

BIOLOGICKÁ SYNTÉZA NANOČASTÍC: RASTLINNÉ BIONANOČASTICE NA BÁZE ŽELEZA PRE REMEDIÁCIU KONTAMINOVANÉHO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

HANA HORVÁTHOVÁ^{a,b}, KATARÍNA DERCOVÁ^c, MARCELA TLČÍKOVÁ^c a MARIANNA HURBANOVÁ^c

^a Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Ilkovičova 6, 841 04 Bratislava, ^b Centrum environmentálnych služieb, s.r.o., Kutlíkova 17, 852 50 Bratislava, ^c Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
katarina.dercova@stuba.sk

Došlo 14.4.21, prijaté 1.3.22.

Kľúčové slová: bionanočastice, nanoremediácia, nanoželezo, zelená syntéza

● <https://doi.org/10.54779/chl20220405>

Obsah

1. Úvod
2. Fytogénna syntéza nanočastíc železa z extraktov bioaktívnych látok rastlín – tzv. zelená syntéza
 - 2.1. Reakcie vedúce k vzniku nanočastíc
 - 2.2. Príprava rastlinných extraktov
3. Kľúčové parametre pre rastlinnú syntézu nanočastíc
4. Aplikácia (bio)nanočastíc železa pri dekontaminácii znečisteného životného prostredia
5. Osud (bio)nanočastíc železa v životnom prostredí
6. Záver

1. Úvod

Nanotechnológie sú v súčasnosti čoraz častejšie skloňovaný pojem nielen v spojení s najmodernejšími výskumami z oblasti vedy a techniky, ale najmä s ich praktickou aplikáciou v bežnom živote. V súvislosti s integráciou nanotechnológií do technickej praxe možno hovoriť ako o nástupe novej priemyselnej revolúcie. Nanomateriály sa v súčasnosti uplatňujú v medicíne, farmácii, elektronike, automobilovom, potravinárskom a textilnom priemysle, ale aj v dekontaminačných technológiách životného prostredia pri remediácii, teda sanácii kontaminovaných území, najmä podzemných vôd. Konvenčné spôsoby prípravy nanočastíc majú rôzne limitácie, nakoľko počas chemickej syntézy často dochádza k vzniku toxických vedľajších produktov a je náročná na spotrebu energie¹. Z týchto dôvodov sa výskum zameriava na vývoj ekologicky prijateľ-

ných postupov syntézy nanočastíc a do popredia sa dostáva práve biologická, tzv. „zelená“ syntéza^{2,3}. Vo všeobecnosti môžu byť nanočastice vyrobené dvoma spôsobmi: tzv. zhora nadol, teda rozkladom bloku materiálu do požadovaného tvaru (napr. mletie, vákuové rozprašovanie, rozklad v organických rozpúšťadlách); a zdola nahor, resp. zhromažďovaním menších jednotiek (atómov, molekúl) za vzniku väčšej štruktúry. Druhý spomínaný prístup je akceptovateľnejší a efektívnejší, pretože nanočastice „rastú“ z jednoduchších molekúl, tzv. reakčných prekursorov. V rámci uvedených spôsobov teda rozlišujeme tri stratégie syntézy: fyzikálnu, chemickú a biologickú⁴. Konkrétne spôsoby syntézy, ich kladné stránky a slabé miesta sumarizuje tab. I. Nanočastice majú obvykle rozmer 1 až 100 nm a disponujú veľkým špecifickým povrchom (30–35 m² g⁻¹). Vďaka veľkému pomeru povrchu k objemu majú v porovnaní s mikro- a makroskopickými materiálmi oveľa viac aktívnych miest, na ktorých môžu prebiehať chemické reakcie¹⁶. Transformácia materiálov z makrorozmerov na nanorozmery vedie k zmene, prípadne k zvýrazneniu fyzikálnych, chemických aj biologických charakteristík, čím materiál získava úplne nové vlastnosti¹⁷. Nanočastice vyrobené „zelenými“ spôsobmi sú perspektívnym remedičným nástrojom, pretože ich syntéza nevyžaduje energeticky náročné podmienky (vysoká teplota, tlak, spotreba elektrickej energie), nebezpečné chemikálie, ani prídavok externých stabilizačných alebo cappingových činidiel⁴. Hlavnú úlohu pri biologickej syntéze zohrávajú bioaktívne látky prítomné v rastlinách, ale aj v baktériách a hubách, ktoré zároveň obohacujú vzniknuté nanočastice o nové pozitívne vlastnosti, napr. o stabilitu. Pre biologickú syntézu nanočastíc sú v porovnaní s mikroorganizmami preferovanejším materiálom rastliny, a to najmä vďaka ich ľahkej dostupnosti v prírode⁸. Nasledujúci prehľad bude zameraný práve na fytogénnu (rastlinnú) syntézu nanočastíc železa a ich aplikáciu pri remediácii kontaminovaných území.

2. Fytogénna syntéza nanočastíc železa z extraktov bioaktívnych látok rastlín – tzv. zelená syntéza

Fytonanotechnológia poskytuje nové možnosti na syntézu nanočastíc a predstavuje v porovnaní s chemickými prístupmi jednoduchú, rýchlejšiu, stabilnejšiu a lacnejšiu metódu. Výhodou použitia rastlín je najmä biokompatibilita a možnosť použitia univerzálneho rozpúšťadla – vody, ako redukčného média. Nanočastice pochádzajúce z rastlín sú vďaka ich netoxickej povahe vhodné na uspokojenie vysokého dopytu po nanočasticiach s aplikáciami v biomedicínskej a environmentálnej oblasti.

Tabuľka I
Porovnanie rôznych prístupov syntézy nanočastíc železa

Metóda	Proces	Výhody	Nevýhody	Lit.
<i>Zhora nadol</i>				
Mechanická syntéza	brúsenie, mletie, drvenie kompaktných alebo sypkých železných materiálov, napr. pomocou guľového/planetárneho mlyna	nízke prevádzkové náklady, rýchly proces syntézy, bez použitia toxických reagentov, nízka spotreba energie	vysoké vstupné náklady na zariadenia, limitovaná kontrola nad tvarom a veľkosťou častíc	5,6, 7
Termická redukcia	rozklad častíc goetitú alebo hematitu pri zvýšenej teplote (200–600 °C) vo vodíkovej atmosfére	ľahko dostupný vstupný materiál	použitie H ₂ , ktorý je výbušný, potreba vybavenia pre vyvinutie vysokej teploty	8
Chemický rozklad	rozklad materiálu chemickým leptaním alebo pyrolýzou pri vysokej teplote	rýchla metóda	použitie škodlivých a agresívnych chemikálií, potreba vybavenia pre vyvinutie vysokej teploty	8
<i>Zdola nahor</i>				
Chemická redukcia	redukcia solí železa vo vodnom prostredí a inertnej atmosfére s použitím redukčných činidiel (napr. NaBH ₄ , hydrazín, ditioničitan sodný)	jednoduchá realizácia	používanie toxických redukčných činidiel, vysoká cena redukčných činidiel, vznik nebezpečných medziproduktov	5,8, 9,10
Karbotermická redukcia	redukcia Fe ²⁺ na Fe ⁰ pri vysokých teplotách (>500 °C) v prítomnosti plyných redukčných činidiel	lacné a dostupné redukčné činidlá – H ₂ , CO ₂	vysoká spotreba energie	11
Syntéza pomocou plazmy	prekurzor – napr. Fe(CO) ₅ je pyrolyzovaný v plazmovom mikrovlnnom generátore za vzniku Fe ⁰ a 5 CO (g)	rýchly proces syntézy	vysoká cena vstupného materiálu, vysoká spotreba energie	12
Syntéza s použitím ultrazvuku	aplikácia ultrazvuku a redukčných činidiel (napr. NaBH ₄)	vznik malých nanočastíc Fe ⁰ , nízka polydisperzita, veľký špecifický povrch	použitie toxických reagentov, simultánne môže dochádzať k oxidácii Fe ⁰ na Fe ²⁺	13
Elektrochemická metóda	redukcia solí železa (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) pomocou elektrického prúdu, dochádza k ich zhromažďovaniu na katóde	jednoduchá a rýchla metóda	tendencia k vzniku klastrov nanočastíc – nutný prídavok surfaktantov, potreba odstránenia nanočastíc z elektródy ultrazvukom, vysoká spotreba energie	14
Zelená syntéza pomocou mikroorganizmov	Biologická syntéza nanočastíc kultiváciou baktérií, vlákňitých húb či kvasiniek v roztoku s prekurzorom železa	bez potreby toxických reagentov a vzniku toxických produktov, nízke náklady, nízka spotreba energie	potreba kultivácie a udržiavania mikrobiálnych kmeňov, obmedzená aplikovateľnosť, ak je použitý kmeň patogén	15

