

Nanomateriály a ich využitie v environmentálnych technológiách

Porubská, J., Mariychuk, R.: Nanomaterials and their Application in Environmental Technology. *Životné prostredie*, 2018, 52, 3, p. 164 – 174.

Global deterioration in environmental quality from continuous anthropogenic activity is the impetus for innovations in conventional environmental technology. Nanotechnology provides a promising opportunity to revolutionise environmental remediation techniques, produce sustainable devices for effective alternative energy sources and perform safe industrial technology. Nanotechnology uses the special properties of nanoscale materials or particles such as high surface area, firmness, low weight, small size and the ability to catalyse and to penetrate cell membranes. Innovative technology based on nanomaterials can bring significant cost and time reduction, decreased or no adverse effects on the environment and more effective methods. Despite such promising expectations, the nanotechnology, and especially environmental technology, used in remediation techniques have not been applied as rapidly as desired. This may have been because of worries about nanomaterials' ultimate effects following their release into the environment. This paper provides a brief overview of the benefits and possible threats of nanomaterials introduced in environmental technology.

Key words: nano-materials, environmental nanotechnology, application, asset, risk

Posledné desaťročie zaznamenalo bezprecedentný rozvoj nanotechnológií ako kľúčových technológií umožňujúcich ich rozšírenie vo všetkých oblastiach činností od základného výskumu až po priemyselný rozvoj. Množstvo a rozmanitosť komerčných výrobkov na báze nanomateriálov (NMs) rastie rýchlo, pričom sa očakáva ich mimoriadny nárast najmä v nasledujúcich rokoch. Rastúce množstvo výrobkov na báze nanotechnológií na trhu má za následok zvyšujúcu sa pravdepodobnosť výskytu NMs aj v životnom prostredí (Clemente et al., 2018).

Nanomateriály a nanotechnológie

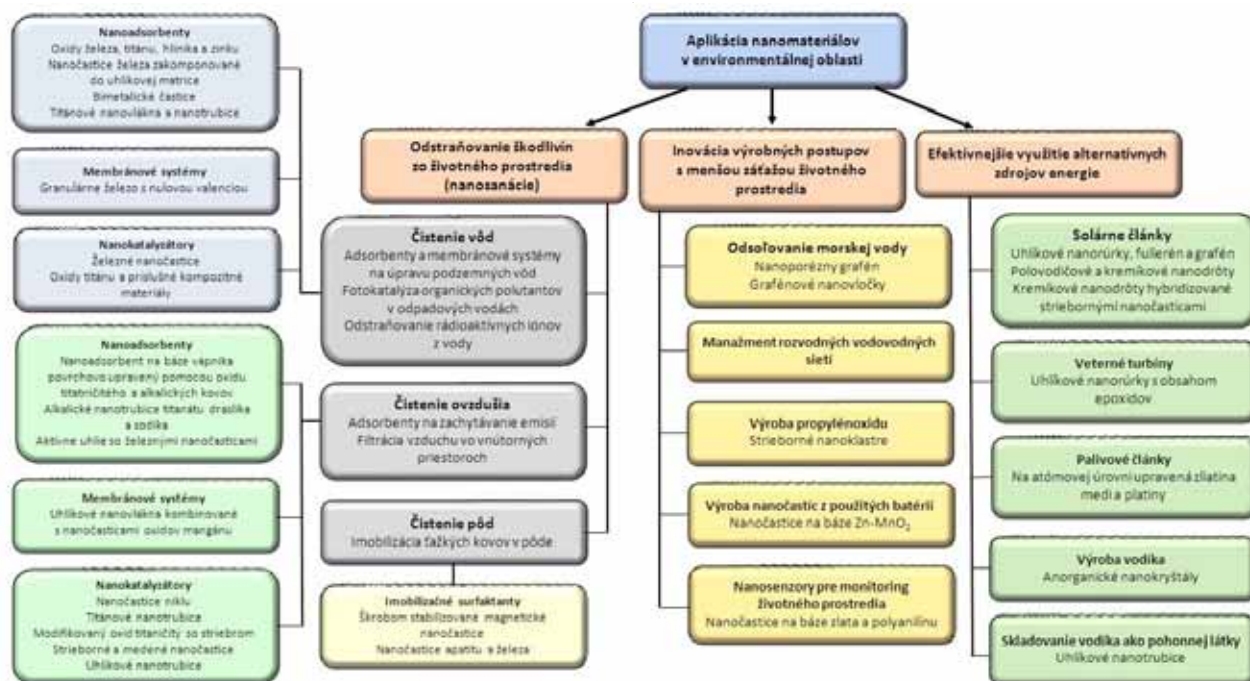
Klasická definícia hovorí, že nanotechnológie sú metódy, ktoré sú založené na časticiach vo veľkosti nanometrov (nm), t. j. časticiach s veľkosťou blízkou veľkosti atómov, s cieľom vytvoriť nové štruktúry, zariadenia alebo materiály (Lens et al., 2013). Častice s veľkosťou na úrovni nanometrov často vykazujú odlišné chemické či fyzikálne vlastnosti na rozdiel od vlastností, ktoré dané materiály zvyčajne vykazujú vo svojej bežnej veľkosti. Nanotechnológie využívajú práve tieto špecifické vlastnosti materiálov, častíc a štruktúr menších ako 100 nm na vytvorenie nových užitočných objektov (Boverhof et al., 2015). V dôsledku intenzívneho štúdia sa definícia nanomateriálov zmenila a medzinárodná organizácia pre normalizáciu definuje „nanoobjekt“ ako samostatný kus materiálu s jedným, dvoma alebo tromi vonkajšími rozmermi veľkosti 1 – 100 nm, pričom druhý a tretí vonkajší roz-

mer sú kolmé na prvý rozmer a na seba navzájom. Podľa normy ISO/TS 80004-1:2015 sú NMs materiály s akýmkoľvek vonkajším rozmerom vo veľkosti nanometrov alebo s vnútornou štruktúrou alebo povrchovou štruktúrou v rozsahu nanometrov (www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en).

Hlavným účelom nanotechnológií je poskytnúť trvalejšie, bezpečnejšie, modernejšie a k životnému prostrediu šetrnejšie výrobky pre domácnosť, medicínu, dopravu, poľnohospodárstvo, priemysel a komunikačné technológie (Karkare, 2010). Nanotechnológie nám prinášajú veľmi účinné a flexibilné multifunkčné procesy, ktoré poskytujú inovatívne metódy na obnovu a nahradenie zastaranej infraštruktúry a umožňujú navrhnúť výkonné a nenákladné postupy na riešenie dnešných globálnych problémov, ktoré už budú menej závisieť od veľkej infraštruktúry (Ibrahim et al., 2016).

NMs sú zložené z nanočastíc (NPs), ktoré môžeme klasifikovať na základe rôznych hľadísk. Z pohľadu priestorového usporiadania ich delíme na nulorozmerné (kvantové bodky), jednorozmerné (tenké monovrstvy využívané napr. v solárnych článkoch, optických kábloch, chemických senzoroach), dvojrozmerné (uhlíkové nanorúrky) a trojrozmerné (fullerén, dendriméry). Nielen veľkosť ale aj tvar ovplyvňuje vlastnosti NPs. Podľa tvaru rozlišujeme nanoklietky, nanokryštály, nanopásky, nanovlákná, nanorúrky nazývané tiež nanotrúbice, nanodrôty, kvantové bodky a nanokompozity (Dhand et al., 2015).

Vlastnosti NMs závisia v prvom rade od ich charakteru, veľkosti, tvaru, štruktúry a materiálu. Medzi



Obr. 1. Prehľad aplikácií nanotechnológií v environmentálnej oblasti

najviac oceňované a vyzdvihované vlastnosti patrí veľký špecifický povrch, ďalej sú to optické, katalytické a elektrické (napr. polovodiče, vodiče) vlastnosti a tiež lepšie mechanické či magnetické vlastnosti. Vlastnosti NMs sú v porovnaní s rovnakým materiálom v bežnej makrovelkosti úplne iné alebo zlepšené, napr. prírodný materiál grafit, známy vodič s krehkou štruktúrou, a jeho nanoštruktúrna forma grafén, ktorý má niekoľkonásobne vyššiu pevnosť pri nižšej hmotnosti, a pritom si zachováva vlastnosti elektrickej vodivosti.

