

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ
UNIVERZITA V PRAZE**

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



Diplomová práce

**Alterace elementárního nanoželeza v půdním
prostředí**

Bc. Martina Vaníčková

© 2021 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Martina Vaníčková

Regionální environmentální správa

Název práce

Alterace elementárního nanoželeza v půdním prostředí

Název anglicky

Alterations of nano zerovalent iron in soil environment

Cíle práce

Cílem diplomové práce je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se elementárního nanoželeza (nZVI), jeho typů, přípravy a alterací v různých typech prostředí, spolu s jeho využitím v technikách remediacce.

V experimentální části práce bude nZVI a sulfidické nZVI (S-nZVI) vmícháno do kontaminované půdy a inkubováno v polních podmínkách po dobu 1 den až 5 měsíců. Na základě extrakčních testů bude posouzen vliv aplikace stabilizačních činidel na vyluhovatelnost různých prvků a alterace nZVI do amorfních a krystalických forem.

Metodika

1. Rešerše je vypracována na základě ověřených literárních zdrojů.
2. Kontaminovaná půda obohacená o nZVI/S-nZVI je inkubována v polních podmínkách a alterace aplikovaných materiálů jsou zhodnoceny na základě extrakčních testů.
3. Výsledná data jsou zpracována a vyhodnocena. K získaným výsledkům je vypracována odpovídající diskuze a jsou vyvozeny jasně formulované závěry.

Doporučený rozsah práce

cca 50 stran dle potřeby

Klíčová slova

transformace, stárnutí, amorfní oxidy, krystalické oxidy

Doporučené zdroje informací

- El-Temsah, Y. S., Joner, E. J., 2012. Ecotoxicological effects on earth worms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil. *Chemosphere* 89, 76-82.
- Ken, D.S., Sinha, A., 2020. Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14,100-334.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y. S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* Volume 287, 618–632.
- Wang, Y., Liu, Y., Su, G., Yang, K., Lin, D., 2021. Transformation and implication of nanoparticulate zero valent iron in soils. *Journal of Hazardous Materials* 412, 125-207.

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FZP

Vedoucí práce

Ing. Zuzana Vaňková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 22. 3. 2022

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 22. 3. 2022

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 24. 03. 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Zuzany Vaňkové, Ph.D. a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala. Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze 18.3.2022

.....

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala především vedoucí mé diplomové práce – Ing. Zuzaně Vaňkové, Ph.D. za cenné rady, připomínky, za ochotu, trpělivost a čas strávený nad opravou v průběhu zpracování této diplomové práce.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá elementárním nanoželezem (nanoscale zerovalent iron – nZVI). NZVI bylo popsáno již v 70. letech 20. století, bylo studováno jako velice slibná sanační technologie půdy. NZVI se však snadno agreguje a oxiduje, což omezuje jeho schopnost odstraňovat znečišťující látky. Použití povrchových modifikací nZVI, jako jsou karboxymethylcelulóza (CMC) nebo sulfidická modifikace nZVI obecně zvyšuje jeho stabilitu, reaktivitu a mobilitu.

Tato studie zkoumá vliv nZVI/S-nZVI na vyluhovatelnost různých prvků z půdy a zabývá se transformací obou nanomateriálů samotných. Půdy byla smíchána se suspenzemi nepotaženého nZVI a sulfidovaného nZVI (S-NZVI). Byla i kontrolní varianta bez úprav označená C. Upravené a kontrolní půdy byly inkubovány od 1 dne do 5 měsíců. Výsledky ukazují, že nZVI/S-nZVI má velký vliv na vyluhovatelnost prvků v půdě. Bylo zjištěno: 1) ve vzorcích ošetřených nZVI/S-nZVI došlo k nárůstu uvolněného DOC, 2) přidáním nZVI nastala výrazná vyluhovatelnost Fe, Mn v prvních 14 dnech, 3) množství amorfních oxidů Fe v čase klesá, zatímco množství Fe ve krystalických (stabilnějších) oxidech stoupá, 4) aktivní pH bylo u nZVI vždy vyšší, zatímco aktivní pH u S-nZVI od 1 měsíce klesalo, 5) u výměnného pH se nZVI/S-nZVI chovalo podobně a v čase rostlo. Tento experiment poskytuje základní přehled o chování nZVI/S-nZVI v půdě.

Klíčová slova

transformace, stárnutí, amorfní oxidy, krystalické oxidy

Abstract

The diploma thesis deals with elemental nanoiron (nanoscale iron scale - nZVI). NZVI was already described in the 1970s and was studied as a very promising land remediation technology. However, NZVI accumulates and oxidizes easily, which limits its ability to remove pollutants. The use of nZVI surface modifications such as carboxymethylcellulose (CMC) or sulfide modification of nZVI generally increases its stability, reactivity and mobility.

This study examines the effect of nZVI / S-nZVI on the leachability of various soil elements and deals with the transformation of both nanomaterials themselves. Soils were mixed with suspensions of uncoated nZVI and sulfided nZVI (S-NZVI). The control variant without modifications was also marked C. The treated and control soils were incubated from day 1 to month 5. The results show that nZVI / S-nZVI has a great influence on the leachability of elements in the soil. This was: 1) in the samples detected nZVI/S-nZVI there was an increase in released DOC, 2) the addition of nZVI caused a significant leachability of Fe, Mn oxides in the first 14 days, 3) Amorphous Fe oxides decrease over time, while the amount of Fe in crystalline (more stable) oxides is rising. 4) the active pH of the nZVI was always higher, while the active pH of the uS-nZVI decreased from 1 month, 5) at the exchange pH the nZVI / S-nZVI behaved similarly and increased over time.

This experiment provides a basic overview of nZVI / S-nZVI behavior in soil.

Key words

transformation, aging, amorphous oxides, crystalline oxides

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Elementární nanoželezo.....	10
2.1	Výroba nZVI	10
2.1.1	Fyzikální metody.....	11
2.1.2	Chemické metody	12
2.2	Vlastnosti nZVI	14
2.3	Reaktivita nZVI.....	16
2.4	Migrace nZVI	17
2.5	Toxicita nZVI	18
2.5.1	Ekotoxicita nZVI.....	18
2.5.2	Fytotoxicita nZVI.....	23
2.6	Druhy/ formy/ typy nZVI.....	26
2.6.1	NZVI bez povrchové úpravy.....	27
2.6.2	Sulfidické nZVI.....	27
2.6.3	Ostatní úpravy nZVI	28
3	Remediační působení nZVI.....	30
3.1	Remediační působení nZVI na kovy	32
3.2	Remediační působení nZVI na organické polutanty	32
3.2.1	Barviva	35
3.2.2	Halogenované organické sloučeniny (HOC)	36
3.2.3	Nitroorganické sloučeniny	37
3.2.4	Fenolické sloučeniny.....	38
3.2.5	Pesticidy a PPCP	39
4	Alterace	40
5	Experimentální část	44
5.1	Sběr a charakterizace půdy.....	44

5.2	Inkubační polní experiment	45
5.2.1	Stanovení pH.....	45
5.2.2	Extrakce deionizovanou vodou	45
5.2.3	Extrakce zaměřené na mineralogické přeměny Fe.....	46
5.3	Výsledky	46
5.3.1	Aktivní a výměnné pH	46
5.3.2	Extrakce deionizovanou vodou	48
5.3.3	Extrakce zaměřené na mineralogické přeměny Fe.....	51
6	Diskuze	53
7	Závěr	55
8	Přehled literatury	57

1 Úvod

V důsledku nesprávného průmyslového vypouštění a likvidace odpadu, hutního a těžebního průmyslu, dopravy a aplikací hnojiv a pesticidů se stala kontaminace půdy celosvětovým problémem, velký počet kontaminovaných oblastí vyvolává obavy o životní prostředí v mnoha různých zemích. Je tedy dobře, že výzkum remediace půdy v posledních dvou desetiletích výrazně roste. Použití nanomateriálů je jedna z mnoha technologií dostupná pro remediaci půdy. Rizikové prvky a toxické organické sloučeniny tvoří většinu půdních kontaminantů, kteří se jen stěží rozkládají, mohou se hromadit v půdě a budou představovat nebezpečí pro ekosystém i člověka. V důsledku toho je nutné se snažit kontaminované půdy obnovit. Aplikace elementárního nanoželeza (nZVI) je jednou z nepoužívanějších remediálních technologií díky svým vlastnostem, jako je velký specifický povrch, vysoká reaktivita, nízká rozpustnost, nízká toxicita nZVI a o dost nižší výrobní náklady ve srovnání s jinými nanočásticemi. Potenciální environmentální rizika používání nZVI a jeho alterace v půdě v dlouhodobém horizontu jsou však do značné míry neznámé.

2 Elementární nanoželezo

V posledních letech je nanočásticím věnována pozornost také v oblasti ochrany životního prostředí, zejména jejich využití v dekontaminačních technologiích. Jsou to technologie založené na chemickém rozkladu organických kontaminantů nebo imobilizaci anorganických kontaminantů aplikací vhodných činidel přímo do horninového prostředí nebo přímo do půdy (Baron, 2014).

Bylo prokázáno, že nanomateriály mají díky své nano velikosti tendenci měnit své fyzikální, chemické, mechanické, optické, elektronické, katalytické a magnetické vlastnosti (Ken and Sinha, 2020).

Trendem je využití reaktivních částic kovového nanoželeza (Baron, 2014). Nanoželezo (nebo také nZVI = nanoscale ZeroValent Iron) jsou částice elementárního železa o velikosti řádově 10–100 nm. Mají díky zmiňovaným vlastnostem a své velikosti specifické vlastnosti, spojené s uplatňováním povrchových jevů, které zvyšují chemickou aktivitu atomů na povrchu nanočástic. V přírodním prostředí se železo nachází většinou jako dvojmocné (Fe^{2+}) nebo trojmocné (Fe^{3+}), železo s valencí nula (Fe^0) se musí vyrábět (Li et al., 2007). NZVI je také nejpoužívanějším materiálem v procesu sanace. Do popředí zájmu se dostává také díky udržitelnosti v sanačním procesu. Udržitelná sanace se snaží zohlednit komplexní environmentální, ekonomické a sociální dopady sanace (Visentin et al., 2020).

2.1 Výroba nZVI

NZVI lze získat různými metodami. Zpočátku se používaly fyzikální metody jako broušení, abraze a také litografie. Více populární jsou v současnosti metody založené na nukleaci z homogenních roztoků nebo plynu, separace fází nebo žíhání za zvýšených teplot (Stefaniuk et al., 2016).

Přesněji, metody syntézy nZVI mohou být obecně rozděleny do dvou kategorií: fyzikální metody a chemické metody (Ken and Sinha, 2020). Všechny metody spočívající ve zmenšení a zpracování vstupních materiálů, vedoucí k produkci nanočástic, jsou v literatuře označovány jako „shora dolů“. Ty, které zahrnují procesy výroby nZVI od základů, jsou zase „zdola nahoru“ (Stefaniuk et al., 2016). V Tab č. 1 jsou uvedeny klady a zápory metod výroby nZVI.

Tabulka č. 1- Souhrn uvedených metod syntézy nZVI (Stefaniuk et al., 2016).

Metoda	Stručný popis	Výhody	Nevýhody
Litografie	Rozdrcení na sypký kovový materiál	Levná metoda	Omezená kontrola distribuce velikosti částic a morfologie
Metoda přesného frézování	Rotační komora s ocelovými kuličkami	Eliminace toxických činidel, krátká doba zpracování, nízká spotřeba energie	Nepravidelný tvar částic a jejich deformace
Chemická redukce	Redukce solí železa pomocí redukčního činidla	Jednoduché a snadné použití v každé laboratoři	Použití toxického redukčního činidla
Karbotermická redukce	Fe ²⁺ se redukuje na nZVI při zvýšených teplotách s využitím tepelné energie v přítomnosti plynných redukčních činidel	Kulovité částice železa, levné redukční činidlo – H ₂ , CO ₂ , CO	Není moc známá metoda
Ultrazvuková metoda	Aplikace ultrazvukových vln a redukčního činidla	Tvorba malých nanočástic	Použití toxického redukčního činidla
Elektrochemická metoda	Redukce solí železa v přítomnosti elektrod a elektrického proudu	Levná metoda	Tendence k vytváření nZVI klastrů
Zelená syntéza	Biosyntéza nanočástic pomocí rostlinných extraktů	Nahrazuje toxické redukční činidlo	Nepravidelný tvar

Mezi metody, které se v současné době běžně nepoužívají, ale které se díky svým výhodám mohou brzy stát populárnějšími, patří metoda přesného frézování, karbotermická redukce, výroba za pomoci ultrazvuku, elektrochemické generování a zelená syntéza (Stefaniuk et al., 2016).

2.1.1 Fyzikální metody

V zásadě se ve fyzikálních metodách striktně vyhýbá použití většího množství chemikálií ve srovnání s chemickými metodami. Byly použity velmi jednoduché zpracovatelské a separační techniky. Dříve se pro přípravu používalo drcení, mletí, škrábání, ale dnes si kromě těchto metod získaly oblibu i některé další metody, jako je

použití zvýšené teploty pro účely žíhání nebo fázová separace, nukleace k dosažení nové termodynamické fáze materiálu (Ken and Sinha, 2020).

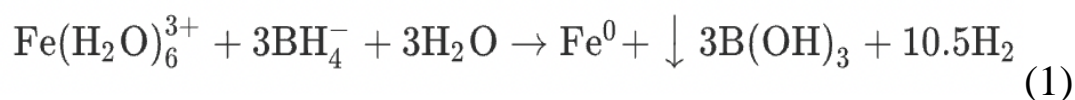
Nejběžnější mechanický způsob přípravy je obdobný jako u většiny kovových nanočástic, kdy mletím větších částic dochází ke zmenšení jejich velikosti až do cíleného nanorozměru. Tato metoda je sice velice jednoduchá a snadno automatizovatelná, avšak poskytuje částice s výraznou tendencí k agregaci (Semerád, 2019).

Metoda přesného frézování spočívá ve frézování mikroželeza ve vysokorychlostní rotační komoře s ocelovými broky. Metoda nevyžaduje žádná toxická činidla a lze ji snadno aplikovat ve velkém měřítku. Tyto parametry jsou lepší ve srovnání s nZVI získaným chemickou redukcí borohydridem sodným. Bohužel částice nZVI získané touto metodou mají nepravidelný tvar, což souvisí s jejich deformací a praskáním v důsledku kontaktu s ocelovými broky. Navíc vykazují silnou tendenci k agregaci (Stefaniuk et al., 2016).

2.1.2 Chemické metody

Chemická syntéza je také dalším způsobem výroby nZVI. Její snadnost a generování vysokého výtěžku nZVI zvyšuje její popularitu jak v průmyslovém, tak laboratorním měřítku. Při této syntéze je vykazován homogenní strukturní vzhled produkovaných částic důležitý pro lepší reaktivitu. Kromě toho chemické metody zaberou ve srovnání s fyzikálními metodami mnohem méně času, ale mají oproti nim také určité nedostatky, protože vyžadují velká množství chemikálií, které jsou velmi nákladné.

Metoda redukce borohydridem sodným (NaBH_4) je nejběžnější metodou používanou v chemické syntéze, kde NaBH_4 působí jako redukční činidlo k produkci nZVI dle rovnice 1 (Ken and Sinha, 2020). Tato chemická syntéza je založená na redukcí Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů v roztoku se silným redukčním činidlem NaBH_4 . Při této syntéze rovněž vzniká množství toxických vedlejších produktů, které by mohly vést k sekundárnímu znečištění ŽP.



Ultrazvukové vlny lze také využít pro výrobu nZVI. Metoda se nazývá ultrazvuková metoda, a lze využít pro vylepšení jak fyzikálních metod zmenšování, tak chemických metod syntézy. Ve studii bylo prokázáno, že aplikace ultrazvuku vede k malým, jednotným a rovnoosým zrnům železa o průměrné velikosti 10 nm.

Dalším způsobem výroby nZVI je elektrochemická metoda, která využívá roztok obsahující soli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, elektrody a elektrický proud. Metoda je extrémně jednoduchá, levná a rychlá ve srovnání s chemickou redukcí. Atomy vyrobeného železa se postupně ukládají na katodu, ale často vykazují silnou tendenci k agregaci a tvorbě shluků. K potlačení tohoto jevu se používají kationtové povrchově aktivní látky, které působí jako stabilizační činidlo, a ultrazvukové vlny (20 kHz), které představují zdroj energie nutné pro rychlé odstranění nZVI z katody.

Částice nZVI mohou být také biosyntetizovány (zelená syntéza) na základě použití rostlinných extraktů, které jsou odpovědné za redukcí kovových sloučenin na vhodné nanočástice. Zelená syntéza je nejen šetrná k životnímu prostředí, ale také levná. Protože není potřeba používat vysoké teploty, tlak nebo další energetické vstupy, je snadné jej realizovat ve velkém měřítku. Zelenou syntézu k výrobě nZVI poprvé použily *VeruTek* a *US EPA*. Metoda zahrnovala přípravu polyfenolického roztoku v teplárně. Využité extrakty (káva, zelený čaj, černý čaj, citron, meduňka, čirok, otruby, hroznové víno atd.) ve vodě o teplotě blízké bodu varu. Takto připravený extrakt se oddělil od rostlinného zbytku a poté se smíchal s roztokem Fe^{2+} . Ionty železa v přítomnosti polyfenolů byly redukovány na nZVI. Tento postup zelené syntézy pro výrobu nanočástic železa je považován za proces nejšetrnější k životnímu prostředí a v současnosti je stále šířeji používán. Jedna z hlavních nevýhod využívání rostlinných zdrojů je ničení celých rostlin a částí rostlin. Možným způsobem, jak se tomu vyhnout, je využití agroodpadu, např. odpadu z listů eukalyptu nebo extraktů z různých zbytků (slupky, dužina) takových plodů, jako jsou citrony, mandarinky, limetky, pomeranče. Navzdory četným výhodám použití této metody není zelená syntéza stále běžně využívána (Stefaniuk et al., 2016). Tímto procesem je, kromě jiných nanočástic, možné relativně levně vyrábět vysoce reaktivní nZVI bez tvorby vedlejších produktů. Při této metodě jsou k redukcí zdroje Fe^{3+} iontů (nejběžněji $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) používána silná přírodní redukční činidla, jako například polyfenoly či kofein z listů čajovníku. Přestože je tato metoda nízkonákladová a environmentálně více přijatelná, částice

syntetizované touto cestou obsahují velké zbytkové množství nezredukovaných iontů železa. Zelená syntéza je metoda, která se stává populárnější v laboratorních studiích a aplikacích, především proto, že je vnímána jako ekologická (Stefaniuk et al., 2016).