Tabuľka I
Pokračovanie

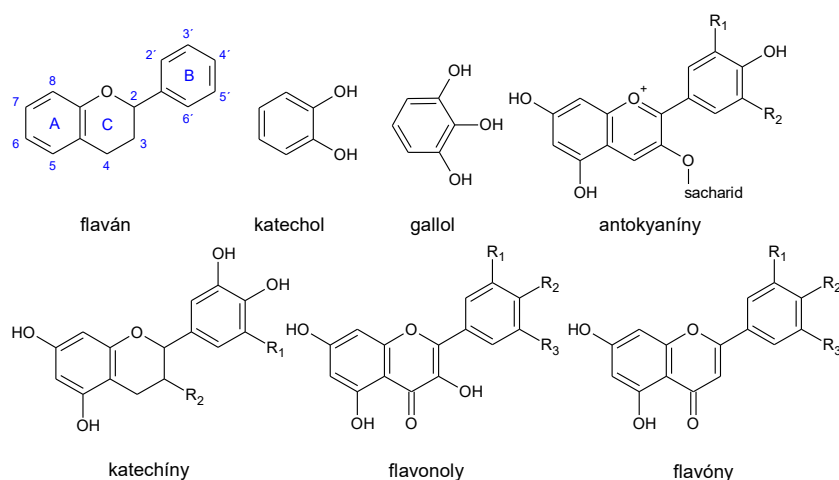
Metóda	Proces	Výhody	Nevýhody	Lit.
Zelená syntéza – rastliny	Biologická syntéza nanočastíc interakciou prekursorov železa s rastlinnými extraktami bohatými na bioaktívne látky (najmä polyfenoly)	jednoduchá a rýchla metóda, bez potreby toxických reagentov, stabilizácia nanočastíc rastlinnými polyfenolmi, široké spektrum vhodných rastlinných zdrojov, možnosť využitia rastlinných odpadov ako vstupného materiálu, možnosť ďalšieho spracovania rastlinného odpadu	nepravideľný tvar, obťažná redukcia solí železa až na Fe ⁰	1,5,8

Príprava nanočastíc pomocou rastlín môže prebiehať nasledovnými metódami – intracelulárne (vnútri rastliny), extracelulárne (s použitím rastlinných extraktov), alebo s použitím individuálnych fytochemikálií. Viaceré rastliny disponujú schopnosťou akumulovať kovy a postupne ich intracelulárne konvertovať na nanočastice. Prítomnosť biomolekúl ako aminokyseliny, alkaloidy, aldehydy, flavóny, ketóny, proteíny, fenoly, polysacharidy, saponíny, taníny, terpenoidy a vitamíny v rastline hrajú kľúčovú úlohu pri redukcii kovov¹. Analýzami sa zistilo, že nanočastice sa v rastlinách môžu distribuovať do xylémového parenchýmu, v menšej miere do pokožky, kortexu, či vezikúl^{18,19}. Na podobnom princípe je založená aj rastlinná bioakumulácia kovov – známa fyto-remediačná metóda, pomocou ktorej dochádza k extrakcii a zakonzentrovaniu kontaminantov (kovov) zo znečisteného horninového prostredia²⁰. Otázkou ostáva, akým spôsobom rastlinu s bioakumulovanou redukovanou formou kovu využiť pri remediačných procesoch. Vhodným postupom by bolo napríklad vysušenie rastliny, mletie a pyrolýza²¹. Takýto

práškový produkt by následne mohol byť pridávaný do kontaminovanej matrice priamo, prípadne po vytvorení disperzie. Bežnejším spôsobom biologickej syntézy nanočastíc býva extracelulárna rastlinná syntéza založená na redukcii solí železa pomocou bioaktívnych látok prítomných v rastlinnom extrakte, preto bude väčšia pozornosť upriamená práve na túto metódu.

2.1. Reakcie vedúce ku vzniku nanočastíc

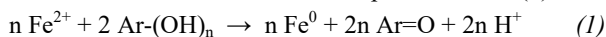
Schopnosť rastlinných extraktov redukovať soli kovov súvisí najmä s prítomnosťou (poly)fenolov. Ide o sekundárne metabolity, ktorých hlavnou úlohou je ochrana rastliny pred potenciálnym nebezpečenstvom a vonkajšími vplyvmi, chránia rastliny pred hmyzom, hubami, baktériami a vírusmi. Typická štruktúra, ktorú zdieľa viacero polyfenolov, je tzv. flaván – derivát benzopyrónu s naviazaným fenylom. Ide o trojkruhový systém, ktorý tvorí kostru stoviek bioaktívnych zlúčenín (obr. 1). Najvýznamnejšie podskupiny polyfenolov sú katechíny, flavonoly, flavanoly,



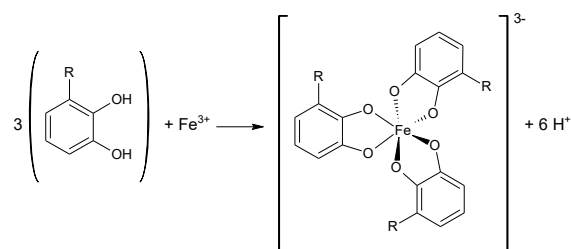
Obr. 1. Chemická štruktúra základných skupín polyfenolov (upravené podľa²²)

flavóny, antokyaníny, proantokyaníny a fenolické kyseliny²². Rastlinný fenolický systém, najmä flavonoidy, vystupujú ako bioredukčné a antioxidačné činidlá, ktoré chránia rastlinu pred oxidáciou spôsobenou voľnými radikálmi – reaktívnymi formami kyslíka (ROS), alebo dusíka (RNS). Fenoly, resp. flavonoidy sú zodpovedné za vznik nanočastíc prostredníctvom oxidačno-redukčných reakcií. Rastliny disponujú efektívnym enzymatickým aj neenzymatickým antioxidačným ochranným mechanizmom, ktorý zabraňuje toxickým účinkom voľných radikálov. Enzymatický systém zahŕňa superoxid dizmutázu (SOD), katalázu (CAT), glutatión peroxidázu (GPx) a glutatión reduktázu (GR), zatiaľ čo neenzymatický obranný systém je založený práve na fytochemikáliách (kyselina askorbová, glutatión, prolín, karotenoidy, fenolové kyseliny, flavonoidy, taníny a i.)²³. Tieto látky obsahujú funkčné skupiny (najmä hydroxylové a karbonylové), vďaka ktorým vytvárajú komplex s kovovou zlúčeninou.