Aplikácia nanomateriálov v environmentálnych technológiách

Celosvetové zhoršovanie kvality vody, ovzdušia a pôdy uvoľňovaním toxických látok do prostredia v dôsledku antropogénnej činnosti je závažným problémom (Ibrahim et al., 2016). Predpokladá sa, že nanotechnologické produkty a procesy by mohli významne prispieť k ochrane životného prostredia a klímy prostredníctvom úspor surovín, energie a vody, ako aj znížením skleníkových plynov a obmedzením produkcie nebezpečných odpadov (www.nanowork.com/nanotechnology-and-the-environment.php). Nanotechnologické postupy, ktoré sú aplikované na prevenciu alebo zníženie poškodenia životného prostredia, nazývame environmentálne nanotechnológie (Ibrahim et al., 2016). Tieto technológie využívajú špecifické fy-

zikálne a chemické vlastnosti NMs na výrobu nových ekologických výrobkov alebo riešenie environmentálnych problémov (napr. sanácie vôd).

V súčasnej dobe sa mnoho štúdií a výskumov sústreďuje na aplikáciu NMs v environmentálnej oblasti s cieľom zmierniť dopady antropogénnej činnosti alebo zlepšiť environmentálne technológie, avšak praktické využitie týchto metód chýba. Je to spôsobené najmä obavami zo sekundárneho znečistenia životného prostredia NMs a aj chýbajúcimi štúdiami o účinku NMs na ľudské zdravie. Väčšina uvedených metód sa uskutočnila v laboratórnych podmienkach (obr. 1).

Príkladom spotrebného využitia NMs sú výrobky s dlhšou životnosťou, resp. ochranou voči mechanickému namáhaniu alebo poveternostným vplyvom, nátery na báze nanotechnológií odolné voči nečistotám a vode s cieľom znížiť frekvenciu čistenia, nové izolačné materiály na zlepšenie energetickej účinnosti budov, pridávanie NPs do materiálov s cieľom znížiť ich hmotnosť, a tým ušetriť energie na prepravu. Použitie NMs preto sľubuje určité prínosy pre ochranu a udržateľnosť životného prostredia (www.nanowork.com/nanotechnology-and-the-environment.php), aj keď nepriame.

Väčší význam na zlepšenie súčasného stavu životného prostredia majú nanotechnológie aplikované na odstránenie polutantov vo väčšom rozsahu. Environmentálne nanotechnológie sa zavádzajú do troch

technologických oblastí: na odstraňovanie škodlivín z ovzdušia, pôdy a vody, na zlepšenie výrobných postupov s cieľom znížiť ďalšie znečistenie životného prostredia a na zefektívnenie využitia alternatívnych energetických zdrojov (www.understandingnano.com/environmental-nanotechnology.html), napr. odstránenie alebo prinajmenšom obmedzenie ďalšej kontaminácie skládok nebezpečnými látkami, znečisťovania morí ropnými únikmi, kontaminácie prostredia z výroby a priemyselných lokalít a súkromných nehnuteľností, ktoré reprezentujú globálne problémy a predstavujú vážne riziko ohrozenia zdravia populácie a kvality životného prostredia (Corsi et al., 2018).

Nanosanácie

Nanosanácie alebo aj nanoremediácie, teda sanácie založené na využívaní NMs, sú konkrétnym príkladom aplikácie nanotechnológií, ktoré sú pre životné prostredie naozaj prínosné. Využívajú špeciálne navrhnuté NMs na čistenie znečistených médií – pôdy, vody, vzduchu, podzemných a odpadových vôd. V porovnaní s najznámejšími konvenčnými technikami sanácie *in situ*, akými sú tepelné spracovanie, úprava prečerpávaním, chemická oxidácia vrátane bioremediácií, ktoré sú drahé, časovo náročné a iba čiastočne účinné, sú nanosanácie menej nákladné a účinnejšie, ako aj ekonomicky udržateľné čistiace metódy. Nanotechnológie umožňujú úpravu kontaminovaných médií v podmienkach *in situ*, pričom v priebehu čistenia minimalizujú použitie ďalších chemikálií. Sú založené na zvláštnych vlastnostiach NPs a NMs, t. j. na ich vysokej reaktivite a veľkom povrchu, čo im umožňuje odstrániť široké spektrum znečisťujúcich látok vrátane organohalogenovaných zlúčenín, uhlíkových a ťažkých kovov.

Čistenie vôd

Znečistenie vôd je spôsobené organickými látkami, patogénmi, priemyselným odpadom obsahujúcim ťažké kovy, rôznymi aniónmi a inými látkami. Za znečisťujúce látky považujeme tie, ktoré boli do vody pridané, nerozložia sa prirodzene a menia vlastnosti vody. Medzi základné fyzikálne operácie na čistenie vody radíme koaguláciu, flokuláciu, sedimentáciu, filtráciu, destiláciu, iónovú výmenu, deionizáciu, reverznú osmózu a dezinfekciu. Najčastejšie využívané materiály sú sedimentačné filtre, aktivované uhlie, koagulanty, iónomeniče, keramika, aktivovaná alumina (Al_2O_3), organické polyméry a hybridné materiály. Oproti konvenčným metódam úpravy vôd, ktoré sú nákladné a môžu spôsobiť sekundárnu kontamináciu životného prostredia toxickými látkami (Ibrahim et al., 2016), sa nanotechnológie javia ako robustnejšie a účinnejšie metódy, pričom prekonávajú obmedzenia existujúcich tradičných metód vďaka možnosti podľa potreby prispôbovať vlastnosti používaných

NMs. Hlavné postupy nanotechnológie uplatňované v tomto sektore sa spoliehajú na schopnosti NMs takmer úplne degradovať niektoré typy rezistentných látok. Existujú tri hlavné typy NMs používané v tomto sektore (Corsi et al., 2018):

- nanoadsorbenty na báze uhlíkových alebo kovových NMs. Aplikácia týchto materiálov je vysoko účinná na adsorpciu organických polutantov a tiež na odstraňovanie kovov, a to vďaka extrémne veľkému povrchu, dostupnejším sorpčným miestam v NMs;
- membránové systémy na báze nanovláken alebo nanokompozitov, ktoré umožňujú zlepšiť priepustnosť membrán, odolnosť voči znečisteniu, mechanickú a tepelnú stabilitu a poskytnúť nové funkcie na degradáciu kontaminantov;
- nanokatalyzátory so zameraním na fotokatalyzátory, akým je napr. oxid titaničitý (TiO_2). Táto aplikácia na čistenie odpadových vôd umožňuje rýchle a účinné odstraňovanie kovov a niekoľkých typov organických znečisťujúcich látok, ako napr. uhlíkových, kyseliny perfluóroktánovej, liečiv a znečisťujúcich látok osobnej spotreby, ako aj baktérií rezistentných na antibiotiká.

Nanosanácie podzemných vôd rozširujú možnosti aplikácie NMs a zvyšujú účinnosť sanácií v *in situ* podmienkach. Tento spôsob úpravy vôd môže byť veľmi účinný na odstraňovanie nečistôt veľmi blízko zdroja znečistenia, ale kvôli vysokým nákladom na reagenty nie je vhodný na sanácie veľkých plôch, ktoré sú napr. spôsobené prienikom morskej vody alebo majú poľnohospodársky pôvod (dusičnany a fosfáty). Doteraz sa uskutočnilo niekoľko štúdií, ktoré sa zaoberajú sanáciou podzemných vôd pomocou NMs (Corsi et al., 2018), ako lacné a účinné adsorbenty na úpravu vody sa skúmali oxidy kovov (napr. oxidov titánu, železa, zinku, hliníka a pod.). Princíp je založený na naviazaní nečistoty na povrch NPs oxidu kovu a jej následnej oxidácii pomocou ožiarenia viditeľným svetlom (Ibrahim et al., 2016). Aj keď sa preskúmalo mnoho rozličných materiálov, najčastejšie sa na čistenie podzemných vôd používajú NPs na báze železa buď vo forme samotných častíc železa, alebo ako kompozitné materiály, ktoré vykazujú dobré výsledky. Ide napr. o železné častice s nulovou valenciou v nano- alebo mikrovelikosti a NPs oxidov železa, ako napr. minerálu goethit na sorpciu ťažkých kovov a ferihydrit na zlepšenú degradáciu organických kontaminantov pomocou mikroorganizmov (Corsi et al., 2018). Príkladom kompozitných NMs na báze železa je komerčný materiál s názvom CARBO-IRON®, v ktorom sú NPs železa s nulovou valenciou zakomponované do uhlíkovej matrice s cieľom zlepšiť mobilitu a zacielenie na kontaminanty, ďalej sú to bimetalické častice a emulgované železo s nulovou valenciou.