Další metodou získávání nZVI, která přináší zajímavé efekty, je karbotermická redukce sloučenin železa. Při této metodě jsou nanočástice oxidy železa nebo Fe^{2+} použité ve formě solí redukovány na nZVI za zvýšených teplot s využitím tepelné energie v přítomnosti plynných redukčních činidel (Stefaniuk et al., 2016).

Další chemickou metodou získávání nZVI je redukce goethitu ($\alpha\text{-FeOOH}$) nebo hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) při zvýšené teplotě pomocí H_2 a rozklad pentakarbonylu železa ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) v organických rozpouštědlech nebo v argonu (Stefaniuk et al., 2016). Metody ultrazvukové vlny, elektrochemické a tepelné redukce jsou nejnovější metody a jejich aplikace se zatím vyskytuje jen v laboratorním měřítku, lze je ale snadno aplikovat i v průmyslových výrobcích (Visentin et al., 2020).

Byl kladen velký důraz na metody pro zvýšení reaktivity částic (bimetalické kombinace, tepelné zpracování atd.), zdánlivě malá pozornost byla věnována snižování výrobních nákladů materiálu (Crane and Scott, 2012). V současné době probíhá laboratorní vývoj mnoha výrobních metod nZVI, kdy je účelem výzkumu snížení výrobních nákladů a negativních dopadů na životní prostředí, což umožňuje širší uplatnění nZVI v praxi (Visentin et al., 2020).

2.2 Vlastnosti nZVI

Elementární železo ve formě nanočástic s sebou přináší nové vlastnosti, které v posledním desetiletí vedly k velkému zájmu o tuto technologii a k jejímu rozvoji. Hlavní výhody použití nanočástic elementárního železa spočívají v jejich reaktivitě a možnosti migrace horninovým prostředím.

Nanoželezo vystupuje jako donor elektronů, naproti tomu většina organických, ale i anorganických polutantů jako akceptor elektronů. Obecně lze tedy říct, že účinek nanočástic železa spočívá v transformaci těchto polutantů na méně toxické nebo dokonce úplně neškodné produkty (Baron, 2014).

nZVI je materiál relativně nákladově efektivní a snadno přizpůsobitelný ve srovnání s ostatními, protože má značnou povrchovou plochu, výraznou redukční

povahu, zvýšenou přepravní schopnost a vhodnost pro aplikace in-situ. Přesto má nZVI některé nepříznivé účinky na živé organismy (Ken and Sinha, 2020).

Další výhoda spojená s migračními vlastnostmi nanoželeza ovlivňuje způsob jejich aplikace a další chování v horninovém prostředí. Díky jejich velikosti je lze jednoduše a levně aplikovat formou vodné suspenze pomocí vrtů do horninového prostředí a vlivem proudění podzemní vody mohou být dále transportovány. Další výhoda v porovnání s ostatními chemickými sanačními postupy je efektivnost z pohledu spotřeby činidla a šetrnost k životnímu prostředí. Ta je dána přirozeným výskytem železa a jeho sloučenin v zemské kůře. Železo je po hliníku druhým nejrozšířenějším kovem a v zemské kůře tvoří cca 5 % hmotnostního podílu. Při použití železných nanočástic je tedy horninové prostředí stimulováno přirozenou látkou, která po zreagování prakticky nezatěžuje okolí.

NZVI funguje nejen jako adsorbent pro vazbu cílových kontaminantů, ale vykazuje po své aplikaci také schopnost regenerace (Ken and Sinha, 2020). Kromě toho má nZVI také určitý baktericidní účinek, jak proti grampozitivním (*Bacillus subtilis*), tak gramnegativním (*Escherichia coli* a *Pseudomonas fluorescens*) mikrobům. Tyto baktericidní vlastnosti nZVI jsou užitečné pro snížení rizik generovaných mikroskopickými organismy přenášenými vodou (bakteriemi, houbami a viry) (Ken and Sinha, 2020). Mezi negativními efekty nejčastěji pozorované u bakterie *Escherichia coli* patří pokles buněčné viability a integrity způsobené pravděpodobně oxidačním stresem a narušením buněčné membrány (Semerád, 2019). V půdě je tento efekt brán jako negativní, protože ovlivňuje půdní mikroflóru.

Vzhledem k jejich nanorozměru, velkému povrchu, vnitřní magnetické přitažlivosti a vysoké redukční schopnosti jsou částice nZVI velmi náchylné k agregaci a rychlé oxidaci. Částice nZVI ve formě prášku jsou velmi nestabilní, na vzduchu okamžitě hoří, proto je možné uchovávat je pouze v inertní atmosféře. Častěji se proto s nZVI setkáme ve formě vodné suspenze.

Vzhledem k těmto obtížím může být efektivita nZVI do značné míry omezená. Pro překonání těchto obtíží je však testováno mnoho různých povrchových úprav. Ty mají za úkol zvyšovat jejich schopnost adsorpce a/nebo degradace kontaminantů (Ken and Sinha, 2020). NZVI má dobrou adsorpční schopnost díky své nanovelikosti a velkému specifickému povrchu. Díky svému vyššímu redukčnímu potenciálu má

tendenci ztrácet elektrony při vzniku nových chemických specií (tj. podléhá vlastní oxidaci a způsobuje rychlou redukci jiných chemických látek) (Ken and Sinha, 2020).

2.3 Reaktivita nZVI

Je to zejména obrovský specifický povrch, který dělá z nZVI tak reaktivní látku. Laboratorní studie, které aktivně probíhají již od 90. let, dokazují, že nZVI dokáže reagovat, a tím i významně odstraňovat z horninového prostředí a vody, s kontaminanty jako jsou chlorované methany, chlorované benzeny, pesticidy, organická barviva, těžké kovy (Hg, Ni, Ag, Cd), trihalomethany, chlorované ethany a anorganické anionty (Zhang et al., 2005).

Mnoho studií v posledních letech ukazuje vysokou účinnost nZVI při odstraňování anorganických kontaminantů, a to především iontů těžkých kovů jako As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} nebo Pb^{2+} (Semerád, 2019). Při reakcích nZVI s kontaminanty však mohou vznikat i meziprodukty, které jsou pro určité bakterie výhodné, a sanační proces tak může být urychlen biodegradací.

Nanomateriály na bázi nZVI jsou rovněž vysoce účinné při degradaci mnoha halogenovaných organických (často i perzistentních) polutantů, jako je například hexachlorocyklohexan (Lindan), či DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl) ethan). V posledních letech některé studie prokazují i potenciál nZVI v degradaci i těch nejvíce perzistentních polutantů, jako jsou polychlorované bifenyly nebo bromované či perfluorované látky (Semerád, 2019).

Vysoká a nespecifická reaktivita nZVI komplikuje nejen jeho přepravu, ale i samotnou aplikaci. Čisté nZVI je pyroforické a na vzduchu podléhá prudké exotermické oxidaci (Sohn et al., 2006). Z tohoto důvodu je nutné tento materiál skladovat buď v atmosféře inertního plynu (nejběžněji N_2) nebo ve vodě. Skladování ve vodě je jednoduché a ekonomické řešení, které je používáno v běžné praxi. Jak již bylo zmíněno, díky interakcím s vodou dochází v relativně krátké době k oxidaci nZVI a agregaci, a tedy snížení remediační účinnosti (Semerád, 2019).

To znamená, že velikost krystalů nZVI je nejdůležitější vlastnost, protože to úzce souvisí s jeho reaktivitou. Menší částice nZVI jsou náchylnější k takovým

problémům, jako je agregace, špatná transportovatelnost a snížený přenos elektronů. K překonání těchto problémů byly implementovány různé přístupy, jako je povrchová úprava povrchově aktivními látkami, dopování ušlechtilými kovy nebo sulfidace. Nicméně tyto metody mohou inhibovat reakce nZVI se znečišťujícími látkami nebo způsobovat nežádoucí vlastnosti nZVI pro sanaci životního prostředí (Wang et al., 2019).

2.4 Migrace nZVI

Schopnost nanoželeza migrovat porézním horninovým prostředím přináší mnoho výhod. Nanoželezo dokáže skvěle migrovat spolu s vodou, a proto by mělo být schopno kopírovat cestu polutantů, které chceme z horninového prostředí odstranit. Tato schopnost se však odvíjí zejména od kvality a druhu daného preparátu a je také ve velké míře závislá na typu a propustnosti zemin na dané sanační lokalitě.

Vzdálenost migrace nZVI od místa aplikace poté ovlivňuje mnoho dalších faktorů, mezi které se řadí rychlost proudění podzemní vody, gravitační pohyb, při kterém nZVI postupně vypadává ze směru proudění vody, dále difuzní pohyb, který ovlivňuje migraci ve všech směrech proudění a s tím spojený i Brownův pohyb, který se uplatní především na nejmenší nanočástice. Celkového zlepšení migrace se dá také dosáhnout při použití upravených forem nanoželeza, které mají časově delší reakční dobu, a tak mohou dosáhnout větších migračních vzdáleností, kde mají ještě reakční účinky.

Migrační vlastnosti nanoželeza jsou studovány pomocí experimentů využívajících k simulaci horninového prostředí dobře propustných homogenních materiálů, jejichž charakteristiky jsou poměrně vzdálené reálné hornině a často poskytují zavádějící optimistické informace o migraci nZVI, které se podstatně liší od výsledků získaných při aplikacích na lokalitách (Nosek, 2009).

Kapacita příjmu živin rostlinami je silně ovlivněna ukládáním a agregací nZVI na kořenech rostlin, protože tyto nahromaděné nanočástice blokují póry na povrchu kořenů rostliny a také podporují fytotoxické působení (Ken and Sinha, 2020).

2.5 Toxicita nZVI

Souběžně s jeho potenciálními přínosy pro životní prostředí je velkým problémem také toxicita nZVI. Pokud jde o toxicitu železa samotného, je třeba poznamenat, že železo je elementárním prvkem organismu asi u všech druhů, přičemž nedostatek způsobuje různé nežádoucí stavy včetně nízkého počtu červených krvinek. V každém případě může být železo v nadměrném množství toxické a zodpovědné za poškození jater v lidském těle. Předpokládá se, že železo má dva typy toxicity v životním prostředí: (1) toxicita způsobená přírodním železem, (2) toxicita způsobená jeho nano velikostí (<30 nm) (tj. nZVI) (Ken and Sinha, 2020).

Vyšší koncentrace a rychlá oxidace nZVI také negativně ovlivňuje reaktivitu nZVI a podporuje jeho toxicitu. Navzdory rozsáhlým studiím ohledně nZVI není jisté, co je zdrojem jejich toxicity, buď samotné nanočástice (nZVI), nebo uvolněné kovové ionty, případně spojení obou (Ken and Sinha, 2020).

Výsledky studií zatím nikterak tedy nepotvrdily, že by aplikace nanoželeza do půdy a podzemních vod přinesla závažné ekologické problémy. Musíme však brát ohled na to, že většina výhod při použití nZVI byla zjištěna v relativně krátkém časovém horizontu a do současnosti ještě stále chybí mnoho výzkumů, které by vliv nanoželeza na životní prostředí zkoumaly dlouhodobě (Grieger et al., 2010).

Informace o dlouhodobých dopadech nZVI na půdní ekosystémy zatím nejsou dostatečné. Přidání nZVI nevyhnutelně narušuje půdní ekosystém a utváří interakce mezi mikroorganismy a nZVI, ale dlouhodobé terénní studie nZVI jsou ojedinělé. Dlouhodobé studie terénní sanace *in situ* pomocí nZVI poskytnou přesnější a komplexnější informace o tom, jak nZVI ovlivňuje půdní ekosystém (Li et al., 2021).

2.5.1 Ekotoxicita nZVI

V literatuře je relativně málo zpráv o toxicitě nZVI. Dostupné informace o nZVI jsou zaměřeny především na jeho vliv na mikroorganismy a v menší míře na korýše, členovce, kroužkovce, příležitostně i na buňky savců. Stanovení účinku nZVI je zvláště důležité kvůli stále oblíbenějšímu použití těchto materiálů při sanaci půd. Kromě výhod plynoucích z aplikace nanočástic při sanaci životního prostředí existuje také hrozba způsobená nedostatečně objasněnou toxicitou nZVI vůči živým organismům. Ekotoxicita nanočástic může být způsobena řadou faktorů, které se do

značné míry shodují s těmi, které jsou zodpovědné za jejich vysokou reaktivitu (Stefaniuk et al., 2016). Studie zabývající se sekundárními vlivy nanoželeza na půdní organismy ovšem potvrdily, že určitá ekotoxicita aplikaci nZVI do půdy nejspíš provází a v menším měřítku by mohla ovlivňovat schopnost reprodukce a délku života u půdních organismů. Vše se ale odvíjí od množství a druhu preparátu nZVI aplikovaného do půdy (El-Temsah and Joner, 2012).

Většina studií uvádí právě vznik Fe^{2+} a kyslíkových radikálů jako hlavní mechanismus toxického působení nZVI. Současné studie nasvědčují synergii přímého a nepřímého působení, kdy redukční síla nZVI nejprve naruší integritu buněčné membrány (degradace lipopolysacharidů a membránových transportérů), a následně tak umožní vstup toxických Fe^{2+} iontů a samotných nanočástic do buňky, kde dochází k jejich přímému působení (Lefevre et al., 2016). Pravděpodobně proto bylo doposud nejvíce studií zabývajících se nežádoucími účinky nZVI provedeno právě na mikrobiálních kulturách. Při těchto studiích se především sledují základní parametry organismu, jako je buněčná viabilita, rychlost růstu, buněčná a membránová integrita či biologická aktivita (Semerád, 2019). Je známo, že nZVI může pronikat buněčnými membránami a vstupovat do živých buněk, což může vést k akumulaci nanočástic v živých organismech. Nanočástice adsorbované na buněčných membránách mohou blokovat buněčné kanálky, způsobit strukturální změny na membránách nebo inhibovat mobilitu a příjem živin a vést ke smrti bakterií.

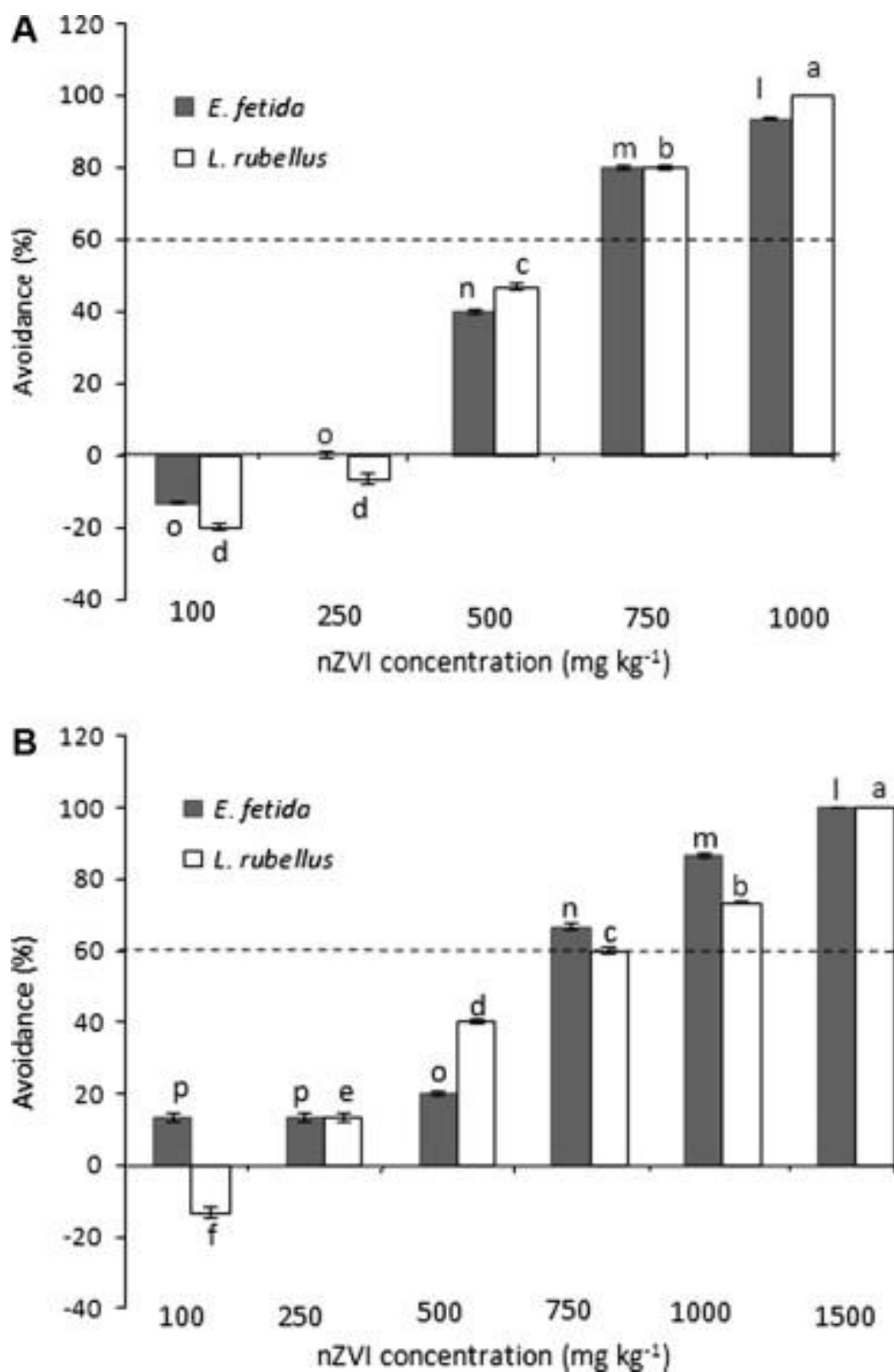
Dvě další studie o toxických účincích na střevní bakterii *Escherichia coli* ukázaly, že částice nZVI měly baktericidní účinek při koncentracích nad 9 mg L^{-1} za anaerobních podmínek a při koncentracích $\leq 70 \text{ mg L}^{-1}$ v aerobních podmínkách (El-Temsah and Joner, 2012).