Pre environmentálne účely sa často používa síran železnatý $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a následne sa iniciuje jeho redukcia na nanočastice nulmocného Fe^0 podľa rovnice (1)²⁴:



Pri redukcii kovových solí môžu mať významnú úlohu okrem vyššie spomenutých sekundárnych metabolitov aj proteíny, aminokyseliny, organické kyseliny, terpenoidy²⁵, či vitamíny, ktoré môžu pôsobiť aj ako ochranné a stabilizačné činidlá pre syntetizované bionanočastice²⁶. Pri syntéze nanočastíc železa pomocou tanínového prášku bolo zistené, že oxidačno-redukčných reakcií sa zúčastňujú najmä fenolické –OH skupiny a *ortho*-dihydroxyfenyly, ktoré tvoria komplexy so železom. Taníny sú oxidované na chiníny, zatiaľ čo je soľ železa redukovaná na nanočastice oxidu železa³. Na podobnom princípe funguje syntéza nanočastíc pomocou antioxidačných vitamínov. Ich hydroxylové skupiny sa oxidujú na karbonylové, zatiaľ čo ióny kovov sa redukujú na nulmocné kovy²³. Poznatky naznačujú, že v rôznych druhoch rastlín existujú rôzne mechanizmy na syntézu nanočastíc²⁷. Mnohé štúdie potvrdzujú vznik nulmocných nanočastíc železa Fe^0 – nZVI (nanoscale zerovalent iron), časť autorov uvádza, že reakciou polyfenolov s iónmi železa dochádza prioritne k vzniku komplexov, najmä polyfenol- Fe^{3+} , ktorý je z hľadiska elektrónovej konfigurácie stabilnejší ako komplex polyfenol- Fe^{2+} . Ióny kovu preferujú oktahedrálne geometriu, teda ióny $\text{Fe}^{2+/3+}$ sa môžu koordinovať s tromi catecholátovými alebo gallátovými molekulami (deprotonovaná molekula catecholu, resp. gallátu). Očakáva sa, že polyfenoly s catecholátovými alebo gallátovými skupinami sa budú viazať so železom v pomere 3:1 (obr. 2). Deprotonované polyfenoly sa správajú ako silné Lewisove zásady (majú voľný elektrónový pár, ktorý môžu zdieľať) a Fe^{3+} zasa ako silná Lewisova kyselina (má voľný väzbový orbitál a môže prijať voľný elektrónový pár). Catecholátové komplexy železa majú extrémne vysokú stabilitu. Fe^{2+} , na rozdiel od Fe^{3+} , je hraničná Lewisova kyselina a neviaže sa na atómy kyslíka z polyfenolových ligandov s takou silnou afinitou. Konštanta stability pre Fe^{2+} -monocatecholát je 7,95, čo je oveľa nižšia hodnota ako pri

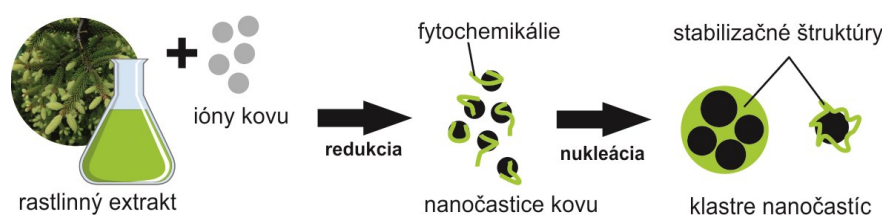


Obr. 2. Jedna z možných reakcií vzniku komplexov polyfenol- Fe^{3+} (cit.²²)

Fe^{3+} -monocatecholáte (20,01). Keďže polyfenolové ligandy silno stabilizujú Fe^{3+} nad Fe^{2+} , catecholátové a gallátové komplexy s Fe^{2+} rýchlo oxidujú v prítomnosti kyslíka za vzniku Fe^{3+} komplexov, čo je proces známy ako autooxidácia. Väzba s polyfenolom znižuje redukčný potenciál železa a zvyšuje rýchlosť jeho oxidácie. Autooxidácia Fe^{2+} nie je pri polyfenoloch výnimočná, deje sa v prítomnosti rôznych aniónov ako napr. hydroxidový, pyrofosfátový, fosfátový, chloridový, sulfátový, perchlorátový, pričom rýchlosť autooxidácie Fe^{2+} závisí od protijónu v železnatej soli²². Nanočastice železa pripravené z extraktu listov eukalyptu mali taktiež štruktúru komplexu Fe-polyfenol. Eukalyptový extrakt mal redukčný potenciál dostatočný na redukciiu Fe^{3+} na Fe^{2+} , avšak k redukcii až na Fe^0 nedošlo. Fe^{2+} ióny boli silno stabilizované z dôvodov väzby na polyfenoly, ale v prítomnosti kyslíka rýchlo dochádzalo k oxidácii na Fe^{3+} , teda sa aj v tomto prípade sledoval mechanizmus autooxidácie²⁸. Pri interakcii rastlinných polyfenolov a prekursorov kovov teda môže dochádzať ku sietovaniu kondenzačnými reakciami, najmä v prípade, ak je prekursorom FeCl_3 (cit.³). Interakciu polyfenolov zeleného čaju s prekursorom železa dochádzalo k vzniku organických komplexov, zatiaľ čo vznik oxidov/hydroxidov železa bol inhibovaný. Zároveň sa nesledoval vznik Fe^0 (cit.²⁹). Interakcie medzi polyfenolmi a železom sú extrémne komplexné, vytvárajú vysoko heterogénne zmesi, a sú náchylné na zmeny už pri miernej modifikácii reakčných podmienok. Z toho dôvodu je náročné prebiehajúce procesy generalizovať.

2.2. Príprava rastlinných extraktov

Rastlinné extrakty môžu byť pripravené rôznymi metódami – extrakciou za horúca, za studena, či použitím Soxhletovej extrakčnej aparatury. Táto metóda syntézy je v porovnaní s intracelulárnou syntézou vhodnejšia, najmä z dôvodu jednoduchších optimalizačných a downstreamových procesov. Schématický postup extracelulárnej prípravy bionanočastíc je zhrnutý na obr. 3. Vo väčšine prípadov sa na syntézu nanočastíc využívajú buď celé rastliny, alebo ich časti (koreň, list, kôra, plody, šupka, semená, atď.), ktoré sa dôkladne premyjú destilovanou vodou, nakrájajú na malé kúsky a extrahujú pri teplote (spravidla) nižšej ako je teplota varu vody. Výskumy naznačujú, že sušené listy poskytujú extrakty s vyššou antioxidačnou kapacitou ako



Obr. 3. Schéma prípravy nanočastíc železa z rastlinných extraktov

čerstvé²⁴. Taktiež pri extraktoch z plodov a šúp výťažok bioaktívnych látok dôležitých pre prípravu nanočastíc závisí od stupňa zrelosti. Ďalej sa extrakt môže čistiť filtráciou a odstredením. Syntéza rastlinných nanočastíc začína pridaním rastlinného extraktu k roztoku kovového prekursoru – v prípade prípravy nanočastíc železa ide najmä o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cit.³⁰), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, či $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (cit.³¹). Na syntézu sa používajú rôzne pomery rastlinného extraktu a vodného roztoku kovovej soli, v závislosti od druhu rastliny a jej použitých častí. V prvom štádiu dochádza ku komplexácii polyfenolov so soľami železa³¹, redukcii iónov kovu a ich následnej nukleácii (spájaniu). V druhom štádiu sa susediace malé nanočastice spájajú do väčších zhlukov, čo je sprevádzané simultánnym zvýšením termodynamической stability. Táto reakčná zmes sa ďalej inkubuje za účelom redukcii kovovej soli a monitoruje sa zmena

farby, ktorá môže nastať v priebehu sekúnd, ale aj dní⁴. Nanočastice vytvorené pôsobením rastlinných bioaktívnych látok sa formujú do nanokryštálov cez nukleačné, kolízne, fúzne a zrecie procesy, pri ktorých dochádza k interakcii jednotlivých nanočastíc. Svoju úlohu pri týchto procesoch hrá ich rozpustnosť v médiu, v ktorom prebieha syntéza²³. V treťom štádiu dochádza k ustáľovaniu finálneho tvaru nanočastíc. Prítomnosť rôznych aktívnych biomolekúl v rastlinných extraktoch je kľúčová pri redukcii a stabilizácii iónov kovov v roztoku, avšak z dôvodu vysokej rozmanitosti týchto zlúčenín nie je možné špecifikovať, ktoré látky konkrétne pôsobia ako redukčné, či stabilizačné činidlá⁴. Viaceré štúdie potvrdzujú, že nanočastice môžu byť syntetizované aj v bimetalickej forme, simultánnym prídavkom prekursorov rôznych kovov k rastlinnému extraktu^{32–35}. Podrobný skríning vlastností