Granulárne železo s nulovou valenciou vo veľkosti milimetrov je jedno z najúspešnejších činidiel, ktoré sa nasadzuje do permeabilných reaktívnych bariér. Použitie týchto bariér patrí medzi pasívne technológie čistenia kontaminovaných podzemných vôd *in situ* podmienkach, ktoré sa využívajú celosvetovo. Avšak inštalčné a konštrukčné obmedzenia bránia širokej aplikácii tejto technológie, keďže napr. odstraňovanie kontaminantov vo veľkej hĺbke je nemožné. Navyše permeabilné reaktívne bariéry sa zameriavajú len na kontaminované vody a nemôžu byť použité na priame čistenie zdroja kontaminácie.

V posledných rokoch sa výskumné projekty zamerané na aplikáciu NPs železa s nulovou valenciou snažia zlepšiť najmä ich stabilitu voči agregácii, krátkodobú a dlhodobú mobilitu v podzemných vodách a predĺženie ich životnosti v reálnych podmienkach (pod zemským povrchom). Napríklad v rámci 7. rámcového programu EÚ sa robil výskum, ktorý potvrdil, že materiály na prírodnej báze, ako napr. guarová a xantánová guma, sú vhodné na stabilizáciu a transport týchto častíc. Ďalšie projekty sa zameriavajú na pochopenie princípu transportu a ukladanie NPs v životnom prostredí, na zvýšenie ich mobility a tiež na dlhodobú bezpečnosť pri aplikácii týchto sannačných technológií v praxi (Corsi et al., 2018).

NPs železa sú účinné najmä pri čistení organických rozpúšťadiel v podzemnej vode tým, že sú schopné priamo sa dispergovať v celom objeme podzemnej vody a rozkladať organické rozpúšťadlá. Táto metóda môže byť oveľa efektívnejšia a menej nákladná ako klasické metódy čistenia, pri ktorých sa čistenie uskutočňuje odčerpávaním vody z pôdy (www.understandingnano.com/environmental-nanotechnology.html).

Medzi odpadové znečisťujúce látky olejového charakteru patria znečistenia z fažby ropy, zemného plynu, rafinérií a ropných havárií. Mnohé z týchto látok sú vysoko toxické. Metódou fotokatalýzy možno dosiahnuť rozklad týchto látok – alifatických, aromatických uhľovodíkov, polymérov, farbív a surfaktantov na CO₂, vodu a minerálne kyseliny. Princíp fotokatalýzy je založený na použití polovodiča, zvyčajne TiO₂, oxidu zinočnatého (ZnO), oxidu volfrámového (WO₃) a i., na ktorom po dopade žiarenia (fotónu) vzniknú elektrón-dierové páry. Po reakcii s vodou tvoria diery voľné radikály, ktoré zabezpečujú oxidáciu nežiaducich organických látok. Viaceré výskumy potvrdzujú, že polovodičové vlastnosti TiO₂ sú účinnejšie, ak veľkosť jeho častíc klesne pod 10 nm. (Liu et al., 2017).

Na zvýšenie účinnosti fotokatalýzy sa uskutočňujú aj výskumy zamerané na modifikáciu nanočastíc TiO₂. Testujú sa napr. kompozitné materiály, ktoré sa vytvárajú nanosením TiO₂ na adsorbent zeolit alebo grafén. Rovnako sa hľadajú riešenia na zníženie energetickej náročnosti tejto metódy závislej od využitia

UV žiarenia, kde sa hľadajú alternatívne zdroje žiarenia, napr. diódy emitujúce svetlo a prírodné slnečné žiarenie (Liu et al., 2017).

Vedci pracujú tiež na nanotechnologických riešeniach zameraných na likvidáciu rádioaktívneho odpadu, konkrétne na využití titanátových nanovlákní ako absorbentov na odstraňovanie rádioaktívnych iónov z vody. Výskumníci uvádzajú, že unikátne štruktúrne vlastnosti titanátových nanotrubic a nanovlákní z nich robia vynikajúce materiály na odstránenie rádioaktívnych céznych i jódových iónov z vody (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Využitie nanotechnológií vo vodnom hospodárstve

Vedcom sa podarilo pripraviť nanoporézny grafén a využiť ho ako selektívnu membránu, ktorú možno použiť na odsoľovanie vody. Potvrdilo sa, že na prípravu nanoporézneho materiálu s pozmenenými chemickými vlastnosťami, „šitého na mieru s vysokou presnosťou“, sa dá aplikovať plazma. Výsledné nanopóry sa vyznačovali výbornou selektivitou pre rozpustené ióny, a to K⁺, Na⁺, Li⁺ a Cl⁻ (Surwade et al., 2015).

Ďalšia relatívne nová metóda čistenia brakických vôd sa nazýva kapacitná deionizačná technológia. Výskumníci v oblasti nanotechnológií vyvinuli kapacitnú deionizačnú metódu, ktorá používa grafénové nanovložky ako elektródy pre kapacitnú deionizáciu. Zistili, že grafénové elektródy mali za následok lepší výkon kapacitnej deionizačnej technológie ako bežne používané aktívne uhlíkové materiály. Výhody tejto metódy spočívajú v tom, že nevytvára žiadne sekundárne znečistenie životného prostredia. Je to rentabilná a energeticky úsporná metóda (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Súčasný pokrok v nanotechnológiách umožňuje vývoj novej generácie zariadení na udržateľné dodávky vody. Tieto technológie, ktoré by vedeli selektívne odstrániť určitú skupinu kontaminantov, by mohli priniesť vývoj sietí decentralizovaných odberových staníc, ktoré umožnia efektívne čistenie odpadových vôd a ich opätovné využitie. Väčšina týchto pokusov sa však uskutočňuje na laboratórnej úrovni, pričom stále treba odstraňovať niektoré nedostatky týkajúce sa kvantity NMs, výrobných nákladov a zohľadňovať environmentálne hľadisko, aby sa tieto technológie mohli aplikovať v plnom rozsahu (Corsi et al., 2018).

Čistenie ovzdušia

Znečistené ovzdušie je jedným z najzávažnejších problémom ľudstva. Môžeme ho charakterizovať ako „premenu prirodzeného zloženia atmosféry, ktorá je spôsobená uvoľnením (zavedením) chemických, fy-

zikálnych alebo biologických látok antropogénneho, geogénneho a biogénneho pôvodu do ovzdušia“ (Ibrahim et al., 2016). Problémy s nadmernou emisiou CO₂ sa dnes zvyčajne riešia separáciou a zachytávaním CO₂ do kvapalín či tuhých látok. NMs sú známe ako účinné a rentabilné adsorbenty vďaka svojej ľahkej dostupnosti, veľkému povrchu, ktorý zlepšuje adsorpčnú kapacitu a regeneračné schopnosti.

Tuhé adsorbenty na zachytávanie CO₂ delíme do troch skupín: na vysokoteplotné (> 400 °C), stredne teplotné (200 – 400 °C) a nízokoteplotné (< 200 °C). Nanoadsorbent na báze vápnika sa používa na zachytávanie CO₂ pomocou reverzibilnej reakcie karbonácie oxidov vápnika (CaO) pri vysokej teplote. Nevýhodou adsorbentov pri vysokej teplote je ich rýchla agregácia, čo vedie počas karbonácie k sintrovaniu (spekaniu). Práve povrchová úprava nanoadsorbentu na báze vápnika sa používa na predchádzanie agregácii a na zabránenie procesu sintrovania. Podobne sa používa aj povrchová úprava pomocou TiO₂. Navyše, NPs ošetrené alkalickými kovmi (Li, Na, K, Cs, Fr) vykazujú schopnosť zachytiť CO₂ pri vyšších teplotách. Alkalické nanotrúbice titanátu draslíka a sodíka boli použité na zachytávanie CO₂ pri nízkej teplote, napr. pod 200 °C (Ibrahim et al., 2016).

Iným príkladom aplikácie nanotechnológií pri riešení emisií skleníkových plynov je použitie NPs niklu ako katalyzátorov na tepelnú dekompozíciu metánu (CH₄) a oxidov dusíka (NO_x). Rozkladom metánu možno produkovať vodík. Podobne titánové nanotrúbice a ich deriváty boli použité na fotokatalytickú oxidáciu NO_x. Modifikovaný TiO₂ s rôznym obsahom striebra sa využil na fotokatalytickú dekompozíciu oxidu dusného (N₂O) na dusík a kyslík (Ibrahim et al., 2016).