V současnosti je málo informací o skutečné bioakumulaci částic nZVI v různých organismech. Nelze však vyloučit, že modifikace nZVI mohou mít vliv na intenzitu bioakumulace nZVI v organismech. Přítomnost povrchově aktivních látek, polymerů nebo různých funkčních skupin připojených k povrchu nanočástic může způsobit změny ve fyzikálně-chemických vlastnostech těchto materiálů a ovlivnit jejich cytotoxicitu. Přítomnost modifikovaného nZVI tedy může buď způsobit výskyt toxického účinku nebo snížení toxicity vůči různým organismům, v závislosti na modifikaci (Stefaniuk et al., 2016).

Byly měřeny ekotoxikologické účinky nZVI potaženého karboxymethylcelulózou na dva druhy žížal, *Eisenia fetida* a *Lumbricus rubellus*, za použití standardních metod OECD s písčitou hlínou a umělou půdou OECD. Žížala *Eisenia fetida* (*E. fetida*) s určitým rozkladným potenciálem je rozšířená v suchozemském systému. Proto je *E. fetida* považována za typický půdní organismus pro pochopení ekotoxikologických informací o toxických látkách (Liang et al., 2018).

Žížaly byly vystaveny koncentracím nZVI v rozmezí od 0 do 2000 mg nZVI kg půdy⁻¹ přidané čerstvě do půdy nebo necháno v nenasycené půdě po dobu 30 dní před expozicí. Pokud jde o změny hmotnosti a mortalitu, oba druhy žížal byly významně ovlivněny koncentracemi nZVI ≥ 500 mg kg⁻¹ půdy. Reprodukce byla ovlivněna i dávkou 100 mg nZVI kg⁻¹. Dávky ≥ 500 mg nZVI kg⁻¹ budou mít pravděpodobně akutní nepříznivé účinky na půdní organismy, a že účinky na reprodukci se mohou objevit při významně nižších koncentracích (El-Temsah and Joner, 2012).

Účinky nZVI na vyhýbavé chování *E. fetida* a *L. rubellus* v písčité hlíně a půdě OECD jsou znázorněny na Obr.č. 1. U obou druhů a obou půd měli žížaly tendenci preferovat půdu s nízkými koncentracemi nZVI. Nebylo však zjištěno žádné statisticky významné vyhýbavé chování žádného druhu žížal v žádné půdě při koncentracích nZVI ≤ 500 mg kg⁻¹. Více než 60% vyhýbání bylo pozorováno při vyšších koncentracích (≥ 750 mg nZVI kg půdy⁻¹) (El-Temsah and Joner, 2012).



Obr. č. 1. - Procento vyhýbání se *E. fetida* a *L. rubellus* vystavených řadě koncentrací nZVI v hlinitopísčité půdě (A) a půdě OECD (B). Sloupce se stejnými písmeny se významně neliší (95% hranice spolehlivosti). Chybové úsečky představují SEM a přerušované čáry práh, nad kterým je pozorováno významné vyhýbání se (El-Temsah and Joner, 2012).

Při koncentraci ≤ 250 mg nZVI kg^{-1} pro hlinitopísčitou půdu a ≤ 625 mg nZVI kg^{-1} pro půdu OECD po 14denní expozici nebyl zjištěn žádný významný vliv nZVI na mortalitu žádného druhu žížal. Při dávce 500 mg nZVI kg^{-1} byla pozorována 79 % a 89% mortalita pro *E. fetida* a *L. rubellus* v hlinitopísčité půdě, zatímco při stejné koncentraci v půdě OECD nebyla pozorována žádná mortalita. Při koncentraci 750 mg nZVI kg^{-1} byla u obou druhů pozorována 100% mortalita v písčité půdě, zatímco v půdě OECD byla pozorována 11% mortalita pro *L. rubellus* a 44 % pro *E. fetida*. V půdě OECD způsobilo 1000 mg nZVI kg^{-1} 100 % mortalitu *E. fetida* a 89 % pro *L. rubellus*. Po 28 dnech expozice se úmrtnost také lišila mezi půdami a druhy žížal. V půdě OECD byla mortalita 67 % a 22 % při dávce 500 mg nZVI kg^{-1} pro *E. fetida* a *L. rubellus*, v daném pořadí. Mezi *E. fetida* a *L. rubellus* při 500 mg kg^{-1} v půdě OECD. V půdě OECD při dávce 250 mg nZVI kg^{-1} *E. fetida* ztratila 20,2 % své tělesné hmotnosti, zatímco *L. rubellus* měl úbytek hmotnosti < 20 %. Zde byly pozorovány signifikantní subletální účinky pouze při 500 mg nZVI kg^{-1} s asi 50% ztrátou hmotnosti u obou druhů. Všechny koncentrace (100–1000 mg kg^{-1}) čerstvě přidaného nZVI způsobily úplné selhání reprodukce u obou druhů žížal a v obou půdách. Všechny žížaly obou druhů vystavené 1000 mg nZVI kg^{-1} po dobu 14 dnů v hlinitopísčité půdě uhynuly. Stejně tak po 28 dnech vystavení nZVI se úmrtnost mezi půdami a druhy žížal lišila. V hlinitopísčité půdě vedlo 250 mg nZVI kg^{-1} k 22% úmrtnosti pro *E. fetida* i *L. rubellus*, zatímco v půdě OECD byla úmrtnost 78 % a 0 % při 500 mg nZVI kg^{-1} pro *E. fetida* a *L. rubellus*. Byl zde významný rozdíl ($p < 0,05$) v úmrtnosti mezi *E. fetida* a *L. rubellus* při 750 mg nZVI kg^{-1} v půdě OECD.

Výsledky ukazují, že škodlivé účinky nZVI vnímané jako vyhýbání se, ztráta tělesné hmotnosti a úmrtnost žížal jsou pozorovány pouze při vysokých koncentracích nZVI (≥ 500 mg nZVI kg^{-1} půdy), což odpovídá koncentracím, které se pravděpodobně nacházejí na úrovni nebo velmi blízké v bodě injektáže, kde se žížaly normálně nevyskytují. Typicky se nZVI injektuje v hloubce půdy 3–10 m v suspenzích 1–10 g nZVI. V této souvislosti je zajímavé, že ani dosti vysoké koncentrace nZVI nevedou k výraznějšímu vyhýbavému chování, což znamená, že se žížaly mohou dostat do zón, kde se zastaví jejich schopnost reprodukce, aniž by přítomnost nZVI vnímaly jako škodlivou. V jiných studiích bylo pozorováno vyhýbavé chování žížal při nižších koncentracích. Může též dojít ke ztrátě hmotnosti až úmrtí, což naznačuje,

že stres a toxicita způsobená nZVI se liší od jiných kovů, jako je As, Cu, Pb, Zn, a dokonce i Ag. Ekotoxikologické účinky na žížaly se mohou pohybovat od mírných stresových reakcí, přes neletální účinky na genetické, fyziologické nebo reprodukční parametry, až po akutní toxicitu s vysokou letalitou. Nejběžnějším přístupem k subletální toxicitě pro žížaly je však hodnocení reprodukce a růstu, které může poskytnout odpovědi od mírně negativních účinků na reprodukci až po částečnou letalitu u dospělých. Stárnutí nZVI v půdě povede k částečné oxidaci nZVI a tím k menším redukčním podmínkám a menším nepříznivým účinkům na žížaly. Ve skutečnosti bylo vyzkoušeno, že nZVI inkubované po dobu 30 dnů bylo pro oba druhy žížal méně toxické než nZVI čerstvě přidané do půdy (El-Temseh and Joner, 2012).

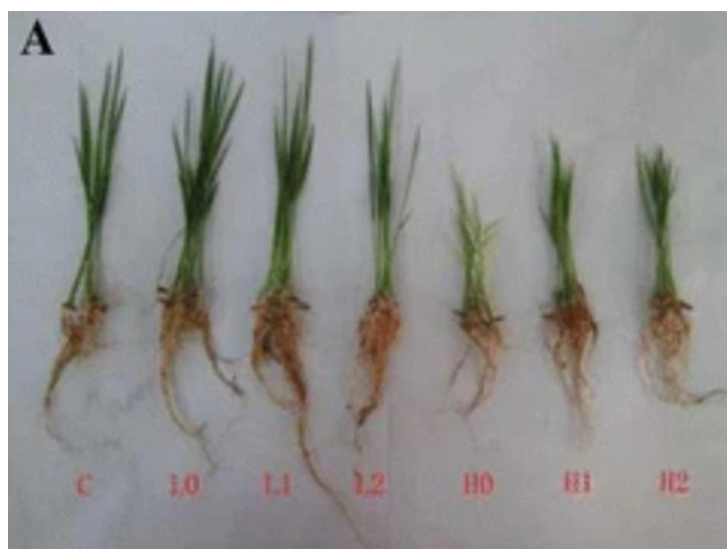
V neposlední řadě je doporučeno využít krátkodobý a dlouhodobý monitoring životního prostředí v místech injektáže a okolí se zaměřením na transport, perzistenci a dlouhodobé ekotoxikologické účinky nZVI (Grieger et al., 2010).

2.5.2 Fytotoxicita nZVI

Předpokládá se, že fytotoxicita nZVI, podobně jako u jiných nanočástic, závisí na rostlinném druhu, koncentraci nZVI a vlastnostech nZVI, jako je velikost částic, povrchové vlastnosti a použité experimentální metody. Negativní vliv nZVI na rostliny je připisován blokování příjmu vody a živin kořeny v důsledku přímého ukládání a akumulace částic nZVI na povrchu kořenů. Nízká rozpustnost nZVI ve vodě navíc umožňuje částicím nZVI přetrvávat v biologických systémech a způsobovat dlouhodobé účinky, které zahrnují mutagenní účinek na organismy. Dalším vedlejším produktem vzniklým v důsledku aplikace nZVI je FeO(OH) . Bylo prokázáno, že tato sloučenina způsobuje poškození buněčné DNA a peroxidaci lipidů. Dalším faktorem negativně působícím na rostliny může být bor vyskytující se na povrchu nZVI jako zbytek po procesu výroby nZVI chemickou redukcí iontů železa za přítomnosti borohydridu sodného. Negativnímu vlivu boru lze předejít vymytím BH_4^- a produktů jeho oxidace vodou před aplikací nZVI. Stejně jako v případě bakterií byl pozorován pozitivní vliv nZVI na růst rostlin i při nízkých koncentracích nZVI (Stefaniuk et al., 2016).

Dosud jen několik studií zkoumalo toxické účinky nZVI na suchozemské rostliny. Tyto studie ukázaly, že účinky nZVI na klíčení semen a růst sazenic ječmene a lnu souvisí s koncentrací nZVI a rostlinným druhu. Ve vodních podmínkách nízké koncentrace (<50 mg/l) nZVI podporují růst orobince a topolu, ale vysoké koncentrace (>200 mg/l) významně inhibují jejich růst. Bylo také prokázáno, že koncentrace nZVI při 0,5 g/l podporuje prodlužování kořene *Arabidopsis* (Wang et al., 2016).

Ve srovnání s kontrolou nebyla klíčivost významně ovlivněna čerstvým nZVI, 2 nebo 4 týdny inkubovaným nZVI ve vysokých ani nízkých koncentracích. Toto zjištění je v souladu s poznatky uváděnými v literatuře. Inkubované nZVI v nízké koncentraci nemělo žádný významný vliv na růst sazenic rýže ve srovnání s čerstvě přidaným nZVI.



Obr.č. 2- Účinky čerstvého a inkubovaného nZVI na obsah chlorofylu v rostlinách rýže (Wang et al., 2016).

Ve studii vykazovaly sazenice rýže zjevné příznaky nedostatku železa (chloróza listů) při vysoké koncentraci čerstvého nZVI. Stručně řečeno, inkubované nZVI mělo významně menší inhibiční účinek na syntézu fotosyntetického pigmentu rýže než čerstvé nZVI, ale míra inhibice 2 a 4 týdnů starého nZVI se významně nelišila (Wang et al., 2016).

Účinné antioxidantně-enzymové systémy mohou eliminovat hromadění reaktivních forem kyslíku v rostlinách a chránit živé organismy před oxidačním stresem. Mezi hlavní antioxidantní enzymy patří superoxid dismutáza (SOD),

peroxidázy (POD) a kataláza (CAT). Bylo zjištěno, že čerstvé nZVI významně snižuje aktivitu jak SOD, tak CAT. Čerstvé nZVI však významně neovlivnilo aktivitu POD.

Je zajímavé, že inkubované nZVI mělo nZVI na aktivitu antioxidantních enzymů silnější účinek než čerstvé nZVI, ale nezpůsobovalo nadměrnou peroxidaci lipidů. Inkubované nZVI v koncentraci 250 mg/kg silněji inhibovalo veškerou antioxidantně-enzymovou aktivitu než čerstvé nZVI, ale tento účinek se s časem nezvyšoval. Podobně při dávce 1000 mg/kg inkubované nZVI významně snížilo aktivitu SOD a CAT ve srovnání s čerstvým nZVI, ale tento účinek se významně nelišil mezi 2 a 4 týdny starým nZVI. Při dávce 1000 mg/kg inkubované nZVI významně neovlivnilo aktivitu CAT ve srovnání s čerstvým nZVI. Ačkoli antioxidantně-enzymová aktivita byla inhibována inkubovaným nZVI, nebyla zde žádná přímá korelace s časem. Bylo zjištěno, že účinky nZVI na antioxidantní enzymy v kořeni jsou komplexnější než jeho účinky na antioxidantní enzymy ve výhonku, což může být způsobeno přímým vystavením kořene inkubovanému nZVI (Wang et al., 2016).

Sazenice rýže ve studii vykazovaly zjevné příznaky nedostatku železa při vysoké koncentraci čerstvého nZVI a jejich příznaky toxicity významně klesly, když byly ošetřeny inkubovaným nZVI. Zajímavé však je, že měření obsahu železa v půdě neprokázala nedostatek dostupného železa v půdě. Proto byla působením nZVI zablokována buď cesta příjmu železa, nebo transport aktivního železa z kořene do výhonku (Wang et al., 2016). Studií bylo zjištěno, že čerstvé nZVI, 2 týdny inkubované nZVI a 4 týdny inkubované nZVI nemají žádný významný vliv na klíčení rýže v půdě. Účinky inkubovaného nZVI na růst sazenic rýže se v nízké koncentraci významně nelišily a inkubované nZVI neindukovalo viditelné symptomy toxicity při nízké koncentraci. Ačkoli vysoká koncentrace inkubovaného nZVI inhibovala růst sazenic rýže, jeho rychlost inhibice byla výrazně nižší než u čerstvě přidaného nZVI. Navíc nZVI nedosáhlo plné oxidace po 4 týdnech inkubace a pokračující přítomnost nZVI v půdě byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou (XRD). Tato zjištění vysvětlují inhibiční účinek jak dvoutýdenního, tak čtyřtýdenního nZVI v koncentracích 1000 mg/kg na sazenice rýže. Nicméně, nemají žádný významný vliv na růst sazenic rýže mezi 2 a 4 týdny starým ošetřením nZVI. Fytotoxicita inkubovaného nZVI byla významně nižší než u čerstvého nZVI. Povrchová oxidace inkubovaného nZVI mohla zabránit jeho plné oxidaci. Vliv stáří (doby inkubace) nZVI na rostliny v půdě proto vyžaduje další studium (Wang et al., 2016).

2.6 Druhy/ formy/ typy nZVI

Navzdory své účinnosti při odstraňování kontaminantů má nZVI slabiny, jako je nedostatečná stabilita, obtížná separace z čišťeného média, rychlá pasivace materiálu a omezená pohyblivost částic v důsledku tvorby aglomerátů. K potlačení negativ doprovázejících užívání nZVI a ke zvýšení jeho účinnosti jsou jeho částice stále častěji dodatečně upravovány (Stefaniuk et al., 2016).

U nZVI dochází k povrchové oxidaci, která způsobuje snížení redukčních účinků. Vlivem této oxidace dochází i ke změnám nábojů v povrchových vrstvách. Jednotlivé částice mají tendenci agregovat, a tak se snižuje jejich mobilita. Navíc ultrajemná velikost nZVI také vytváří překážky pro jeho použití v reálných podmínkách. K překonání tohoto problému bylo použito mnoho technik povrchové modifikace, jako je dopování kovy, povrchové potahování (povrchové pokrytí), bimetalické systémy, konjugace s nosičem/bází, magnetizovaná modifikace, emulgace a mnoho dalších strategií ke zlepšení vlastností nZVI (Ken and Sinha., 2020).

Cullen et al. (2011) studovali vliv nZVI potaženého kyselinou polyakrylovou na mikrobiálně odvozené aktivity půdních enzymů v nekontaminované půdě a nezjistili žádné negativní účinky 10 g kg^{-1} nZVI na aktivitu půdní dehydrogenázy a hydrolázy, ale částečný inhibiční účinek na bakteriální oxidaci amoniaku.

Povrchová modifikace nZVI je alternativním přístupem k optimalizaci a zabezpečení sanace zprostředkované tímto materiálem. Povrchově modifikované nZVI prokázalo zvýšenou stabilitu a mobilitu, stejně jako sníženou aglomeraci a toxicitu pro životní prostředí (Ken and Sinha., 2020). Vliv úpravy nZVI na vlastnosti půdy se může lišit podle typu půdy a podmínek prostředí, což je doprovázeno různými přeměnami nZVI (Wang et al, 2021). Úprava nZVI zvýšila elektrickou vodivost půdy (EC), ale snížila redoxní potenciál půdy (Eh). Aplikace nZVI zvýšila pH půdy spotřebou H^+ v kyselé půdě s nízkým obsahem uhličitánů, zatímco by stěží mohla změnit pH vápenaté půdy. Naproti tomu některé studie ukázaly, že hydrolýza uvolněných Fe iontů a tvorba Fe-OH skupin na nZVI snížila pH kyselých i alkalických půd (Wang et al., 2021). Úprava nZVI by mohla potenciálně zlepšit sekvestraci uhlíku, zejména aromatického uhlíku, ale snížit Eh v půdě, zatímco účinky ošetření nZVI na

pH půdy, konduktivitu, ζ -potenciál (Zeta potenciál je označení pro elektrokinetický potenciál v koloidních systémech, který působí na rozhraní mezi povrchovou vrstvou částice a okolní kapalinou) a aktivity ureázy (UE) a katalázy (CAT) byly závislé na typu půdy a obsahu půdní vlhkosti. Tato zjištění jsou důležitá pro pochopení environmentálního osudu a potenciálních dopadů nZVI v půdách (Wang et al., 2021).