Tabuľka II

Analytické metódy používané na charakterizáciu nanočastíc

Metóda	Účel	Lit.
UV-VIS spektroskopia	Stanovenie absorpčného maxima za účelom charakterizácie rôznych kovových nanočastíc; nanočastice rôznych kovov majú absorpčné maximum pri rôznej vlnovej dĺžke.	36, 37,38, 39
Mössbauerova spektroskopia	Určenie valenčného a oxidačného stavu atómov, gradient elektrického poľa, fázové zloženie študovaných materiálov. Služi napríklad na stanovenie distribúcie $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^0$.	29, 37
Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	Identifikácia prvkového zloženia a oxidačného stavu prvkov na povrchu a vo vnútornej štruktúre nanočastíc. Prítomnosť C na povrchu môže indikovať prítomnosť polyfenolovej stabilizácie.	40, 41
Fourierova transformácia v infračervenej oblasti (FTIR)	Identifikácia funkčných skupín a charakterizácia chemickej štruktúry nanočastíc.	38, 39, 42
Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	Zistenie veľkosti, morfológie a mikroštruktúry nanočastíc.	38, 40, 43, 44
Rastrovací elektrónová mikroskopia (SEM)		
Energetická disperzná spektroskopia (EDS)	Identifikácia špecifických prvkov, ktoré môžu byť súčasťou nanočastíc. Poskytuje údaje o chemickom zložení vzorky, často sa používa kombinovane ako SEM-EDS.	40, 44
Röntgenová kryštalografia (XRD)	Sledovanie kryštalických fáz a štruktúr materiálov – polohy atómov, väzobnej dĺžky a uhlov v kryštalovej mriežke, rozlíšenie medzi kryštalickou a amorfnou štruktúrou.	38, 42, 44
Dynamický rozptyl svetla (DLS)	Stanovenie polydisperzity – rozsahu veľkostí nanočastíc meraním Brownovho pohybu.	38, 44

rastlinných matric, ich extraktov a vytvorených nanočastíc je dôležitým krokom nielen k úspešnej syntéze nanočastíc, ale aj k efektívnosti pri ich následnej aplikácii. Techniky, ktoré sa najčastejšie používajú na charakterizáciu syntetizovaných (bio)nanočastíc sumarizuje tab. II.

3. Kľúčové parametre pre rastlinnú syntézu nanočastíc

Napriek spomínaným výhodám biologickej syntézy nanočastíc, výzvou zostáva najmä čo najnižšia polydisperzita. Cieľom štúdií je vytvorenie stabilného systému na výrobu nanočastíc s homogénnou veľkosťou a morfológiou. Práve tvar a veľkosť sú parametre, ktoré limitujú efektívnosť nanočastíc pri aplikácii⁴⁵. Úprava reakčných podmienok (pH, teploty, inkubačnej doby, oxidačno-redukčných podmienok a zmiešavacích pomerov) patrí medzi základné optimalizačné kroky, ktoré môžu viesť k vysokému výťažku biokompatibilných nanočastíc s nízkou polydisperzitou⁴⁶.

Rastlinný materiál. Vhodné je použitie akéhokoľvek rastlinného materiálu bohatého na bioaktívne látky. Podľa dostupnej literatúry bolo na syntézu nanočastíc železa použité celé spektrum rastlín, no používajú sa najmä dvojkľúčolité rastliny^{23,47}. Pred samotnou biologickou syntézou je vhodné analyticky overiť prítomnosť, typ a koncentráciu polyfenolov. Základným úkonom je meranie fyzikálno-chemických vlastností extraktu, ako je pH a oxidačno-redukčný potenciál. Stanovenie jednotlivých typov polyfenolov môže byť realizované spektrofotometricky pomocou všeobecne známeho testu s činidlom Folin-Ciocalteu. Na identifikáciu bioaktívnych látok je vhodné využiť LC/MS/MS, či LC-ESI-MS/MS (cit.⁴⁸). Perron a Brumaghim²² sumarizujú potraviny/rastliny s najväčšou antioxidantnou aktivitou vzťahnutou na jednu porciu: zelený čaj, cvikla, kukurica, káva, biele víno, brokolica, mrkva, paradajky, brusnice, hrušky, hrozno, jablko, čerešne, melón, čučoriedky, banán, jahody, slivka, broskyňa, pomaranč, ananás a citrón.

Obsah polyfenolov a zmiešavacie pomery. Výťažok bionanočastíc závisí od obsahu bioaktívnych látok, preto sú prvou voľbou pri syntéze rastliny známe svojim antioxidantným potenciálom či vysokým obsahom polyfenolov⁴⁹. Tvar a veľkosť budúcich častíc závisí aj od koncentrácie soli železa pridanej k rastlinnému extraktu. Čím menší bol pomer medzi objemom extraktu a roztokom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, tým menšie nanočastice vznikali. Pri pomere extraktu k roztoku $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10:1 ml sa sledoval vznik sférických častíc, pri opačnom pomere, 1:10 ml, zasa vznik doštičiek/tyčiek³¹. Ukázalo sa, že redukčná efektívnosť nanočastíc sa zvyšovala s rastúcou koncentráciou prekursora železa pri príprave nanočastíc²⁹, no v inom prípade sa sledovala inhibícia tvorby nanočastíc, ak koncentrácia polyfenolov presiahla 1 % (cit.⁵⁰).

pH. Tvar a veľkosť nanočastíc sa dá regulovať zmenami pH média, no tiež platí, že optimum sa líši od rastliny k rastline. Zmeny pH vedú k zmenám v náboji prírodných fytochemikálií, čo ďalej ovplyvňuje ich väzobnú schop-

nosť a schopnosť redukcie kovových iónov počas syntézy nanočastíc, a teda aj morfológiu, výťažok nanočastíc a polydisperzitu⁴⁰. Príliš nízke pH vedie k vzniku väčších nanočastíc, pretože je počas nukleácie k dispozícii menej aktívnych funkčných skupín ako pri vyššom pH (cit.⁴). Aby mohli dochádzať k väzbe kovu, hydroxylové skupiny polyfenolov musia byť deprotonované. Polyfenoly sú ľahko deprotonovateľné pri fyziologickom pH v prítomnosti železa a tvoria veľmi stabilné komplexy. Keď dochádza k znižovaniu pH, H^+ ióny ovplyvňujú protonačný stav polyfenolových ligandov a znižujú ich schopnosť chelatovať kov. Pri čajovom extrakte s pH 5 bola stechiometria reakcie medzi železom a kyselinou gallovou 1:2, pri pH 7 1:3 a pri pH 1 reakcia neprebíhala vôbec. Po prídavku síranu železnatého do čaju sa viac ako 90 % železa komplexovalo s polyfenolmi⁵¹. Tvorba nanočastíc pri nízkom pH tiež môže viesť k neželanej klastracii, no stabilné nanočastice železa boli pripravené aj z extraktu jačmeňa (*Hordeum vulgare*) prídavkom 40 mmol citrátového pufru s pH 3,0 (cit.⁵²). V opačnom prípade, pri alkalickom pH, môže byť v roztoku vyšší podiel záporne nabitých funkčných skupín, ktoré sú schopné účinne viazať a redukovať ióny a tým dochádza k syntéze väčšieho množstva nanočastíc⁵³.