Oxid siričitý (SO₂) patrí medzi priemyselné emisie s vážnymi dopadmi na životné prostredie a ľudské zdravie. Aj na elimináciu tejto plynnej látky možno použiť NMs. Buď sa to deje desulfurizáciou fosílnych palív alebo pomocou rôznych technológií odstránením SO₂ priamo zo zdroja emisií adsorpčnými procesmi a katalytickými oxidáciami. Na adsorpciu sa používa napr. aktívne uhlie so železnými NPs (Ibrahim et al., 2016).

Znečistené ovzdušie sa nachádza aj vo vnútornom prostredí, v budovách, domácnostiach a výrobných prevádzkach. Za najrizikovejšie sa považujú prchavé organické látky, ktoré sú príčinou astmy, atopickkej hypersenzitivity, bolesti hlavy, nevoľnosti, ako aj iných vážnych symptómov. Z toho dôvodu treba vyvinúť metódy, ktoré by umožnili kontrolovať a znížiť emisie prchavých organických látok. Medzi najrozšírenejšie látky patrí formaldehyd, známy prekurzor mnohých výrobných technológií. Konvenčné metódy zachytávania alebo dekompozície formaldehydu nie sú príliš vhodné, pretože vyžadujú prítomnosť UV

žiarenia, čím zvyšujú riziko vzniku škodlivého ozónu. Efektívnymi NMs na odstránenie formaldehydu sa ukázali membrány na báze polyakrylonitrilových uhlíkových nanovlákién s mikroporéznu štruktúrou a funkčnými skupinami prevažne s obsahom dusíka, ktoré boli kombinované s katalyzátorom NPs oxidov mangánu (MnO_x). Takáto kombinácia dvoch NMs umožňuje výborné odstraňovanie formaldehydu pri nízkej i vysokej vlhkosti vzduchu.

Ďalším príkladom využitia nanotechnológií pri čistení vnútorného ovzdušia sú filtračné technológie určené na odstránenie zložiek biologického pôvodu, tzv. bioaerosólu (vírusov, baktérií a húb), ktorý sa dokáže veľmi rýchlo rozšíriť a vyvolať rôzne ochorenia vrátane infekcií, alergií. Často využívanou a efektívnou metódou je filtrácia vzduchu ventilačnými technikami s využitím antimikrobiálnych materiálov, akými sú strieborné a medené NPs, uhlíkové nanotrúbice či prírodné antimikrobiálne produkty.

Štúdie potvrdzujú, že strieborné NPs dokážu úspešne odstrániť baktérie z ovzdušia, ale ich antimikrobiálna aktivita závisí od niekoľkých faktorov: od druhov baktérií, koncentrácie strieborných NPs, relatívnej vlhkosti vzduchu, veľkostnej distribúcie častíc a expozičného času. Obdobne aj účinok uhlíkových nanotrúbic limituje samotná koncentrácia a veľkosť pórov v membráne, pričom jednostenné uhlíkové trúbice majú nižšiu účinnosť ako mnohostenné.

Napriek uvedeným výhodám vo využití týchto NMs expozícia človeka týmito materiálmi v uzavretom prostredí môže viesť k rôznym nežiaducim zdravotným účinkom, ako napr. podráždeniu kože, zápalom slizníc, peribronchiálnemu zápalu a nekróze. V tomto ohľade sú prírodné antimikrobiálne produkty, ako napr. silice, na rozdiel od NMs, menej toxické (antimikrobiálne filtre pokryté čajovníkovým olejom inaktivujú 99 % bakteriálneho aerosólu). Na základe týchto poznatkov sa pri odstraňovaní bioaerosólu s cieľom zvýšiť morfológickú stabilitu NPs a účinnosť filtrácie vyvinuli aj elektrosprejové metódy na generovanie NPs na prírodnej báze (Ibrahim et al., 2016).

Čistenie pôdy

Ropné škvrny, priemyselné a vojenské aktivity, havárie a nesprávne či ilegálne riadené odpadové hospodárstvo patria medzi najvýznamnejšie príčiny znečistenia pôd. Čistenie v podmienkach *ex situ* mechanickým odstraňovaním kontaminovaného materiálu alebo aktívne čistiacie metódy *in situ* sú veľmi často nákladné. Pasívne *in situ* prístupy využívajúce materiály na mikro- či nanoúrovni, ktoré sa zámerné pridávajú do sedimentov a pôdy alebo do povrchových vôd, sa ukazujú ako potenciálne efektívne katalytické činitele, ktoré transformujú kontaminanty

na menej škodlivé alebo neškodné látky. Avšak bezpečnosť týchto technológií zostáva často otáznou, a aj keď environmentálne riziká nanosanácií ešte zďaleka nie sú známe, niektoré krajiny už nanosanácie aplikujú v praxi (Corsi et al., 2018).

To, či sú v týchto technológiách účinnejšie nano- alebo mikročastice, závisí od rôznych faktorov. Hodnotiť výhody a nevýhody je v tomto počiatocnom štádiu vývoja týchto technológií ťažké, keďže nie sú preskúmané všetky aspekty dopadu na ľudské zdravie ani životné prostredie. Núka sa teda otázka, čo sa stane s NMs po ich rozptýlení v kontaminovanej pôde, či je možné, aby sa dostali do rastlín a živočíchov na danom mieste alebo aj oveľa ďalej od sanovaného miesta, a aké by mohli byť ich nepriaznivé účinky. Akým spôsobom vlastne máme hodnotiť environmentálne prínosy a riziká týchto technológií pri aplikácii v podmienkach *in situ*? Poskytnú NMs lepšie výsledky ako mikročastice? Navyše je potrebné dosiahnuť aj to, aby sanačné technológie boli cenovo prijateľné, napr. priemerná cena NPs železa je 100 eur za kg, zatiaľ čo priemerná cena mikročastíc železa 10 eur za kg. Okrem toho NPs železa sú veľmi reaktívne, čím je obmedzená ich dlhodobější účinnosť, čo sťažuje ich aplikáciu v podmienkach *in situ* (Corsi et al., 2018).

Ťažké kovy sú najzávažnejším polutantom pôd, keďže v nej pretrvávajú ako nedegradovateľné zložky, s výnimkou ortuti a selénu, ktoré sa dokážu transformovať do prchavých látok pomocou mikroorganizmov. Pri znečistení veľkých plôch pôd sú tradičné metódy dekontaminácie od ťažkých kovov veľmi nákladné a technologicky náročné. Preto najlepším spôsobom, ako chrániť životné prostredie, je prevencia pred znečistením, t. j. zabránenie kontaminácie a ďalšieho šírenia ťažkých kovov v pôde imobilizačnými technikami. Existujú dva druhy agensov (surfaktantov) – mobilizačné a imobilizačné, ktoré sú založené na prirodzených sorpčno-desorpčných reakciách kovov s inými pôdnymi zložkami. Mobilizačné agensy zvyšujú biovyužitelnosť a mobilitu ťažkých kovov a ich odstraňovanie pomocou rastlín a prania zemín (t. j. fytoextrakčné procesy). Imobilizačné agensy, naopak, znižujú mobilitu ťažkých kovov a ich presun do potravinového reťazca zabránením ich vstupu do podzemných vôd (t. j. fytostabilizačné procesy).

Na aplikáciu NPs ako surfaktantov pri imobilizácii ťažkých kovov v pôde a podzemnej vode musia byť splnené dve podmienky: (1) NPs musia byť doručiteľné, resp. schopné transportu do kontaminovanej zóny a (2) po dopravení na cieľovú lokalitu musia zostať v určenom priestore, kde budú fungovať ako imobilná zberná „nádrž“ na zachytávanie ťažkých kovov.

Keďže nevýhodou NPs je ich tendencia agregácie, ich vlastnosti, ako napr. veľký povrch a mobilita, sa

tým strácajú. Na odstránenie tohto problému sa používajú organické polyméry – škrob a karboxymetylcelulóza, ktoré stabilizujú NPs elektrostaticky alebo stericky, a tým zlepšia ich mobilitu v pôde a zväčšia špecifický povrch.

Týmto spôsobom boli napr. použité škrobom stabilizované magnetické NPs na imobilizáciu arzeničnanov v podmienkach *in situ*. Výsledky potvrdili výrazne menšiu rozpustnosť arzeničnanov vo vode. Aj samotný proces sanácie bol menej toxický.

Podobnou metódou sa v pôde pomocou NPs apatitu, ktoré boli tiež stabilizované karboxymetylcelulózu, imobilizovalo olovo. Táto stabilizácia zlepšila aj rýchlosť disperzie fosfátu a imobilizáciu olova v pôde. Predpokladá sa, že dôležitú úlohu v zefektívnení týchto metód zohrávajú karboxylové a hydroxylové skupiny v molekulách celulózy, ktoré zabraňujú ďalšiemu zrážaniu NPs a podporujú tvorbu stabilného fosfátu olova (pyromorfitu).

Na imobilizáciu ťažkých kovov v pôde sa používajú aj železné nanočastice. Ich hlavnou nevýhodou je ľahká agregácia a reaktivnosť s okolitým prostredím, napr. s rozpusteným kyslíkom, čo vedie k strate ich vlastností, reaktívnosti a mobility. Aj v tomto prípade sa uskutočnili zlepšenia tejto technológie, a to použitím rôznych stabilizačných organických povlakov (povrchových vrstiev), škrobu, polyvinylpyrrolidínu a sodnej soli karboxymetylcelulózy. Na prípravu NPs železa sa dokonca využili odpadové vody po morení pri výrobe ocele. Takto upravené NPs železa s nulovou valenciou boli úspešne aplikované na imobilizáciu zlúčenín šesťmocného chrómu. Metóda dosiahla efektívnejšiu imobilizáciu chrómu, resp. vodorozpustnosť chrómu sa zredukovala o 100 %.

Tieto imobilizačné techniky používané pri remediácii kontaminovaných pôd napriek postupnému zlepšovaniu účinnosti prinášajú stále aj nevýhody a obmedzenia, napr. pri používaní fosfátov ako surfaktantov môže dôjsť k sekundárnej kontaminácii podzemných a povrchových vôd z toho dôvodu, že fosforečnany sú dobre rozpustné vo vode a môžu následne spôsobiť eutrofizáciu (Ibrahim et al., 2016).

Alternatívne zdroje energie

Hlavným cieľom súčasného vývoja udržateľných zdrojov energie je znižovanie výrobných nákladov a zlepšovanie ich účinnosti, príp. hľadanie nových zdrojov energie. Najväčším problémom solárnej energie je, že je difúzna a nie je permanentná. S tým súvisí aj jej slabá konkurencieschopnosť s klasickými fosílnymi zdrojmi energie. Rovnako je problémom najsť vhodné spôsoby uskladnenia solárnej energie, a teda aj vhodnú náhradu klasických chemických batérií, ktoré sú neekologické. Navyše klasické typy solárnych článkov na báze kremíka, telúru či selénu

sa vyznačujú obmedzenou účinnosťou (max. 37,9 %). Z toho dôvodu sa hľadajú možnosti, ako zvýšiť účinnosť článkov využitím nanotechnológií. Experimenty sa sústreďujú napr. na využitie NMs na báze uhlíka, konkrétne uhlíkových nanorúrok, fullerénu a grafénu. Grafén a najmä uhlíkové nanorúrky sa v jednom experimente osvedčili ako veľmi účinné a spoľahlivé materiály na uskladnenie energie. Veľký špecifický povrch a vodivosť grafénu sú dve kľúčové vlastnosti, ktoré predurčujú tento materiál ako superkondenzátor. Schopnosť používať elektrolyt v tuhom stave, ktorý pozostáva z oxidu grafénu alebo gél-polymérového elektrolytu, umožňuje výrobu flexibilných zariadení, ktoré nevyžadujú enkapsuláciu. Hoci uhlíkové nanotrúbice majú relatívne malý špecifický povrch, môžu sa aplikovať v kombinácii s grafénom na zvýšenie vodivosti elektródy alebo drsnosti povrchu fólie, čo vedie k zvýšeniu počtu iónov zachytených na rozhraní elektródy a elektrolytu (Notarianni et al., 2016).

Polovodičové nanodráty vďaka unikátnej jednorozmernej štruktúre s pozoruhodnými elektrickými a optickými vlastnosťami prinášajú nové príležitosti na výrobu nenákladných a vysoko účinných fotovoltaických zariadení. Najmä kremíkové nanodráty, pripravené z jedného z najrozšírenejších prvkov na svete, boli využité na vývoj solárnych článkov. Na základe systematického výskumu optických a elektrických vlastností kremíkových nanodrátov sa podarilo pripraviť solárne články s účinnosťou viac ako 10 % na rozdiel od prvotných experimentov, účinných menej ako na 1 %. Navyše vedci niektoré elektrochemické problémy riešia ďalšou úpravou týchto nanodrátov, napr. pasiváciou kremíka, hybridizáciou so striebornými NPs a organickými polovodičmi (Yu et al., 2016), príp. ich zabudujú do polyméru (www.understandingnano.com/environmental-nanotechnology.html).

Najväčšou prekážkou malých veterných turbín je ich nízka energetická účinnosť, čo obmedzuje ich širšie využitie. Fínski vedci úspešne vyriešili tento problém pomocou nanotechnológie. Na výrobu lopatiek veterného mlyna využili uhlíkové nanorúrky s obsahom epoxidov. Výsledné lopatky sú pevnejšie (100-krát vyššia pevnosť než má oceľ) a majú až o 50 % nižšiu hmotnosť ako používané lopatky zo skleneného vlákna. Tieto vlastnosti umožňujú vyrobiť rozmerovo väčšie veterné turbíny, čo vedie aj k vyššej produkcii elektrickej energie zhruba o 30 %. Týmto pokrokom možno rozšíriť dostatočné pokrytie elektrickej energie aj v menej dostupných a odľahlých oblastiach (www.understandingnano.com/environmental-nanotechnology.html).

Elektródy či katalyzátory palivových článkov sú na báze platiny, čo zvyšuje ich výrobné náklady. Z tohto dôvodu výskum v tejto oblasti smeruje

k úprave technológie výroby s cieľom znížiť množstvo platiny, a teda aj výrobné náklady. Palivové články sú konštruované tak, aby množstvo použitej platiny zabezpečilo správny priebeh chemickej reakcie, pri ktorej je palivo okysličované za vzniku elektrickej energie. Vedcom sa podarilo reaktivnosť platiny zvýšiť. Najprv vytvorili zliatinu medi a platiny, ktorej vrchnú vrstvu očistili od medi. Touto úpravou došlo k zmene vzdialenosti atómov platiny, čo zvýšilo jej katalytické vlastnosti. Zároveň sa znížila cena palivových článkov o 80 % (www.understandingnano.com/environmental-nanotechnology.html; Strasser et al., 2010).

V súčasnosti sa vodíkové palivové články ako čistý zdroj energie využívajú v elektromobiloch na princípe premeny chemickej energie paliva – vodíka na elektrickú energiu. Vedľajším produktom tohto procesu je teplo a voda. Avšak zatiaľ čo vodíkové palivo ako také je skutočne čistým zdrojom energie, výroba vodíka nie je k životnému prostrediu šetrná.

Vodík sa bežne získava konverziou kvapalných palív (benzínu, etanolu alebo metánu) priamo vo vozidle alebo sa generuje mimo a do vozidla sa dodáva do zásoby. Kým najzčistejšou metódou výroby vodíka je splyňovanie uhlia, najčistejšou metódou výroby vodíka by bola elektrolyza vody s využitím obnoviteľných zdrojov energie: veternej, solárnej, geotermálnej a hydrotermálnej. Ideálnym riešením by bola metóda založená na účinnej produkcii vodíka z vody pôsobením solárnej energie a bez podporného dodávania energie. Existuje niekoľko typov solárnych článkov, ktoré k tomu spejú.

Prvým typom sú solárne články na generovanie vodíka, ktoré na princípe fotoelektrochemického procesu premieňajú slnečnú energiu na chemickú. Sú skonštruované z elektródy na báze NMs. Elektróda má vďaka NMs väčší povrch, čo vedie k zvýšeniu účinnosti článkov. Na zvýšenie účinnosti článkov sa využívajú napr. ekologicky neškodné anorganické nanokryštály. Iným príkladom sú fotovoltaické články, ktoré vyrábajú elektrickú energiu. Tá sa následne môže použiť na pohon elektrolytickej výroby vodíka z vody. Vyššia účinnosť článkov sa v tomto prípade dosahuje aplikáciou NMs, napr. nanodrátov (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Veľký význam majú nanotechnológie aj pri riešení uskladnenia vodíka ako pohonnej látky v autách. Kvôli priestorovému obmedzeniu zásobníkov je dnes nutná konverzia vodíka do kvapalnej či tuhej fázy formou kompresie alebo chladenia. Zaujímavou alternatívou na uskladnenie vodíka je aj reakcia s kovmi na hydridy a tiež adsorpcia na porézny materiál. Takto uskladnený vodík sa potom dokáže uvoľniť teplom, elektrickou energiou alebo chemickou reakciou. Absorbovať vodík dokážu aj niektoré kovy. Z pohľadu

nanotechnológií je veľmi sľubným riešením veľkacapacitné skladovanie vodíka chemisorpciou na atómy uhlíka v nanotrubicích (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Zlepšenie výrobných postupov s cieľom znížiť ďalšie znečistenie životného prostredia

Príkladom je aplikácia strieborných nanoklastrov ako katalyzátorov, ktoré významne znižujú produkciu vedľajších produktov znečisťujúcich životné prostredie vznikajúcich pri výrobe propylénoxidu. Propylénoxid sa využíva na výrobu plastov, farieb, detergentov a brzdných kvapalín (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Mnohé použité batérie obsahujú ťažké kovy, ako je ortuť, olovo, kadmium a nikel, ktoré môžu znečistiť životné prostredie a predstavovať potenciálnu hrozbu pre ľudské zdravie pri nesprávnom zneškodnení. Tým, že sa použité batérie v podstate nerecyklujú, nepredstavujú len environmentálny problém, ale aj lacnú surovinu, ktorou sa plytvá. Výskumníci napr. dokázali získať čisté NPs na báze Zn-MnO₂ z oxidu zinočnatého, ktorý bol súčasťou použitých alkalických batérií (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Nanosenzory

Úlohou senzorov vo všeobecnosti je monitorovať a získavať informácie o okolitom prostredí. Sensory prenášajú informácie o tepelnej, mechanickej, optickej, elektrickej, magnetickej alebo biochemickej zmene do inej formy energie. Nanosenzor je fyzikálny, chemický alebo biologický senzor, ktorý má rozmery v nanometroch. V porovnaní s existujúcimi senzormi sú nanosenzory malé, majú nízku hmotnosť, veľký reaktívny povrch, lepšiu selektivitu, citlivosť a kratšiu dobu odozvy. Jednou z hlavných výhod práce v nanorozmere je veľký povrch NMs. Napríklad jednostenné uhlíkové nanorúrky majú povrch až 1600 m².g⁻¹. Keďže princíp mnohých senzorov súvisí s chemickými vlastnosťami povrchov materiálov, veľká povrchová plocha je obrovskou výhodou a umožňuje zosilnenie intenzity signálu, a teda aj detekciu stopových množstiev látok, resp. nepatrných zmien energie. Nanosenzory majú preto veľký prínos pre monitoring životného prostredia (napr. detekcia ortute).

Okrem toho sa nanosenzory používajú na meranie slnečného ožiarenia, interakcií medzi aerosólmi a oblakmi, monitorovanie biogeochemických cyklov v oblastiach východnej Ázie a tichomorského regiónu. Využili sa aj pri monitoringu znečistenia ovzdušia počas olympijských hier v Pekingu. V Izraeli sa testovalo použitie nanosenzorov na analýzu emisií z motorových vozidiel. Rovnako sa plánuje rozsiahle využívanie

nanosenzorov pri vodovodnom systéme dodávok pitnej vody, kde je potrebné monitorovať nielen kvalitu dodávanej vody, ale aj samotný distribučný systém, tesnenie, tlak v potrubí, úniky v dôsledku poškodenia potrubia a pod. Existujú mnohé iné možnosti využitia biosenzorov v oblasti životného prostredia, ale medzi najviac využívané patrí monitoring kvality vzduchu a vody (Dahman, 2017).

Nanočastice v prírode – prirodzene sa vyskytujúce nanočastice

NMs sa v poslednej dobe v dôsledku obáv stávajú aj predmetom skúmania po toxikologickej stránke ako možné toxické látky ohrozujúce ľudí a životné prostredie. Niektoré obavy samozrejme nie sú neopodstatnené, keďže poznáme reálne prípady toxického účinku NPs (napr. azbestové mikročastice, pevné mikročastice výfukových plynov). Na druhej strane často zabúdame na skutočnosť, že samotná príroda je „skúsený nanotechnológ“ a NPs sú jej bežnou prirodzenou súčasťou (Griffin et al., 2018). NPs sa tvoria prirodzene vo všetkých sférach Zeme, v atmosfére, hydrosfére (v oceánoch, jazerách, riekach, podzemných vodách, geotermálnych prameňoch), litosfére (v pôde, horninách, láve alebo magme v určitom stupni evolúcie) a dokonca aj v biosfére (v mikroorganizmoch, ale aj vo vyšších organizmoch vrátane človeka). Nazývame ich aj prirodzene sa vyskytujúce nanočastice (*naturally occurring nanoparticles* – NNPs). Vznikajú chemickými, fotochemickými, mechanickými, tepelnými a biologickými procesmi a ich kombináciou vrátane mimozemských procesov. Rozlišujeme tri mechanizmy vzniku NNPs: (1) neukleáciou a rastom z anorganických zložiek, (2) mechanickými procesmi, ako napr. eróziou, a (3) tepelnými procesmi napr. pri spaľovaní biomasy (Sharma et al., 2015).

Existuje mnoho prirodzených javov, ktoré sú zdrojom rôznych častíc v atmosfére. Ide o prejavy počasia, kozmickej či sopečnej činnosti, napr. uragány dvíhajú zo zemského povrchu veľké množstvo vody, pri odparovaní sa z tejto vody uvoľňujú soli, spóry rias a iné jednobunkové organizmy a tie sa v atmosfére rozptyľujú. V dôsledku tohto javu sú v atmosfére neustále prítomné NNPs, ktoré vyvolávajú rôzne reakcie, a tým ovplyvňujú biosféru.

Niektorí vedci tvrdia, že aj polárna žiara je spôsobená interakciami medzi NNPs ionosféry a časticami slnečného vetra pod vplyvom magnetického poľa Zeme.

Pri vulkanickej činnosti sa pri teplote 1 400 °C do atmosféry dostáva horúci plyn s veľmi pestrú štruktúrou tuhých a kvapalných častíc. Jeho teplota sa postupne znižuje, plyny sa rozptyľujú do atmosféry a ich zloženie sa mení. Dochádza k tvorbe častíc buď v dôsledku chemických reakcií, alebo na základe elek-

trostatických síl, a následne k ich postupnému usádzaniu. Keďže väčšina kovových a nekovových rúd v zemskej kôre vznikla geologickou činnosťou v dôsledku vulkanickej činnosti, každý chemický prvok, ktorý existuje v čistej forme alebo v zlúčenine s inými prvkami, môžeme nájsť v atmosfére vo forme NNPs počas erupcie alebo bezprostredne po erupcii sopky.

Púšte patria medzi hlavné permanentné zdroje NNPs, ktoré vzdušné prúdy dvíhajú do atmosféry počas piesočných búrrok. Výskumy odhalili, že až 50 % aerosólov prítomných v troposfére tvoria minerály pochádzajúce z púští. Výskumy zamerané na transport častíc v atmosfére v dôsledku piesočnej búrky v púšti Gobi odhalili, že okrem vysokej koncentrácie uhlíka a dusíka organického pôvodu sú súčasťou prachu aj nanočastice antropogénneho pôvodu, ako napr. sírany, dusičnany a amonné ióny. Veľkosť častíc sa v uvedenej štúdii pohybovala v rozsahu 80 – 1 000 nm. Analytické rozbory materiálu počas piesočnej búrky v Číne a Južnej Kórei zase zistili, že prach obsahuje vysokú koncentráciu kremíka, hliníka, vápnika a stopy železa. Identifikovalo sa aj mnoho toxických ťažkých kovov, ako ortuť a kadmium, či polynukleárne aromatické uhľovodíky.

Ďalším významným zdrojom NNPs je kozmický prach. Na Zem dopadajú kozmické objekty veľmi veľkou rýchlosťou bez ohľadu na ich veľkosť. Počas približovania k Zemi sa ich rýchlosť v dôsledku trenia v atmosfére spomaľuje a meteorit zhorí. Menšie častice však nezhoria úplne a nakoniec dopadnú na zemský povrch. Staršie štúdie odhalili, že kozmický prach obsahuje nanočastice, mikročastice a ich zhluky. Tieto častice majú nepravidelný tvar, rôznu štruktúru od poréznej až po kompaktnú. Ich zloženie, veľkosť a fyzikálno-chemické vlastnosti závisia od pôvodu. Medziplanetárny prach obsahuje oxid uhoľnatý, karbid kremičitý, ortokremičitan vápenatý, ľad a polynukleárne aromatické uhľovodíky alebo aj iné jednoduché organické zlúčeniny. Tak tiež sa zistilo, že kozmický prach obsahuje aj organické látky vo forme komplexov aromaticko-alifatických zmesí, ktoré sa pravdepodobne tvoria spontánne vo vesmíre (Strambeanu et al., 2015).

NNPs vznikajú spontánne aj v dôsledku antropogénnej činnosti, napr. pri banskej činnosti, v odpadových vodách a odpadových produktoch ako takých. Pri geotermálnych procesoch dochádza napr. k vzniku ferihydritových NNPs a v chladných výveroch CO₂ môžu vznikáť prirodzene aj NNPs mangánu, chrómu, medi, bária či olova (Sharma et al., 2015).

NNPs sa nachádzajú aj potravinách, napr. v mlieku sú dispergované micely kazeínu s veľkosťou 100 – 200 nm. Pozostávajú z proteínov stabilizovaných fosforečnanom vápenatým s vrstvou κ -kazeínu. Majú sférický tvar (Rogers, 2016).

NNPs tvoria aj živé organizmy. Mikroorganizmy tvoria nanočastice ako súčasť mineralizácie anorga-

nických materiálov. Rozlišujeme pritom dva spôsoby mineralizácie: (1) biologicky indukovaná mineralizácia, pri ktorej mikroorganizmus nekontroluje formovanie NNPs, zúčastňuje sa na procese len ako substrát k nej pripojený (napr. k bunkovej stene) a NNPs sú výsledkom metabolických procesov; (2) biologicky kontrolovaná mineralizácia je v celom rozsahu kontrolovaná mikroorganizmom a NNPs sa tvoria v bunkách za určitých podmienok. Tieto NNPs sú kryštály, ktoré sa vyznačujú vysokou homogénitou veľkosti. NNPs, ktoré vznikajú týmto spôsobom majú viacero funkcií v organizmoch, napr. dobre známe sú magnetotaktické baktérie, ktoré využívajú syntetizované NNPs na navigáciu alebo NNPs ako zásobné zdroje železa či na spevnenie pletív (Sharma et al., 2015).

Rôznymi experimentmi bolo dokázané, že NNPs vedú vytvárať aj rastliny vo svojich pletivách. Výskumy zamerané najmä na kovové NNPs využívali rôzne média obohatené o soli kovov (napr. zlata, striebra). Avšak presný mechanizmus ich tvorby v rastlinách nie je známy. Predpokladá sa, že priamy prestup NNPs cez koreňový systém je menej pravdepodobný. Nanočastice sa pravdepodobne tvoria v rôznych orgánoch samotnej rastliny až po transporte iónovej formy kovu cez jej koreňový systém (Marchiol et al., 2014).

Osud nanomateriálov v životnom prostredí

Čo sa týka disperzie NMs v prostredí, môže byť ovplyvnená rôznymi faktormi, napr. pH, osmolaritou, prítomnými organickými látkami, najmä koloidmi a proteínmi, ktoré sú schopné interagovať s nimi na základe ich špecifických vlastností, a tak ovplyvniť príjem a mieru toxicity exponovaných organizmov. Výsledok takýchto interakcií je tiež ovplyvnený biologickým stavom samotného organizmu a jeho schopnosťou čeliť a reagovať na takúto expozíciu (Corsi et al., 2018).

NMs, resp. NNPs, majú tendenciu sa v dôsledku svojich fyzikálno-chemických vlastností zrážať. Aby k tomu nedochádzalo, stabilizujú sa rôznymi surfaktantmi, ktoré sa naviažu na ich povrch. Od charakteru surfaktantu závisí správanie sa NMs v prostredí a tiež ich interakcia so živými organizmami a miera toxicity. Zistilo sa, že povrchová vrstva NNPs ovplyvňuje aj ich príjem a transport v rámci rôznych rastlinných systémoch. Pokiaľ bol náboj povrchovej vrstvy kladný, tak zlaté NNPs prestúpili koreňovým systémom ryže (*Oryza sativa*) ľahšie, ako keď mali neutrálny alebo záporný náboj. V bazalke (*Ocimum basilicum*) hydrofóbne i hydrofilné NMs na báze TiO₂ vplývali negatívne na klíčenie. V prípade bazalky sa tiež zistilo, že jednotlivé orgány rastliny reagujú na jeden typ NMs odlišne (López-Moreno et al., 2018).

Sú nanotechnológie skutočne efektívne v ochrane životného prostredia?

Rastúce ceny surovín a energie a lepšie povedomie spotrebiteľov o nepriaznivom stave životného prostredia sú podnetom na záplavu obchodného trhu výrobkami, ktoré sľubujú určité prínosy v oblasti ochrany životného prostredia a zmeny klímy. Keďže NMs vykazujú špecifické fyzikálne a chemické vlastnosti, stávajú sa predmetom záujmu výroby nových ekologických produktov. Avšak vo väčšine komerčne dostupných spotrebiteľských nanovýrobov nie je ochrana životného prostredia primárnym cieľom. Ani textil s nanostriebrom na potlačenie zápachu, ani golfové palice s obsahom uhlíkových nanotrubic nepomáhajú chrániť životné prostredie. Výrobcovia často prezentujú prínosy svojich výrobkov na ochranu životného prostredia, ale zvyčajne bez toho, aby poskytli relevantné vedecké dôkazy. Príkladom takéhoto „takzvaného prínosu“ pre životné prostredie sú samočistiace povrchové nátery alebo textílie s ochranou proti znečisteniu, ktoré sa uvádzajú ako materiály nevyžadujúce čistenie v bežnom rozsahu, čím by mali šetriť energiu, vodu a čistiace prostriedky.

Dôraz sa často kladie na trvalo udržateľnú výrobu, ku ktorej nás nanotechnológie majú doviest. Takéto očakávania sú často neopodstatnené. Na posúdenie skutočných dopadov nanovýrobov na životné prostredie, pozitívnych či negatívnych, je nevyhnutné preskúmať celý životný cyklus výrobku od výroby suroviny cez jeho použitie až po likvidáciu výrobku na konci jeho životného cyklu. Vyzdvihovanie pozitívneho prínosu konkrétnych výrobkov na ochranu životného prostredia zvyčajne nezohľadňuje reálne množstvo zdrojov a energie spotrebovaných pri ich výrobe (www.nanowerk.com/nanotechnology-and-the-environment.php).

Hodnotenie rizík vyplývajúcich z aplikácie (environmentálnych) nanotechnológií

Za posledných desať rokov došlo na celom svete k takmer sedemdesiatim prípadom znečistenia prostredia, ktoré sa podarilo úspešne odstrániť využitím nanosanačných techník. Tie dokonca významne zredukovali čas a operačné náklady (do 80 %) v porovnaní s konvenčnými metódami.

Napriek týmto sľubným výsledkom sa nanosanačné v Európe udomácňujú len veľmi pomaly. Ide pravdepodobne o dôsledky viacerých faktorov, akými sú najmä obavy verejnosti z aplikácie nanotechnológií a nedostatok legislatívnych opatrení (Corsi et al., 2018). Vo všeobecnosti NMs ako také vyvolávajú znepokojenie v súvislosti s ich možným negatívnym vplyvom na životné prostredie a možným rizikom ohrozenia zdravia ľuďstva (Clemente et al., 2018).

Faktom je, že akonáhle sa začnú tieto technológie využívať bežne, NMs preniknú do vody, kalov a iných sfér životného prostredia odkiaľ pravdepodobne prestúpia do prírodných ekosystémov. Doteraz sa uskutočnilo iba niekoľko štúdií, ktoré boli zamerané na hodnotenie škodlivých účinkov NMs prítomných v životnom prostredí, a tie upozornili na možné riziko vyplývajúce pre živú prírodu (Corsi et al., 2018). Napríklad sa preukázalo, že najpoužívanejšie NMs aplikované pri nanosanačiach, ako NPs zeolitov, oxidov kovov, uhlíkových nanotrubic a NPs vzácnych kovov, spôsobili poškodenie zdravia niektorých suchozemských i vodných organizmov, čím vzrástli obavy verejnosti a vládných štruktúr o vhodnosti ich aplikácie v *in situ* podmienkach (Corsi et al., 2018).

Bolo tiež dokázané, že prítomnosť aerosólových NPs môže mať významný dopad na životné prostredie v globálnom meradle, a to v celom rozsahu atmosféry. Vzdušné nanočastice môžu po inhalácii vyvolať zdravotné problémy u ľudí. Obzvlášť nebezpečné sú tie nanočastice, ktoré vykazujú vylepšené povrchové chemické vlastnosti. Tie môžu mať až toxické účinky (Clemente et al., 2018). Zistilo sa, že mnohé aktivity v oblasti manipulácie s NMs v priemyselných lokalitách a výskumných laboratóriách vedú k neúmyselnému uvoľňovaniu aerosólov, ktoré obsahujú vdýchnuteľné NPs. Na druhej strane aerosólové NPs sú súčasťou mnohých výrobných postupov (napr. laserovej pyrolýzy, metód na princípe plazmy a i.). Aerosólové NPs, či už sú vyrobené zámerné alebo nie, sú prítomné všade, pri výrobe i manipulácii s NMs.

Medzi rozvíjajúcu sa oblasť aplikácie nanosanačii patrí čistenie morských pobrežných oblastí. Morské sedimenty patria medzi hlavné zhromaždisko environmentálnych polutantov, a preto rastie počet lokalít, ktoré treba sanovať. Vzhľadom na rastúce náklady sanačii sa nanosanačie dostávajú do popredia ako lacnejšie technológie, pričom aj v tejto oblasti sa objavujú obavy, že nanosanačie sedimentov môže predstavovať potenciálne riziko pre morskú biotu v dôsledku čiastočnej mobilizácie NMs v moriach. To môže mať vplyv nielen na druhy obývajúce sedimenty alebo živiace sa detritom, ale aj na iné druhy z rôznych trofických úrovní (baktérie, fytozoplanktón, bentické bezstavovce).

* * *

Z uvedených príkladov vyplýva, že skôr než sa NMs začnú bežne využívať, je potrebné lepšie pochopiť ich životný cyklus v životnom prostredí a interakcie so živými organizmami. Z tohto dôvodu je taktiež veľmi žiaduce, aby sa kontroloval charakter a vlastnosti vyrábaných NMs (Clemente et al., 2018). V prípade vývoja štandardizovaných metód určených na posúdenie expozície NPs v rôznych typoch prostredia

existuje v oblasti výskumu medzera. Kým teda nie sú vyvinuté štandardizované metódy hodnotenia rizika a nie sú uskutočnené spoľahlivé epidemiologické štúdie hodnotenia skutočného účinku NMs, mali by sa uplatňovať určité pravidlá ochrany pred expozíciou NPs najmä v pracovnom prostredí (Clemente et al., 2018). Ďalšie analýzy a štúdie hodnotenia rizika by mali sústrediť pozornosť na účinok rôznych NMs na živé organizmy v reálnejších podmienkach a v dlhšom časovom horizonte. Väčšina doterajších štúdií totiž prebiehala len krátke obdobie, pričom do značnej miery nie je známa ani životnosť či účinnosť zavádzaných nanotechnológií (Corsi et al., 2018).

Literatúra

- Boverhof, D. R., Bramante, C. M., Butala, J. H., Clancy, S. F., Lafranchi, M., West, J., Gordon, S. C.: Comparative Assessment of Nanomaterial Definitions and Safety Evaluation Considerations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73, 1, p. 137 – 150.
- Clemente, A., Lobera, M. P., Balas, F., Santamaria, J.: A Versatile Generator of Nanoparticle Aerosols. A Novel Tool in Environmental and Occupational Exposure Assessment. *Science of the Total Environment*, 2018, 625, p. 978 – 986.
- Corsi, I., Winther-Nielsen, M., Sethi, R., Punta, C., Della Torre, C., Libralato, G., Lofrano, G., Sabatini, L., Aiello, M., Fiori, L., Cinuzzi, F., Caneschi, A., Pellegrini, D., Buttino, I.: Ecofriendly Nanotechnologies and Nanomaterials for Environmental Applications: Key Issue and Consensus Recommendations for Sustainable and Ecosafe Nanoremediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154, p. 237 – 244.
- Dahman, Y.: Nanosensors. In: Dahman, Y. (ed.): *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. A Volume in Micro- and Nanotechnologies*. Toronto: Ryerson University, Elsevier, 2017, p. 67 – 91.
- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., Ramakrishna, S.: Methods and Strategies for the Synthesis of Diverse Nanoparticles and their Applications: A Comprehensive Overview. *RSC Advances*, 2015, 5, p. 105003 – 105037.
- Griffin, S., Masood, M. I., Nasim, M. J., Sarfraz, M., Ebokaiwe, A. P., Schäfer, K.-H., Keck, C. M., Jacob, C.: Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature. *Antioxidants (Basel)*, 2018, 7, 1, p. 1 – 21.
- Ibrahim, R. K., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., Hayyan, A., Ibrahim, S.: Environmental Application of Nanotechnology: Air, Soil and Water. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23, p. 13754 – 13788.
- Karkare, M.: *Nanotechnology. Fundamentals and Applications*. New Delhi: I. K. International Publishing House Pvt., Ltd., 2010, 252 p.
- Lens, P. N. L., Virkutyte, J., Jegatheesan, V., Seung-Hyun, K., Al-Abed, S.: *Nanotechnology for Water and Wastewater Treatment*. London: IWA Publishing, 2013, 500 p.
- Liu, B., Chen, B., Zhang, B.: Oily Wastewater Treatment by Nano-TiO₂-Induced Photocatalysis: Seeking more Efficient and Feasible Solutions. *IEEE Nanotechnology Magazine*, 2017, 11, 3, p. 4 – 15.
- López-Moreno, M. L., Cedeno-Mattei, Y., Bailón-Ruiz, S. J., Vazquez-Nunez, E., Hernandez-Viezas, J. A., Perales-Pérez, O. J., De la Rosa, G., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L.: Environmental Behavior of Coated NMs: Physicochemical Aspects and Plant Interactions. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347, p. 196 – 217.
- Marchiol, L., Mattiello, A., Pošćić, F., Giordano, C., Musetti, R.: *In vivo* Synthesis of Nanomaterials in Plants: Location of Silver Nanoparticles and Plant Metabolism. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9, p. 101 – 112.
- Notarianni, M., Liu, J., Vernon, K., Motta, N.: Synthesis and Applications of Carbon Nanomaterials for Energy Generation and Storage. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2016, 7, p. 149 – 196.
- Rogers, M. A.: Naturally Occurring Nanoparticles in Food. *Current Opinion in Food Science*, 2016, 7, p. 14 – 19.
- Sharma, V. K., Filip, J., Zboril, R., Varma, R. S.: Natural Inorganic Nanoparticles – Formation, Fate, and Toxicity in the Environment. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 23, p. 8410 – 8423.
- Strambeanu, N., Demetrovici, L., Dragos, D.: Natural Sources of Nanoparticles. In: Lungu, M., Neculae, A., Bunoiu, M., Biris, C. (eds.): *Nanoparticles' Promises and Risks. Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment*. Basel: Springer International Publishing Switzerland, 2015, p. 9 – 19.
- Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., Liu, Z., Kaya, S., Nordlund, D., Ogasawara, H., Toney, M. F., Nilsson, A.: Lattice-Strain Control of the Activity in Dealloyed Core-Shell Fuel Cell Catalysts. *Nature Chemistry*, 2010, 2, 6, p. 454 – 460.
- Surwade, S. P., Smirnov, S. N., Vlassiuk, I. V., Unocic, R. R., Veith, G. M., Dai, S., Mahurin, S. M.: Water Desalination Using Nanoporous Single-Layer Graphene. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10, p. 459 – 464.
- Yu, P., Wu, J., Liu, S., Xiong, J., Jagadish, C., Wang, Z. M.: Design and Fabrication of Silicon Nanowires towards Efficient Solar Cells. *Nanotoday*, 2016, 11, 6, p. 704 – 737.

Ing. Janka Porubská, janka.porubska@mail.unipo.sk
 doc. Ruslan Mariychuk, CSc., ruslan.mariychuk@unipo.sk
 Katedra ekológie Fakulty humanitných a prírodných vied Prešovskej univerzity v Prešove, Ul. 17. novembra 1, 080 01 Prešov