2.6.1 NZVI bez povrchové úpravy

Neupravené částice nZVI mohou agregovat velmi rychle kvůli přitažlivým magnetickým silám (Dong et al., 2016). Modifikace nZVI zvýšila stabilitu, reaktivitu, mobilitu a snížila agregaci nebo pasivaci nZVI. Úpravy nZVI však mohou vést ke vzniku materiálů, které nejen účinněji eliminují kontaminanty, ale také se hromadí v živých organismech, migrují na velké vzdálenosti, usazují se na dně vodních nádrží nebo se stávají nosiči jiných kontaminantů. V přirozených podmínkách prostředí jsou nanočástice nejvýrazněji ovlivněny pH, iontovou silou a obsahem organické hmoty a jílových minerálů. Je dobře známo, že přírodní organické látky se snadno adsorbují na povrchu pevných látek a nanočástic, což může způsobit změnu na povrchu nZVI. V závislosti na druhu použité modifikace může tento jev zesílit nebo zeslabit agregaci nZVI (Stefaniuk et al., 2016).

2.6.2 Sulfidické nZVI

Sulfidy modifikované elementární železo (S-nZVI) přitahuje stále více pozornosti díky své snadné výrobě, zlepšené reaktivitě s různými znečišťujícími látkami (např. trichlorethen, diklofenak, kadmium, chromát), a především selektivitě vůči znečišťujícím látkám. Přestože existují určité mikrostrukturální rozdíly mezi nanočásticemi odvozenými z jednokrokových a dvoukrokových metod syntézy, s optimálním molárním poměrem S/Fe (během přípravy) mohou oba typy S-nZVI dosáhnout mnohem vyšší účinnosti odstraňování škodlivin než nemodifikované nZVI.

V přítomnosti rozpuštěného kyslíku S-nZVI generuje mnohem více hydroxylových radikálů pro degradaci znečišťujících látek cestou přenosu jednoho elektronu než nZVI. Ačkoli jsou výsledky laboratorních studií velmi povzbudivé, stále

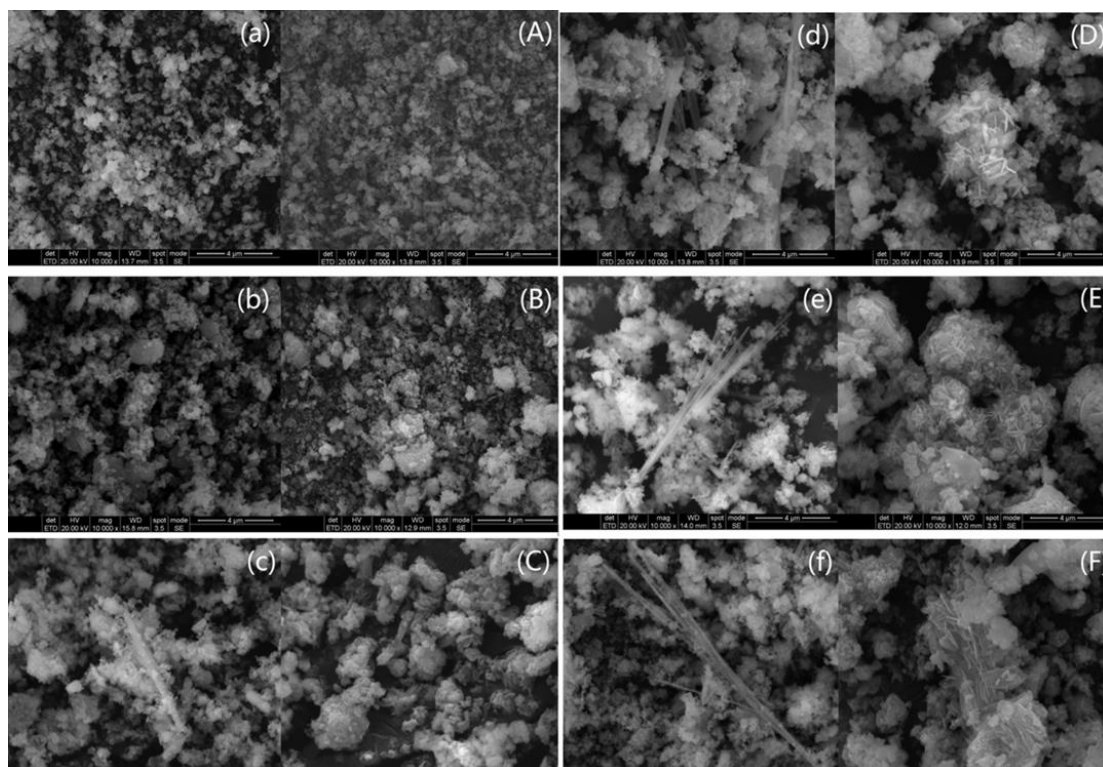
chybí pilotní terénní test, který by prokázal účinnost S-nZVI v terénu (Su et al., 2016). S-nZVI může také odstraňovat různé organické znečišťující látky prostřednictvím redukce. Vrstva FeS působí jako účinnější elektronový vodič pro elektrony přenášející se z jádra Fe⁰ do adsorbovaných organických látek než vrstva holého nZVI (Li et al., 2021).

Při odstraňování kovových iontů se kromě zvýšené kapacity odstraňování kovů také zvyšuje chemická stabilita komplexu kovu-nZVI prostřednictvím sulfidace. Sulfidace je prospěšná pro heterogenní reakce.

2.6.3 Ostatní úpravy nZVI

Povrchová úprava způsobuje změnu povrchového náboje nZVI, což zabraňuje elektrostatické přitažlivosti molekul a snižuje jejich agregaci. Za tímto účelem byly testovány přírodní a modifikované polymery, aniontová povrchově aktivní činidla a další organické povlaky. Aplikace biopolymerů je zajímavá především jejich dostupností, nízkou cenou a ekologickou nezávadností. Z biopolymerů se používá škrob, karboxymethylcelulóza (CMC) a guarová guma, která se ukázala jako zvláště úspěšná (Stefaniuk et al., 2016). Guarová guma vytvořila záporně nabitý povlak na povrchu nZVI, čímž se zabránilo agregaci nZVI.

Karboxymethylcelulóza (CMC) může usnadnit *in situ* aplikaci nanočástic nulamocného železa (ZVI) do kontaminovaného saturovaného horizontu (He et al., 2009). Bylo zjištěno, že povrchový povlak (tj. CMC) nejen činí nZVI koloidně stabilnějším, ale také zpomaluje rychlost oxidace nanočástic nZVI. Stárnutí vede k tvorbě hlavně lepidokrokity a magnetitu. Magnetit je dominantním korozním produktem pro povrchově neupravené nZVI, zatímco korozní produkty CMC-nZVI obsahují převážně lepidokrokity (Dong et al., 2016). V porovnání s nZVI s povrchovým obalem by povrchově neupravené nZVI mohlo být více vystaveno oxidaci při aplikaci sanace v terénu (Dong et al., 2016). Navíc, čím vyšší je obsah CMC v CMC-nZVI, tím více lepidokrokity je přítomno v produktech koroze. To naznačuje, že povrchová úprava může ovlivnit nejen rozsah oxidace železa, ale také přeměnu oxidů železa.



Obr.č. 3- Změny velikosti CMC-nZVI (Dong et al., 2016).

Změny velikosti a struktury nanočástic CMC-nZVI ve vodě v důsledku stárnutí jsou znázorněny na obr. 3 A–F. Čerstvé částice CMC-nZVI vypadají velmi dobře dispergované s velikostí částic v řádu několika nanometrů (Obr. č. 3A). Po 5 dnech stárnutí byly nanočástice CMC-nZVI částečně oxidovány a byly patrné velké bloky oxidů železa (Obr.č. 3B). Lepidokrokit (jehličkovitý materiál) lze identifikovat v SEM vzoru CMC-nZVI stárnoucího po dobu 15 dnů a jehož množství se dále zvyšuje po 30 dnech stárnutí (Obr. č. 3C-F). Ve srovnání s holým nZVI bylo zjištěno, že částice CMC-nZVI mají více krystalů lepidokrokitu, když doba stárnutí dosáhne 30 dnů. Kromě toho bylo zajímavé pozorovat, že shluk malého lepidokrokitu byl zapouzdřen vrstvou filmu vezestárlém CMC-nZVI (Obr. č. 3D-F). To může být důsledkem účinku CMC, která inhibovala vnější difúzi rozpuštěného železa do vodné fáze.

K získání základního pochopení dlouhodobého osudu nZVI s různými typy povrchových stabilizátorů je tedy zapotřebí další výzkum. To by umožnilo přesné posouzení souvisejících rizik před aplikací v terénu (Dong et al., 2016).

3 Remediační působení nZVI

Obecně se degradace kontaminantů v půdě, podzemní vodě a sedimentu zprostředkovaná nZVI provádí za anoxických nebo zaplavených podmínek. Tři typy nZVI (nZVI₂₀, nZVI₁₀₀ a nZVI_{cmc}) o 0,1, 1 a 10 mg g⁻¹ byly zamíchány do vzorku půdy ve skleněných nádobách za zaplavených (SMC = 110 %) podmínek, po kterých následovala inkubace (stárnutí) po dobu 1, 5, 15, 30, 60 a 90 dnů. Osm povrchových půd bylo odděleně smícháno s nZVI₂₀ v zaplaveném stavu a inkubovány po dobu 15 a 60 dnů. Neupravené vzorky půdy v každé skupině byly inkubovány za stejných podmínek a značeny jako kontroly. Všechna výše uvedená ošetření obsahovala 100 g vzorků půdy a inkubace byly prováděny při pokojové teplotě ve tmě, skleněné nádoby byly zakryty porézním filtrem, aby se zabránilo nadměrnému odpařování. Pro simulaci podmínek v přírodním prostředí nebyla přijata žádná opatření k zamezení difúze kyslíku a zajištění anoxického stavu při dlouhodobém stárnutí. Vzorky byly denně zvlhčovány přidáváním deionizované vody pro udržení požadované úrovně vlhkosti během inkubace. S narůstající dobou stárnutí zbytkové obsahy Fe⁰ v nZVI postupně klesaly v důsledku oxidace nZVI v půdě. nZVI₁₀₀ bylo ve srovnání s nZVI₂₀ náchylnější k oxidaci, jak ukazuje jeho nižší obsah zbytkového Fe⁰ během inkubace. Ve srovnání s nZVI v zaplaveném stavu byly exponované povrchy nZVI pod 70 % SMC snadněji oxidovány kvůli vyššímu obsahu kyslíku. Tento výsledek ukazuje, že nenasycená půdní zóna koexistující s vysokým obsahem vody a kyslíku by mohla urychlit deaktivaci nZVI ve srovnání se zaplaveným anaerobním prostředím (např. podpovrchovým prostředím). Obsah zbytkového Fe⁰ se po 60 dnech pohyboval od 10,7 % do 71,9 %. Kolísání množství zbytkového Fe⁰ v různých půdách bylo způsobeno různou oxidací nZVI₂₀. To naznačuje, že pH půdy a rozpuštěný aromatický uhlík (DAC) mohou být hlavními faktory ovlivňujícími oxidaci nZVI v půdách a kyselá půda s nižším obsahem DAC by mohla urychlit deaktivaci nZVI (Wang et al., 2021).

Literatura ukazuje, že největší počet pilotních i úplných testů byl proveden v Severní Americe. US EPA (American Environmental Protection Agency) sestavila seznam 25 míst v USA, kde bylo nZVI testováno nebo aplikováno ve velkém měřítku pro sanaci půdy. Data ukazují, že v 56 % případů došlo ke snížení zátěže kontaminanty

(s výrazným klesajícím trendem koncentrace v průměru o cca 70 %). Nejvíce bylo použito nemodifikované nZVI (40 %), následované bimetalickým (32 %) a emulgovaným (16 %) nZVI. Koncentrace suspenze, která byla nejčastěji aplikována, byla 8 g/l (v rozmezí 0,2–30 g/l). Další sanace kontaminovaných půd pomocí nZVI byla provedena v oblastech zařízení amerického námořnictva Naval Air Station (Jacksonville, FL) a Naval Air Engineering Station poblíž Lakehurst. Tyto oblasti byly kontaminovány 1,1,1-TCA (Tetrochloroethan), DCE (Dichlorethylen), TCE (Trichloroethylen) a PCE (Perchloroethylen). Během těchto studií bylo pozorováno, že pokud probíhá β -eliminace sloučenin chloru, dehalogenace probíhá rychleji a vzniká menší množství vedlejších produktů. Bylo také zaznamenáno, že pro zajištění optimálních sanačních podmínek by mělo být nZVI aplikováno v hmotnostním poměru 0,004 k hmotnosti sanované půdy a injektáž nZVI by měla být prováděna s minimálním použitím vody, která obsahuje velké množství oxidantů a způsobuje pasivaci železa (Stefaniuk et al., 2016).

Česká republika byla další evropskou zemí, která používala nZVI v makro měřítku. V Hořicích a Písečném bylo na ploše cca 7 a 2 km² vybudováno 82 injekčních vrtů, do kterých bylo injektováno 300 kg nZVI. Snížení kontaminace se pohybovalo od 60 % do 90 % (Stefaniuk et al., 2016). Pouze 1,5 % nZVI zavedeného do podzemní vody dosáhlo sanačního místa v hloubce 6 m. Proto je z praktického hlediska nutné zvýšit pro účel injektáží mobilitu nZVI. To však způsobuje určité ekologické důsledky. Na jedné straně zvýšená mobilita nZVI snižuje možnost kontroly nZVI (mobilní částice se mohou snadněji šířit v prostředí a více do nežádoucích míst). Na druhou stranu, modifikace nZVI zvyšující hydrofilitu povede ke zvýšené nebo snadnější akumulaci organismy (Stefaniuk et al., 2016).

V Evropě je potřeba sanovat odhadem 20 000 znečištěných míst a dalších 350 000 potenciálně kontaminovaných lokalit identifikovala Evropská agentura pro životní prostředí. Pro srovnání, v USA existuje 235 000 až 355 000 míst, které vyžadují vyčištění s odhadovanými náklady mezi 174 a 253 miliardami USD (115 až 168 miliard EUR) (Mueller et al., 2011). Souhrnně lze konstatovat, že nZVI může mít škodlivý vliv na mikroorganismy, živočišné buňky, rostlinné buňky a lidské buňky. To může odrazovat od jeho použití při sanaci životního prostředí. Proces sanace by měl být prováděn za kontrolovaných podmínek, přičemž by měla být přijata všechna

možná opatření, aby se snížila možnost migrace nZVI mimo sanovanou oblast (Stefaniuk et al., 2016).

3.1 Remediační působení nZVI na kovy

nZVI se v posledních 15 letech ukázalo jako účinné při sanaci široké škály organických a anorganických kontaminantů. Některé příklady zahrnují těžké kovy, dusičnany, chlorovaná organická rozpouštědla a azobarviva (Calderon and Fullana, 2015). Vzhledem ke své velké povrchové ploše a vysokému počtu aktivních míst nZVI výrazně zvyšuje účinnost sanace těchto kontaminantů. Sloučeniny nalezené na povrchu nZVI po stárnutí jsou lepidokrokit, magnetit, goetit a maghemit.

Výsledky testů prokazují vysokou a rychlou kapacitu odstraňování kontaminantů v první fázi reakce: účinnost 99,9 % pro Zn, Cu a Cr, 84,4 % pro Ni a 68,4 % pro Cd bylo dosaženo při obsahu železa 2 g/l za pouhých 5 minut (Calderon and Fullana, 2015). Cr je navíc prvkem, který nZVI zachycuje v nejvyšším množství (99,998 %). Bylo tedy prokázáno, že Cr je zabudován do struktury nanočástic a nikoli pouze připojen v agregátu spojeném s povrchem nanočástic. Může to být tím, že Cr je jediný prvek, který je nZVI eliminován výhradně redukcí, která je zprostředkována jádrem nanočástice.

Jeden z experimentů ukázal, že existuje část kovů, která není snadno zachycena v jádře nZVI, ale je pouze v rovnováze s prostředím na povrchu nZVI. Při změně podmínek (pH) se tyto prvky oddělí od povrchu. Navíc bylo prokázáno, že tento jev závisí na kontaminantu, který je eliminován. Například v případě Cr není pozorováno žádné opětovné rozpouštění, protože tento prvek je silně zachycen jádrem nZVI. Bylo také prokázáno, že anaerobní podmínky neovlivňují proces. Aby se zabránilo uvolňování kovových iontů z nZVI, měla by být sanace prováděna s pH vyšším než 7,5, pokud je to možné (Calderon and Fullana, 2015).

3.2 Remediační působení nZVI na organické polutanty

Organické, zejména nitro a chlorované kontaminanty jsou v ekosystému velmi znepokojivé pro svůj dopad na životní prostředí na celém světě. Nitro kontaminanty

v životním prostředí jsou většinou výbušnými škodlivé pro celý ekosystém. Polychlorované kontaminanty jsou zase hlavní příčinou znečištění vody.

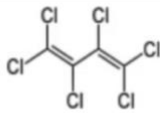
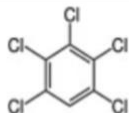
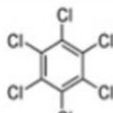
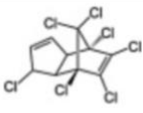
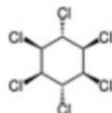
Podle výzkumů lze dojít k závěru, že do odstraňování různých organických polutantů pomocí nZVI nebo materiálů na bázi nZVI může být zapojeno mnoho mechanismů, včetně adsorpce, iontové výměny, oxidace-redukce, nitroredukce, N-denitrace a hydroxyethylového štěpení. Pro odstraňování kontaminantů v systémech Fe^0-H_2O působí částice nZVI hlavně jako sorbent a degradační činidlo pro organické polutanty (Li et al., 2021).

Adsorpce organických kontaminantů na nZVI a jeho kompozity byla jedním z nejdůležitějších procesů pro odstraňování organických znečišťujících látek. Adsorpce zahrnuje dva kroky, tj. první probíhá nezávisle na povrchových oxidačních vrstvách nZVI nebo jeho kompozitů a druhý se týká především synergického efektu mezi nosným porézním materiálem a nZVI, včetně elektrostatické adsorpce, iontové výměny a povrchová komplexace s odlišnou maticí. Kationtová výměna je jedním z klíčových mechanismů při adsorpci na kompozity na bázi nZVI. Obecně platí, že během procesu adsorpce organických sloučenin o rovnováze mezi odpuzivými silami (tj. elektrostatickým odpuzováním) a přitažlivými silami (tj. π - π elektron-donor-akceptor) rozhoduje pH nulového náboje adsorbentů a jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti polutantů. Kromě toho hrají hlavní roli v adsorpci organických polutantů také hojné funkční skupiny obsahující kyslík vlastní materiálům na bázi nZVI. Kromě adsorpce a redukce je oxidace také zásadním mechanismem odstraňování organických látek pomocí nZVI a materiálů na bázi nZVI pomocí metod podobných Fentonovu procesu. Fentonova reakce je proces s tvorbou $\bullet OH$ prostřednictvím katalytické reakce oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} v přítomnosti peroxidu vodíku (H_2O_2) (Li et al., 2021). Podle výsledků dominuje odstraňování fenolických sloučenin především Fentonovou oxidací a nZVI v systému hraje roli donoru elektronů. Pokud jde o nitrobenzenové kompozity, proces odstraňování je nejprve odstraněním nebo přeložením skupiny NO_2 , poté je benzenový kruh mineralizován na malé molekuly. Kromě toho se redukční dehalogenace z halofenolu provádí odstraněním atomů halogenu, což může snížit jeho toxicitu a poté může být fenol také mineralizován na malé molekuly (Li et al., 2021).

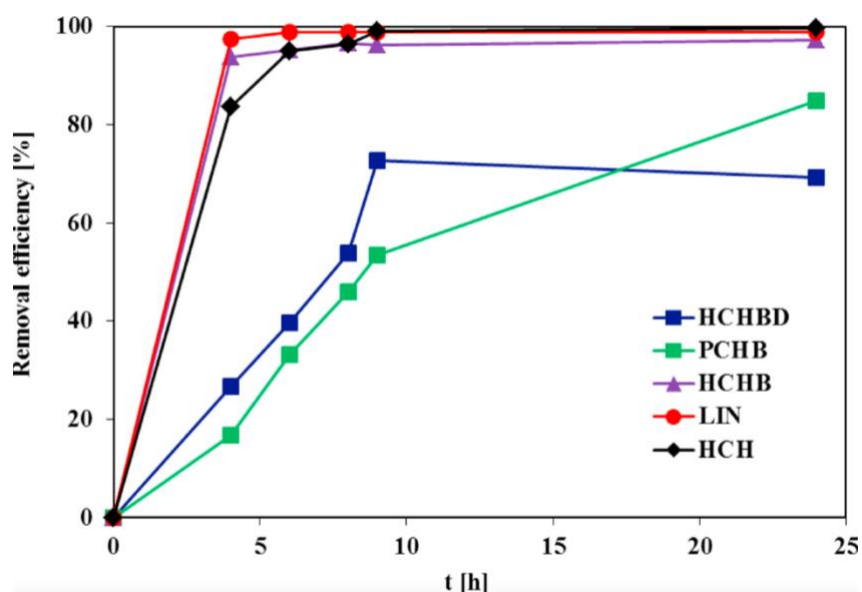
Jako modelové organické kontaminanty bylo použito pět vybraných organochlorových pesticidů, tj. hexachlorbutadien (HCHBD), pentachlorbenzen (PCHB), hexachlorbenzen (HCHB), (1r, 2R, 3S, 4r, 5R, 6S) -1,2,3,4,5 ,6-

hexachlorcyklohexan (obecný název lindan, γ -HCH; zkratka LIN) a 1,4,5,6,7,8,8-heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1. První tři z těchto sloučenin jsou klasifikovány jako prioritní nebezpečné látky a poslední čtyři jsou na rozšířeném seznamu Stockholmské úmluvy o organických perzistentních polutantech. Chemické vzorce jsou uvedeny v Tab.č. 2 (Derco et al., 2015).

Tabulka č.2 – chemické vzorce používaných pesticidů (Derco et al., 2015).

Znečišťující látka	HCHBD	PCB	HCHB	HCH	LIN
Chemická struktura					

Časové průběhy účinnosti odstraňování a rychlosti odstraňování během dlouhodobého (24 h) ošetření nanočásticemi nulamocného železa (nZVI) jsou uvedeny na Obr.č. 5. Nejvyšší míry odstraňování všech znečišťujících látek byly pozorovány po 4 h reakce. Nejvyšší účinnost odstranění byla pozorována u LIN, HCHBD a HCH, již během asi 4 hodin. Nižší afinita nZVI je evidentní u HCHBD a PCB, dokonce i po 24 hodinách reakce. Na druhou stranu nejvyšší míry odstraňování těchto dvou polutantů naznačují možnost optimalizace procesu a odstranění těchto dvou složek.



Obr.č. 4- Účinnosti odstraňování organochlorovaných sloučenin s nZVI (Derco et al., 2015).

Pro podrobnější posouzení provozních nákladů jsou nutné další experimenty zaměřené na optimalizaci podmínek procesu z hlediska množství aplikovaného nZVI a reakční doby. Výsledky naznačují, že procesy s nZVI mají nejvyšší potenciál zintenzivnit degradaci a odstranění organochlorových polutantů.

Mnohem nižší reakční rychlost byla pozorována u degradace PCB v půdě (38 %) než ve vodném médiu (90 %), protože difúze v půdní matici byla pomalejší. Reakce v půdě jsou dále komplikovány interferencí mnoha půdních složek a fyzikálně – chemickými vlastnostmi (Wang et al, 2019). Studie zkoumala transformaci nZVI a účinky na vlastnosti půdy v osmi půdách s různou dobou stárnutí a obsahem půdní vlhkosti (SMC). nZVI se postupně oxidovalo a přilnulo k jílovým minerálům, primárními oxidačními produkty byly krystalický maghemit a magnetit. Ve srovnání se zaplaveným stavem byla oxidace nZVI urychlena pod 70 % obsahem půdní vlhkosti (SMC), ale byla omezena pod 30 % SMC. Kyselá půda s nižším obsahem rozpuštěného aromatického uhlíku byla výhodná pro oxidaci nZVI v zaplaveném stavu, zatímco povlak karboxymethylcelulózy a oxidy železa na povrchu nZVI omezovaly oxidaci nZVI (Wang et al., 2021).

V Evropě bylo nZVI poprvé použito v roce 2007 pro úplné odstranění chloroorganických kontaminantů v Bornheimu (Německo). Oblast byla kontaminována PCE z leteckého průmyslu. Kontaminace se rozšířila na ploše několika kilometrů čtverečních až do hloubky 20 m. Použití odsávání par pro sanaci této oblasti nepřineslo uspokojivé výsledky. Během 14 let bylo zlikvidováno pouze 5 tun PCE, což stálo asi 1 milion EUR. Nedostatečná účinnost odstraňování PCE a vysoké náklady na sanaci vedly k rozhodnutí změnit metodu sanace pomocí nZVI (s částicemi o velikosti 70 nm a stabilizované kyselinou polykarboxylovou). Během krátké doby bylo dosaženo více než 90% eliminace kontaminantu s nižšími náklady. Navíc po 2 letech od aplikace nZVI bylo pozorováno další snížení hladiny kontaminantů (Stefaniuk et al., 2016).

3.2.1 Barviva

Toxická barviva jsou považována za hlavní zdroj celosvětových problémů se znečištěním životního prostředí, kdy hrají důležitou roli v ohrožení zdraví člověka a životního prostředí. Ročně se vyrobí přibližně 7×10^5 tónů barviv, většinou se jedná o azobarviva, které jsou komplexně využívány. V současnosti se v polygrafickém

průmyslu a barvení po celém světě používá 10 000 různých pigmentů a barviv. Nepoužitá a zbylá syntetická barviva jsou vypouštěna do odpadních vod, z nichž většina je považována za karcinogenní a toxická (Ravikumar K.VG et al., 2018).

Barviva mohou nejen vzbudit obavy v životním prostředí pro svou nežádoucí barvu a obtížnost degradace, ale mohou také vyvolat škodlivé účinky, jako jsou toxické, mutagenní, teratogenní a karcinogenní účinky na lidské zdraví a vodní organismy. Především adsorpce, redukce a degradace jsou považovány za tři potenciální mechanismy odstraňování barviv pomocí nZVI. Adsorpční mechanismy různých kategorií barviv (tj. aniontová, kationtová a neiontová barviva) závisí na komplexech oxid/hydroxid vytvořených na povrchu nZVI a fyzikálně-chemických vlastnostech materiálů na bázi nZVI. Redukční proces je způsoben především elektrony produkovanými oxidací nZVI a jeho bimetalového systému a poté mohou elektrony účinně odbarvovat barviva štěpením jeho chromoforu, jako je rozbití $N=N$ na $N-H$ vazbu podle rovnice (1), (2). Degradací proces barviv je realizován především Fentonovou reakcí vyvolanou nZVI, která je založena na produkci mimořádně reaktivních látek (tj. $\bullet OH$), které mohou zničit jejich chromogenní skupinu (tj. $-N=N-$) (Li et al., 2021).



3.2.2 Halogenované organické sloučeniny (HOC)

HOC jsou organické molekuly, například dielektrických kapalin, rozpouštědel, ve kterých jsou halogeny spojeny s jedním nebo více uhlíky kovalentními vazbami. Tyto látky se běžně používaly v průmyslových, zemědělských a farmaceutických aplikacích. HOC však mohou způsobit rakovinu, vývojové vady a chronická onemocnění. Halogenované organické sloučeniny (HOC) se používají v široké škále aplikací a jejich přítomnost jako kontaminantů vody je nyní vážným problémem kvůli jejich toxicitě, perzistenci a potenciální akumulaci v rostlinách a živočišných tkáních (Colombo et al., 2015).

Aplikace nZVI pro sanaci různých HOC byla široce zkoumána, protože použití nZVI in situ je méně energeticky náročné a ekonomičtější než tepelná desorpce, oxidace a extrakce rozpouštědlem. Během procesu degradace halogenovaných sloučenin je hlavní úlohou nZVI povrchově zprostředkovaná redukční dehalogenace. Dehalogenace pomocí nZVI zahrnuje především tři kroky: 1. vytvoření prekurzorových povrchových komplexů mezi organickými sloučeninami a nZVI, 2. transport elektronů z železného jádra do organické molekuly a 3. disociace následných komplexů a uvolnění redukčních produktů. Redukční dehalogenace pomocí nZVI je hlavně o postupné ztrátě atomů halogenů mechanismem přenosu elektronů nebo redukcí vodíku (Li et al., 2021).

3.2.3 Nitroorganické sloučeniny

Nitrosloučeniny jsou organické molekuly, které obsahují alespoň jednu nitroskupinu ($-\text{NO}_2$) vázanou na aromatické kruhy. Patří mezi nejdůležitější meziprodukty a stavební kameny v organické chemii a chemickém průmyslu, jsou široce používané po desetiletí jako výbušniny. Díky snadné dostupnosti mají nitrosloučeniny přínos v průmyslu, tj. ve farmacii, pigmentech, barvivech, agrochemikáliích a biologicky aktivních sloučeninách. Většina nitrosloučenin je syntetická. Vlastnosti, které činí nitrosloučeniny cennými pro chemické a průmyslové reakce, jsou však škodlivé pro lidi a zvířata. Intenzivní používání nitrosloučenin má za následek kumulativní zhoršování životního prostředí, kontaminaci a sekundární znečištění. Vyšší toxicita, nízká biologická rozložitelnost a účinky na lidské zdraví, jako je imunotoxicita, mutagenita, karcinogenita a senzibilizace kůže, jsou hlavními problémy nitrosloučenin (Ahmad et al., 2021)

Nitroorganické sloučeniny jsou široce používány v průmyslových produktech, jako je metronidazol (MNZ), trichlornitromethan (TCNM) a nitro-aromatické sloučeniny (NAC). Například aromatické aminosloučeniny mohou nejen přinést spoustu environmentálních problémů, ale mohou také poškodit lidský kardiovaskulární systém a centrální nervovou soustavu. Pokud jde o přednosti nZVI, různé nitroorganické sloučeniny byly degradovány pomocí nZVI s vysokou účinností.

Nitrobenzen (NB) je důležitým meziproduktem NAC s vysokou toxicitou. Silná nitroskupina přitahující elektrony v NB může snížit hustotu elektronového mraku, díky čemuž je NB relativně odolný vůči odstranění. NZVI se

úspěšně používá k odstranění NB a degradační procesy zahrnují především redukci na méně toxické materiály a mineralizaci. Pro nitroorganické sloučeniny vykazují materiály na bázi nZVI proveditelnou a potenciální aplikaci. Četné studie naznačily, že by mohly existovat tři různé cesty redukce, tj. 1. nitro-redukce (na amino), 2. štěpení ve vazbě uhlík-dusík; a 3. denitrace skupiny NO₂. Degradační dráhy závisí hlavně na struktuře sloučenin (Li et al., 2021). nZVI prokázalo při odstraňování nitroorganických sloučenin větší účinnost než oxidy železa. Například nZVI byl účinný pro redukci nitrobenzenu (NB) pro řešení sanace nitroaromátů. Redukce nitro pesticidů pomocí nZVI a redukce nitroaromátů pomocí nZVI jako redukčního činidla poskytly efektivní účinnost odstraňování (Ahmad et al., 2021).

3.2.4 Fenolické sloučeniny

Fenol a fenolové deriváty (jako je fenol, kresol a xylenol) jsou široce používány v chemickém a petrochemickém průmyslu, včetně textilního a farmaceutického průmyslu. Vypouštění fenolických odpadních vod do životního prostředí může ohrozit harmonii ekosystému a vést k mnoha zdravotním problémům, jako jsou metabolické poruchy, rakovina prsu, svalová únava atd. Použití nZVI jako katalyzátoru ve Fentonových reakcích k odstranění fenolických znečišťujících látek bylo rozsáhle studováno. Nitrofenoly (NOP) jsou široce používány v barvivech, změkčovadlech a pesticidech, skládající se z benzenových kruhů a skupiny NO₂. Chlorfenoly jsou dalším důležitým derivátem fenolu, který obsahuje kovalentně vázané atomy chloru – jsou také imunogenní, karcinogenní a mutagenní pro člověka. Pro snížení toxicity chlorfenolové odpadní vody je velmi zajímavé použití nZVI při chemické redukci nebo oxidační degradaci. Například degradace 2,4-dichlorfenolu (2,4-DCP) heterogenním Fentonovým procesem obsahuje hlavně dva procesy: dechloraci a nahrazení atomu vodíku v benzenovém kruhu aktivním radikálem, a nakonec oxidace na CO₂. Z výše uvedených výsledků dominuje odstraňování fenolických sloučenin především Fentonovou oxidací a nZVI v systému hraje roli donoru elektronů (Li et al., 2021).

3.2.5 Pesticidy a PPCP

Pesticidy a léčiva nebo produkty osobní péče (PPCP) jsou také kritickými organickými polutanty, které mohou být degradovány nZVI a jeho kompozity. Pesticidy se celosvětově používají v zemědělství, lesnictví, parcích, průmyslových areálech, sportovištích, vzdělávacích zařízeních atd., které lze na základě chemické struktury klasifikovat jako organochloráty (OC), organofosfáty, karbamáty a substituovanou močovinu. OC jsou nejnebezpečnější perzistentní organické polutanty (POP) a představují vážné riziko pro životní prostředí. Velké obavy panují v souvislosti s 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl) ethanem (DDT), který byl široce používán jako insekticid v půdě a podzemní vodě a mohl by způsobit karcinogenezi, estrogenní působení a endokrinní narušení pro jeho bioakumulaci a perzistenci v potravinových řetězcích. PPCP jsou rozmanitou sadou sloučenin, včetně antibiotik, analgetik, protizáchvatových, nesteroidních protizánětlivých (NSAID) a antidepresiv používaných k léčbě nemocí a zlepšení kvality života.

Chemická metoda byla jedním z nejúčinnějších způsobů přeměny DDT na netoxické nebo málo toxické látky mineralizací a dechlorací. Na jedné straně by DDT mohlo být mineralizováno při Fentonově podobné reakci vyvolané oxidační reakcí s Fe^0 při nízkém pH. Na druhou stranu dechlorační reakce DDT by mohla být indukována H-atomem/ Fe^{2+} . Florfenikol (FF), jedno z mála antibiotik povolených v akvakultuře, může být také účinně degradován ve vodě pomocí S-nZVI. Jak reakce probíhala, mohlo dojít k dehalogenaci na atomech Cl. Proto lze nZVI a materiály na jeho bázi úspěšně použít k degradaci pesticidů a PPCP adsorpcí, redukcí nebo mineralizací (Li et al., 2021).

4 Alterace

Nanomateriály mohou po vstupu do životního prostředí podléhat chemickým, fyzikálním a biologickým transformacím. Tyto faktory zásadně ovlivňují stabilitu nanomateriálů, reaktivitu, biodostupnost, metabolizaci a s tím spojenou toxicitu. Mezi nejdůležitější transformace z hlediska osudu nZVI v životním prostředí pravděpodobně patří oxidačně-redukční reakce a agregace. Tento jev způsobuje relativně nízkou mobilitu nanomateriálu, a limituje tedy jeho pohyb v životním prostředí. Modifikacemi nanočástic pro zvýšení jejich stability a mobility se zvyšuje i jejich migrace. Přesto se však nepředpokládá, že by se částice nZVI šířily dále než do vzdálenosti 100 m od místa aplikace.

V průběhu času dochází vlivem oxidace nZVI k jeho strukturním změnám a přeměně na méně reaktivní oxidační produkty. Mezi typické oxidační produkty pyroforického železa vzniklé reakcí s rozpuštěným kyslíkem či vodou patří například magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$), či lepidokrokrit ($\gamma\text{-FeOOH}$). Dále se mohou tvořit i další produkty vzniklé redukcí jiných sloučenin, jako například sulfid železnatý a siderit (FeCO_3) (Dong et al., 2019). Tento proces je nazýván stárnutí a je ovlivňován mnoha faktory, mezi něž patří například obsah rozpuštěného kyslíku, rozpuštěného organického uhlíku a pH. Vliv pH je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících reakce spojené s nZVI, a tedy i jeho oxidaci. Při vyšších hodnotách pH byla pozorována snížená degradační účinnost vůči chlorovaným rozpouštědlům. Ke stárnutí nZVI dochází již při jeho přípravě a skladování.

Reakce kolem nZVI jsou hlavně jako: (1) tvorba oxidu/oxyhydroxidu železa pro adsorpci a koprecipitaci, (2) reakce na povrchu nZVI, který působí jako redukční činidlo a (3) produkce iontových a primárních radikálových druhů za účelem chemické degradace polutantů (Li et al, 2021).

Výsledky analýzy zrnitostního složení částic nZVI provedené v uhlíčitanovém pufu ukázaly trend rostoucí velikosti nanomateriálů během procesu stárnutí. Získané výsledky potvrzují, že v průběhu stárnutí dochází k intenzivní oxidaci částic nZVI, která má za následek tvorbu větších krystalů oxidů železa a jejich agregátů (Semerád et al., 2020).

Cílem jedné studie bylo podrobně prozkoumat procesy stárnutí částic nZVI s různými polymerními povlaky v typickém kontaminovaném půdním ekosystému s ohledem na jeho interakce s půdními mikroby (Wu et al., 2019). Na rozdíl od vody, kde lze inkubované nZVI snadno oddělit sedimentací, odstředěním nebo filtrací, jde nZVI jen stěží oddělit od půdy, pokud je s ní homogenně smícháno. K vyřešení tohoto problému byl v této studii vyvinut nový třívrstvý „sendvičový“ inkubační systém („mikrokosmos“). Kde bylo nZVI odděleno membránou. Byli tři hlavní předpoklady: (1) nZVI v půdách může být oxidováno a přeměněno na různé Fe (oxy)hydroxidy včetně ferrihydritu, hematitu, magnetitu a goethitu, (2) různé polymerní povlaky (CMC nebo PAA) by mohly ovlivňovat stárnutí a transformaci nZVI v půdách odlišně a (3) stárnutí nZVI bylo jiné v půdách s odlišným mikrobiálním společenstvím a stárnutí nZVI mohlo na oplátku regulovat složení půdního mikrobiálního společenství. Tato studie byla mezi prvními, která odhalila podrobné procesy stárnutí nZVI v půdním ekosystému a které byly závislé na polymerních povlacích. Zejména povrchově neupravené nZVI agregovalo v půdách a bylo oxidováno převážně na magnetit. Povlak CMC zpomalil stárnutí nZVI, zatímco povlak PAA jej zvýšil a urychlil tak tvorbu magnetitu, goethitu a lepidokrokitu. Půdy s různými mikrobiálními společenstvy ovlivňovaly stárnutí nZVI odlišně. Půdní mikroby upřednostňovali tvorbu magnetitu a lepidokrokitu během stárnutí nZVI potaženého polymerem (tj. PAA, CMC). Na oplátku přítomnost nZVI ovlivnila diverzitu a složení bakterií a hub v okolních půdách. Tato studie odhalila stárnutí nZVI v půdním ekosystému a vzájemnou interakci s půdní mikrobiální komunitou, což dává nový pohled na chování a dopadů nZVI v půdním ekosystému. Jsou zapotřebí ještě další studie, aby se prozkoumaly mechanismy stárnutí nZVI v půdním systému, stejně jako interakce klíčových půdních mikrobů a nZVI (a jeho produktů stárnutí) a jak tyto interakce ovlivňují funkce nZVI při sanaci kontaminované půdy (Wu et al., 2019).

Rentgenová difrakce je jednou z nejoblíbenějších analytických technik pro charakterizaci konkrétních minerálů, které se tvoří při pasivaci nZVI. Je zvláště užitečná pro identifikaci krystalických fází. nZVI se oxiduje primárně na lepidokrokit se stabilizátorem karboxymethylcelulózy (CMC) a Ni, což zpomaluje nástup a rozsah oxidace nZVI. CMC a Ni zpomalily stárnutí nZVI, přičemž hlavními produkty oxidace byly magnetit a maghemit. Stručně řečeno, krystalické (oxyhydr)oxidy železa, jako je lepidokrokit, maghemit a magnetit, se zdají být hlavními produkty vznikajícími při

oxické korozi nZVI. Zpočátku se může tvořit ferihydrit, ale pravděpodobně dojde k přeměně katalyzované Fe(II) na krystaličtější formy v důsledku vysokých koncentrací přítomného Fe(II) spojeného s povrchem (Bae et al., 2018). Mezi hlavní korozní produkty patřily magnetit, lepidokrokit pro nZVI a magnetit a trebeurdenit hydroxid železa pro S-nZVI. Rozdíly v množství produktů oxidace železa mezi různými materiály jsou pravděpodobně způsobeny různými povrchovými vlastnostmi různě upravených částic nZVI a možná také různými fyzikálně-chemickými podmínkami (pH a redox potenciál) a koncentrace rozpuštěného Fe ve suspenzích. Množství magnetitu, typického produktu dlouhodobé oxidace železa, se zvýšilo a byl nejdominantnějším vytvořeným oxidačním produktem.

Po jednom týdnu stárnutí se vrcholy křivek distribuce velikosti sulfidovaných materiálů překvapivě posunuly na mírně nižší hodnoty. Tento účinek byl pozorován u všech testovaných materiálů S-nZVI a naznačuje, že po krátké době stárnutí se velikost částic a agregátů S-nZVI zmenšuje. Efekt zmenšení však nebyl trvalý a velikost částic dosáhla během dvou týdnů stejné distribuce jako na začátku experimentu a zůstala podobná až do konce experimentu stárnutí. Po porovnání materiálů S-nZVI s povrchově neupraveným nZVI je zřejmé, že křivky nZVI odpovídají podstatně větším částicím po 2 týdnech stárnutí. Na počátku experimentu stárnutí byla nejvyšší toxicita pozorována u povrchově neupraveného nZVI a následně klesala se zvyšujícím se obsahem síry následovně: 0,25 % S-nZVI > 1 % S-nZVI > 5 % S-nZVI.

Mnoho autorů spojuje toxicitu nZVI s tvorbou iontů Fe^{2+} během oxidace, která může zvýšit tvorbu vysoce reaktivních hydroxylových radikálů z méně reaktivního peroxidu vodíku prostřednictvím Fentonovy chemie v mikrobiálních buňkách. Půdní mikrobiální společenstva mohou ovlivňovat stárnutí nZVI. Je však k dispozici jen málo informací o vzájemných interakcích mezi stárnutím nZVI a složením půdního mikrobiálního společenstva, což by mělo velkou hodnotu při hodnocení funkcí nZVI a jeho dopadu na životní prostředí.

Experiment stárnutí byl navržen tak, aby sledoval fyzikálně-chemické charakteristiky a vyhodnotil změny toxicity částic S-nZVI pomocí modelového druhu bakterií, tj. aerobního *Pseudomonas putida* během dvou měsíců stárnutí. Experiment stárnutí ukázal, že sulfidované materiály byly stabilnější a tím méně náchylné ke vzniku oxidovaných forem. Stabilita byla mnohem výraznější se zvyšujícím se obsahem síry v nanočásticích. Sulfidované materiály se zdály být značně stabilizované

s velmi malými změnami v distribuci i po 2 měsících stárnutí. Produkce malonyldialdehydu způsobená sulfidovanými materiály se zvýšila významně po prvních 7 dnech. Koncentrace malondialdehydu však klesala se zvyšujícím se časem a obsahem síry v materiálech a vykazovala výrazně nižší toxicitu ve srovnání s povrchově neupraveným nZVI. Výsledky také jasně dokumentují, že pro posouzení toxicity je třeba testy velmi pečlivě vybírat a brát v úvahu všechny faktory prostředí, včetně stárnutí nanomateriálů a vlivu testovacích podmínek na možné fyzikálně-chemické parametry testovaného materiálu (Semerád et al., 2020).

Pouze několik autorů studovalo toxicitu S-nZVI nebo profil toxicity v průběhu času a žádná z těchto studií neposkytla podrobnou charakteristiku materiálu během procesu stárnutí, což je klíčové pro pochopení chování nanočástic (Semerád et al., 2020).

Při vývoji nových nanomateriálů na bázi nZVI je nutné brát zřetel i na jejich osud v ŽP, a před samotnou aplikací materiálu tedy zhodnotit i tyto kritické faktory ovlivňující riziko spojené s jeho cíleným zaváděním.

5 Experimentální část

5.1 Sběr a charakterizace půdy

Půda (modální černoze) byla odebrána z ornice (0-25 cm) na experimentálním poli České zemědělské univerzity v Praze v Suchdole.

Tab. č. 3- Charakteristika půdy

	Černoze
pH _{H2O}	8.3
pH _{KCl}	7.5
CEC (cmol kg ⁻¹)	36.3 ± 9.1
TOC (%)	2.07
Zrnitostní složení (%)	
Jíl (%)	17
Prach (%)	65
Písek (%)	18
Textura	Prachovitá hlína

Část půdy byla před následným stanovením základních fyzikálně-chemických podmínek homogenizována, sušena na vzduchu a proseta přes 2 mm nerezové síto. Aktivní a výměnné pH bylo stanoveno v suspenzi s vodou nebo 1 M KCl (ISO 10390:2005). Obsah celkového organického uhlíku (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Distribuce velikosti částic byla stanovena pomocí hydrometrické metody (Gee a Or, 2002).

Celkový obsah prvků byl stanoven po digesci 9 ml HNO₃ + 3 ml HCl + 1 ml HF za mikrovlnných podmínek (Multiwave PRO, Anton Paar, Rakousko) (USEPA 3052). Elementární obsahy v digestátu byly stanoveny pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA). Pro kontrolu kvality měření byly použity standardní referenční materiály 2710a Montana Soil I (NIST, USA). Všechny použité chemikálie byly analytické čistoty. Výsledné půdní charakteristiky jsou shrnuty v tabulce 3.

5.2 Inkubační polní experiment

Inkubační polní experiment byl proveden za účelem zjištění vlivu dvou materiálů na bázi nZVI na vyluhovatelnost různých prvků ze studované půdy a ke studiu transformací obou nanomateriálů samotných. Pro účely polní inkubace byla půda smíchána se suspenzemi nepotaženého nZVI (Nanofer 25, NANOIRON, Česká republika) a sulfidovaného nZVI (S-nZVI, Nanofer 25S, NANOIRON, Česká republika) v poměru 2,5 % (hmotnost nZVI/hmotnost suché půdy). Připravena byla i kontrolní varianta bez úprav označená C. Upravené a kontrolní půdy byly inkubovány za polních podmínek po různé časové intervaly od 1 dne do 5 měsíců. Pro každý časový interval bylo do plastové trubky o výšce 25 cm a průměru 10 cm umístěno asi 2,5 kg čerstvě připravené půdní směsi. Trubky byly naplněny zeminou ve svislé poloze a dno trubek bylo pokryto připevněným kusem geotextilie. Pro každý časový inkubační interval byla naplněna samostatná trubka, celkem 30 trubek pro 3 různá ošetření (kontrola = C, nZVI = F a S-nZVI = S) a 10 inkubačních časů (1 den, 3 dny, 5 dnů, 1 týden, 2 týdny, 1 měsíc, 2 měsíce, 3 měsíce, 4 měsíce, 5 měsíců). Naplněné trubky byly zakopány do země na experimentálním poli, přičemž povrch půdy uvnitř trubky byl ve stejné úrovni jako okolní půda. Po každém časovém intervalu byly vykopány odpovídající trubky, půda byla homogenizována a dílčí vzorky půdy byly vysušeny na vzduchu a uloženy pro pozdější analýzu.

5.2.1 Stanovení pH

Pro stanovení změn pH v půdách s/bez nZVI/S-nZVI pro různé inkubační doby bylo stanoveno aktivní pH (měřeno v suspenzi s deionizovanou vodou) a výměnné pH (měřeno v suspenzi 1 M KCl) (ISO 10390:2005) pro všechny inkubační intervaly.

5.2.2 Extrakce deionizovanou vodou

Pro stanovení snadno uvolnitelné frakce prvků v testovaných půdách byly vysušené vzorky ze všech časových intervalů extrahovány deionizovanou vodou (odpor $>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) po dobu 3 hodin (200 ot./min.), v poměru 1:10 (w/v). Po extrakci byly vzorky odstředěny (5000 ot./min.) a přefiltrovány přes $0,22 \mu\text{m}$ stříkačkový filtr. Obsahy prvků v extraktech byly stanoveny pomocí ICP-OES. Obsah

rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v extraktech byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku TOC-L CPH (Shimadzu, Japonsko). Z technických důvodů byl obsah DOC stanoven jen ve vzorcích z prvních 14 dnů experimentu. Extrakce pro každou variantu byly provedeny v duplikátu.

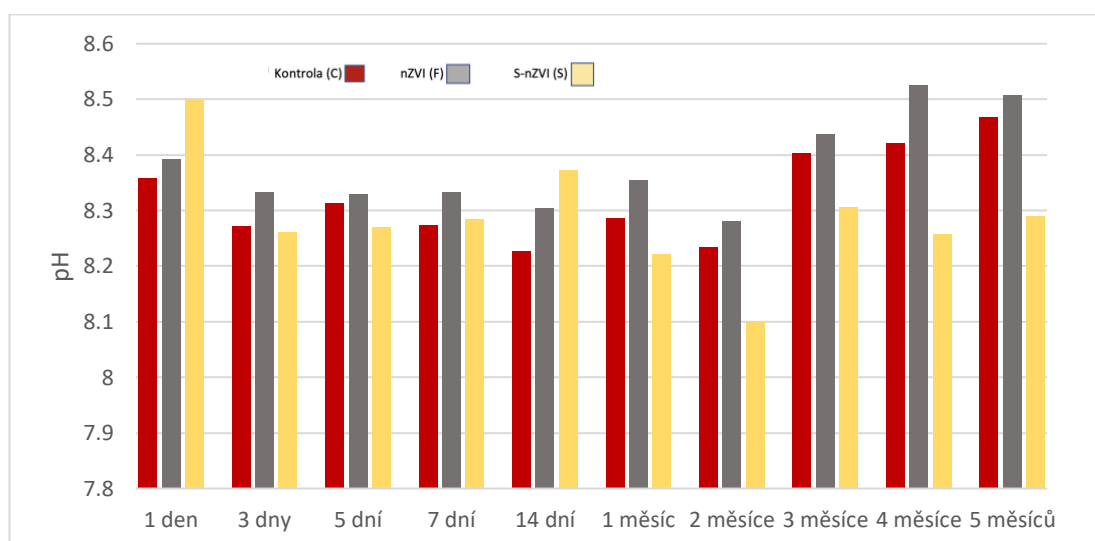
5.2.3 Extrakce zaměřené na mineralogické přeměny Fe

Pro kvantifikaci změn množství amorfních Fe (hydr)oxidů a krystalických Fe (hydr)oxidů v čase byly provedeny dvě standardizované extrakční analýzy. Nejprve byly extrahovány amorfní (hydr)oxidy Fe pomocí kyseliny askorbové (ISO 12782-1:2012) a krystalické Fe (hydr)oxidy byly extrahovány pomocí dithioničitanu sodného (ISO 12782-2:2012). Analýza byla provedena v duplikátech pro zvolená inkubační období 1 den, 1 týden, 1 měsíc, 3 měsíce a 5 měsíců.

5.3 Výsledky

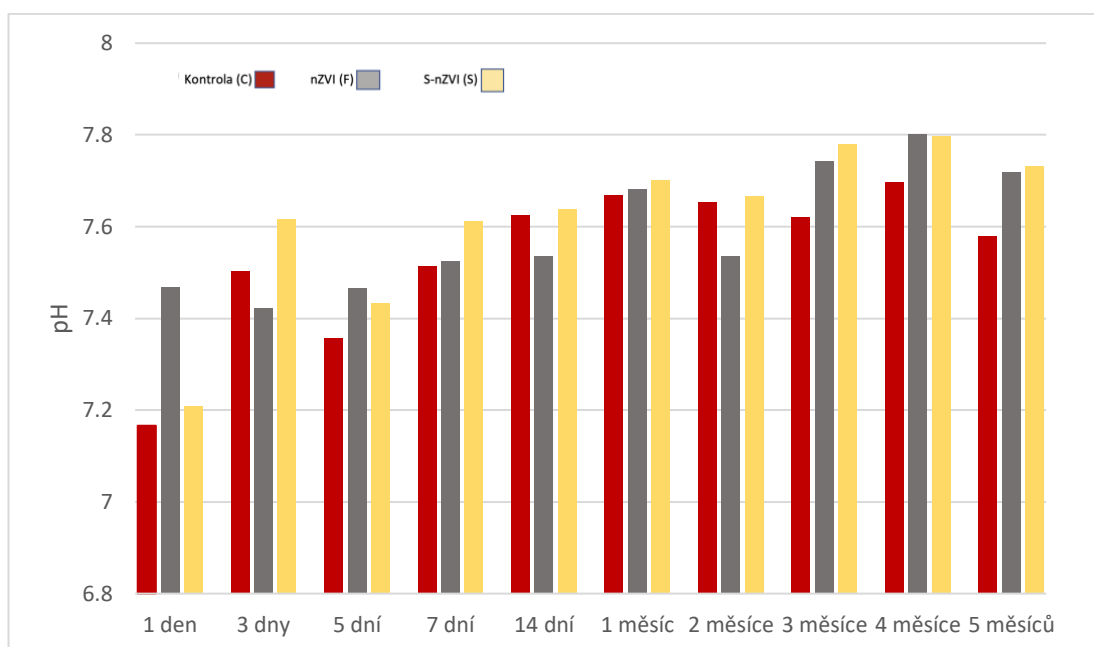
5.3.1 Aktivní a výměnné pH

Nejdůležitější faktor při určování mobility kovů v půdě je hodnota pH. Na Obr. č. 5 a Obr. č. 6 vidíme naměřené hodnoty ve všech vzorcích aktivního a výměnného pH. Aktivní pH bylo měřeno v suspenzi s deionizovanou vodou a výměnné bylo měřeno v suspenzi 1 M KCl.



Obr. č. 5- Hodnota aktivního pH u vzorků

Aktivní pH vyšlo alkalické. Z hodnot můžeme určit, že aktivní pH se u vzorků C – kontrola pohybovalo od 8,23 do 8,47. U vzorků F, kde bylo přidáno nZVI, bylo v rozmezí pH 8,28 – 8,5 a u posledních vzorků S, tedy s přidáním S-nZVI 8,1-8,51. Hodnota aktivního pH se lišila od vzorků kontroly C. Tedy po uplynutí 1 měsíce můžeme vidět klesající hodnoty aktivního pH S-nZVI (S) oproti sloupci kontrola C. Nejvyšší hodnoty aktivního pH u sloupce S byly naměřeny hned po 1 dni. Od té doby hodnoty aktivního pH u sloupce S klesaly. Naproti tomu hodnoty aktivního pH u sloupce F rostly a nejvyšší hodnoty můžeme vidět u posledních tří hodnocených časů. Z toho vyplývá, že od doby 1 měsíce aktivní pH roste u vzorků F a klesá u vzorků S.

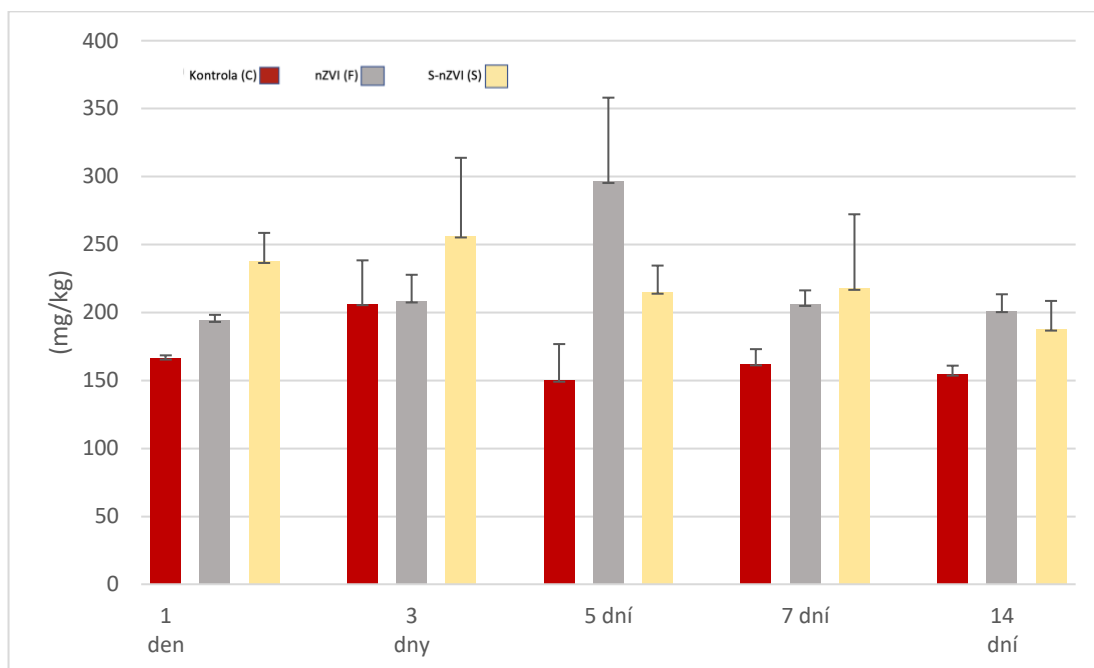


Obr. č. 6- Hodnota výměnného pH u vzorků

Výměnné pH je na rozdíl od aktivního stabilnější, ale i tady jsou hodnoty alkalické. Z hodnot můžeme určit, že výměnné pH se u vzorků C (kontrola) pohybovalo od 7,17 do 7,69. U vzorků F, kde bylo přidáno nZVI bylo v rozmezí pH 7,42-7,81 a u posledních vzorků S, tedy s přidáním S-nZVI 7,21-7,79. Z výsledků je patrné, že hodnota pH z vzorků S-nZVI byla vždy vyšší než u kontrolního vzorku a postupně rostla v čase. I výměnné pH u vzorků F rostlo v čase, nevyšší hodnoty můžeme vidět u posledních tří měřených časů tedy 3 měsíc, 4 měsíc a 5 měsíc.

5.3.2 Extrakce deionizovanou vodou

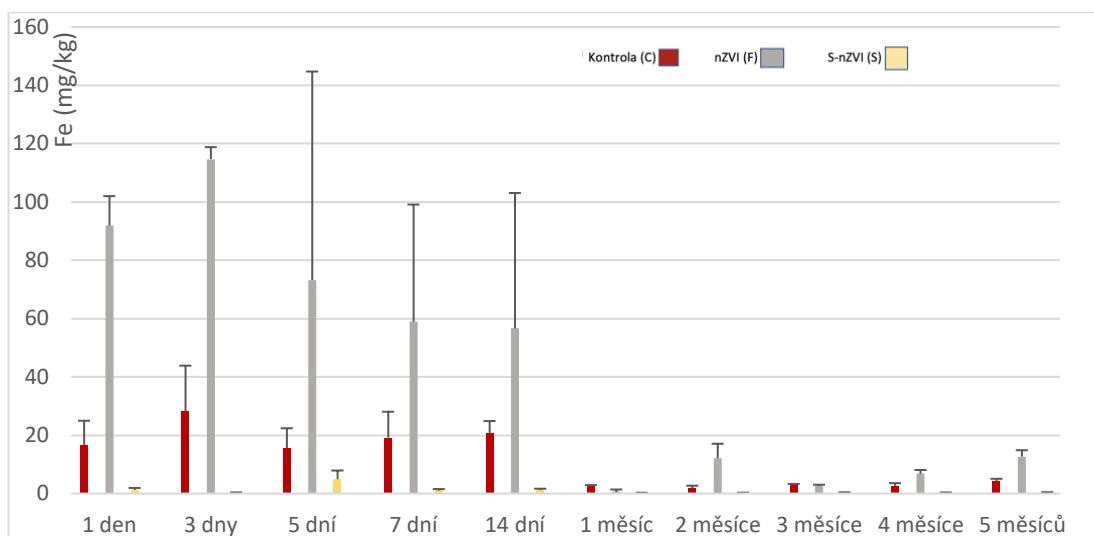
5.3.2.1 Obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC)



Obr. č. 7- Průměr organického uhlíku ve vzorcích

Uhlík se v půdě vyskytuje hlavně v organické formě, množství a změny DOC jsou ukazatelem dynamiky půdní organické hmoty. Ve výsledcích je nejvíce uvolněného organického uhlíku ve vzorku po 5 dnech. Nejméně organického uhlíku obsahoval vzorek kontroly C po 7 dnech. Obecně lze říci, že ve vzorcích ošetřených nZVI/S-nZVI došlo k nárůstu uvolněného DOC.

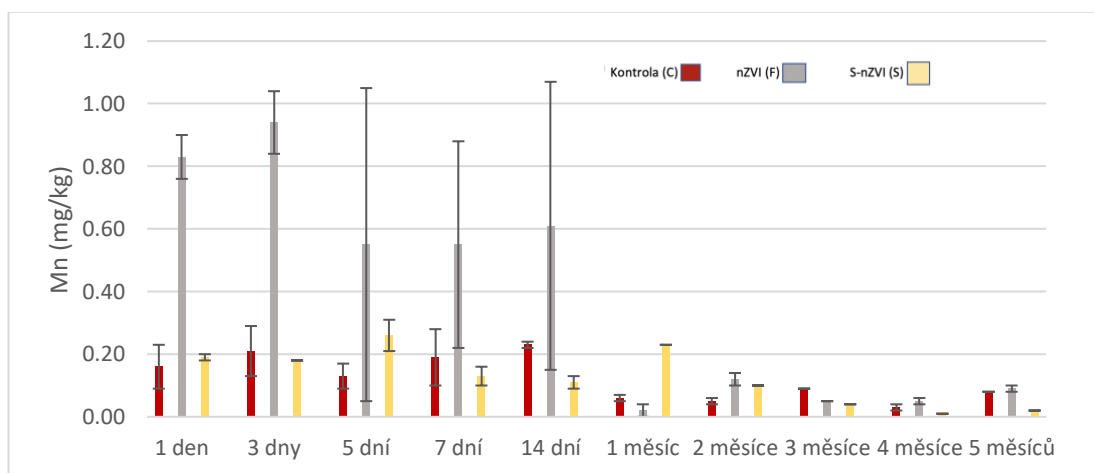
5.3.2.2 Obsah uvolněného Fe



Obr. č. 8– Obsah uvolněného Fe ve vzorcích

Jak je vidět na Obr. č. 8, výrazně klesá vyluhovatelnost Fe v čase. Od 1 měsíce vyluhovatelnost klesla výrazně. V porovnání s kontrolou C se ze vzorků s S-nZVI uvolnilo daleko méně Fe. Od naměřených vzorků po 1 měsíci došlo k poklesu vyluhovaného Fe u všech experimentálních variant. U oxidů Fe platí, že se nachází přirozeně v půdě a mají vysokou účinnost zachytávání rizikových prvků např. arsenu. Na Obr. č.8 tedy vidíme od 1 do 14 dne nejvíce oxidů Fe, tím pádem je možné zachytávání rizikových prvků.

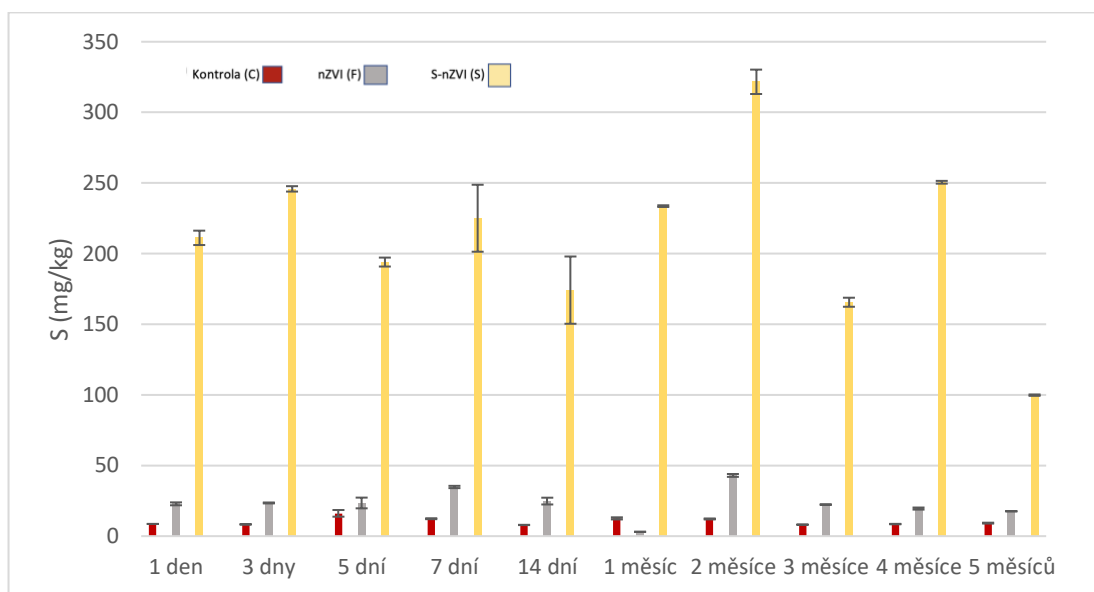
5.3.2.3 Obsah uvolněného Mn



Obr. č.9- Obsah uvolněného manganu ve vzorcích

Obr. č. 9 ukazuje koncentrace vyluhovaného Mn. Obecně lze říct, že od 1. měsíce se uvolňuje čím dál méně manganu než v prvních 14 dnech. Vzorky s přidaným nZVI uvolňovaly nejvíce Mn, zatímco přidání S-nZVI výrazně nezvýšilo množství vyluhovaného Mn.

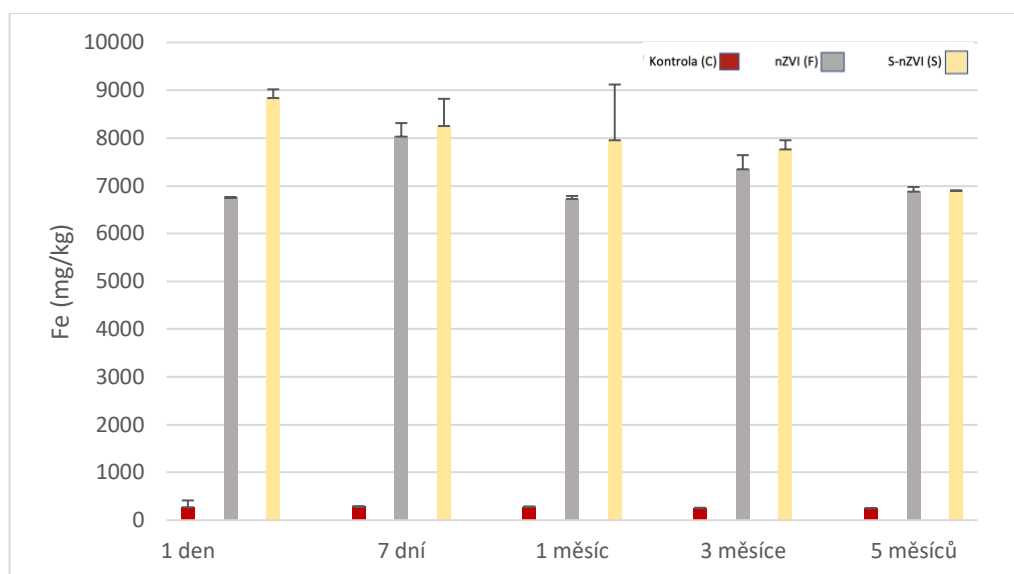
5.3.2.4 Obsah uvolněné síry



Obr. č. 10– Obsah uvolněné síry ve vzorcích

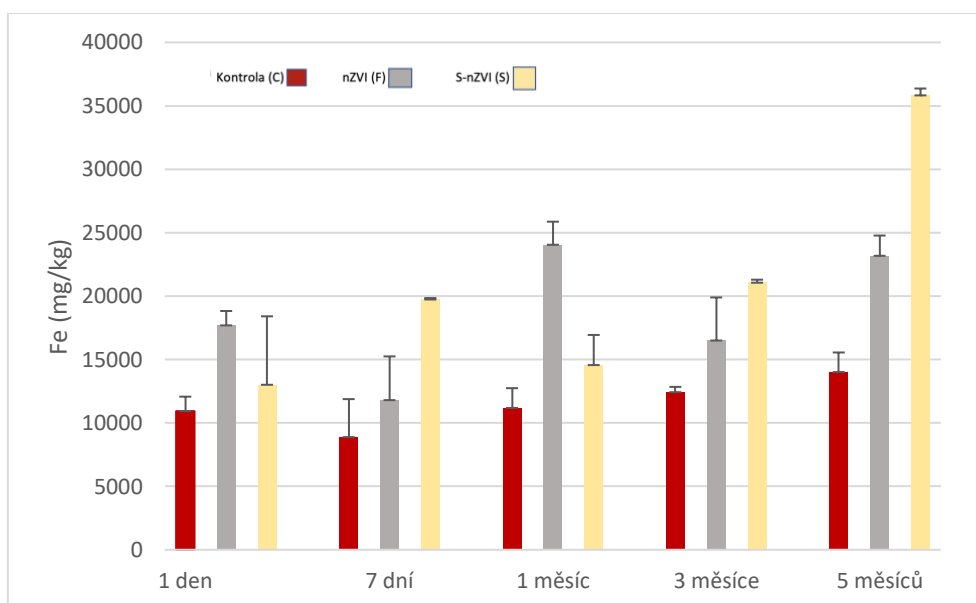
Na Obr. č.10 vidíme výrazně větší množství uvolněné S ve vzorcích s aplikovaným S-nZVI. Přidání S-nZVI do půdy tedy způsobilo uvolnění síry. Oproti vzorkům kontroly (C) a vzorkům F (nZVI) lze vidět velký nárůst uvolnění síry. Nejmenší hodnota byla změřena až po 5 měsících 99,83 mg/kg a největší hodnota po 2 měsících 321,63 mg/kg.

5.3.3 Extrakce zaměřené na mineralogické přeměny Fe



Obr. č. 11- Amorfnní (hydr)oxidy Fe

U Fe obsaženého v amorfnních (hydr)oxidech Fe (Fe_{am}) je vidět větší rozdíl mezi kontrolou a měřenými vzorky s nZVI a S-nZVI. Můžeme konstatovat, že přidání nZVI a S-nZVI do půdy má velký vliv na amorfnní oxidy Fe, jejich množství výrazně vzrostlo. Avšak Obr. č. 11 lze usoudit, že křivka S-nZVI v čase klesá.



Obr. č. 12- Množství Fe v krystalických

Na Obr. č. 12 vidíme množství Fe obsaženého v krystalických (hydr)oxidech Fe (Fe_{kr}). Nejvíce Fe_{kr} se nacházelo ve vzorku s S-nZVI po 5 měsících, a to 35 823,81 mg/kg.

Oproti vzorkům kontroly C vidíme vzrůst množství krystalických oxidů. Krystalické oxidy Fe jsou stabilnější a jsou jen stěží rozpouštěny.

6 Diskuze

Experiment byl proveden za účelem zjištění vlivu materiálů nZVI a S-nZVI na vyluhovatelnost různých prvků (např. Fe, Mn a S) ze studované půdy a ke studiu transformací obou nanomateriálů samotných. Byly měřeny vzorky inkubované v polních podmínkách po dobu od 1 dne do 5 měsíců.

Vyluhovatelnost Mn byla nejvyšší od 1 do 14 dne experimentu, způsobeno to bylo oxidací Fe. Michálková et al., 2017 provedli experiment s amorfním oxidem manganu (AMO). Pro účely této studie byl AMO použit společně nZVI. Cílem této studie bylo zjistit vliv aplikace AMO a nZVI na mobilitu kovů v objemné půdě a rhizosféře slunečnice (*Helianthus annuus* L.) spolu s jejich účinky na růst rostlin a příjem kovů. Aplikace obou materiálů vedla ke zvýšení pH půdy, jako u nás, které tady bylo výraznější v případě AMO. Stabilizační účinnost AMO byla dříve vysvětlována jako kombinovaný efekt zvýšení pH upřednostňující sorpci kationtových kovů a významné sorpční kapacity AMO vůči cílovým kovům. Na základě provedených půdních extrakcí, testu mikrobiální aktivity se v tomto případě AMO jeví jako účinnější stabilizační činidlo ve srovnání s nZVI, které dokáže výrazně snížit biologickou dostupnost studovaných kontaminantů. Nicméně známá nevýhoda tohoto činidla je redukční rozpouštění AMO v kyselé půdě spojené s uvolňováním Mn, měla za následek nadměrné koncentrace Mn v rostlinách slunečnice projevující se příznaky fytoxicity Mn. Vzhledem k tomu, že příjem Mn je zásadně závislý na jeho biologicky dostupné frakci, doporučuje se aplikace AMO pro půdy, kde se předpokládá nižší rozpustnost této fáze (vyšší pH, vyšší kapacita výměny kationtů).

Mitziá et al., (2020) zkoumali ošetření biouhlu a nZVI. Výsledky přinesly slibné výsledky ohledně imobilizace studovaných kovů. Čas vyvolal obecný pokles pH, což občas zvýšilo dostupné koncentrace kovů. Zvýšením obsahu vody v půdě se zvýšilo pH a následně se snížily dostupné koncentrace kovů v pórové vodě. Jejich výsledky navíc ukazují, že kombinace různých metod a přístupů (chemická analýza, analýza na pevné fázi, geochemické modelování) je zásadní pro predikci chování kovů v upravených půdách, aby se předešlo zavádějícím interpretacím imobilizace kontaminantů. Obecně byly úpravy obsahující BC nejúčinnější s ohledem na stabilizaci kovu a zachování pH. Účinnost jejich imobilizace byla v průběhu času výraznější a ve srovnání s ostatními změnami vykazovala stabilnější odezvu. Naproti

tomu experiment s nZVI ukázal, že nZVI je rychlejší a vykazuje krátkodobou stabilizaci kovu v půdě. V tomto ohledu může kombinace těchto dvou úprav zajistit funkčnost a použitelnost pro krátkodobou i dlouhodobou sanaci půdy. Proto se důrazně doporučuje testování kompozitních materiálů nZVI nebo snadno dostupných modifikovaných produktů nZVI jako je S-nZVI. Časové změny způsobené neustálým zavlažováním a zvýšením obsahu vody v půdě vyvolaly posuny hodnot pH, které ovlivnily dostupnost kovů, změnu funkčnosti a přeměny minerální fáze. Na základě mineralogických analýz byly hlavní stabilizační mechanismy pro každý z cílových kovů odlišné, tj. sorpce na oxidech Fe u Zn, sorpce na oxidech Mn u Pb a sorpce na oxidech Al u Cd. Předpokládalo se tedy, že aplikace může zlepšit zvětrávání a přeměny primárních Fe/Mn/Al fází přítomných v půdě s následnou imobilizací rizikových kovů prostřednictvím sorpce na nově vzniklé (hydr)oxidy. Přítomnost různých zachycovacích mechanismů může dále zajistit účinnou stabilizaci kovů v širokém rozsahu podmínek prostředí (např. obsah půdní vlhkosti).

V našem experimentu se snadno uvolňovalo Fe a to prvních 14 dní. Je to nespíše snadnou oxidací nZVI. Je tedy potřeba zkoumat stárnutí Fe v půdě. Fajardo et al., (2017) provedli studii o zbytkové toxicitě a dopadu stárnucího nZVI po experimentu vyluhování na půdách znečištěných těžkými kovy. Po expozici stárnutím nZVI nebyl pozorován žádný negativní sekundární dopad na vlastnosti půdy. Kromě typu nanočástic, aplikované dávky, typů půdy a doby expozice jako klíčových faktorů data získaná v této studii odhalují, že chemické vlastnosti znečišťujících látek jsou také faktory zvláště důležité pro posouzení dopadu nZVI na zdraví půdy a funkčnost. Reziduální toxicita a molekulární odezvy vykazovaly dva různé vzorce, především v závislosti na uvažovaném kontaminantu těžkého kovu. Výsledky uvedené v této studii ukázaly, že znečišťující látka a její interakce nZVI by měly být brány v úvahu při návrhu strategie půdní nanoremediace k imobilizaci těžkých kovů.

Vítková et al., 2018 studovali půdu a došli k závěru, že hlavními mechanismy stabilizace kovů pomocí nZVI byla sorpce na oxidech Fe a na primárních nebo sekundárních Mn fázích. nZVI však často tvoří agregáty, které omezují jeho funkčnost pro sorpci. Ve skutečnosti nebyly na povrchu agregátu nZVI detekovány žádné cílové kovy. V důsledku toho může čistý nZVI spíše iniciovat procesy v půdách než fungovat jako skutečný sorbent.

7 Závěr

Použití nZVI představuje jednu z aktuálních inovativních technologií pro sanaci životního prostředí. Aplikace nZVI při sanaci životního prostředí má potenciál nejen snížit koncentraci potenciálních škodlivých látek, ale také snížit náklady na sanaci ve velkém měřítku a dobu trvání procesu, proto tedy nZVI může být účinným a všestranným nástrojem pro čištění vod a půd. Vzhledem k zájmu o nZVI byla v posledních letech provedena řada studií zaměřených na inovaci výroby, fyzikálně-chemické funkčnosti a zvýšení stability a mobility těchto částic. Stále nejsou vyřešeny aspekty mobility, což znamená, že nZVI může být transportováno do nenasycené půdy obývané aerobními organismy, včetně žížal. Částice nZVI mohou nepříznivě ovlivňovat i bakteriální populace, které mohou rovněž významně přispívat k sanačním procesům. Je nutné provést výzkum, který zohlední nejen toxicitu nZVI před procesem sanace, ale bude řešit i důsledky vyplývající z aplikace nZVI. Půdní složky, jako je jíl a organická hmota mají také vliv na toxicitu nanočástic v půdě. Obsah jílu má vliv na toxicitu nZVI u rostlin. Skutečný počet aplikací nanočástic však neustále roste, ačkoli jejich dopad na původní půdní mikrobiální společenstva nebyl dosud dostatečně prozkoumán. Mobilita kovů (loidů) v půdách závisí na přítomnosti přírodních sorbentů včetně Fe (oxyhydr)oxidů, půdní organické hmoty nebo jílových minerálů, ale také na vlastnostech půdního roztoku, jako je pH, Eh, iontová síla nebo rozpuštěná organická hmota.

Experimentální část této práce byla zaměřena na při aplikacích nZVI a S-nZVI. Po aplikaci dochází k výraznému ovlivnění prostředí. Fe a Mn tvoří v půdách důležité minerální fáze, reprezentované malou velikostí částic, nízkou rozpustností a vysokou povrchovou reaktivitou, což z nich dělá velké lapače rizikových prvků.

V experimentální části bylo zjištěno, že aplikace nZVI/S-nZVI mění pH půdy, jak aktivní pH, tak i výměnné. U obou můžeme konstatovat, že se pH po přidání nZVI/S-nZVI změnilo, tím pádem má přidání nZVI/S-nZVI vliv na hodnotu pH. Aktivní pH bylo vždy vyšší u nZVI a u S-nZVI bylo nižší než kontrolní vzorky a od 1 měsíce výrazně klesalo. Výměnné pH u nZVI/S-nZVI dosahovalo podobných hodnot. Všechny vzorky vykazovaly alkalické pH.

Jako další parametr bylo měřeno množství uvolněného rozpuštěného organického uhlíku, jako ukazatel dynamiky půdní organické hmoty. Při měření

obsahu rozpuštěného uhlíku (DOC) bylo zjištěno, že S-nZVI má velký vliv na obsah rozpuštěného DOC, a to dokonce více než přidání samostatného nZVI. Vyšší hodnotu má nZVI po 5 a 14 dnech, jinak vyšší obsah DOC obsahují vzorky S-nZVI. PH půdy a rozpuštěný organický uhlík (DOC) mohou být hlavními faktory ovlivňujícími oxidaci nZVI v půdách.

NZVI snadno uvolňuje Fe, nespíše proto byla prvních 14 dní vysoká vyluhovatelnost Fe, která poté začala klesat. Výsledky u Mn ukazují také prvních 14 dní vysokou vyluhovatelnost Mn, dochází zde k redukci právě kvůli oxidaci Fe i tady po 14 dnech nastává viditelné klesání. Přidání S-nZVI výrazně ovlivnilo obsah S ve vzorcích největší množství uvolněné síry bylo naměřeno po 2 měsících.

Bylo by dobré udělat experimenty zahrnující různé skupiny organismů, v různých fázích vývoje, v interakci s modifikovaných a nemodifikovaných nZVI v různých stupních transformace. Důležité jsou také interakce mezi nZVI a jinými kontaminanty a stabilita těchto komplexů ve vztahu k proměnným podmínkám prostředí a ve vztahu ke stupni transformace nZVI.

8 Přehled literatury

AHMAD S., LIU X., TANG J., ZHANG S., 202: Biochar-supported nanosized zero-valent iron (nZVI/BC) composites for removal of nitro and chlorinated contaminants. *Chemical Engineering Journal*, P. 133-187.

ASAD M.A., KHAN U.T., KROL M.M., 2021: Subsurface transport of carboxymethylcellulose (CMC) stabilized nanoscale iron scale (nZVI): Numerical and statistical analysis, *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier, Volume 243, P.103-870

BAE S., COLLINS R. N., WAITE T.D., HANNA K., 2018: Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review. (online) [cit. 2022.02.01], *Environmental Science & Technology*, P. 12010-12025. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b01734.

BARON D., 2014: Charakterizace nanoobjektů pomocí kapilárních elektromigračních technik, Univerzita Palackého v Olomouci, S. 79, (diplomová práce). „nepublikováno“. [cit. 2022-03-11]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/3cdmg2/>.

BRADY N. C., WEIL R.R., 2008: The nature and properties of soil. Pearson, Prentice Hall, P. 992.

CALDERON B, FULLANA A., 2015: Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation. *Water Research*. Chemical Engineering Department, Elsevier, P. 1-9.

COLOMBO A., DRAGONETTI C., MAGNI M., ROBERTO D., 2015: Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi – and tri-metallic particles in water, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 431, P. 48-60

CRANE R., SCOTT T.B., 2012: Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 211-212, P. 112-125

CULLEN L.G, TILSTON E.L., MITCHELL G.R, COLLINS C.D., SHAW L.J., 2011: Assessing the impact of nano – and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere*, Volume 82, P. 1675-1682.

ČERNÍK M., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha, ISBN: 978-80-7080-767-5.

DERCO J., DUDÁŠ J., VALIČKOVÁ M., KECSKÉS J., ŠIMOVIČOVÁ K., 2015: Removal of micropollutants by ozone based processes. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* (online) [cit. 2022-02-01] Institut of Chemical and Environmental Engineering, Elsevier, Volume 94, P. 78-84. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115000719>.

DONG H., ZHAO F., ZENG G., 2016: Aging study on zero-valent iron nanoparticles in carboxymethylcellulose coated water. *Chemical transformation and structural development. Journal of Hazardous Material. Elsevier*, Volume 312, P. 234-242.

EL-TEMSAH Y. S., JONER E. J., 2012: Ecotoxicological effects on earth worms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil. *Chemosphere*, Volume 89, P. 76-82.

FENG, X. H., ZHAI, L. M., TAN, W. F., LIU, F., HE, J. Z., 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution*, Volume 147, P. 366-373

Gee, G.W. and Or, D. (2002) Particle Size Analysis. In: Dane, J.H. and Topp, G.C., Eds., *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*, Soils Science Society of America, Book Series No. 5, Madison, 255-293.

GRIEGER K. D., FJORDBOGE A., HARTMANN N. B., ERIKSOON E., BJERG P. L., BAUN A., 2010: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*. Volume 118, P. 65-183.

He F., ZHANG M., QIAN T., ZHAO D., 2009: Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 334, P. 96-102

KEN D. S., SINHA A., 2020: Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. Elsevier, Volume 14, P. 100-334.

LEFEVRE E., BOSSA N., WIESNER M.R., GUNSCH C.K., 2016: A review of the environmental implications of *in situ* remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities, *Science of The Total Environment*. Volume 565, P.889-901

LI, X., ELLIOTT D. W., ZHANG W., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* Volume 31, P. 11–22.

LI, X., BROWN, D. G., ZHANG, W., 2007: Stabilization of biosolid with nanoscale zero-valent iron (nZVI). In *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 9, P. 233–243.

LI Z., WANG L., WU J., XU Y., 2020: Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses, *Environmental Pollution*, Volume 260, P. 098-114

LI Q., CHEN Z., WANG H., YANG H., WEN T., WANG S., HU B., WANG X., 2021: Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites. *Science of The Total Environment*. Elsevier, Volume 792, P. 148-546.

LI Y., ZHAO H., ZHU L., 2021: Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review, *Science of The Total Environment*, Volume 760, P. 143-43

LI Y., LU Ch., CHAO J., HU W., ZHANG Z., 2022: Mobilization and methylation of mercury with sulfur addition in paddy soil: Implications for integrated water-sulfur management in controlling Hg accumulation in rice, *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, Volume 430, P.128-447

LIANG J., XIA X., YUAN L., 2018: The reproductive responses of earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to nanoscale zero-valent iron (nZVI) in the presence of decabromodiphenyl ether (BDE209), *Environmental Pollution*, Volume 237. P. 784-791

MICHÁLKOVÁ Z., MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ D., KOMÁREK M., 2017: Interactions of two novel stabilizing amendments with sunflower plants grown in a contaminated soil, *Chemosphere*, Elsevier, Volume 186, P. 374- 380

MITZIA A., VÍTKOVÁ M., KOMÁREK M., 2020: Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions, *Chemosphere*, Elsevier, Volume 242, P. 125-248

MUELLER N.C., BRAUN J., BRUNS J., ČERNÍK M., RISSING P., RICKERBY D., NOWACK B., 2011: Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, Volume: 19, P. 550-558

NOSEK J., 2009: LABORATORNÍ VÝZKUM A MODELOVÁNÍ TRANSPORTNÍCH VLASTNOSTÍ NANOŽELEZA. S. 20.(dizertační práce). „nepublikováno“. Technická univerzita v Liberci.

PANG H., LIU L., BAI Z., CHEN R., TANG H., 2022: Production of sulphide nanoscale of zero-valent iron and heterogeneous Fenton degradation of 2,4-dichlorophenol. Separation and purification technology. Elsevier, Volume 285, P.120-408

RAVIKUMAR K.V.G, SANTHOSH S., SUDAKARAN S.V., NANCHARAI AH Y.V., Mrudula P., CHANDRASEKARAN N., MUKHERJEE A., 2018: Biogenic nano zero valent iron (Bio-nZVI) anaerobic granules for textile dye removal. Journal of Environmental Chemical Engineering. Elsevier, Volume 6, P. 1683-1689.

SEMERÁD J., 2019: Toxicita nulamocného nanoželeza a jeho osud v životním prostředí. Praha. S 44. (rigorózní práce). „nepublikováno“. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí.

SEMERÁD J., FILIP J., ŠEVCŮ A., BRUMOVSKÝ M., NGUYEN N.H.A., MIKŠÍČEK J., LEDERER T., HOLECOVÁ J., CAJTHAML T., 2020: Environmental fate of sulfidated nZVI particles: the interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. Environmental Science: Nano. Royal Society of Chemistry, Volume: 6, P. 1794-1806. Dostupné z: doi:10.1039/D0EN00075B.

STEFANIUK M., OLESZCZUK P., OK Y. S. 2016: Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. Chemical Engineering Journal. Elsevier, Volume 287, P. 618-632.

SU Y., LOWRY G.V., JASSBY D., ZHANG Y., 2019: Sulfide Modified NZVI (S-NZVI): Synthesis, Characterization and Reactivity. (online) [cit. 2021-02-12] In: Phenrat T., Lowry G. (eds) Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration, Springer, Cham., P. 359-386.

VISENTIN C., DA SILVA TRENTIN A.W., THOMÉ A., BRAUN A.B., 2020: Nano scale zero valent iron production methods applied to contaminated sites remediation: An overview of production and environmental aspects., *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, Volume 410. P. 124- 614.

VÍTKOVÁ M., PUSCHENREITER M., KOMÁREK M., 2018: Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal (loid) contaminated soils, *Chemosphere*, Volume 200, P. 217-226, [10.1016/j.chemosphere.2018.02.118](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.118)

WANG J., FANG Z., CHENG W., TSANG P.E., ZHAO D., 2016: Ageing decreases the phytotoxicity of zero-valent iron nanoparticles in soil cultivated with *Oryza sativa*. (online) [cit. 2022-01-13] *Ecotoxicology*. SpringerLink, P. 1202–1210. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s10646-016-1674-2>.

WANG S., ZHAO M., Min ZHOU M. a YUNCONG C. LI., 2019: Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 373, P. 820-834.

WANG Y., LIU Y., SU G., YANG K., LIN D., 2021: Transformation and implication of nanoparticulate zero valent iron in soils. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, Volume 412, P. 125-207.

WU S., CAJTHAML T., SEMERÁD J., FILIPOVÁ A., KLEMENTOVÁ M., SKÁLA R., VÍTKOVÁ M., MICHÁLKOVÁ Z., TEODORO M., WU Z., MARTINÉZ-FERNÁNDEZ D., KOMÁREK M., 2019: Nano zero-valent iron aging interacts with the soil microbial community: a microcosm study. *Environmental Science Nano*.

YAN W., HERZING A.A., KIELY Ch. J., ZHANG W., 2010: Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology*. Volume 118, P.96-114.

ZHANG W., CAO J., ELLIOT D.,2005: Iron Nanoparticles for Site Remediation
Nanotechnology and the Environment, Volume 33, P. 248-255.

ZOU Y., WANG X., KHAN A., WANG P., LIU Y., ALSAEDI A., 2016:
Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its
Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. (online) [cit. 2022-05-
03] Environmental Science & Technology, Volume 50, P. 7290-7304. Dostupné z:
doi: 10.1021/acs.est.6b01897