Inkubačná doba. Dôkazom priebehu reakcie medzi polyfenolmi a prekursorom železa je rýchlosť, v niektorých prípadoch okamžitá zmena farby reakčného média zo svetlej na čiernu, tmavohnedú, či tmavofialovú. K tvorbe nanočastíc a ich uštalovaniu však môže dochádzať aj v priebehu niekoľkých hodín či dní. Závisí to predovšetkým od použitej rastlinnej matrice, koncentrácie a charakteru bioaktívnych látok podieľajúcich sa na reakcii³⁷, pričom platí, že železo je limitujúci reaktant⁵¹. V čase sa môže meniť napríklad absorpčné maximum nanočastíc či percentuálna distribúcia $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ (cit.³⁷).

Teplota. Ďalším dôležitým parametrom je teplota. Všeobecne platí, že so zvyšovaním reakčnej teploty sa znižuje veľkosť syntetizovaných nanočastíc⁵³. Solmošiová a spol.³⁰ syntetizovali bionanočastice železa z extraktu listov magnólie pri rôznych hodnotách pH (3, 7 a 11) a rôznej teplote extrakcie (80 a 100 °C). Najväčší výťažok bionanočastíc bol dosiahnutý pri neutrálnom pH a nižšej extrakčnej teplote (80 °C). Väčšina štúdií uvádza prípravu extraktu pri teplote nižšej ako bod varu vody, aby nedošlo k volatilizácii biologicky aktívnych látok.

Stabilizácia. Aktuálny výskum potvrdzuje, že fytogénne nanočastice sú oveľa stabilnejšie ako konvenčne syntetizované nanočastice⁵⁴. Výhodou rastlinnej syntézy nanočastíc je, že hydroxyskupiny polyfenolov nevystupujú len ako redukčné činidlo, ale tiež obaľujú vznikajúce nanočastice, čím sa značne predlžuje ich reaktívny polčas³¹. Vzniknutý „povlak“ slúži ako bariéra a zabraňuje zhluokovaniu častíc elektrostatickou a/alebo sférickou repulziou, tie sú následne mobilnejšie a reaktívnejšie. Bez stabilizácie by prevládli iónové sily medzi časticami a dochádzalo by ku vzniku mikroagregátov. Síce pridanou hodnotou bionanočastíc je práve stabilizácia polyfenolmi, ale aj bionanočastice možno modifikovať za účelom ešte väčšej stability. Vo všeobecnosti sa na stabilizáciu používajú (a) syntetické

polyméry – polyvinylidén fluorid (PVDF), polyvinylpyrolidón (PVP), karboxymetyl celulóza (CMC), kyselina polyakrylová (PAA); (b) prírodné materiály a polyméry – xantánová guma, guarová guma, guma karaya, škrob, íly (montmorillonit), chitozan; a (c) surfaktanty – dodecylsírán sodný (SDS), Tween-80, či dodecylbenzénsulfonát (SDBS)^{3,55,56}. Rastlinné polyfenoly možno využiť ako stabilizačné činidlo pri bórhydridovej syntéze. Jednokrokovou syntézou nanočastíc z bórhydridu draselného v prítomnosti extraktu z hroznových semien sa získali stabilizované nanočastice, ktoré sa v porovnaní s nanočasticami bez extraktu agregovali a oxidovali pri aplikácii na degradáciu priemyselného farbiva v oveľa menšej miere⁵⁶.

Ekonomické zhodnotenie. Doteraz zosumarizované informácie naznačujú, že zelená syntéza je ekologicky prijateľnejšia a lacnejšia. Pri posudzovaní životného cyklu syntézy nanočastíc – tzv. LCA analýzy (cena syntézy a jej vplyv na životné prostredie) sa porovnávala zelená syntéza nanočastíc s tradičnou, bórhydridovou metódou. Sledovali sa štyri kategórie: vplyv na klimatickú zmenu, kvalitu ekosystémov, ľudské zdravie a prírodné zdroje, pričom vo všetkých kategóriách mala o viac ako 50 % nižší environmentálny dopad práve zelená syntéza. Pri zelenej syntéze je kritickým bodom extrakčný proces, ktorý je najnáročnejší na spotrebu energie – najčastejšie sa realizuje pri 80 °C, avšak je pravdepodobné, že aj pri nižších extrakčných teplotách by sa dosahovali dostatočné výťažky bioaktívnych látok. Pri tradičnej syntéze je kritickým použitie bórhydridu sodného, a to najmä kvôli jeho vysokej cene. Zároveň sa potvrdilo, že zelená syntéza je ekonomicky oveľa výhodnejšia. Cena na produkciu 1 g nanočastíc bola pri zelenej syntéze vyčíslená na 0,11 eur, pri bórhydridovej na 0,95 eur, pričom najdrahší je práve substrát – NaBH₄ (cit.⁵⁷). Porovnávajúc bórhydridovú syntézu s ďalšími metódami syntézy nanočastíc – s mletím a chemickou redukciovou plynným vodíkom – vychádza bórhydridová syntéza ako environmentálne najneprijateľnejšia, no napriek tomu ide z hľadiska udržateľnosti o neutrálnu metódu⁵⁸.

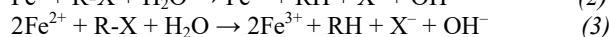
4. Aplikácia (bio)nanočastíc železa pri dekontaminácii znečisteného životného prostredia

Nanotechnologické aplikácie sa podieľajú na vytváraní udržateľného životného prostredia. Synteticky pripravené nanočastice sú už aj v súčasnosti hojne využívané pri remediácii podzemných vôd kontaminovaných alifatickými chlórovanými uhlíkovými, ropnými látkami a pod.^{42,59,60}. Použitie nanočastíc rozširuje rozsah dostupných technológií a poskytuje konkrétne výhody – nedochádza iba k degradácii, transformácii a imobilizácii kontaminantov, ale nanočastice prenikajú aj do nedostupných miest a podporujú biotickú degradáciu⁵⁵. Podľa US EPA (Environmental Protection Agency) je nZVI najpoužívanejší nanomateriál pri *in situ* aplikácii⁶¹. Zhromaždením dos-

tatočného množstva poznatkov z úspešných dekontaminácií v mikrokozme a mezokozme použitím bionanočastíc bude možné zvažovať náhradu syntetických nanočastíc za bionanočastice aj pri aplikácii *in situ*. Bionanočastice železa pripravené fytoogennou syntézou sa v mikrokozme aplikovali za účelom odstránenia priemyselných farbív, ťažkých kovov, chlórovaných uhlíkov, či dekontamináciu odpadových vôd – samostatne, alebo ako katalyzátor Fentonovej reakcie s peroxidom vodíka³. Nezávisle od spôsobu prípravy, nanočastice ako remediálny nástroj môžu mať tri mechanizmy pôsobenia, vďaka ktorým sa dá cieľiť na takmer všetky skupiny kontaminantov⁵⁵:

(1) *fyzikálny spôsob* zahŕňa adsorpciu a imobilizáciu vďaka ich veľkému povrchu a vysokej reaktivite. Adsorpcia môže prebiehať ako chemisorpcia závislá na povahe väzby medzi adsorbátom a adsorbentom (van der Waalsove sily, kovalentné väzby, alebo elektrostatická príťažlivosť); používa sa najmä pri ťažkých kovoch, ktoré sa efektívne adsorbujú na oxidy a hydroxidy železa vznikajúce počas oxidácie železného nanomateriálu^{4,43}.

(2) *detoxifikačný spôsob* je založený na katalyzovaní chemického rozkladu, ktorý vedie k transformácii na menej škodlivé produkty, pričom dominantným mechanizmom sú oxidačno-redukčné reakcie (uplatňuje sa najmä pri nZVI a remediácii halogenovaných kontaminantov). Reaktivita nZVI je determinovaná koróziou Fe⁰ vo vodnom prostredí, pri ktorej vzniká Fe²⁺ a Fe³⁺ (reakcie (2) a (3)). Dehalogenačná schopnosť závisí na oxidačnej kinetike jadra Fe⁰ a elektrónovom transfere z jadra na halogenované organické zlúčeniny (R-X). Navyše, vznikajúce železnaté ióny (Fe²⁺) sú schopné pomaly dehalogenovať alkyly s halogenovými substitúciami. Tieto reakcie sa uplatňujú aj pri iných zlúčeninách, napríklad nitroarómatoch a iónoch ťažkých kovov. Keďže životnosť nZVI je limitujúcim parametrom ich efektivity pri remediácii, zvyknú sa používať simultánne s činidlami, ktoré sprostredkujú výmenu elektrónov, napr. s humínovými kyselinami, riboflavínom, a granulovaným aktívnym uhlím⁵⁵.



(3) *v súčinnosti s biotou* – nanočastice asistujú biotickým degradáciám zvyšovaním biodostupnosti kontaminantov a ich transformáciou na látky dostupnejšie pre bioremediáciu. Korózia oxidov železa poskytuje postačujúce množstvo Fe²⁺ nevyhnutného pre mikrobiálnu proliferáciu. Vodivé a polovodivé nanočastice môžu slúžiť ako donor elektrónov na uľahčenie medzidruhového elektrónového transferu, fenoménu známeho ako elektrická syntropia⁵⁵.

Nanoremediácia tvorí iba segment celkovej remediáčnej stratégie, ktorá môže obsahovať chemické, fyzikálne či biologické techniky aplikované synergicky, alebo sekvenčne; použitie jedinej remediáčnej technológie totiž málokedy postačuje na splnenie sanačných limitov⁵⁵. Vývoj remediálnych technológií v posledných rokoch smeruje najmä k zeleným, cirkulárnym technológiám, medzi ktoré spadajú aj rôzne hybridné či integrované prístupy. Tie môžu byť z hľadiska mechanizmu účinku založené napr. na kombinácii fyzikálno-chemických degračných prístupov

s biologickými. Konkrétnym príkladom je sekvenčná aplikácia nanočastíc nulmocného železa a špecializovaných bakteriálnych kmeňov za účelom odstránenia halogénovaných organických kontaminantov⁶². Baktérie majú pre svoje pôsobenie pomerne úzke optimum pH, preto je pri príprave nanočastíc dôležité brať do úvahy aj ich následné využitie vzhľadom na možnú kombináciu s ďalším, omnoho citlivejším systémom (Horváthová a spol., pripravované). Jedným z hlavných nedostatkov fytoenzymy je spotreba rastlín alebo ich častí a ich likvidácia. Zabrániť sa tomu dá využitím rôznych potravinárskych, poľnohospodárskych či farmaceutických vedľajších produktov/odpadov, ktoré stále obsahujú bioaktívne látky aj po ich primárnom spracovaní^{57,63}. Nadizajnovanie technológie, ktorá by dokázala spracúvať veľké objemy takýchto vedľajších produktov a pripravovať z nich bionanočastice ako dekontaminačný nástroj, je ďalším perspektívnym pilierom cirkulárnej ekonomiky. Navyše, rastlinné zvyšky po extrakcii možno kompostovať, prípadne spracovať na biochar⁶⁴, či hydrochar⁶⁵, čo sú materiály taktiež využiteľné pri rôznych remedičných technikách. Na prípravu rastlinných bionanočastíc sa v posledných rokoch intenzívne sústreďuje pozornosť mnohých výskumných tímov. Konkrétne príklady spolu s potenciálom k environmentálnej aplikácii sú sumarizované v prehľadových štúdiách^{3,54,63}.

5. Osud (bio)nanočastíc železa v životnom prostredí

Zlúčeniny železa majú v životnom prostredí bohaté zastúpenie a považujú sa za prirodzené a neškodlivé. Avšak po prevedení do nanorozmerov ide o extrémne reaktívny materiál (najmä nZVI), a to hlavne v prostredí bez prístupu kyslíka. Platí nepriama úmera – čím menšie sú nanočastice, tým je vyššia koncentrácia aktívnych miest na ich povrchu a aj efektívnosť odstraňovania kontaminantov. Je potrebné brať do úvahy aj ďalšie premenné – zloženie, povrchovú modifikáciu, resp. stabilitu nanočastíc, ich dávku, mobilitu v sanovanom prostredí, či tendenciu k agregácii. Čím väčší je rozmer nanočastíc alebo ich agregátov, tým nižšia je ich mobilita, pretože sa ľahšie zachytávajú v malých póroch horninového prostredia. Ich upchávanie môže spôsobiť zvýšené preferenčné prúdenie vo väčších póroch, čoho dôsledkom môže byť zvýšený transport. Vzhľadom na komplexnú a heterogénnu povahu pôd a sedimentov neexistujú v súčasnosti dostatočné modely na predpovedanie transportu a distribúcie nanočastíc, štúdie sa skôr zameriavajú na jednoduchšie modelové prostredia⁶⁵. Transport nanočastíc v poréznom prostredí môže byť popísaný tromi mechanizmami: (a) priamy kontakt nanočastíc s pôdnymi časticami; (b) gravitačná sedimentácia; (c) difúzia ako dôsledok Brownovho pohybu⁵⁵. Na transport a distribúciu nanočastíc vplyva aj ich tvar, veľkosť, zeta potenciál ζ , bod nulového náboja pH_{PZC} a povrchová energia. Ďalšie vlastnosti sa odvíjajú od toho, či je povrch nanočastíc modifikovaný spôsobom, ktorý by mohol viesť k zmene povrchového správania⁶⁵. Znižovanie mobility spôsobujú aj nasledovné javy: (a) iónová sila roztoku – ak

prevládajú van der Waalove sily nad odpudivými silami medzi časticami, dochádza k ich agregácii; (b) prítomnosť Ca^{2+} a Mg^{2+} , ktoré napomáhajú pri vytváraní väzieb medzi nanočasticami navzájom, ale aj medzi nanočasticami a organickými látkami; zároveň neutralizujú ζ potenciál, čím dochádza k vzniku agregátov v širšom rozsahu pH (cit.⁶⁵). K agregácii dochádza najmä krátko po aplikácii nanočastíc, keď je ich koncentrácia lokálne vysoká a prevláda homoagregácia (zhlukovanie nanočastíc navzájom) nad heteroagregáciou (zhlukovanie nanočastíc s inými štruktúrami horninového prostredia). Efektívnosť nanoremediácie do veľkej miery ovplyvňuje aj sklon nanočastíc k rozpúšťaniu. Profil rozpúšťania závisí od veľkosti 20–30 nm dominujú medzi fázovými, tzv. Gibbs-Thomsonove efekty, čo znamená, že menšie častice sa rozpúšťajú pri nižšej teplote⁵⁵. Po injektácii nastáva pomerne rýchla oxidácia nanočastíc za vzniku štruktúry tzv. jadro-obal, kedy v prípade nZVI je jadro tvorené Fe^0 a obal vrstvou oxidov/hydroxidov železa, ktorá postupne narastá v čase. Uvoľňovanie Fe^{2+} a Fe^{3+} je sprevádzané následnou postupnou oxidáciou na nerozpustné železné druhy, ako maghemit, magnetit a lepidokrokit a i. Ak sú nanočastice povrchovo modifikované, postupom času bude dochádzať k biotickej a abiotickej degradácii stabilizačných molekúl. Pri dizajnovaní remediácie technológie sa úsilie sústreďuje najmä na doručenie nanočastíc do kontaminovanej zóny predtým, ako vytvoria klastre tak veľké, že nebudú schopné transportu v podzemnej vode, a na elimináciu ich reakcie s vodou a/alebo kyslíkom⁵⁵. Nanočastice sa môžu akumulovať v živých organizmoch, migrovať na veľké vzdialenosti a sedimentovať na dne vodných nádrží, prípadne byť nosičmi iných kontaminantov⁵. Zvýšenú pozornosť je preto potrebné venovať potenciálnej toxicite nanočastíc. Po ich aplikácii dochádza k modifikácii vlastností prostredia – indukujú silno redukčnú atmosféru a anoxiu produkciu ROS v prítomnosti kyslíka, čo môže vyvolať oxidatívny stres. Sprievodným javom môže byť zvýšenie koncentrácie iónov železa a zníženie koncentrácie rôznych zlúčenín esenciálnych pre prítomné mikrobiálne populácie. Napríklad vo vodnom systéme môže ísť o tvrdosť vody, biochemickú spotrebu kyslíka, pH, alkalinitu a podiel organickej hmoty. Redukcia niektorých polutantov môže viesť k vzniku toxickejších materiálov, ako bola pôvodná kontaminácia. Príkladom je redukčná dechlorácia perchlóretánu (PCE) na vinylchlorid, ktorý je toxickejší ako pôvodný polutant. Zmena mikrobiálneho zloženia však nemusí byť zásadne negatívna. Mnoho dôležitých faktorov musí byť posúdených už pred samotnou aplikáciou nanočastíc, preto je dôležitá realizácia pilotných testov¹⁰. Auffan a spol.⁶⁶ skúmali cytotoxicitu rôznych oxidačných stavov nanočastíc železa (nZVI, magnetit, hematit) voči G^- baktérii *Escherichia coli*. Toxicita nZVI bola vyššia ako v prípade oxidov, a to z dôvodu, že pri oxidácii nZVI dochádza k oxidatívnejmu stresu kvôli prítomnosti ROS. Medzi ne patria nestabilné superoxidové radikály, hydroxylové radikály a voľne rozptýlený peroxid vodíka s dlhou životnosťou, ktorý sa adsorbuje na bunkovej membráne a narúša funkčnosť bunky. nZVI spôsobujú neustále narušenie bunkových membrán, čo vedie k podpore biocídnych efektov

Fe^{2+} (cit.³). So zvyšujúcou sa koncentráciou nZVI pri expozícií bakteriálneho kmeňa *Pseudomonas putida* F1 sa sledovalo znižovanie počtu baktérií, pričom pri najvyššej koncentrácii nZVI (5 g l^{-1}) bola viabilita baktérií kompletne inhibovaná. Po expozícii nZVI sa sledovali zmeny v bunkovej membráne, dochádzalo najmä k znižovaniu jej priepustnosti konverziou *cis*-mastných kyselín na *trans*-izoméry, čím sa bunky snažili kompenzovať fluidizačný vplyv nZVI. Opakovaná expozícia nízkou koncentráciou nZVI ($0,1 \text{ g l}^{-1}$) indukovala bunkové procesy vedúce k vzniku perzistentného fenotypu *P. putida* F1, čo sa prejavovalo menšími kolóniami, pevnejšou membránou a vyššou toleranciou k prítomnosti nZVI (cit.⁶⁷). Z uvedeného vyplýva, že (mikro)organizmy sú schopné aktivovať mechanizmy na kompenzáciu potenciálne negatívneho vplyvu nanočastíc a na zmenené prostredie sa adaptovať. To je výhodné najmä pri opakovanej aplikácii nanočastíc do životného prostredia, prípadne pri cielelom použití bakteriálnych kmeňov a nanočastíc v rámci jednej remediácie technológie. Výskumy naznačujú, že na to, aby sa znížilo riziko plynuce z prítomnosti nanočastíc železa v životnom prostredí, je vhodné orientovať sa pri sanačných zásahoch na biogénne nanočastice. Viaceré experimenty potvrdzujú, že bionanočastice sú menej toxické v porovnaní so syntetickými. Nadagouda a spol.³¹ porovnávali toxicitu bionanočastíc (nZVI) pripravených z extraktu zeleného čaju s nZVI pripravenými tradičnou bórhidridovou redukciou. Na porovnanie ich toxicity sa použili dva ekotoxikologické testy – laktátovo dehydrogenázový (LDH) a test s metyltetrazóliom (MTS) za účelom vyhodnotenia mitochondriálnej funkcie a membránovej integrity v ľudských keratinocytoch *in vitro*. Bionanočastice v porovnaní so syntetickými nevykazovali žiadnu toxicitu, dokonca indukovali proliferáciu buniek ešte pri takej koncentrácii nZVI ($100 \mu\text{g ml}^{-1}$), kedy už pri syntetickom nZVI dochádzalo k inhibícii. Markova a spol.³⁷ porovnávali vplyv rastlinných nanočastíc železa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) na rôzne testované organizmy, konkrétne cyanobaktérie (*Synechococcus nidulans*), zelené riasy (*Pseudokirchneriella subcapitata*) a bezstavovce (*Daphnia magna*). Výsledky toxikologických testov preukázali v rozpore s predošlými zisteniami negatívny vplyv nanočastíc zo zeleného čaju. Štúdie naznačujú, že bionanočastice môžu byť bezpečnejšie pre ľudí a živočíchov ako syntetické nanočastice, no v literatúre stále nie je dostatok poznatkov na dôkladné vyhodnotenie.

6. Záver

Výskum z posledných rokov naznačuje a je aj všeobecne uznávané, že extrakty rastlín s obsahom polyfenolov sa môžu použiť na úspešnú syntézu bionanočastíc železa. Pridanou hodnotou rastlinných bionanočastíc v porovnaní so syntetickými je okrem jednoduchej prípravy aj stabilizácia naviazaním niekoľkých biologicky aktívnych skupín, ktoré poskytujú ochrannú vrstvu a môžu zvýšiť ich účinnosť pri aplikácii. Fytogénna syntéza nanočastíc je ekonomicky výhodná a environmentálne prijateľná s poten-

ciálnym využitím širokého spektra rôznych rastlinných matric, pričom najperspektívnejšie je orientovať sa na rastlinné odpady, resp. vedľajšie produkty výroby z rôznych priemyselných odvetví. Účinnosť syntetických nanočastíc železa pri dechlorácii organických kontaminantov, ako aj rozklade napr. ropných uhľovodíkov v podzemných vodách, je už potvrdená a takýto typ nanoremediácie sa používa aj priamo v kontaminovanom prostredí. Bionanočastice sa overujú zatiaľ v mikrokozme, napr. v reálne kontaminovaných sedimentoch, ale za definovaných laboratórnych podmienok. Najväčšou výzvou pri práci s nanočasticami však naďalej ostáva optimalizácia ich veľkocapacitnej produkcie a úprava do takej podoby, ktorá by umožnila čo najefektívnejšiu aplikáciu v reálnych *in situ* podmienkach, teda priamo na mieste kontaminácie.

LITERATÚRA

1. Chatterjee A., Kwatra N., Abraham J., v knihe: *Phytonanotechnology, Challenges and Prospects* (Thajuddin N., Mathew S., ed.), kap. 8, str. 143, Elsevier, Amsterdam 2020.
2. Kaushik N. T., Snehit S. M. M. S., Rasesh Y., Parikh M. S.: *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 10, 1 (2009).
3. Saif S., Tahir A., Chen Y.: *Nanomaterials* 6, 209 (2016).
4. Dikshit P. K., Kumar J., Das A. K., Sadhu S., Sharma S., Singh, S., Gupta P. K., Kim B. S.: *Catalysts* 11, 902 (2021).
5. Stefaniuk M., Oleszcuk P., Ok Y.S.: *Chem. Eng. J.* 287, 618 (2016).
6. Shan G., Yan S., Tyagi R., Surampalli R., Thang T.: *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manage.* 13, 110 (2009).
7. Li S., Yan W., Zhang W.: *Green Chem.* 11, 1618 (2009).
8. Monga Y., Kumar P., Sharma R. K., Filip J., Varma R. S., Zbořil R., Gawandle M. B.: *ChemSusChem* 13, 3288 (2020).
9. Wang C.-B., Zhang W.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2154 (1997).
10. Pasinszki T., Krebsz M.: *Nanomaterials* 10, 917 (2020).
11. Hoch L. B., Mack E. J., Hydutsky B. W., Hershman J. M., Skluzacek J. M., Mallouk T. E.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 2600 (2008).
12. Zhang B., Wang Q., Zhang G., Liao S., Wang Z., Li G.: *Plasma Sci. Technol.* 17, 876 (2015).
13. Jamei M. R., Khosravi M. R., Anvaripour B.: *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 8, 767 (2013).
14. Chen S.-S., Hsu H.-D., Li C.-W.: *J. Nanopart. Res.* 6, 67 (2013).
15. Dorchech S. K., Vahabi K.: v knihe: *Fungal Metabolites* (Mérillon J. M., Ramawat K., ed.), str. 395, Springer, Cham 2016.
16. Ebrahiminezhad A., Zare-Hoselnabadi A., Berenjian A., Ghasemi Y.: *Green Process Synth.* 6, 469 (2017).
17. Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Dwivedi R. P., Al Othman Z. A., Mola G. T.: *J. King*

- Saud Univ., Sci. 31, 257 (2017).
18. Gardea-Torresdey J. L., Parsons J. G., Gomez E., Peralta-Videa J., Troiani H. E., Santiago P., Yacamán M. J.: Nano Lett. 2, 397 (2002).
 19. Bali R., Harris A. T.: Ind. Eng. Chem. Res. 49, 12762 (2010).
 20. Usman K., Al-Ghouti M. A., Abu-Dieyeh M. H.: Sci. Rep. 9, 5658 (2019).
 21. Parker H. L., Rylott E. L., Hunt A. J., Dodson J. R., Taylor A. F., Bruce N. C., Clark J. H.: PLoS One 9, e87192 (2014).
 22. Perron N. R., Brumaghim J. L.: Cell Biochem. Biophys. 53, 75 (2009).
 23. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Sajjadi S., Atarod M., Issaabadi Z., v kniže: *Introduction to Green Nanotechnology* (Ersoz M., ed.), kap. 5, str. 145, Elsevier, Amsterdam 2019.
 24. Sunardi A., Rahardjo S. B., Inayati: J. Environ. Earth Sci. 7, 8 (2017).
 25. Shankar S. S., Rai A., Ahmad A., Sastry M.: J. Colloid Interface Sci. 275, 496 (2004).
 26. Duan H., Wang D., Li Y.: Chem. Soc. Rev. 44, 5778 (2015).
 27. Baker S., Rakshith D., Kavitha K. S., Santosh P.: Bioimpacts 3, 111 (2013).
 28. Wang Z.: ACS Sustainable Chem. Eng. 1, 1551 (2013).
 29. Okaes J. S.: *Investigation of Iron Reduction by Green Tea Polyphenols for Application in Soil Remediation, Master's Thesis*, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, USA, 2013.
 30. Solmošiová M., Hrdličková L., Proušek J.: *Celoslovenská študentská vedecká konferencia Aplikované prírodné vedy 9. 11. 2016*, str. 47, Bratislava 2016.
 31. Nadagouda M. N., Castle A. B., Murdock R. C., Husain S. M., Varma R. S.: Green Chem. 12, 114 (2010).
 32. Shankar S. S., Rai A., Ahmad A., Sastry M.: J. Colloid Interface Sci. 275, 496 (2004).
 33. Nam K. T., Kim D. W., Yoo P. J., Chiang C. H. Y., Meethong N., Hammond P. T.: Science 312, 885 (2006).
 34. Singh P., Kim Y. J., Wang Ch., Mathiyalagan R., Yang D. Ch.: Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 44, 1469 (2015).
 35. Singh P., Kim Y. J., Wang Ch., Mathiyalagan R., Yang D. Ch.: Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 4, 1949 (2015).
 36. Mittal A. K., Chisti Y., Banerjee U. Ch.: Biotechnol. Adv. 31, 346 (2013).
 37. Markova Z., Novak P., Kaslik J., Plachtova P., Brazdova M., Jancula D., Machalova Siskova K., Machala L., Marsalek B., Zboril R.: ACS Sustainable Chem. Eng. 2, 1674 (2014).
 38. Abdelfatah A. M., Fawzy M., Eltaweil A. S., El-Khouly M. E.: ACS Omega 6, 25397 (2021).
 39. Batool F., Iqbal M. S., Khan S.-U.-D., Khan J., Ahmed B., Qadir M. I.: Sci. Rep. 11, 22132 (2021).
 40. Desalgen B., Megharaj M., Chen Z., Naidu R.: Heliyon 5, e01750 (2019).
 41. Guo B., Li M., Li S.: Sci. Rep. 10, 7382 (2020).
 42. Murgueitio E., Cumbal L., Abril M., Izquierdo A., Debut A., Tinoco O.: J. Nanotechnol. 2018, 4184769.
 43. Ahamed I. N., Anbu S., Vikraman G., Nasreen S., Muthukumari M., Munish Kumar M.: Life Sci. Arch. 2, 549 (2016).
 44. Liu J., Peng Ch., Shi X.: Environ. Pollut. 293, 118565 (2022).
 45. Singh P., Kim Y. J., Singh H., Wang Ch., Hwang K. H., El-Agamy Farh M., Yang D. Ch.: Int. J. Nanomed. 10, 2567 (2015).
 46. Gurunathan S., Han J., Park J. H., Kim J.-H.: Nanoscale Res. Lett. 9, 248 (2014).
 47. Singh P., Kim Y.-J., Zhang D., Yang D.-Ch.: Trends Biotechnol. 34, 588 (2016).
 48. Bibi I., Nazar N., Ata S., Sultan M., Ali A., Abbas A., Jilani K., Kamal S., Sarim F. M., Khan M. I., Jalal F., Iqbal M.: J. Mater. Res. Technol. 8, 6115 (2019).
 49. Kharisova O. V., Dias H. V. R., Kharisov B. I., Perez B. O.: Trends Biotechnol. 31, 240 (2013).
 50. Jaén J. A., González L., Vargas A., Olave G.: Hyperfine Interact. 148, 227 (2003).
 51. Dueik V., Chen B. K., Diosady L. L.: J. Food Qual. 2017, 1805047.
 52. Makarov V. V., Love A. J., Sinitsyna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliany M. E., Kalinina N. O.: Acta Nat. 6, 35 (2014).
 53. Kaviya S., Santhanalakshmi J., Viswanathan B., Muthumary J., Srinivasan K.: Spectrochim. Acta, Part A 79, 594 (2011).
 54. Priya N., Kaur K., Sidhu A. K.: Front. Nanotechnol. 3, 655062 (2021).
 55. Marcon L., Oliveras J., Puentes V. F.: Sci. Total Environ. 791, 148324 (2021).
 56. Gao J. F., Li H., Pan K., Si Ch.: RSC Adv. 6, 22526 (2016).
 57. Martins F., Machado S., Albergaria T., Delerue-Matos C.: Int. J. Life Cycle Assess. 22, 707 (2017).
 58. Visentin C., da Silva Trentin A. W., Braun A. B., Thomé A.: Environ. Pollut. 268 B, 115915 (2021).
 59. Mueller N. C., Braun J., Bruns J., Černík M., Rissing D.: Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 550 (2012).
 60. Fu F., Dionysiou D. D., Liu H.: J. Hazard. Mater. 267, 194 (2014).
 61. Ahamed I. N.: J. Crit. Rev. 1, 36 (2014).
 62. Horváthová H., Lászlóvá K., Dercová K.: Water Air Soil Pollut. 230, 204 (2019).
 63. Mondal P., Anweshan A., Kumar Purkait M.: Chemosphere 259, 127509 (2020).
 64. Pradhan S., Abdelaal A. H., Al-Ansari T., Mackey H. R., McKay G.: Biochar 2, 439 (2020).
 65. Šebesta M., Kolenčík M., Matuš P., Kořenková L.: Chem. Listy 111, 322 (2017).
 66. Auffan M., Achouak W., Rose J., