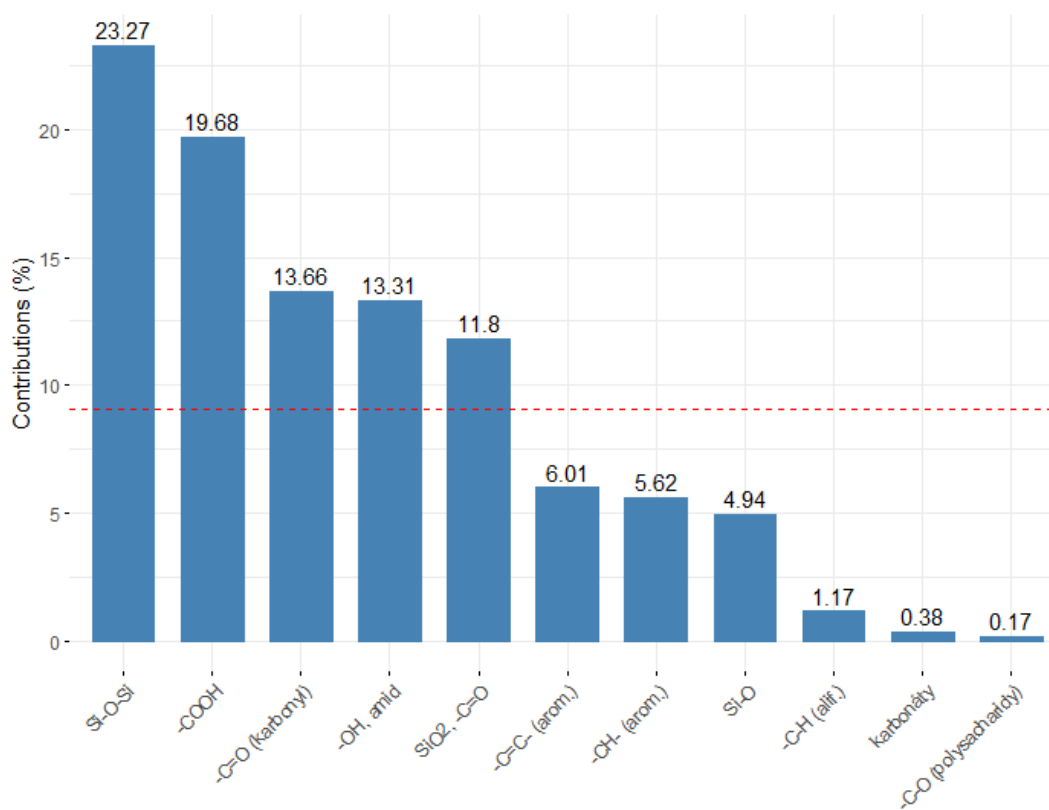


Obr. 5.13: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (plochy píků)

Na 1. hlavní komponentě (obr. 5.14) se podílí především hydrofilní skupiny (-C=O, -COOH, -OH), nejmenší podíl mají skupiny náležející silikátům. Na druhé hlavní komponentě (obr. 5.15) má nejvyšší podíl karboxylová skupina, silikáty a karbonylová skupina. Oproti absorbancím je zde menší vliv -C-O v polysacharidech a vyšší vliv aromatických vazeb. Aromatické sloučeniny se podílí na absorpci UV a viditelného záření, což by vysvětlovalo jejich vliv na hlavní komponenty.

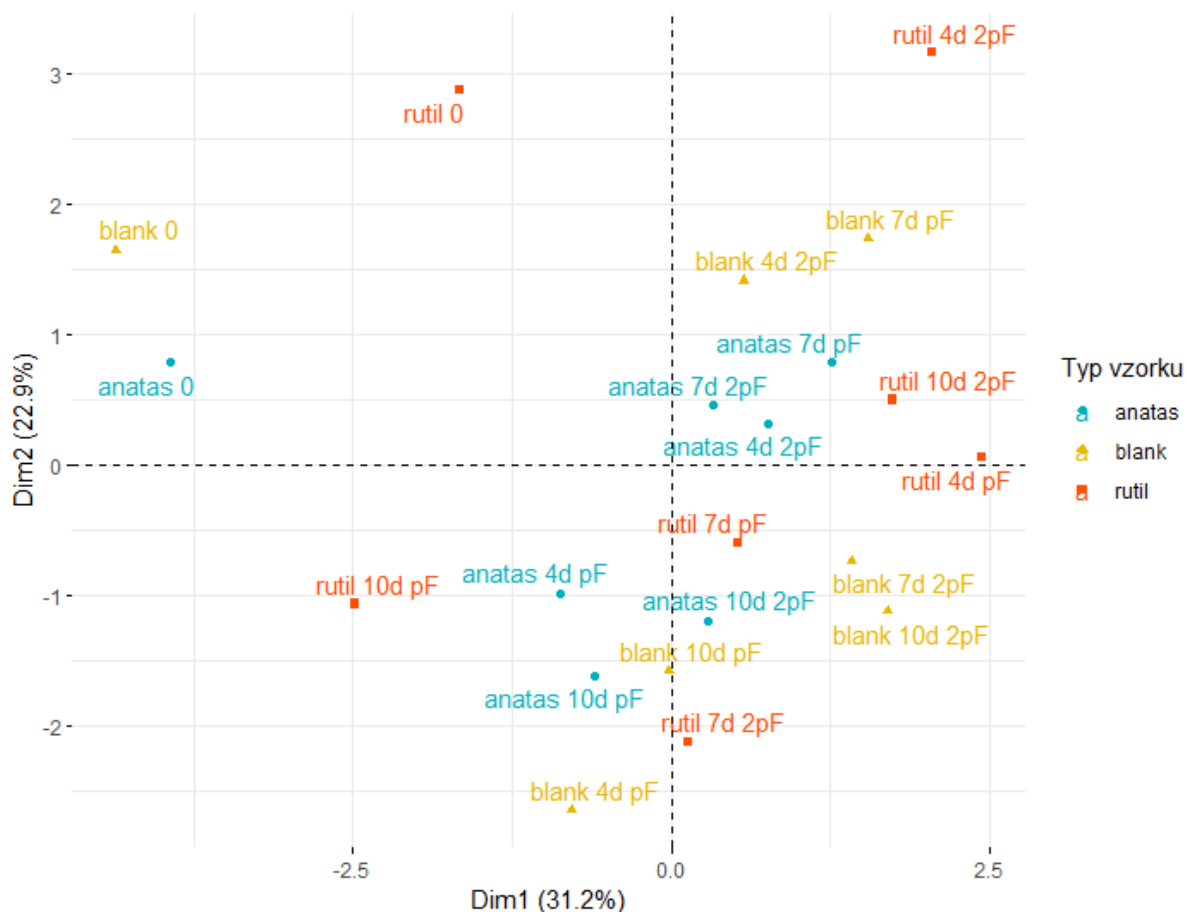


Obr. 5.14: podíl jednotlivých ploch píků na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

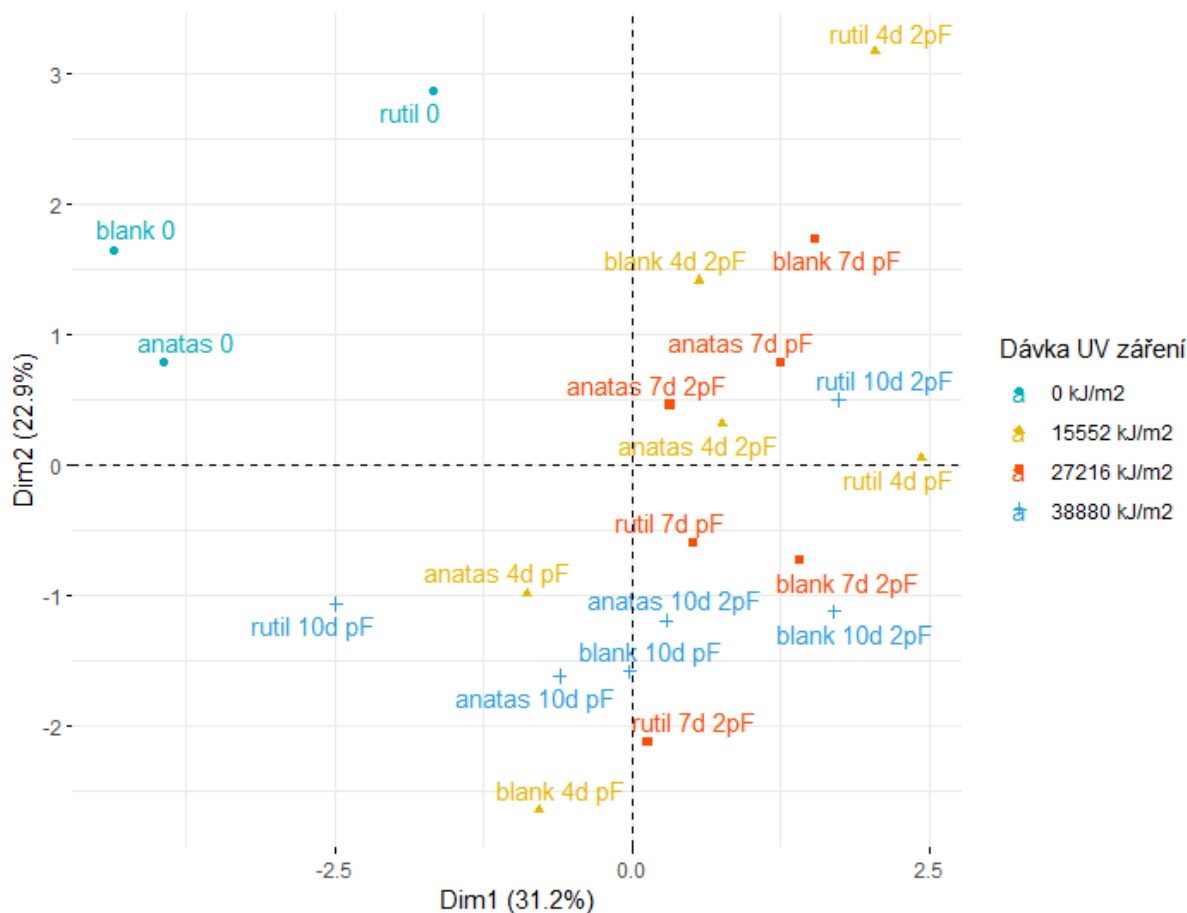


Obr. 5.15: podíl jednotlivých ploch píků na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

Ani v případě ploch píků nelze pozorovat jasné shluky v diagramu rozptylového skóre (obr. 5.16, obr. 5.17). Oproti PCA s využitím absorbancí je zde více patrný rozdíl mezi ozářenými a neozářenými vzorky. Neozářené vzorky mají oproti ostatním nižší hodnotu první hlavní komponenty, mají tedy relativně vysoké plochy všech píků, až na Si-O-Si.



Obr. 5.16: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení podle typu vzorku)



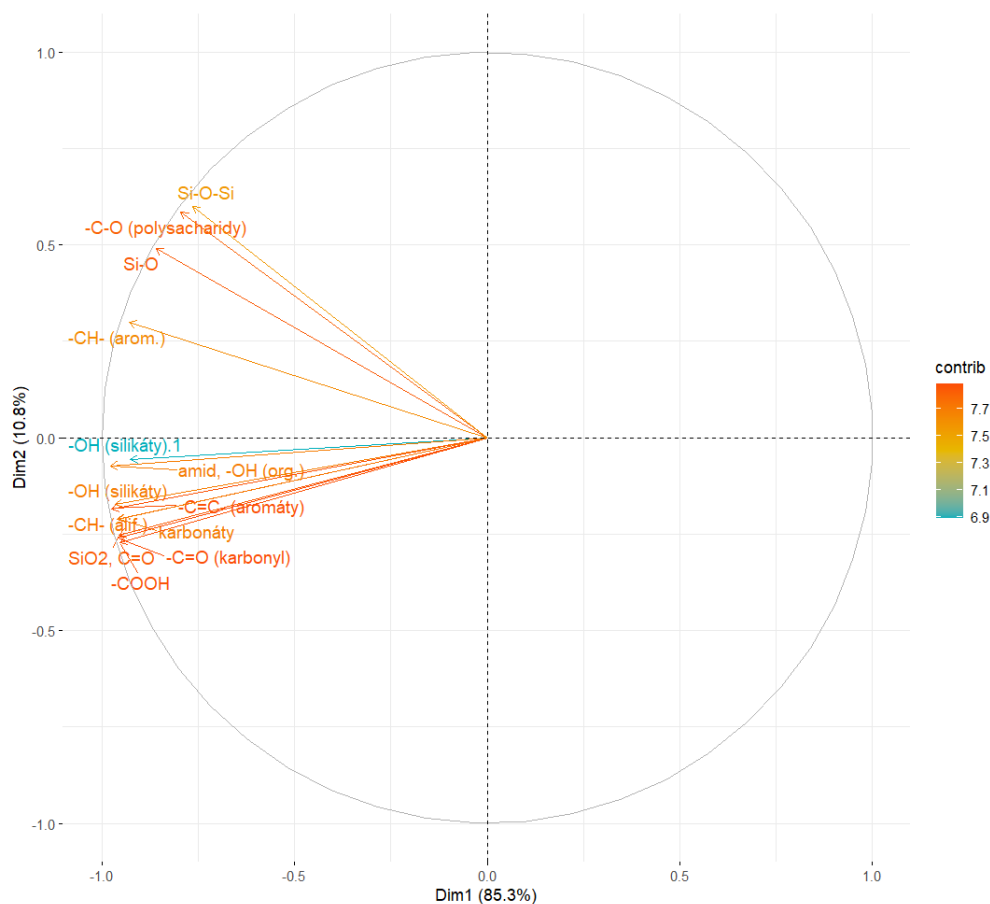
Obr. 5.17: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení podle dávky UV záření)

Pomocí PCA bylo zjištěno, že v případě vzorků s 1 % nano-TiO₂ lze rozlišit pouze mezi neozařenými a ozařenými vzorky. Lze tedy říci, že rozdíly mezi vzorky jsou způsobeny hlavně působením záření a vlhkosti. Ozařené vzorky měly v obou případech nižší hodnoty daných proměnných (absorbancí, ploch píků). V případě absorbancí to byly především -C-O v polysaccharidech, silikáty, a aromatické -CH-. U ploch píků pak všechny až na Si-O-Si. V případě organických skupin to mohlo být způsobeno rozkladem organické hmoty v půdě působením především UV složky celkového dopadajícího záření. UV záření může do jisté míry urychlovat rozklad makromolekulárních složek SOM, které jsou poté lépe přístupné mikrobiálnímu rozkladu [123].

Změny v anorganických skupinách mohly být způsobeny tvorbou biofilmů na povrchu jílových částic v důsledku zvýšené mikrobiální aktivity, což by potvrzovalo výsledky TGA. Přímé změny v MIR spektru způsobené nárůstem mikrobiální biomasy však bohužel nejsou detekovatelné. Obsah půdní mikrobiální biomasy je totiž obvykle příliš nízký na to, aby vyvolal přímo pozorovatelné změny ve FTIR spektrech půdy. Dalším problémem je překryv anorganických a organických vibrací v MIR spektru půdy, takže i kdyby byly změny způsobené mikrobiální biomasou pozorovatelné, docházelo by k jejich maskování jinými píky (především píky silikátů a karbonátů) [111].

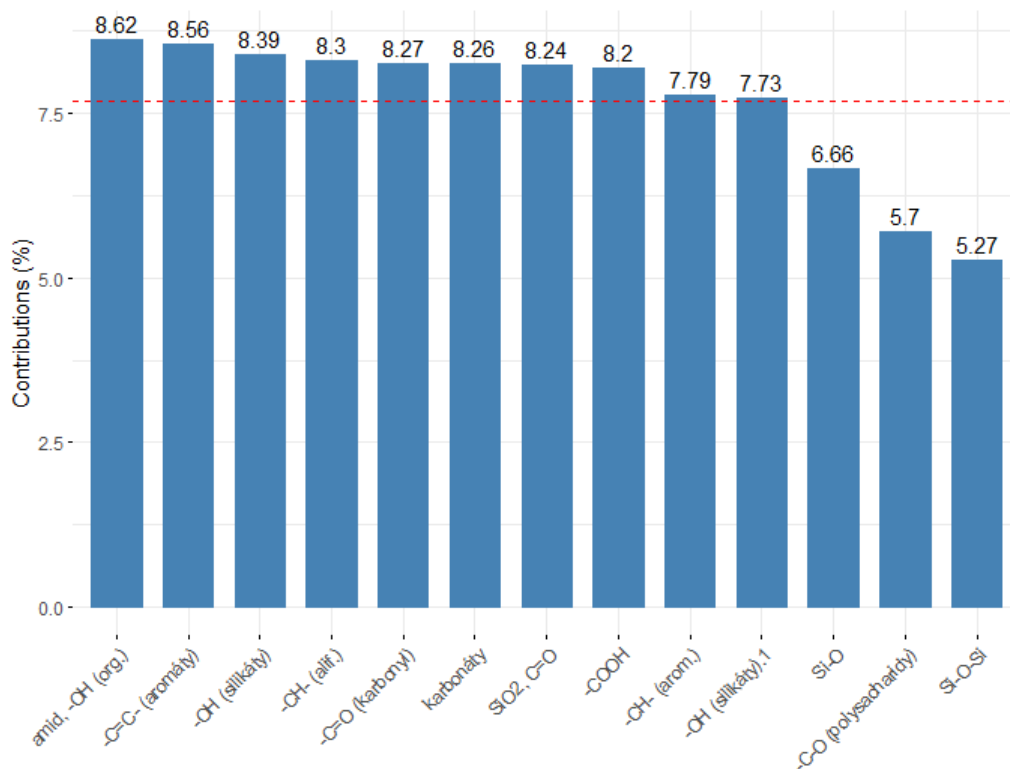
5.4.2 Vzorčky s 5 % TiO₂

Píky pozitivně a negativně korelující s hlavními komponentami jsou v případě 1% a 5% vzorků stejné (obr. 5.18). Z hlediska podílu proměnných na výsledných hlavních komponentách, lze říci, že prakticky všechny proměnné se podílí stejnou měrou, jedinou výjimkou je -OH skupina v silikátech.

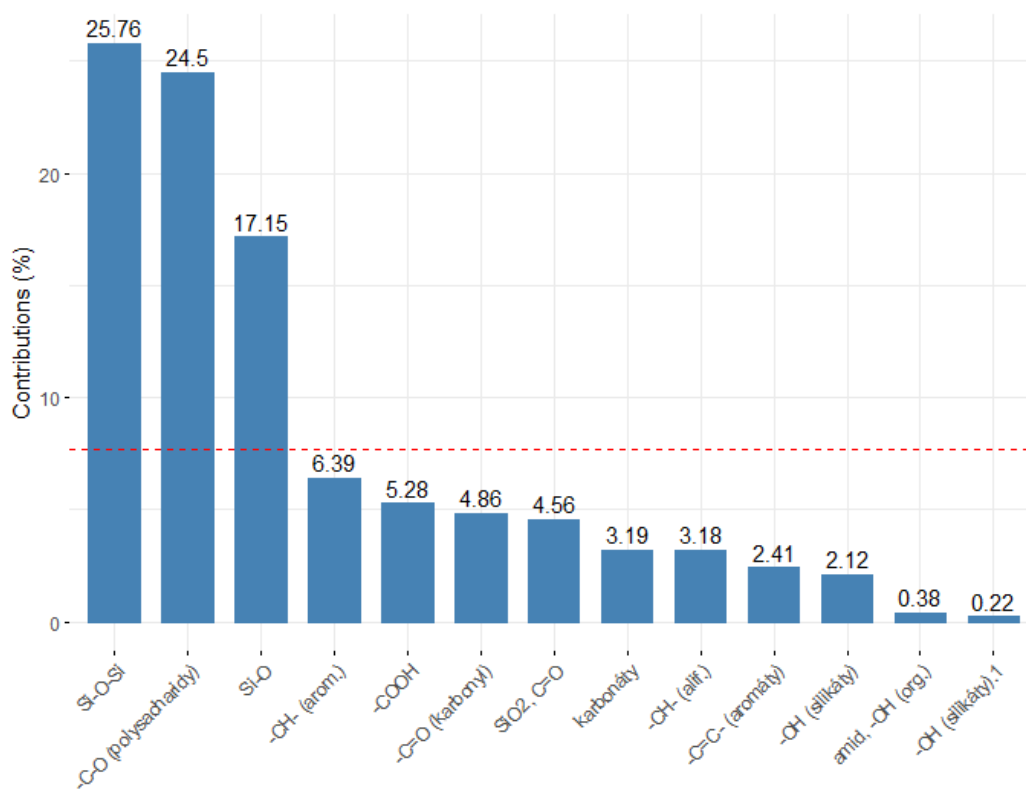


Obr. 5.18: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (absorbance)

Obr. 5.19 a obr. 5.20 níže zobrazují procentuální podíl jednotlivých píků na první a druhé hlavní komponentě. Lze si povšimnout, že u první hlavní komponenty je příspěvek jednotlivých píků více vyrovnaný než u druhé. Na první hlavní komponentě má většina píků podíl kolem 8 %, výjimkou jsou píky náležející Si-O, Si-O-Si, vazbě C-O v polysacharidech a vazbě CH v alifatických sloučeninách. Tyto tři skupiny pak mají největší podíl na druhé hlavní komponentě. Můžeme tedy říci, že první hlavní komponenta je ovlivněna především píky náležejícími organickým molekulám, zatímco druhá hlavní komponenta je ovlivněna spíše anorganickými molekulami.



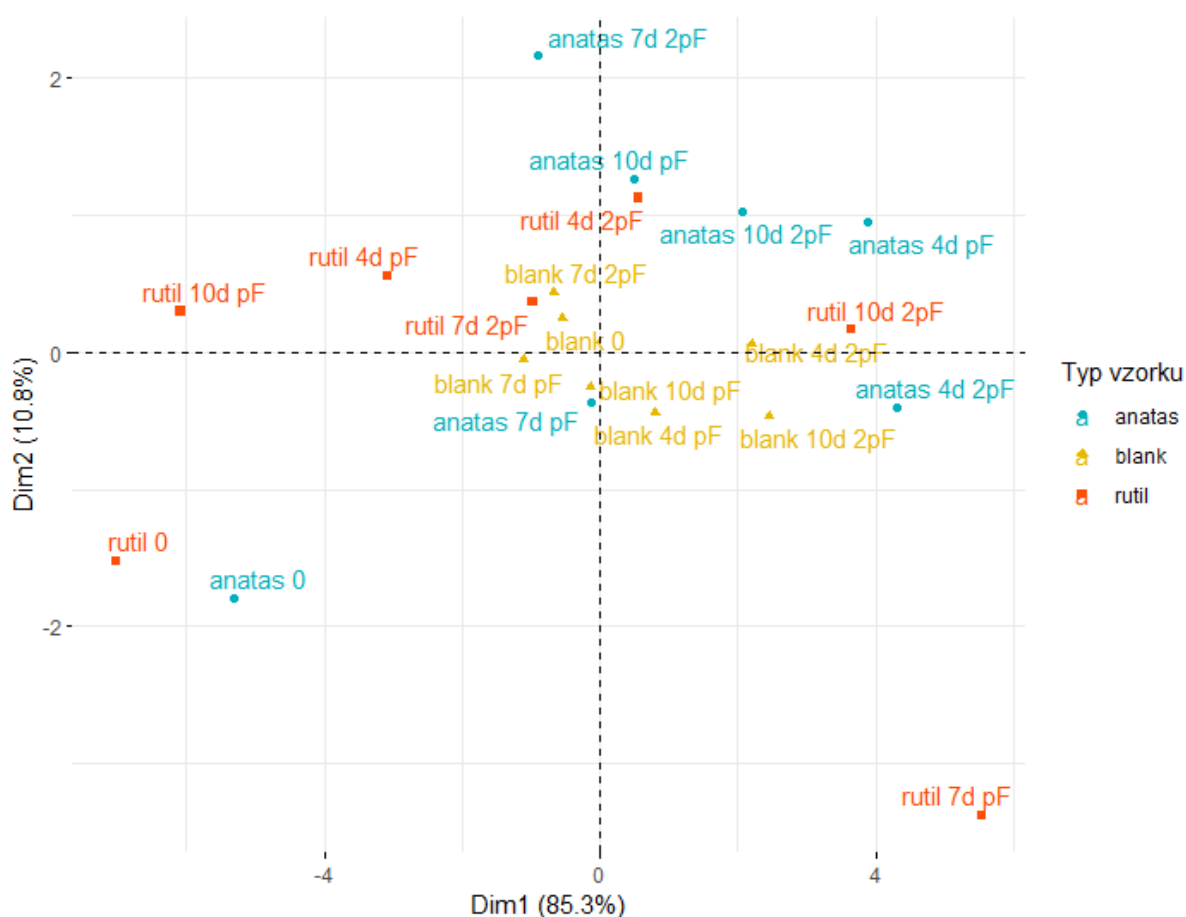
Obr. 5.19: podíl jednotlivých píku na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)



Obr. 5.20: podíl jednotlivých píku na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

Obr. 5.21 a obr. 5.22 zobrazují rozptylový diagram komponentního skóre. Na obr. 5.21 jsou jednotlivé vzorky barevně rozlišeny podle druhu vzorku (půda s anatasem, rutilem a slepý vzorek). Z diagramu je patrné, že slepé vzorky se od sebe příliš neliší (neozářené a ozářené), zatímco u vzorků s TiO_2 lze pozorovat větší rozptyl. Slepé vzorky tvoří shluk okolo počátku. Většina vzorků anatasu má vyšší hodnoty druhé hlavní komponenty, tj. má oproti slepým vzorkům nižší hodnoty absorpce všech píků s výjimkou Si-O, -C-O a -CH. Neozářený vzorek s anatasem (anatas 0) má nízkou hodnotu první i druhé hlavní komponenty, oproti ostatním vzorkům má nižší hodnotu absorpce vibrací Si-O a -C-O a CH a vyšší hodnotu všech ostatních absorpce.

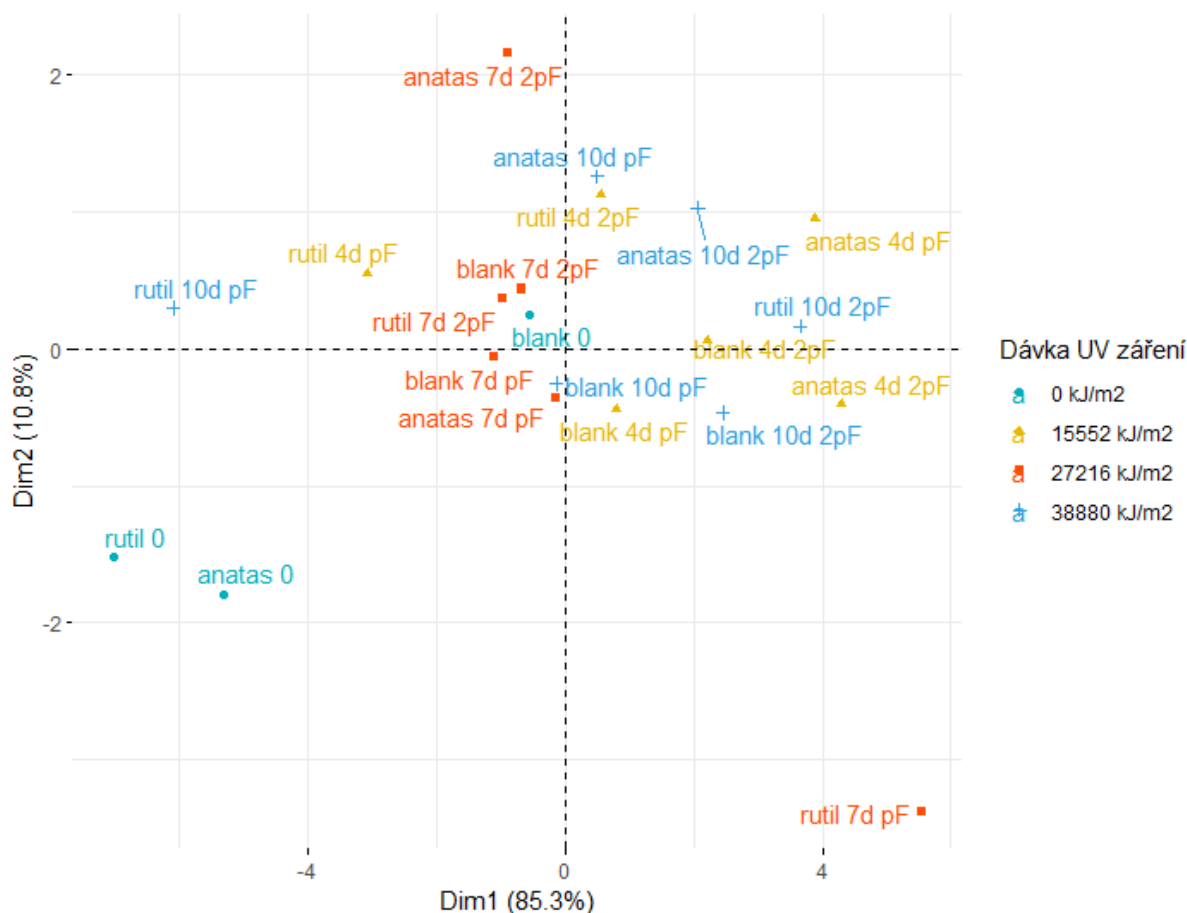
U vzorků rutilu můžeme pozorovat největší rozptyl. Neozářený vzorek se nachází poblíž neozářeného vzorku anatasu, má tedy obdobné hodnoty absorpce. Nejvíce vzorků rutilu se nachází v prvním kvadrantu, a to celkem tři. Tyto vzorky mají nízkou hodnotu první hlavní komponenty, tzn. vyšší absorpce všech píků než vzorky s vyšší hodnotou první hlavní komponenty (slepé vzorky, vzorky s obsahem anatasu). Rutil 7d pF má ze všech vzorků nejvyšší hodnotu první hlavní komponenty a nejnižší hodnotu druhé hlavní komponenty. V diagramu se nachází osamoceně, není tedy podobný žádným ostatním vzorkům.



Obr. 5.21: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení podle typu vzorku)

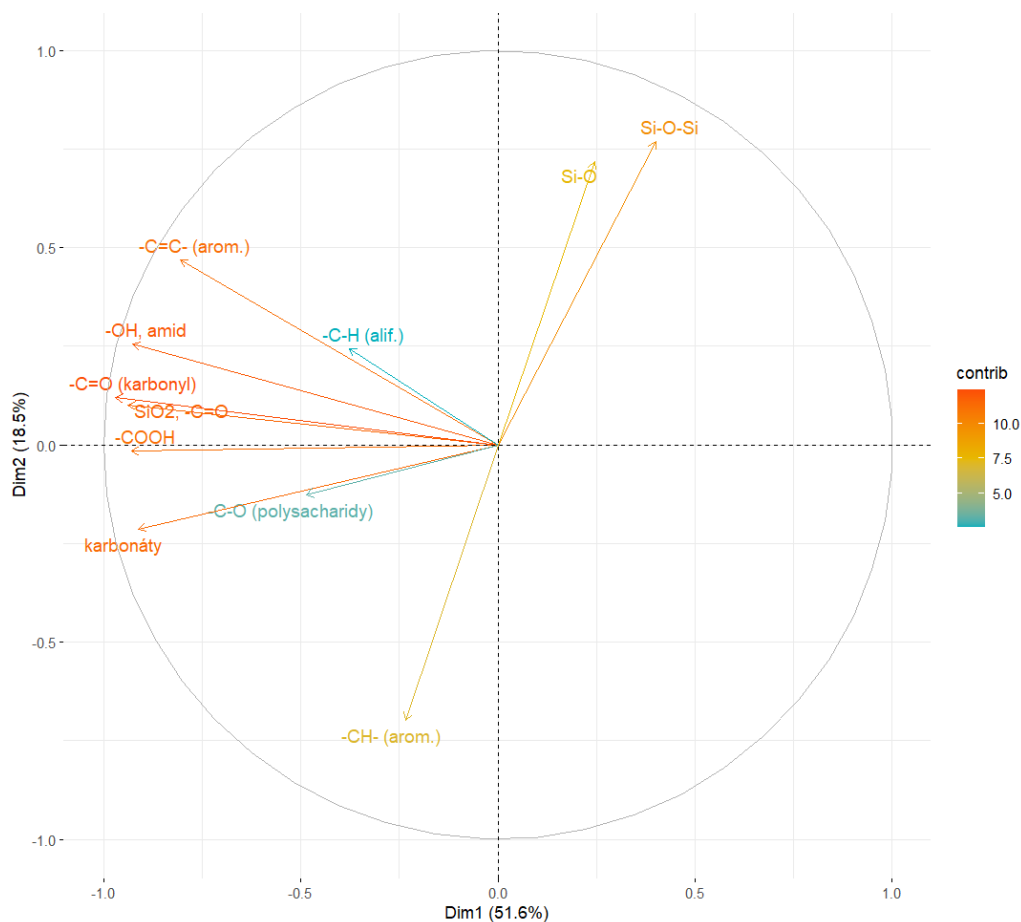
V obr. 5.22 jsou vzorky barevně rozlišeny podle dávky záření. Lze si povšimnout, že vzorky s dávkou 27 216 kJ/m^2 (doba ozařování 7 dní) jediné tvoří jasný shluk (výjimkou jsou vzorky anatas 7d 2pF a rutil 7d pF). Tyto vzorky mají nižší hodnotu první hlavní komponenty než

většina ozářených vzorků, tím pádem i vyšší absorbance všech píků. 10 dní ozářené vzorky se nachází především v druhém a třetím kvadrantu, stejně tak 4 dny ozářené vzorky. Mají tedy nižší hodnoty absorbancí všech píků. U vzorků ozařovaných 10 dní (dávka 38 880 kJ/m²) lze zase pozorovat největší vzdálenost mezi vzorky s TiO₂ a slepými vzorky, tj. jsou zde největší rozdíly mezi těmito vzorky. Také zde lze vidět jasný rozdíl mezi neozařenými vzorky s 5 % nano-TiO₂ a zbytkem vzorků.



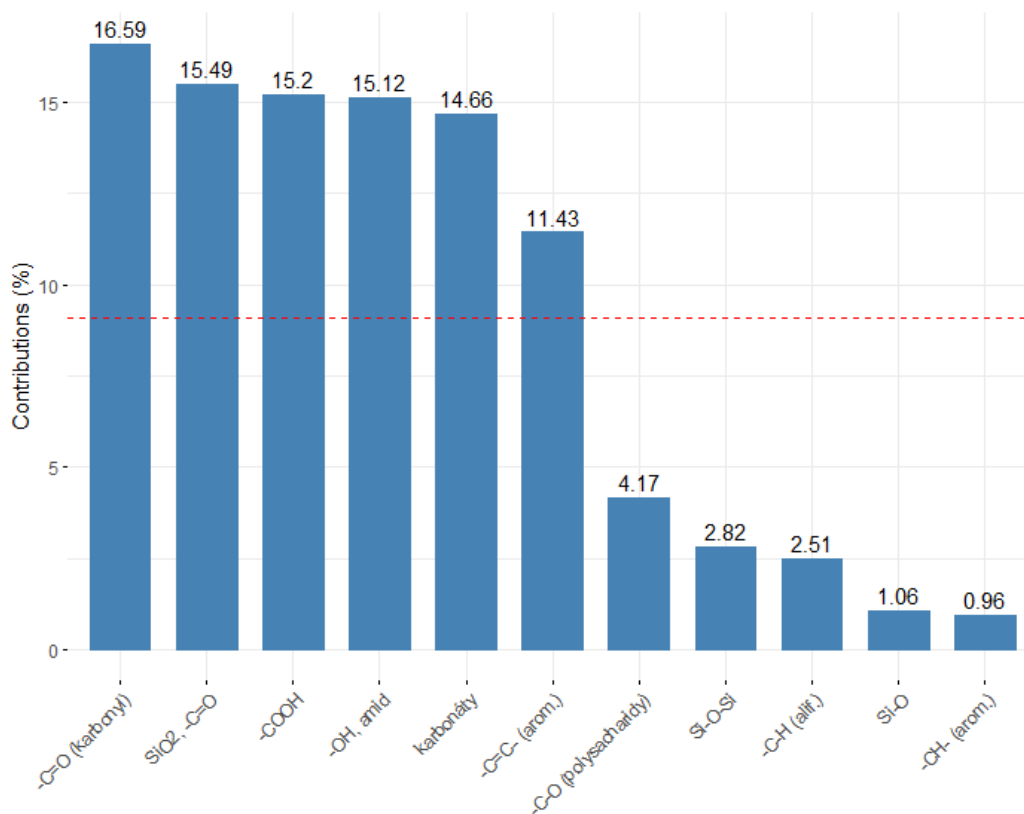
Obr. 5.22: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle dávky UV záření)

Při využití ploch píků první dvě hlavní komponenty objasňují menší podíl celkové variability než při použití absorbancí (viz obr. 5.23). Z hlediska proměnných (ploch píků) lze na obr. 5.23 vidět, že s první hlavní komponentou negativně korelují všechny píky, až na píky náležející skupinám Si-O a Si-O-Si. S druhou hlavní komponentou negativně korelují -CH- (arom.), -C-O (polysacharidy) a karbonáty. Stejně jako u výsledků získaných pomocí absorbancí píků, zde můžeme pozitivní pozorovat korelaci podobných vazeb (-C=O a -COOH). Také spolu silně korelují plochy dvojně vazby v aromátech a -C-H v alifatických sloučeninách, a také karbonátů a -C-O v polysacharidech. Negativně spolu korelují -CH- v aromatických sloučeninách a Si-O-Si. Zatímco při využití absorbancí byl příspěvek jednotlivých proměnných více vyrovnaný, zde můžeme pozorovat, že některé píky mají příspěvek výrazně menší než jiné (-C-H, a -C-O).

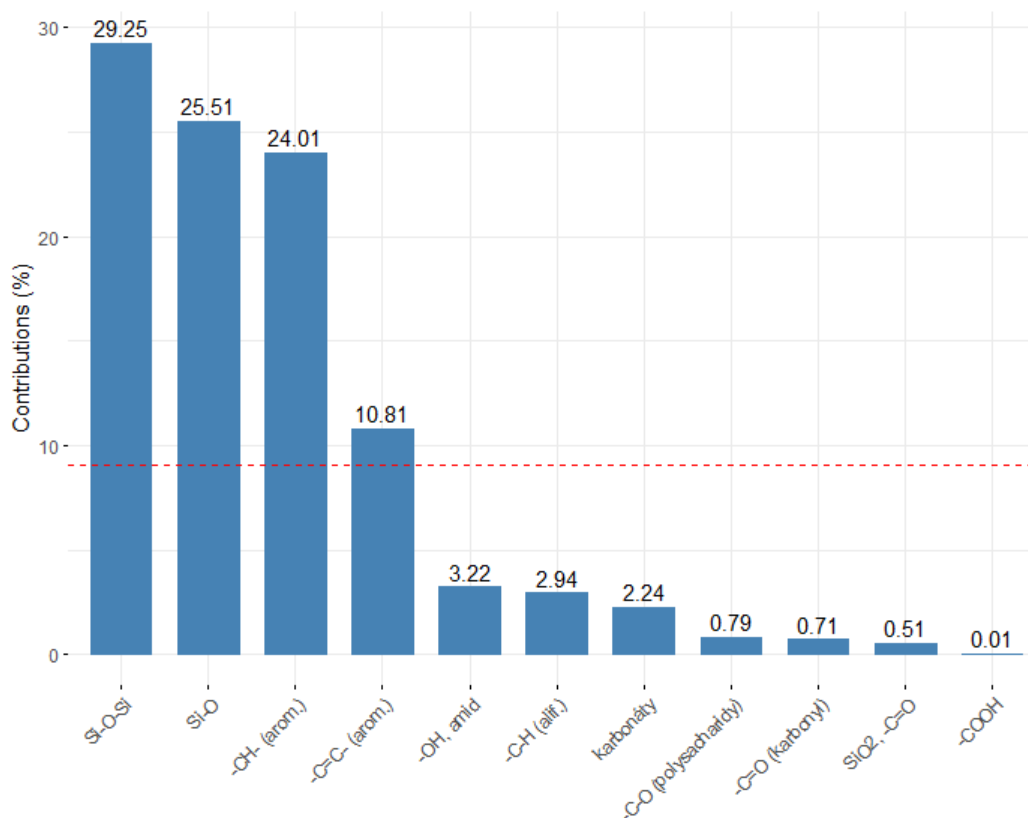


Obr. 5.23: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (plochy píků)

Procentuální podíl proměnných na 1. a 2. hlavní komponentě lze vidět na obr. 5.24 a obr. 5.25. Na první hlavní komponentě se nejvíce podílí karbonylová skupina, Si-O, karboxylová skupina, OH, amidy, karbonáty a dvojná vazba v aromátech. Oproti PCA s využitím absorbancí zde lze vidět, že podíly jednotlivých píků nejsou tolik vyrovnané. Avšak píky s největším příspěvkem jsou stejné, až na CH (alif.), jehož plocha zde na rozdíl od absorbance má malý podíl. Na druhé hlavní komponentě má v případě ploch i absorbancí největší podíl Si-O-Si a Si-O. Rozdílem však je vysoký podíl aromatických vazeb v případě ploch píků.



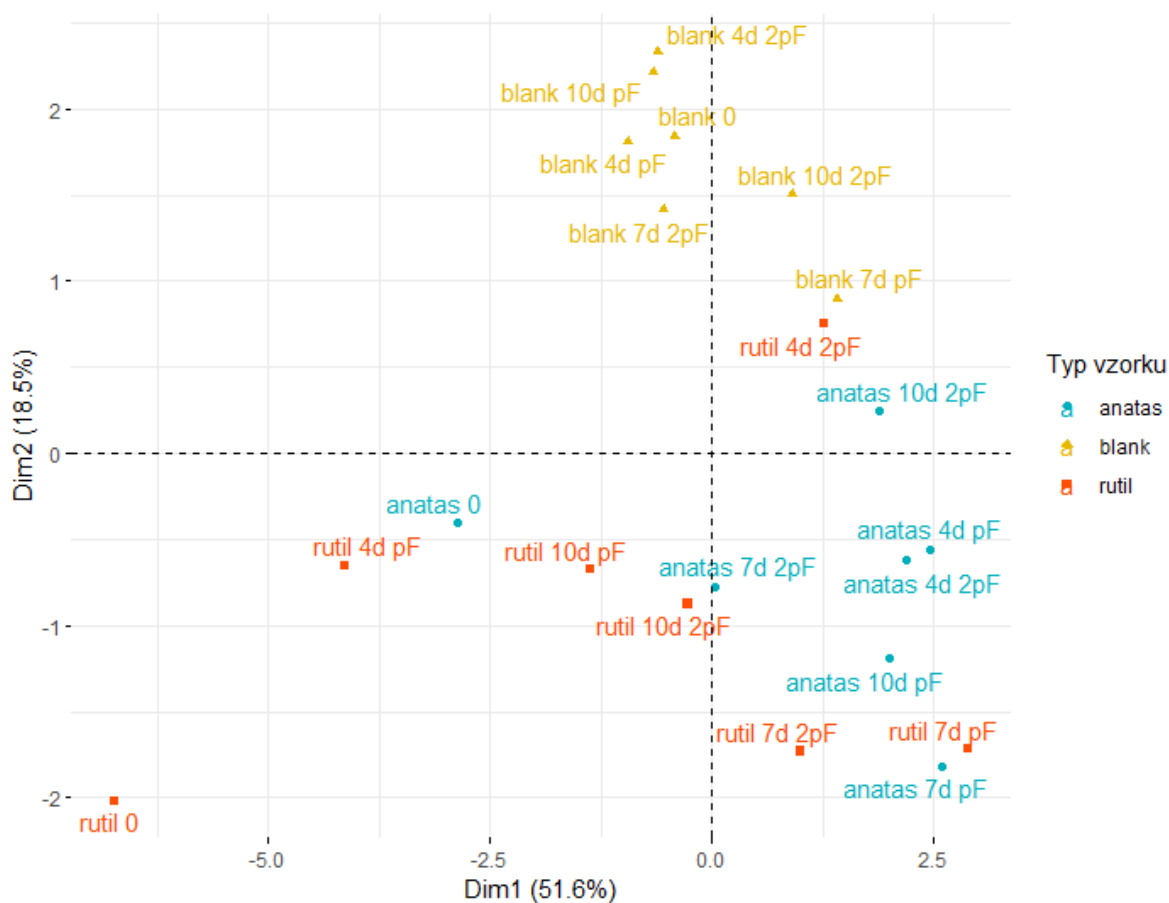
Obr. 5.24: podíl jednotlivých ploch píků na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)



Obr. 5.25: podíl jednotlivých ploch píků na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)

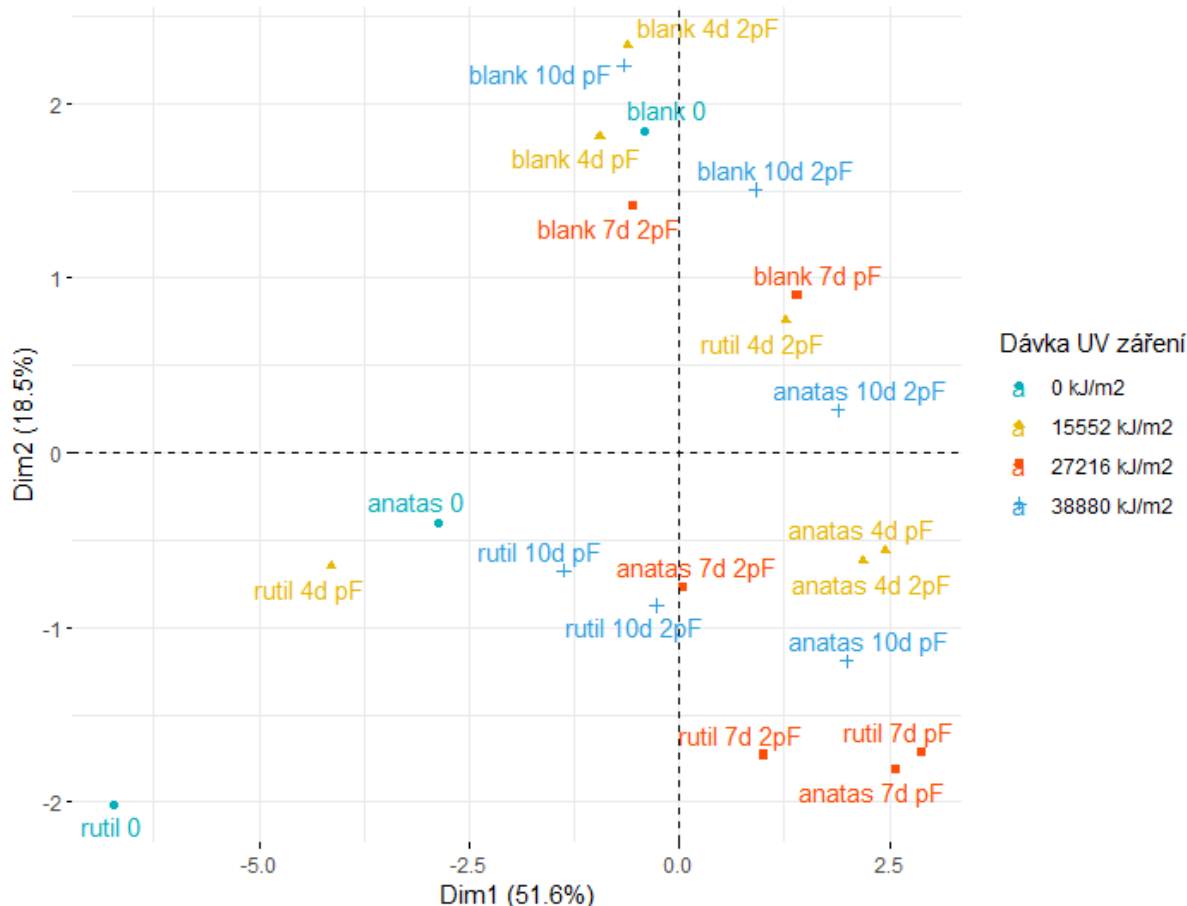
Níže (obr. 5.26) lze vidět rozptylový diagram, který byl získán s použitím ploch píků. Slepé vzorky zde tvoří shluk ležící převážně v prvním kvadrantu grafu. Oproti ostatním vzorkům mají nižší hodnotu první hlavní komponenty, a tím pádem vyšší plochy všech píků až na Si-O a Si-O-Si. Všechny slepé vzorky mají také vysokou hodnotu druhé hlavní komponenty, mají tedy nejnižší plochy -CH- (aromáty), -C-O a karbonátů. Neozářené vzorky s TiO₂ leží oba ve čtvrtém kvadrantu. Vzorek s anatasem má hodnotu první komponenty nižší než většina vzorků, má tedy vyšší plochy všech píků, až na silikáty. Vzorek s rutilem má ze všech vzorků nejnižší hodnotu obou hlavních komponent, má tedy nejnižší hodnoty ploch silikátů, -CH- v aromátech, -C-O v polysacharidech a karbonátů, a nejvyšší hodnoty ploch všech ostatních píků.

Vzorky s 5 % anatasu tvoří shluk v převážně třetím kvadrantu diagramu a oproti slepým vzorkům mají vysokou hodnotu první hlavní komponenty a nízkou hodnotu druhé hlavní komponenty. Mají tedy nižší plochy všech píků až na -CH- v aromátech a -C-O v polysacharidech. Vzorky s obsahem rutilu jsou nejvíce rozptýlené, většina však leží v třetím a čtvrtém kvadrantu. Rutil 7d pF a rutil 7d 2pF mají vysokou hodnotu první hlavní komponenty a nízkou hodnotu druhé hlavní komponenty, platí pro ně tedy to samé, co pro vzorky s anatasem. Rutil 4d 2pF má oproti vzorkům s anatasem vyšší hodnotu druhé hlavní komponenty, tj. vyšší hodnoty všech ploch píků až na -CH- v aromátech a -C-O v polysacharidech. Zbývající vzorky s rutilem mají nízkou hodnotu první i druhé hlavní komponenty, tím pádem nízké plochy píků silikátů a vysoké plochy arom. -CH- a -C-O v polysacharidech a karbonátů.



Obr. 5.26: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle typu vzorku)

Pokud vzorky barevně rozlišíme podle dávky záření (obr. 5.27), nelze pozorovat prakticky žádné shluky vzorků se stejnou dávkou záření. Lze však pozorovat, že většina ozářených vzorků leží v třetím a čtvrtém kvadrantu, zatímco ozářené slepé vzorky jsou převážně v prvním a druhém. Ozářené vzorky s TiO₂ mají tedy oproti slepým vzorkům nižší hodnoty ploch všech píků až na silikáty, arom. -CH-, -C-O v polysacharidech a karbonáty. Na rozdíl od výsledků PCA s využitím absorbancí, zde tedy lze pozorovat pouze vliv ozáření obecně, ale nelze příliš rozlišit mezi jednotlivými dávkami.



Obr. 5.27: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle dávky UV záření)

Pomocí PCA bylo tedy zjištěno, že neozářené vzorky s 5 % nano-TiO₂ se výrazně liší od těch ozářených, zatímco u slepých vzorků jsou rozdíly mezi ozářenými a neozářenými vzorky zanedbatelné, což potvrzuje i výsledek PCA pro 1% a 5% vzorky dohromady (viz kap. PŘÍLOHY, obr. 12.3). Neozářené vzorky s 5 % nano-TiO₂ mají oproti ozářeným vyšší hodnoty absorbancí i ploch píků, což by mohlo poukazovat na probíhající fotokatalytickou degradaci organické hmoty v půdě. Jak již bylo řečeno v teoretické části, fotokatalytická degradace organické hmoty je založená na vzniku vysoce reaktivních hydroxylových radikálů a aktivaci povrchu katalyzátoru. Hydroxylové radikály mohou oxidovat jak aromatické, tak i alifatické sloučeniny. Sloučeniny jsou pak oxidovány na keton/aldehyd, poté na karboxylové kyseliny a posledním krokem je úplná mineralizace na oxid uhličitý a vodu. Tyto oxidační reakce jsou poměrně neselektivní, i když bylo zjištěno, že ve vodném prostředí dochází k preferenčnímu rozkladu hydrofobních sloučenin [131].

Výjimkou jsou píky s nižšími vlnovými (Si-O, -C-O, atd.), jejichž hodnoty jsou obecně vyšší u ozářených vzorků. Jak již bylo řečeno tyto píky leží v oblasti překryvu anorganických a organických vibrací, takže nelze jasně určit, zda dochází ke změně anorganické či organické složky půdy. Avšak vyšší absorpce/plocha píky náležejícího -C-O by mohla napovídat o probíhající fotokatalytické polymerizaci (viz [89]), tento pík leží v oblasti překryvu anorganických a organických vibrací, ale například Demyan a kol. jej ve své práci identifikují jako organický s minimální minerální interferencí [113]. Také lze konstatovat, že mezi různými dávkami ozáření nelze příliš dobře rozlišit – stejně ozářené vzorky netvoří jasné shluky. Největší účinek tudíž nastal v průběhu prvních čtyřech dnů, mezi jednotlivými dny pak nejde pomocí PCA rozlišit. Je tedy pravděpodobné, že po prvních čtyřech dnech dojde k zreagování méně stabilních složek SOM, a zbylé složky fotokatalytické oxidaci podléhají jen minimálně. Tento jev mohl být také způsoben tím, že při delším ozáření vzorku docházelo k inhibici fotokatalýzy. K inhibici fotokatalýzy může docházet různými způsoby, u vzorků mohlo docházet k postupné agregaci nanočástic, což by snižovalo povrch fotokatalyzátoru. Řada složek půdy také absorbuje UV záření ve vlnové délce potřebné pro aktivaci fotokatalyzátoru, čímž se snižuje množství záření, které se dostane k povrchu nanočástic a dochází tak ke snížení tvorby radikálů a děr [132].

Oproti vzorkům s 1 % nano-TiO₂ zde lze již rozlišit mezi slepými ozářenými vzorky a ozářenými vzorky s nano-TiO₂. Je tedy možné předpokládat, že 1 % nano-TiO₂ v půdě je příliš malé množství na to, aby vyvolalo měřitelné změny v složení SOM. Jednak to může být způsobeno řadou inhibičních efektů zmíněných výše, a také tím, že fotokatalytické reakce probíhají na povrchu půdy, kam dosáhne UV záření a změny vyvolané 1 % nano-TiO₂ na povrchu půdy jsou pravděpodobně příliš malé, na to, aby šly zaznamenat pomocí FTIR spektrometrie.

6 SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ

V této kapitole jsou shrnuty získané výsledky a zodpovězeny výzkumné otázky, které byly položeny v cíli diplomové práce.

Dochází v půdě kontaminované TiO₂ a ozářené UV zářením k reakcím způsobujícím úbytek organické hmoty nebo bude docházet k polymerizaci SOM?

Na základě získaných výsledků lze říci, že dochází k reakcím, které způsobují spíše úbytek organické hmoty, a to pouze v případě vzorků s 5 % nano-TiO₂. Jak již bylo zmíněno práce Nuzzo a kol. se zabývala fotokatalytickou polymerizací SOM. Podle této práce dochází při ozáření vzorků huminových kyselin i půdy s obsahem nano-TiO₂ slunečním zářením k oxidativnímu couplingu. Průběh oxidativního couplingu ve vzorcích huminových kyselin byl potvrzen pomocí FTIR spektrometrie, kdy ve vzorcích s vyšším obsahem nano-TiO₂ docházelo k nárustu píku s vlnočtem 1270 cm⁻¹, který náleží valenční vibraci vazby C-O v fenolu a poukazuje na zvýšení obsahu oxidovaných aromatických kruhů ve vzorku. Ve výše zmíněné práci byla využita i TGA a u vzorků půdy i huminové kyseliny docházelo k nižším hmotnostním úbytkům v případě ozářených vzorků s obsahem nano-TiO₂, což je vysvětleno vyšší teplotní stabilitou těchto vzorků [89].

Výsledky naší FTIR analýzy vzorků sice potvrzují nárůst píku náležejícího C-O u některých ozářených vzorků s 5 % nano-TiO₂, avšak tento pík se nachází v oblasti překryvu anorganických a organických vazeb, i když některé práce ho identifikují jako čistě organický (viz [113]). Takže nelze s určitostí říci, zda dochází k polymerizaci. Také výsledky TGA vzorků s 5 % nano-TiO₂ korespondují s výsledky výše zmíněné práce, tedy že dochází k nižšímu teplotnímu úbytku u vzorků s obsahem nano-TiO₂. Nicméně, tento jev však může být vysvětlen úbytkem mikrobiální biomasy v důsledku ekotoxických vlastností nano-TiO₂ [91, 92].

Lze zjistit, jaké molekuly, případně části půdy/SOM jsou ovlivněny/účastní se těchto reakcí?

Jak již bylo řečeno pouze u vzorků s 5 % nano-TiO₂ bylo možné pozorovat vliv fotokatalytických vlastností na složení půdy. Ozářené vzorky měly v tomto případě obecně nižší absorbance/plochy píků než neozářené s výjimkou píků s nižšími vlnočty (<1400 cm⁻¹). FTIR spektrum však obsahuje několik oblastí, ve kterých dochází k překryvu anorganických a organických vibrací, například již zmíněné vlnočty pod 1400 cm⁻¹, kde dochází k interferenci SOM se silikáty. Píky, které lze přiřadit pouze organickým molekulám jsou následující: -C=O (1870 cm⁻¹), -COOH (1796 cm⁻¹), -C=C- (arom.), -NH (1629 cm⁻¹) a -CH- (alif.) (1399 cm⁻¹) [110]. U všech těchto píků byly absorbance/plochy píků nejnižší u ozářených vzorků s 5 % nano-TiO₂. Jak již bylo zmíněno, při fotokatalýze s pomocí UV záření a nano-TiO₂ dochází k více procesům: reakci organických látek se vznikajícími radikály a fyzikální adsorpci organických látek na aktivovaném povrchu katalyzátoru. Probíhající oxidační reakce jsou poměrně neselektivní, podléhají jim tedy všechny výše zmíněné molekuly [131].

Je možné pozorovat rozdíly mezi vlivem anatasu a rutilu?

Anatas je obecně považován za lepší fotokatalyzátor než rutil, ale získané výsledky nasvědčují, že mezi jejich vlivem na půdu není prakticky žádný rozdíl [61]. Rozdíly mezi jejich účinkem jsou pravděpodobně příliš malé na to, aby byly detekovatelné využitými analytickými metodami.

Jaký je vliv koncentrace nano-TiO₂, doby ozáření a vlhkosti na vlastnosti půdy?

Z výsledků této práce vyplývá, že vyšší koncentrace nano-TiO₂ má větší vliv na půdní vlastnosti. U vzorků s 1 % nano-TiO₂ nebylo možné pozorovat žádné změny způsobené působením nanočástic, pouze vliv UV záření a zvýšené vlhkosti. V případě vzorků s 5 % nano-TiO₂ již šlo pozorovat změny v důsledku přítomnosti nanočástic, a to v případě obou využitých metod vyhodnocení. V případě TGA u těchto vzorků docházelo k menšímu hmotnostnímu úbytku tepelně labilní SOM, což značí menší obsah této frakce SOM ve vzorku. Jak již bylo řečeno, tento jev je pravděpodobně způsoben toxickými účinky 5 % nano-TiO₂ na půdní MO. TGA však není vhodná metoda na mikrobiologické/ekotoxikologické hodnocení půdy, takže nelze s určitostí říci, co stojí za tímto jevem a zda i 1 % nano-TiO₂ nepůsobí toxicky na půdní MO.

Na základě výsledků FTIR a statistické analýzy lze také konstatovat, že u 5% vzorků dochází k fotokatalytickému rozkladu organické hmoty, zatímco u 1% vzorků tomu tak není. Z hlediska doby ozáření dochází k největším změnám v průběhu prvních čtyřech dní ozařování (ekvivalent 17 dní slunečního záření v létě), poté už rozdíly mezi jednotlivými dávkami UV záření nejsou příliš velké. Jak již bylo řečeno, tento jev mohl být způsoben buď postupnou inhibicí katalýzy, nebo vyčerpáním substrátu pro oxidaci. Dalším důležitým faktorem je kolik z celkové koncentrace nano-TiO₂ se nachází na povrchu půdy, i když v případě této práce bylo předpokládáno, že distribuce nano-TiO₂ je homogenní.

Vliv vlhkosti byl vidět nejvíce v rozdílu mezi vzorky, které byly ozařovány suché a mezi vzorky, které ozařovány ovlhčené. U suchých vzorků nedocházelo při ozařování k prakticky žádným změnám, a právě proto pak bylo přistoupeno k ozařování vzorků za vlhka. V přítomnosti vody totiž dochází ke vzniku vysoce reaktivního hydroxylového radikálu, jak již bylo několikrát zmíněno. Mezi jednotlivými vlhkostmi (1x, 2x polní vodní kapacity) však nešly pozorovat žádné rozdíly.

Jsou zvolené analytické metody vhodné pro studium změn v půdě v důsledku působení nanočástic TiO₂?

Bylo zjištěno, že TGA není příliš vhodná metoda pro tyto účely. V případě vzorků s 1 % nano-TiO₂ nebylo možné rozlišit mezi vzorky s obsahem nanočástic a slepými vzorky, u vzorků s 5 % nano-TiO₂ již od sebe kontaminované a slepé vzorky v některých případech šly odlišit, ale nešlo rozlišit mezi neozářenými a ozářenými vzorky s 5 % nano-TiO₂. V případě TGA bylo tedy možné pozorovat spíše ekotoxický účinek nanočástic. Změny způsobené přímo fotokatalytickými vlastnostmi po ozáření byly velmi malé, což potvrzují i výsledky FTIR a statistické analýzy, a citlivost TGA tedy pravděpodobně není dostatečná na detekci těchto změn. FTIR spektrometrie se jeví jako vhodnější metoda, ale i u ní nebylo možné pozorovat

žádné změny přímo způsobené přítomností nanočástic u 1% vzorků. Může to být opět způsobeno nedostatečnou citlivostí dané metody nebo tím, že 1 % nano-TiO₂ v půdě nezpůsobuje detekovatelné změny, co se týče složení SOM. Je však možné, že i takovéto množství může ovlivnit mikrobiální aktivitu v půdě, či jiné vlastnosti půdy.

Který způsob vyhodnocení FTIR dat je lepší pro účely této práce (absorbance vs. plochy píků)?

V případě statistické analýzy dat získaných ze FTIR spektrometrie byly využity jak absorbance, tak i plochy vybraných píků. V případě PCA s využitím absorbancí první dvě hlavní komponenty vysvětlovaly mnohem větší podíl celkového rozptylu dat, na druhou stranu při využití ploch píků šlo pozorovat větší tvorbu shluků podobných vzorků.

7 ZÁVĚR

Záměrem této práce bylo ozřejmit vliv nano-TiO₂ na půdní vlastnosti, a to především z hlediska jeho fotokatalytických vlastností. Nano-TiO₂ může po ozáření katalyzovat celou řadu reakcí, jak degradačních, tak syntetických. U vzorků půdy s 1 % nano-TiO₂ nedocházelo k žádným změnám, které by byly detekovatelné zvolenými analytickými metodami. V případě vzorků s 5 % nano-TiO₂ již šlo pozorovat změny způsobené fotokatalytickými vlastnostmi těchto nanočástic. Tyto změny byly rozlišitelné pomocí statistického zpracování FTIR dat pomocí PCA. Změny tedy nebyly příliš velké, ale je možné, že pokud by se analyzoval pouze ozářený povrch půd (např. pomocí FTIR mikroskopie), bylo by možné pozorovat více razantní změny ve složení SOM na povrchu půdy.

Z výsledků práce tedy vyplývá, že nano-TiO₂ může v jistém měřítku katalyzovat rozklad SOM. Jako pozitivní zjištění lze považovat, že se tomu děje jen při vysoké koncentraci nanočástic, která není environmentálně relevantní a k níž by mohlo nastat patrně pouze v případě havárie spojené s únikem TiO₂ do životního prostředí. Nano-TiO₂ může však půdu ovlivňovat i jinak, např. může působit toxicky na půdní MO, jak již bylo zmíněno. Tyto ekotoxické účinky se s nejvyšší pravděpodobností projeví na výsledcích TGA, ale nelze s jistotou říci, zda je tomu tak, protože TGA není metoda vhodná pro ekotoxikologické hodnocení půd. Práce se také věnovala pouze experimentům v laboratorním měřítku, nelze tedy říci, zda ve větším měřítku bude docházet ke stejným jevům.

Tato práce tedy poskytuje základ pro další výzkum vlivu nanočástic na půdní vlastnosti a poukazuje na to, že se jedná o velmi komplexní problematiku, kterou nelze posuzovat jen z jednoho hlediska. Pro lepší pochopení této problematiky je tedy třeba při budoucím výzkumu zohlednit všechny mechanismy, kterými může nano-TiO₂ působit na půdu.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SUN, Wenjie, Fugen DOU, Cong LI, Xingmao MA a Lena Q. MA. Impacts of metallic nanoparticles and transformed products on soil health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2021, **51**(10), 973–1002. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2020.1740546
- [2] BUNDSCHUH, Mirco, Juliane FILSER, Simon LÜDERWALD, Moira S. MCKEE, George METREVELI, Gabriele E. SCHAUMANN, Ralf SCHULZ a Stephan WAGNER. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Sciences Europe* [online]. 2018, **30**(1), 6. ISSN 2190-4707. Dostupné z: doi:10.1186/s12302-018-0132-6
- [3] RASHID, Mohammad Mamunur, Petra FORTE TAVČER a Brigita TOMŠIČ. Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on Human Health and the Environment. *Nanomaterials* [online]. 2021, **11**(9), 2354. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11092354
- [4] CHENG, Min, Guangming ZENG, Danlian HUANG, Cui LAI, Piao XU, Chen ZHANG a Yang LIU. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **284**, 582–598. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.09.001
- [5] MCBRATNEY, Alex, Damien J. FIELD a Andrea KOCH. The dimensions of soil security. *Geoderma* [online]. 2014, **213**, 203–213. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2013.08.013
- [6] FOTH, Henry D. *Fundamentals of Soil Science*. 8th Edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, 1991. ISBN 978-0-471-52279-9.
- [7] JENNY, Hans. *Factors of Soil Formation: A system of Quantitative Pedology*. New York: Dover publications, 1994. ISBN 978-0486681283.
- [8] SPARKS, Donald L. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition. San Diego, California: Academic Press, 2003. ISBN 978-0-12-656446-4.
- [9] LAL, R. Challenges and opportunities in soil organic matter research. *European Journal of Soil Science* [online]. 2009, **60**(2), 158–169. ISSN 13510754. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2389.2008.01114.x
- [10] LEHMANN, Johannes a Markus KLEBER. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* [online]. 2015, **528**(7580), 60–68. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature16069
- [11] SCHAUMANN, Gabriele E. Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* [online]. 2006, **169**(2), 145–156. ISSN 1436-8730. Dostupné z: doi:10.1002/jpln.200521785

- [12] GALICIA-ANDRÉS, Edgar, Yerko ESCALONA, Chris OOSTENBRINK, Daniel TUNEGA a Martin H. GERZABEK. Soil organic matter stabilization at molecular scale: The role of metal cations and hydrogen bonds. *Geoderma* [online]. 2021, **401**, 115237. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2021.115237
- [13] RAMESH, Thangavel, Nanthi S. BOLAN, Mary Beth KIRKHAM, Hasintha WIJESKARA, Manjaiah KANCHIKERIMATH, Cherukumalli SRINIVASA RAO, Sasidharan SANDEEP, Jörg RINKLEBE, Yong Sik OK, Burhan U. CHOUDHURY, Hailong WANG, Caixian TANG, Xiaojuan WANG, Zhaoliang SONG a Oliver W. FREEMAN II. Soil organic carbon dynamics: Impact of land use changes and management practices: A review. In: [online]. 2019, s. 1–107. Dostupné z: doi:10.1016/bs.agron.2019.02.001
- [14] GUPTA, Raj K., I. P. ABROL, Charles W. FINKL, M. B. KIRKHAM, Marta Camps ARBESTAIN, Felipe MACÍAS, Ward CHESWORTH, James J. GERMIDA, Richard H. LOEPPERT, Maurice G. COOK, G. O. SCHWAB, Krystyna KONSTANKIEWICZ, Jarosław PYTKA, J. J. OERTLI, Arieh SINGER, William Joseph EDMONDS, Yucheng FENG, S. B. FELDMAN, C. SHANG, L. W. ZELAZNY, P. W. FORD a Brent E. CLOTHIER. Soil Pores. In: [online]. 2008, s. 693–699. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4020-3995-9_548
- [15] Soil Physics. *State of New South Wales* [online]. 2020 [vid. 2022-12-22]. Dostupné z: https://www.lls.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0009/1270539/9-Soil-Physics_FINAL.pdf
- [16] PAVLŮ, Lenka. *Základy pedologie a ochrany půdy*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2018. ISBN 978-80-213-2876-1.
- [17] ŠARAPATKA, Bořivoj. *Pedologie a ochrana půdy*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2014. ISBN 978-80-244-3736-1.
- [18] ZSOLNAY, Ádám. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* [online]. 2003, **113**(3–4), 187–209. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/S0016-7061(02)00361-0
- [19] PHILIPPE, Allan a Gabriele E. SCHAUMANN. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environmental Science & Technology* [online]. 2014, **48**(16), 8946–8962. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es502342r
- [20] NEBBIOSO, Antonio a Alessandro PICCOLO. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2013, **405**(1), 109–124. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-012-6363-2
- [21] BOLAN, Nanthi S., Domy C. ADRIANO, Anitha KUNHIKRISHNAN, Trevor JAMES, Richard MCDOWELL a Nicola SENESI. Dissolved Organic Matter. In: [online]. 2011, s. 1–75. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385531-2.00001-3

- [22] BARRIOS, Edmundo. Soil biota, ecosystem services and land productivity. *Ecological Economics* [online]. 2007, **64**(2), 269–285. ISSN 09218009. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecolecon.2007.03.004
- [23] WURST, Susanne, Gerlinde B. DE DEYN a Kate ORWIN. Soil Biodiversity and Functions. In: *Soil Ecology and Ecosystem Services* [online]. B.m.: Oxford University Press, 2012, s. 28–44. Dostupné z: doi:10.1093/acprof:oso/9780199575923.003.0004
- [24] SARKAR, Binoy, Raj MUKHOPADHYAY, Sammani RAMANAYAKA, Nanthi BOLAN a Yong Sik OK. The role of soils in the disposition, sequestration and decontamination of environmental contaminants. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. 2021, **376**(1834), 20200177. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2020.0177
- [25] LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* [online]. 2004, **123**(1–2), 1–22. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2004.01.032
- [26] ENNIS, Christopher J., A. Garry EVANS, Meez ISLAM, T. Komang RALEBITSO-SENIOR a Eric SENIOR. Biochar: Carbon Sequestration, Land Remediation, and Impacts on Soil Microbiology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2012, **42**(22), 2311–2364. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2011.574115
- [27] ONTL, Todd A. a Lisa A. SCHULTE. Soil Carbon Storage. *Nature Education Knowledge* [online]. 2012 [vid. 2022-12-22]. Dostupné z: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/soil-carbon-storage-84223790/>
- [28] KEESSTRA, SD, V GEISSEN, K MOSSE, S PIIRANEN, E SCUDIERO, M LEISTRA a L VAN SCHAIK. Soil as a filter for groundwater quality. *Current Opinion in Environmental Sustainability* [online]. 2012, **4**(5), 507–516. ISSN 18773435. Dostupné z: doi:10.1016/j.cosust.2012.10.007
- [29] AMÉZKETA, E. Soil Aggregate Stability: A Review. *Journal of Sustainable Agriculture* [online]. 1999, **14**(2–3), 83–151. ISSN 1044-0046. Dostupné z: doi:10.1300/J064v14n02_08
- [30] PETERSEN, Mike. *Going Further Under The Microscope Of Macro-To-Microaggregates* [online]. 17. únor 2019 [vid. 2022-12-22]. Dostupné z: <https://orthman.com/going-further-under-the-microscope-of-macro-to-microaggregates/>
- [31] WRAITH, Jon a Dani OR. Soil Water Content and Water Potential Relationships. In: *Soil Physics Companion* [online]. B.m.: CRC Press, 2001, s. 49–84. Dostupné z: doi:10.1201/9781420041651.ch3
- [32] HAZELTON, Pam a Brian MURPHY. *Interpreting Soil Test Results*. Melbourne: CSIRO PUBLISHING, 2007. ISBN 978 0 64309 225 9.

- [33] FUCHSBERGER, J. a G KIRCHENGAST. Deriving Soil Moisture from Matric Potential in the WegenerNet Climate Station Network. *Wegener Center for Climate and Global Change (WEGC), University of Graz* [online]. září 2013 [vid. 2022-12-22]. Dostupné z: http://www.wegener.net/org/misc/WegenerNet_TechNote-SoilMoisture.pdf
- [34] NEINA, Dora. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science* [online]. 2019, **2019**, 1–9. ISSN 1687-7667. Dostupné z: [doi:10.1155/2019/5794869](https://doi.org/10.1155/2019/5794869)
- [35] ACIEGO PIETRI, J.C. a P.C. BROOKES. Relationships between soil pH and microbial properties in a UK arable soil. *Soil Biology and Biochemistry* [online]. 2008, **40**(7), 1856–1861. ISSN 00380717. Dostupné z: [doi:10.1016/j.soilbio.2008.03.020](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.03.020)
- [36] DUDDIGAN, Sarah, Tandra FRASER, Iain GREEN, Anita DIAZ, Tom SIZMUR a Mark TIBBETT. Plant, soil and faunal responses to a contrived pH gradient. *Plant and Soil* [online]. 2021, **462**(1–2), 505–524. ISSN 0032-079X. Dostupné z: [doi:10.1007/s11104-021-04879-z](https://doi.org/10.1007/s11104-021-04879-z)
- [37] STRAWN, Daniel G. Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils. *Soil Systems* [online]. 2021, **5**(1), 13. ISSN 2571-8789. Dostupné z: [doi:10.3390/soilsystems5010013](https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013)
- [38] Cation Exchange Capacity (CEC). *Cornell University Cooperative Extension* [online]. 2007 [vid. 2022-12-22]. Dostupné z: <http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>
- [39] NAGARAJAN, R. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. In: [online]. 2008, s. 2–14. Dostupné z: [doi:10.1021/bk-2008-0996.ch001](https://doi.org/10.1021/bk-2008-0996.ch001)
- [40] CHRISTIAN, P., F. VON DER KAMMER, M. BAALOUSHA a Th. HOFMANN. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* [online]. 2008, **17**(5), 326–343. ISSN 0963-9292. Dostupné z: [doi:10.1007/s10646-008-0213-1](https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1)
- [41] NAITO, Makio, Toyokazu YOKOYAMA, Kouhei HOSOKAWA a Kiyoshi NOGI, ed. *Nanoparticle Technology Handbook*. 3rd edition. B.m.: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-444-64110-6.
- [42] KHAN, Ibrahim, Khalid SAEED a Idrees KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2019, **12**(7), 908–931. ISSN 18785352. Dostupné z: [doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011)
- [43] KHAN, Saadbin a M. Khalid HOSSAIN. Classification and properties of nanoparticles. In: *Nanoparticle-Based Polymer Composites* [online]. B.m.: Elsevier, 2022, s. 15–54. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-12-824272-8.00009-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824272-8.00009-9)
- [44] ZHANG, L, FX GU, JM CHAN, AZ WANG, RS LANGER a OC FAROKHZAD. Nanoparticles in Medicine: Therapeutic Applications and Developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics* [online]. 2008, **83**(5), 761–769. ISSN 0009-9236. Dostupné z: [doi:10.1038/sj.clpt.6100400](https://doi.org/10.1038/sj.clpt.6100400)

- [45] ZHOU, Yan, Chuanchuan JIN, Yong LI a Wenjie SHEN. Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. *Nano Today* [online]. 2018, **20**, 101–120. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2018.04.005
- [46] ANU MARY EALIA, S a M P SARAVANAKUMAR. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2017, **263**, 032019. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/263/3/032019
- [47] FRIEHS, Elsa, Yamen ALSALKA, Rebecca JONCZYK, Antonina LAVRENTIEVA, André JOCHUMS, Johanna-Gabriela WALTER, Frank STAHL, Thomas SCHEPER a Detlef BAHNEMANN. Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2016, **29**, 1–28. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2016.09.001
- [48] SINGH, Simranjeet, Vijay KUMAR, Romina ROMERO, Kankan SHARMA a Joginder SINGH. Applications of Nanoparticles in Wastewater Treatment. In: [online]. 2019, s. 395–418. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-17061-5_17
- [49] ZIENTAL, Daniel, Beata CZARCZYNSKA-GOSLINSKA, Dariusz T. MLYNARCZYK, Arleta GLOWACKA-SOBOTTA, Beata STANISZ, Tomasz GOSLINSKI a Lukasz SOBOTTA. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(2), 387. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10020387
- [50] CHEN, Xiaobo a Samuel S. MAO. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2007, **107**(7), 2891–2959. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0500535
- [51] SHI, Hongbo, Ruth MAGAYE, Vincent CASTRANOVA a Jinshun ZHAO. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology* [online]. 2013, **10**(1), 15. ISSN 1743-8977. Dostupné z: doi:10.1186/1743-8977-10-15
- [52] Titanium Dioxide. *PubChem* [online]. [vid. 2023-01-10]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Titanium-dioxide>
- [53] GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW. Titanium, Zirconium and Hafnium. In: *Chemistry of the Elements* [online]. B.m.: Elsevier, 1997, s. 954–975. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50027-4
- [54] ZHANG, Hengzhong a Jillian F. BANFIELD. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(19), 9613–9644. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500072j
- [55] OI, Lee Eng, Min-Yee CHOO, Hwei Voon LEE, Hwai Chyuan ONG, Sharifah Bee Abd HAMID a Joon Ching JUAN. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green

- organic synthesis. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(110), 108741–108754. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA22894A
- [56] GUPTA, Tanya, SAMRITI, Junghyun CHO a Jai PRAKASH. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities. *Materials Today Chemistry* [online]. 2021, **20**, 100428. ISSN 24685194. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtchem.2021.100428
- [57] HAGGERTY, James E. S., Laura T. SCHELHAS, Daniil A. KITCHAEV, John S. MANGUM, Lauren M. GARTEN, Wenhao SUN, Kevin H. STONE, John D. PERKINS, Michael F. TONEY, Gerbrand CEDER, David S. GINLEY, Brian P. GORMAN a Janet TATE. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1), 15232. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-15364-y
- [58] AMETA, Rakshit, Meenakshi S. SOLANKI, Surbhi BENJAMIN a Suresh C. AMETA. Photocatalysis. In: *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* [online]. B.m.: Elsevier, 2018, s. 135–175. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
- [59] CRITTENDEN, John C., R. Rhodes TRUSSELL, David W. HAND, Kerry J. HOWE a George TCHOBANOGLOUS. *MWH's Water Treatment*. 3rd Edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2012. ISBN 978-1-118-10375-3.
- [60] CHALASTARA, Konstantina, Fuqiang GUO, Samir ELOUATIK a George P. DEMOPOULOS. Tunable Composition Aqueous-Synthesized Mixed-Phase TiO₂ Nanocrystals for Photo-Assisted Water Decontamination: Comparison of Anatase, Brookite and Rutile Photocatalysts. *Catalysts* [online]. 2020, **10**(4), 407. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10040407
- [61] ZHANG, Jinfeng, Peng ZHOU, Jianjun LIU a Jianguo YU. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, **16**(38), 20382–20386. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP02201G
- [62] ALI, Imran, Mohd SUHAIL, Zied A. ALOTHMAN a Abdulrahman ALWARTHAN. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Advances* [online]. 2018, **8**(53), 30125–30147. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA06517A
- [63] ANANDGAONKER, Priyanka, Ganesh KULKARNI, Suresh GAIKWAD a Anjali RAJBHOJ. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2019, **12**(8), 1815–1822. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2014.12.015
- [64] BEZARES, Ivan, Adolfo DEL CAMPO, Pilar HERRASTI a Alexandra MUÑOZ-BONILLA. A simple aqueous electrochemical method to synthesize TiO₂ nanoparticles.

- Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2015, **17**(43), 29319–29326. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C5CP05525C
- [65] KWON, Soonchul, Maohong FAN, Adrienne T. COOPER a Hongqun YANG. Photocatalytic Applications of Micro- and Nano-TiO₂ in Environmental Engineering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2008, **38**(3), 197–226. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643380701628933
- [66] DRÉNO, B., A. ALEXIS, B. CHUBERRE a M. MARINOVICH. Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* [online]. 2019, **33**(S7), 34–46. ISSN 0926-9959. Dostupné z: doi:10.1111/jdv.15943
- [67] FOSTER, Howard A., Iram B. DITTA, Sajnu VARGHESE a Alex STEELE. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2011, **90**(6), 1847–1868. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-011-3213-7
- [68] SIVARAMALINGAM, Anandhi, Shyju THANKARAJ SALAMMAL, Ananthakumar SOOSAIMANICKAM, Tamilselvan SAKTHIVEL, Samuel PAUL DAVID a Balaji SAMBANDAM. Role of TiO₂ in Highly Efficient Solar Cells. In: [online]. 2021, s. 147–168. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-63791-0_5
- [69] GRÄTZEL, Michael. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2003, **4**(2), 145–153. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1
- [70] CHONG, Meng Nan, Bo JIN, Christopher W.K. CHOW a Chris SAINT. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* [online]. 2010, **44**(10), 2997–3027. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- [71] CHENG, Min, Guangming ZENG, Danlian HUANG, Cui LAI, Piao XU, Chen ZHANG a Yang LIU. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **284**, 582–598. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.09.001
- [72] LI, Qi, Xijuan CHEN, Jie ZHUANG a Xin CHEN. Decontaminating soil organic pollutants with manufactured nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2016, **23**(12), 11533–11548. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-016-6255-7
- [73] 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

- [74] LEAD, Jamie R., Graeme E. BATLEY, Pedro J. J. ALVAREZ, Marie-Noële CROTEAU, Richard D. HANDY, Michael J. MCLAUGHLIN, Jonathan D. JUDY a Kristin SCHIRMER. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects-An updated review. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2018, **37**(8), 2029–2063. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.4147
- [75] JEEVANANDAM, Jaison, Ahmed BARHOUM, Yen S CHAN, Alain DUFRESNE a Michael K DANQUAH. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2018, **9**, 1050–1074. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.9.98
- [76] SUN, Tian Yin, Fadri GOTTSCHALK, Konrad HUNGERBÜHLER a Bernd NOWACK. Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental Pollution* [online]. 2014, **185**, 69–76. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2013.10.004
- [77] RAJPUT, Vishnu D., Tatiana MINKINA, Svetlana SUSHKOVA, Viktoriia TSITSUASHVILI, Saglara MANDZHIEVA, Andrey GOROVTSOV, Dina NEVIDOMSKYAYA a Natalya GROMAKOVA. Effect of nanoparticles on crops and soil microbial communities. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2018, **18**(6), 2179–2187. ISSN 1439-0108. Dostupné z: doi:10.1007/s11368-017-1793-2
- [78] PHILIPPE, Allan a Gabriele E. SCHAUMANN. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environmental Science & Technology* [online]. 2014, **48**(16), 8946–8962. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es502342r
- [79] SUN, Wenjie, Fugen DOU, Cong LI, Xingmao MA a Lena Q. MA. Impacts of metallic nanoparticles and transformed products on soil health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2021, **51**(10), 973–1002. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2020.1740546
- [80] BUSECK, P. R. a K. ADACHI. Nanoparticles in the Atmosphere. *Elements* [online]. 2008, **4**(6), 389–394. ISSN 1811-5209. Dostupné z: doi:10.2113/gselements.4.6.389
- [81] MUELLER, Nicole C. a Bernd NOWACK. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Environmental Science & Technology* [online]. 2008, **42**(12), 4447–4453. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es7029637
- [82] RASHID, Mohammad Mamunur, Petra FORTE TAVČER a Brigita TOMŠIČ. Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on Human Health and the Environment. *Nanomaterials* [online]. 2021, **11**(9), 2354. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11092354
- [83] SHARMA, Shweta, Rohit K. SHARMA, Kavita GAUR, José F. CÁATALA TORRES, Sergio A. LOZA-ROSAS, Anamaris TORRES, Manoj SAXENA, Mara JULIN a Arthur D. TINOCO. Fueling a Hot Debate on the Application of TiO₂ Nanoparticles in

- Sunscreen. *Materials* [online]. 2019, **12**(14), 2317. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12142317
- [84] CORNELIS, Geert, Kerstin HUND-RINKE, Thomas KUHNBUSCH, Nico VAN DEN BRINK a Carmen NICKEL. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2014, **44**(24), 2720–2764. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2013.829767
- [85] COO, Jason L., Zac P.S. SO a Charles W.W. NG. Effect of nanoparticles on the shrinkage properties of clay. *Engineering Geology* [online]. 2016, **213**, 84–88. ISSN 00137952. Dostupné z: doi:10.1016/j.enggeo.2016.09.001
- [86] CONWAY, Jon R. a Arturo A. KELLER. Gravity-driven transport of three engineered nanomaterials in unsaturated soils and their effects on soil pH and nutrient release. *Water Research* [online]. 2016, **98**, 250–260. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2016.04.021
- [87] BEN-MOSHE, Tal, Sammy FRENK, Ishai DROR, Dror MINZ a Brian BERKOWITZ. Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties. *Chemosphere* [online]. 2013, **90**(2), 640–646. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.018
- [88] 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**, 133822. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133822
- [89] NUZZO, Assunta, Elisa MADONNA, Pierluigi MAZZEI, Riccardo SPACCINI a Alessandro PICCOLO. In situ photo-polymerization of soil organic matter by heterogeneous nano-TiO₂ and biomimetic metal-porphyrin catalysts. *Biology and Fertility of Soils* [online]. 2016, **52**(4), 585–593. ISSN 0178-2762. Dostupné z: doi:10.1007/s00374-016-1102-z
- [90] YANG, Kun, Daohui LIN a Baoshan XING. Interactions of Humic Acid with Nanosized Inorganic Oxides. *Langmuir* [online]. 2009, **25**(6), 3571–3576. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la803701b
- [91] GE, Yuan, John H. PRIESTER, Laurie C. VAN DE WERFHORST, Joshua P. SCHIMMEL a Patricia A. HOLDEN. Potential Mechanisms and Environmental Controls of TiO₂ Nanoparticle Effects on Soil Bacterial Communities. *Environmental Science & Technology* [online]. 2013, **47**(24), 14411–14417. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es403385c
- [92] DU, Wenchao, Yuanyuan SUN, Rong JI, Jianguo ZHU, Jichun WU a Hongyan GUO. TiO₂ and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil. *Journal of Environmental Monitoring* [online]. 2011, **13**(4), 822. ISSN 1464-0325. Dostupné z: doi:10.1039/c0em00611d

- [93] LAPIED, Emmanuel, Johanne Y. NAHMANI, Elara MOUDILOU, Perrine CHAURAND, Jérôme LABILLE, Jérôme ROSE, Jean-Marie EXBRAYAT, Deborah H. OUGHTON a Erik J. JONER. 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* [online]. 2011, **37**(6), 1105–1110. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2011.01.009
- [94] BUZEA, Cristina, Ivan I. PACHECO a Kevin ROBBIE. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* [online]. 2007, **2**(4), MR17–MR71. ISSN 1934-8630. Dostupné z: doi:10.1116/1.2815690
- [95] BOTTOM, Rod. Thermogravimetric Analysis. In: *Principles and Applications of Thermal Analysis* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2008, s. 87–118. ISBN 9780470697702. Dostupné z: doi:10.1002/9780470697702.ch3
- [96] KUČERÍK, Jiří, David TOKARSKI, Michael Scott DEMYAN, Ines MERBACH a Christian SIEWERT. Linking soil organic matter thermal stability with contents of clay, bound water, organic carbon and nitrogen. *Geoderma* [online]. 2018, **316**, 38–46. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2017.12.001
- [97] SIEWERT, Christian. Rapid Screening of Soil Properties using Thermogravimetry. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2004, **68**(5), 1656–1661. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2004.1656
- [98] KUCERIK, Jiri, Michael S. DEMYAN a Christian SIEWERT. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **123**(3), 2441–2450. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-015-5141-8
- [99] SIEWERT, Christian. *Investigation of the thermal and biological stability of soil organic matter*. Berlin, 2001. Habilitation. Technische Universität Berlin.
- [100] SIEWERT, Christian a Jiří KUČERÍK. Practical applications of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2015, **120**(1), 471–480. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-014-4256-7
- [101] STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [online]. B.m.: Wiley, 2004. ISBN 9780470854273. Dostupné z: doi:10.1002/0470011149
- [102] CHEN, Yanyan, Caineng ZOU, Maria MASTALERZ, Suyun HU, Carley GASAWAY a Xiaowan TAO. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2015, **16**(12), 30223–30250. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms161226227
- [103] NG, Wartini, Budiman MINASNY, Sang Ho JEON a Alex MCBRATNEY. Mid-infrared spectroscopy for accurate measurement of an extensive set of soil properties for

- assessing soil functions. *Soil Security* [online]. 2022, **6**, 100043. ISSN 26670062. Dostupné z: doi:10.1016/j.soisec.2022.100043
- [104] MARGENOT, A.J., F.J. CALDERÓN, K.W. GOYNE, F.N.D MUKOME a S.J. PARIKH. IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* [online]. B.m.: Elsevier, 2017, s. 448–454. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5
- [105] CALDERÓN, Francisco, Michelle HADDIX, Richard CONANT, Kimberly MAGRINI-BAIR a Eldor PAUL. Diffuse-Reflectance Fourier-Transform Mid-Infrared Spectroscopy as a Method of Characterizing Changes in Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2013, **77**(5), 1591–1600. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2013.04.0131
- [106] CALDERÓN, Francisco J., James B. REEVES, Harold P. COLLINS a Eldor A. PAUL. Chemical Differences in Soil Organic Matter Fractions Determined by Diffuse-Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2011, **75**(2), 568–579. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2009.0375
- [107] NGUYEN, TT, LJ JANIK a M RAUPACH. Diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. *Soil Research* [online]. 1991, **29**(1), 49. ISSN 1838-675X. Dostupné z: doi:10.1071/SR9910049
- [108] BORNEMANN, L., G. WELP a W. AMELUNG. Particulate Organic Matter at the Field Scale: Rapid Acquisition Using Mid-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2010, **74**(4), 1147–1156. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2009.0195
- [109] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. *VŠCHT Praha* [online]. [vid. 2022-12-05]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [110] PARIKH, Sanjai J., Keith W. GOYNE, Andrew J. MARGENOT, Fungai N.D. MUKOME a Francisco J. CALDERÓN. Soil Chemical Insights Provided through Vibrational Spectroscopy. In: [online]. 2014, s. 1–148. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-800132-5.00001-8
- [111] SORIANO-DISLA, José M., Les J. JANIK, Raphael A. VISCARRA ROSSEL, Lynne M. MACDONALD a Michael J. MCLAUGHLIN. *The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties* [online]. 2014. ISSN 05704928. Dostupné z: doi:10.1080/05704928.2013.811081
- [112] MATĚJKOVÁ, Š. a T. ŠIMON. Application of FTIR spectroscopy for evaluation of hydrophobic/hydrophilic organic components in arable soil. *Plant, Soil and*

- Environment* [online]. 2012, **58**(No. 4), 192–195. ISSN 12141178. Dostupné z: doi:10.17221/317/2011-PSE
- [113] DEMYAN, M. S., F. RASCHE, E. SCHULZ, M. BREULMANN, T. MÜLLER a G. CADISCH. Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem. *European Journal of Soil Science* [online]. 2012, **63**(2), 189–199. ISSN 13510754. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2389.2011.01420.x
- [114] VISCARRA ROSSEL, R.A., D.J.J. WALVOORT, A.B. MCBRATNEY, L.J. JANIK a J.O. SKJEMSTAD. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* [online]. 2006, **131**(1–2), 59–75. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2005.03.007
- [115] HÄRDLE, Wolfgang Karl a Léopold SIMAR. Principal Components Analysis. In: *Applied Multivariate Statistical Analysis* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, s. 319–358. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-45171-7_11
- [116] SECKMEYER, Gunther, Darius PISSULLA, Merle GLANDORF, Diamantino HENRIQUES, Bjorn JOHNSEN, Ann WEBB, Anna-Maria SIANI, Alkis BAIS, Berit KJELDSTAD, Colette BROGNIEZ, Jacqueline LENOBLE, Brian GARDINER, Peter KIRSCH, Tapani KOSKELA, Jussi KAUROLA, Beate UHLMANN, Harry SLAPER, Peter DEN OUTER, Michal JANOUCHE, Peter WERLE, Julian GRÖBNER, Bernhard MAYER, Alain DE LA CASINIÈRE, Stana SIMIC a Fernanda CARVALHO. Variability of UV Irradiance in Europe. *Photochemistry and Photobiology* [online]. 2007, **0**(0), 071107064500007-??? ISSN 0031-8655. Dostupné z: doi:10.1111/j.1751-1097.2007.00216.x
- [117] Denní data dle zákona 123/1998 Sb. *ČHMÚ* [online]. 2023 [vid. 2023-04-23]. Dostupné z: Denní data dle zákona 123/1998 Sb.
- [118] Solar and Ultraviolet Radiation. In: *Radiation*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012, s. 35–90. ISBN 9789283213215.
- [119] EVANS, J. D. *Straightforward statistics for the behavioral sciences*. Pacific Grove, California: Thomson Brooks/Cole Publishing Co., 1996. ISBN 978-0534231002.
- [120] SUN, Tian Yin, Nikolaus A. BORNHÖFT, Konrad HUNGERBÜHLER a Bernd NOWACK. Dynamic Probabilistic Modeling of Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(9), 4701–4711. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b05828
- [121] PRADAS DEL REAL, Ana Elena, Hiram CASTILLO-MICHEL, Ralf KAEGI, Camille LARUE, Wout DE NOLF, Juan REYES-HERRERA, Rémi TUCOULOU, Nathaniel FINDLING, Eduardo SALAS-COLERA a Géraldine SARRET. Searching for relevant criteria to distinguish natural vs. anthropogenic TiO₂ nanoparticles in soils.

- Environmental Science: Nano* [online]. 2018, **5**(12), 2853–2863. ISSN 2051-8153. Dostupné z: doi:10.1039/C8EN00386F
- [122] DOLEŽALOVÁ-WEISSMANNOVÁ, Helena, Stanislav MALÝ, Martin BRTNICKÝ, Jiří HOLÁTKO, Michael Scott DEMYAN, Christian SIEWERT, David TOKARSKI, Eliška KAMENÍKOVÁ a Jiří KUČERÍK. Practical applications of thermogravimetry in soil science: Part 5. Linking the microbial soil characteristics of grassland and arable soils to thermogravimetry data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2023, **148**(4), 1599–1611. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-022-11709-6
- [123] FENG, Xiaojuan, Katherine M. HILLS, André J. SIMPSON, Joann K. WHALEN a Myrna J. SIMPSON. The role of biodegradation and photo-oxidation in the transformation of terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* [online]. 2011, **42**(3), 262–274. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2011.01.002
- [124] DOANE, Timothy A., Lucas C.R. SILVA a William R. HORWATH. Exposure to Light Elicits a Spectrum of Chemical Changes in Soil. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* [online]. 2019, **124**(8), 2288–2310. ISSN 2169-9003. Dostupné z: doi:10.1029/2019JF005069
- [125] SILVA, Isabel, Marta ALVES, Catarina MALHEIRO, Ana Rita R. SILVA, Susana LOUREIRO, Isabel HENRIQUES a M. Nazaret GONZÁLEZ-ALCARAZ. Short-Term Responses of Soil Microbial Communities to Changes in Air Temperature, Soil Moisture and UV Radiation. *Genes* [online]. 2022, **13**(5), 850. ISSN 2073-4425. Dostupné z: doi:10.3390/genes13050850
- [126] LIN, Yang, Steven D. KARLEN, John RALPH a Jennifer Y. KING. Short-term facilitation of microbial litter decomposition by ultraviolet radiation. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **615**, 838–848. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.239
- [127] ABAZARI, Reza, Ali Reza MAHJOUN a Soheila SANATI. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. *RSC Adv.* [online]. 2014, **4**(99), 56406–56414. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA10018B
- [128] NIÑO-ZARAZÚA, Miguel Angel. Quantitative Analysis in Social Sciences: An Brief Introduction for Non-Economists. *SSRN Electronic Journal* [online]. 2012. ISSN 1556-5068. Dostupné z: doi:10.2139/ssrn.2066058
- [129] DONG, Dianbo, Peijun LI, Xiaojun LI, Qing ZHAO, Yinqiu ZHANG, Chunyun JIA a Peng LI. Investigation on the photocatalytic degradation of pyrene on soil surfaces using nanometer anatase TiO₂ under UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **174**(1–3), 859–863. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.132

- [130] HIGARASHI, Martha M a Wilson F JARDIM. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. *Catalysis Today* [online]. 2002, **76**(2–4), 201–207. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(02)00219-5
- [131] MATILAINEN, Anu a Mika SILLANPÄÄ. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* [online]. 2010, **80**(4), 351–365. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.067
- [132] KATZ, Aaron, Andrew MCDONAGH, Leonard TIJING a Ho Kyong SHON. Fouling and Inactivation of Titanium Dioxide-Based Photocatalytic Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2015, **45**(17), 1880–1915. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2014.1000763

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AOP	Pokročilé oxidační procesy (z angl. advanced oxidation process)
ATR	Zeslabený úplný odraz (z angl. Attenuated total reflection)
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČOV	Čistírna odpadních vod
DOM	Rozpuštěná organická hmota (z angl. dissolved organic matter)
DRIFT	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací s difuzním odrazem (z angl. diffuse reflectance Fourier transform)
DSSC	Barvivem sensitizovaný solární článek (z angl. dye-sensitized solar cell)
DTG	První derivace termogravimetrické křivky
FIR	Daleká infračervená oblast (z angl. far infrared)
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (z angl. International Agency for Research on Cancer)
KVK	Kationtová výměnná kapacita
LED	Elektroluminiscenční dioda (z angl. light-emitting diode)
LTML	hmotnostní úbytek v rozšířeném teplotním intervalu (z angl. large thermal mass loss)
MIR	Střední infračervená oblast (z angl. mid infrared)
MNP	Nanočástice na bázi kovů (z angl. metal based nanoparticles)
MO	Mikroorganismy
MS	Hmotnostní spektrometrie (z angl. mass spectrometry)
Nano-TiO₂	Nanočástice TiO ₂
NIR	Blízká infračervená oblast (z angl. near infrared)
PCA	Analýza hlavních komponent (z angl. principal component analysis)
PCR	Regrese na hlavních komponentách (z angl. principal components regression)
PEG	polyethylenglykol
PLSR	Regrese částečných nejmenších čtverců (z angl. partial least squares regression)
PMR	Fotokatalytický reaktor s membránou (z angl. photocatalytic membrane reactor)
PNEC	Předpokládaná koncentrace bez účinku (z angl. predicted no-effect concentration)
POM	Rozdrobená organická hmota (z angl. particulate organic matter)
ROS	Reaktivní formy kyslíku (z angl. reactive oxygen species)
SOM	Půdní organická hmota (z angl. soil organic matter)
TGA	Termogravimetrická analýza
TML	Hmotnostní úbytek v daném teplotním intervalu (z angl. thermal mass losses)
TTIP	Isopropoxid titaničitý
WaMB	Vodní molekulový můstek (z angl. water molecule bridge)

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

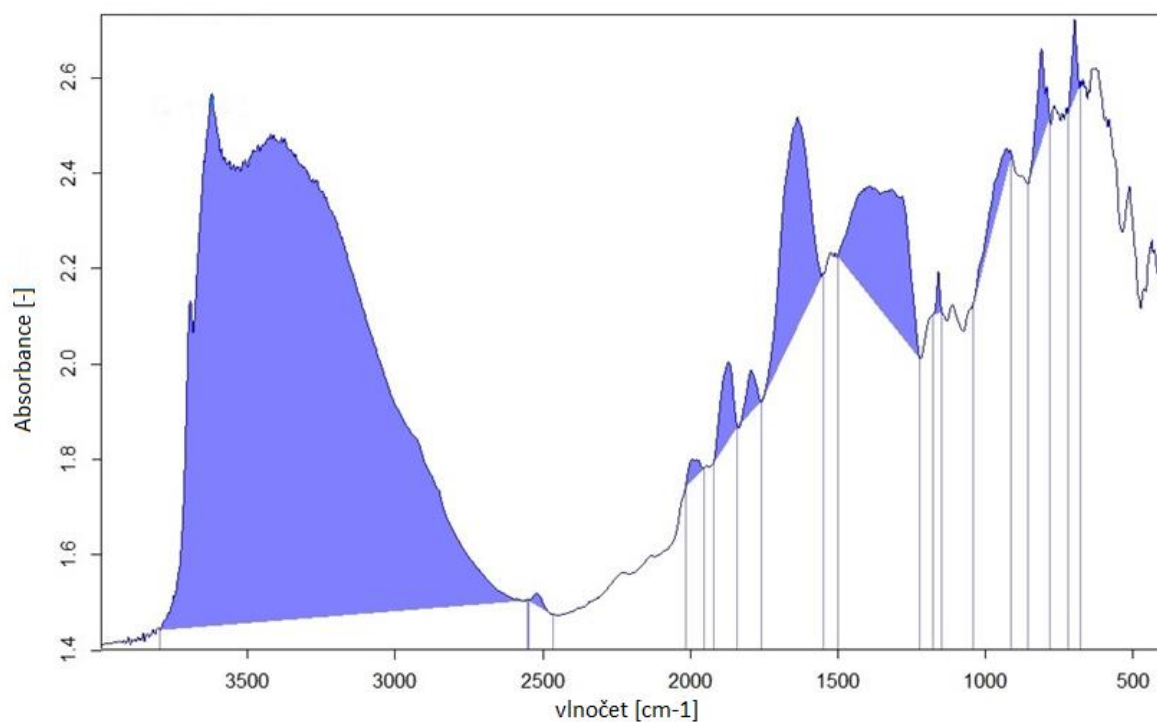
Obr. 2.1: Struktura půdních pórů. Převzato z [15] a upraveno.	11
Obr. 2.2: Schéma sekvestrace uhlíku v půdě. Převzato z [27] a upraveno.	14
Obr. 2.3: trojúhelníkový diagram pro určování půdních druhů [16].....	16
Obr. 2.4: struktura a typy agregátů v půdě. Převzato z [30] a upraveno.....	17
Obr. 2.5: vliv pH na dostupnost prvků a život mikroorganismů (čím širší je pás, tím je dostupnost prvku/aktivita MO vyšší). Převzato z [8] a upraveno.	19
Obr. 2.6: struktura anatasu, rutilu a brookitu. Převzato z [57] a upraveno.	24
Obr. 2.7: pásový model izolantu, polovodiče a vodiče. Převzato z [58] a upraveno.	25
Obr. 2.8: schéma mechanismu fotokatalýzy. Převzato z [59] a upraveno.	26
Obr. 2.9: Schéma elektrochemické syntézy nano-TiO ₂ . Převzato z [64] a upraveno.	28
Obr. 2.10: stavba DSSC. Převzato z [50] a upraveno.	29
Obr. 2.11: model materiálového toku uměle vytvořených nanočástic. Převzato z [76] a upraveno.	31
Obr. 2.12: Hlavní transformační procesy nanočástic na bázi kovů (MNP) v životním prostředí. Převzato z [79] a upraveno.....	32
Obr. 2.13: graf termogravimetrické křivky (TG, černě) a její první derivace (DTG, červeně). Převzato z [99] a upraveno.....	36
Obr. 2.14: schéma metod měření. Převzato z [102] a upraveno.	37
Obr. 4.1: ozařování vzorků UV lampou.....	43
Obr. 4.2: termogravimetr TGA 550 modifikovaný na měření při relativní vlhkosti 43 %	44
Obr. 5.1: hmotnostní úbytek vzorků v závislosti na teplotě.....	47
Obr. 5.2: hmotnostní úbytek vzorku v závislosti na teplotě, 5 % anatasu (modrá) a slepý vzorek (zelená).....	48
Obr. 5.3: spektrum anatasu (modrá) a rutilu (červená)	49
Obr. 5.4: spektrum půdy s 5 % anatasu (modrá) a slepého vzorku (červená).....	50
Obr. 5.5: porovnání ozářeného spektra (žlutá) a neozářeného (modrá)	51
Obr. 5.6: porovnání ozářeného spektra s 5 % anatasu (žlutá) a ozářeného blanku (zelená)	52
Obr. 5.7: porovnání spekter neozářeného (šedá) a ozářeného (zelená) slepého vzorku	52
Obr. 5.8: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (absorbance píků)	54
Obr. 5.9: podíl absorbancí jednotlivých píků na první hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl).....	55
Obr. 5.10: podíl absorbancí jednotlivých píků na druhé hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl).....	55
Obr. 5.11: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení dle typu vzorku).....	56
Obr. 5.12: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení dle dávky UV záření)	57
Obr. 5.13: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (plochy píků)	58
Obr. 5.14: podíl jednotlivých ploch píků na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	59
Obr. 5.15: podíl jednotlivých ploch píků na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	59
Obr. 5.16: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení podle typu vzorku).....	60
Obr. 5.17: diagram rozptylového skóre (barevné rozlišení podle dávky UV záření)	61

Obr. 5.18: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (absorbance)	62
Obr. 5.19: podíl jednotlivých píku na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	63
Obr. 5.20: podíl jednotlivých píku na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	63
Obr. 5.21: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení podle typu vzorku)	64
Obr. 5.22: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle dávky UV záření)	65
Obr. 5.23: graf komponentních vah pro jednotlivé proměnné (plochy píků)	66
Obr. 5.24: podíl jednotlivých ploch píků na 1. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	67
Obr. 5.25: podíl jednotlivých ploch píků na 2. hlavní komponentě (červená čára značí průměrný podíl)	67
Obr. 5.26: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle typu vzorku) ...	68
Obr. 5.27: rozptylový diagram komponentního skóre (barevné rozdělení dle dávky UV záření)	69
Obr. 12.1: příklad zintegrovaného spektra	93
Obr. 12.2: porovnání spektra rutilu a půd s obsahem rutilu	93
Obr. 12.3: rozptylový diagram komponentního skóre pro všechny vzorky	96

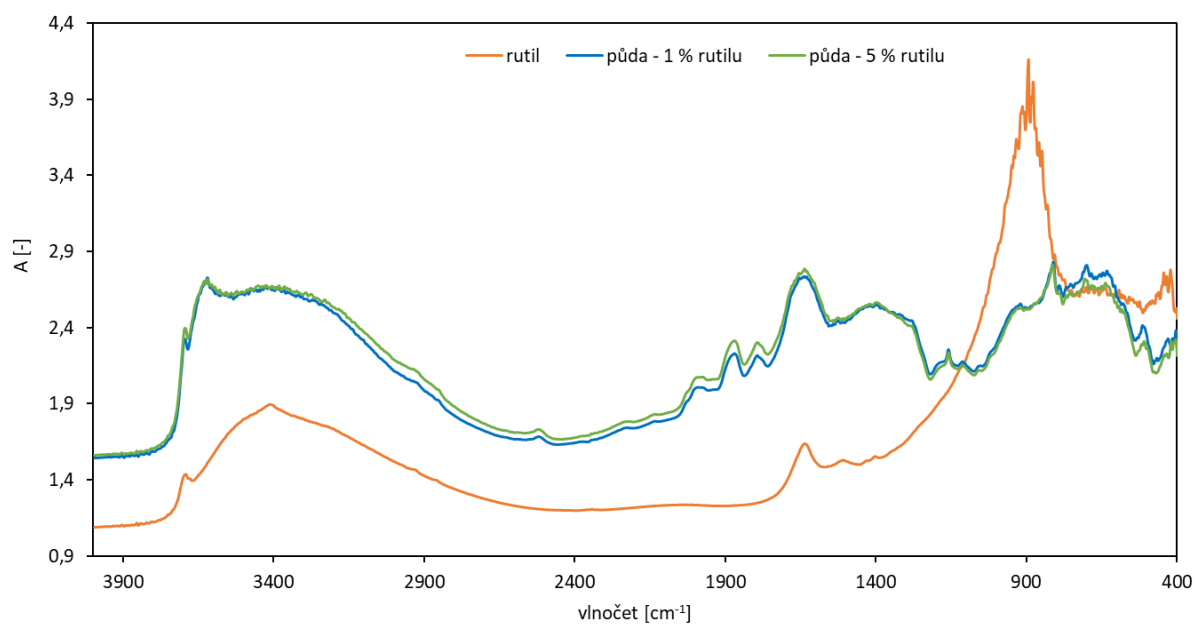
11 SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1: vlastnosti anatasu, brookitu a rutilu [51–53].....	23
Tab. 2.2: vlnočty charakteristických vibrací v IR spektru pŕdy [101, 106–108].....	38
Tab. 4.1: dávky UV záření	42
Tab. 4.2: parametry měření	43
Tab. 4.3: parametry měření	44
Tab. 5.1: vybrané píky a jejich vlnočty	50
Tab. 9.1: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace absorbance s dávkou UV záření (1 % TiO ₂)	94
Tab. 9.2: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace plochy píku s dávkou UV záření (1 % TiO ₂)	94
Tab. 9.3: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace absorbance s dávkou UV záření (5 % TiO ₂)	95
Tab. 9.4: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace plochy píku s dávkou UV záření (5 % TiO ₂)	95

12 PŘÍLOHY



Obr. 12.1: příklad zintegrovaného spektra



Obr. 12.2: porovnání spektra rutilu a půd s obsahem rutilu

Tab. 12.1: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace absorbance s dávkou UV záření (1 % TiO₂) (tučné písmo značí hodnoty odpovídající hladině významnosti $p < 0,05$)

Skupina	vlnočet [cm ⁻¹]	1x polní vodní kapacita			2x polní vodní kapacita		
		anatas	rutil	blank	anatas	rutil	blank
-OH (silikáty)	3696	-0,85	-0,74	-0,97	-0,62	-0,86	-0,86
-OH (silikáty)	3620	-0,83	-0,78	-0,92	-0,63	-0,89	-0,81
amid, -OH (org.)	3420	-0,82	-0,71	-1,00	-0,84	-0,87	-0,85
karbonáty	2522	-0,84	-0,88	-0,98	-0,64	-0,83	-0,87
SiO ₂ , C=O	1987	-0,82	-0,85	-1,00	-0,67	-0,86	-0,90
-C=O (karbonyl)	1870	-0,83	-0,82	-1,00	-0,67	-0,88	-0,91
-COOH	1796	-0,84	-0,83	-1,00	-0,65	-0,87	-0,92
NH, -C=C- (aromáty)	1629	-0,85	-0,74	-0,99	-0,71	-0,88	-0,91
-CH- (alif.)	1399	-0,87	-0,81	-0,96	-0,61	-0,81	-0,89
-C-O (polysacharidy)	1160	-0,86	-0,31	-0,21	-0,41	-0,55	-0,45
Si-O	923	-0,88	-0,46	-0,56	-0,48	-0,83	-0,69
-CH- (arom.)	812	-0,89	-0,64	-0,76	-0,54	-0,91	-0,76
Si-O-Si	699	-0,95	-0,20	-0,66	-0,47	-0,86	-0,76

Tab. 12.2: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace plochy píku s dávkou UV záření (1 % TiO₂) (tučné písmo značí hodnoty odpovídající hladině významnosti $p < 0,05$)

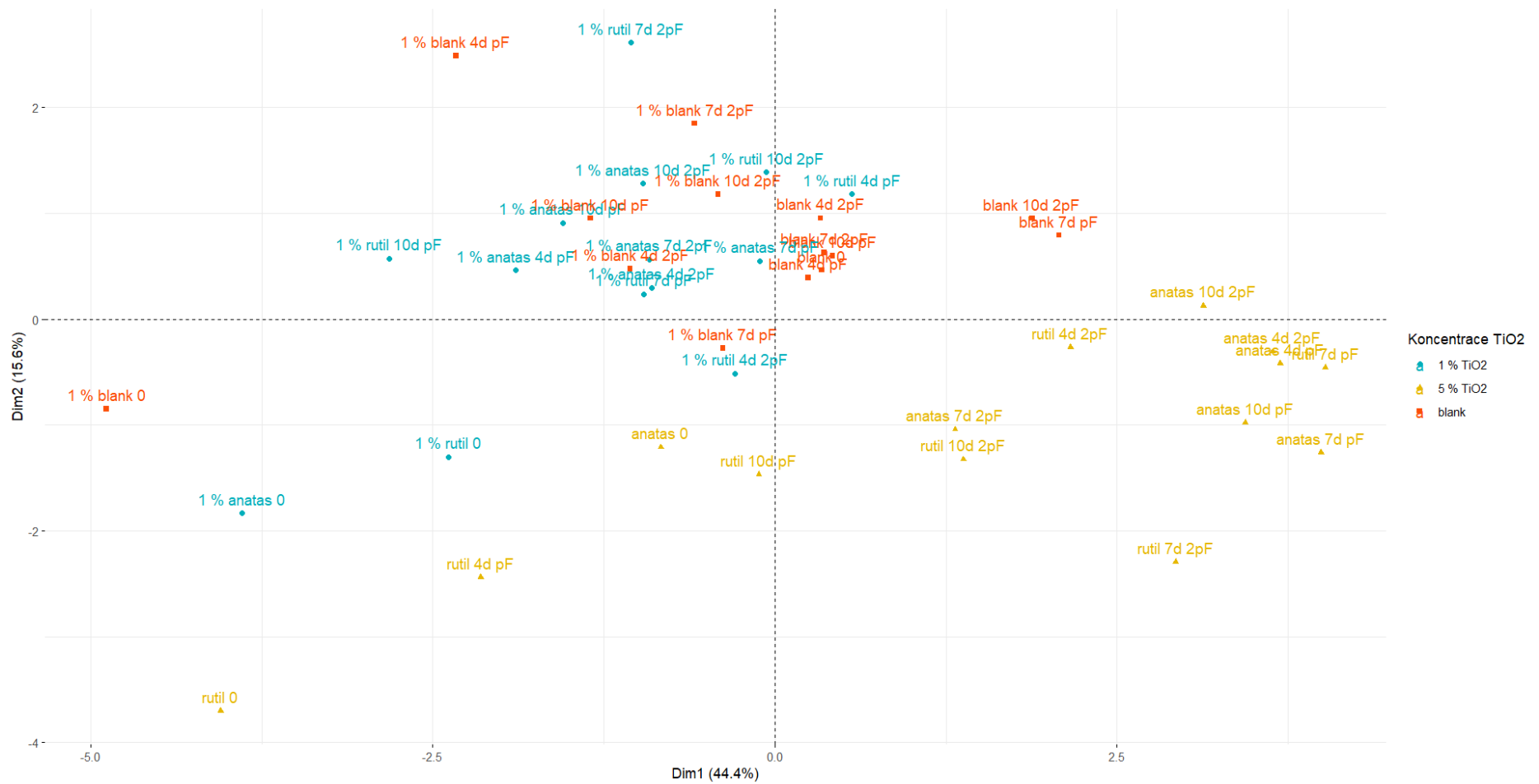
meze		Skupina	1x polní vodní kapacita			2x polní vodní kapacita		
od [cm ⁻¹]	do [cm ⁻¹]		anatas	rutil	blank	anatas	rutil	blank
3799	2554	-OH, amid	-0,83	-0,50	-0,94	-0,97	-0,92	-0,96
2548	2467	karbonáty	-0,72	0,17	-0,98	-0,05	-0,79	-0,77
2015	1953	SiO ₂ , -C=O	-0,25	0,57	-0,34	-0,56	-0,07	-0,46
1922	1842	-C=O (karbonyl)	-0,64	0,67	0,17	-0,63	-0,11	-0,12
1842	1761	-COOH	-0,45	0,95	-0,43	-0,06	0,56	-0,60
1761	1550	-C=C- (arom.)	-0,78	-0,38	-0,82	-0,91	-0,98	-0,54
1501	1222	-C-H (alif.)	-0,18	0,26	-0,92	-0,59	0,51	-0,90
1179	1148	-C-O	0,04	0,71	-0,68	-0,30	-0,39	-0,73
1043	913	Si-O	-0,05	-0,32	-0,93	0,74	-0,20	-0,92
857	782	-CH- (arom.)	-0,97	-0,03	0,17	-0,87	-0,67	-0,95
721	677	Si-O-Si	0,45	0,99	0,38	0,58	0,64	0,91

Tab. 12.3: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace absorbance s dávkou UV záření (5 % TiO₂) (tučné písmo značí hodnoty odpovídající hladině významnosti $p < 0,05$)

Skupina	vlnočet [cm ⁻¹]	1x polní vodní kapacita			2x polní vodní kapacita		
		anatas	rutil	blank	anatas	rutil	blank
-OH (silikáty)	3696	-0,56	-0,32	0,24	-0,67	-0,89	-0,42
-OH (silikáty)	3620	-0,53	-0,21	0,04	-0,64	-0,91	-0,70
amid, -OH (org.)	3420	-0,60	-0,27	0,05	-0,70	-0,92	-0,58
Karbonáty	2522	-0,52	-0,86	0,78	-0,74	-0,90	-0,42
SiO ₂ , C=O	1987	-0,59	-0,44	0,15	-0,71	-0,85	-0,38
-C=O (karbonyl)	1870	-0,59	-0,86	0,85	-0,71	-0,85	-0,38
-COOH	1796	-0,59	-0,45	0,15	-0,72	-0,85	-0,41
-C=C- (aromáty)	1629	-0,59	-0,45	0,23	-0,69	-0,88	-0,51
-CH- (alif.)	1399	-0,56	-0,35	0,30	-0,69	-0,86	-0,38
-C-O (polysacharidy)	1160	0,41	-0,06	-0,14	0,23	-0,88	-0,51
Si-O	923	-0,07	-0,42	0,73	0,02	-0,91	-0,47
-CH- (arom.)	812	-0,18	-0,33	0,12	-0,17	-0,94	-0,47
Si-O-Si	699	-0,32	-0,17	-0,44	-0,01	-0,82	-0,55

Tab. 12.4: Hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu – korelace plochy píku s dávkou UV záření (5 % TiO₂) (tučné písmo značí hodnoty odpovídající hladině významnosti $p < 0,05$)

Meze		Skupina	1x polní vodní kapacita			2x polní vodní kapacita		
od [cm ⁻¹]	do [cm ⁻¹]		anatas	rutil	blank	anatas	rutil	blank
3799	2554	-OH, amid	-0,77	-0,61	0,07	-0,54	-0,85	-0,95
2548	2467	karbonáty	-0,79	-0,73	0,43	-0,81	-0,72	-0,25
2015	1953	SiO ₂ , -C=O	-0,80	-0,55	0,21	-0,64	-0,62	0,11
1922	1842	-C=O	-0,79	-0,78	-0,26	-0,70	-0,69	-0,04
1842	1761	-COOH	-0,83	-0,85	-0,31	-0,73	-0,62	0,18
1761	1550	-C=C- (arom.)	-0,63	-0,69	-0,20	-0,48	-0,77	-0,87
1501	1222	-C-H (alif.)	-0,61	-0,04	-0,26	-0,97	-0,62	-0,77
1179	1148	-C-O	0,59	-0,01	-0,46	0,08	-0,51	-0,88
1043	913	Si-O	-0,31	0,81	-0,52	0,98	0,17	0,75
857	782	-CH- (arom.)	0,59	-0,19	-0,30	0,42	-0,77	-0,23
721	677	Si-O-Si	0,78	0,84	0,35	0,98	0,14	-0,98



Obr. 12.3: rozptylový diagram komponentního skóre pro všechny vzorky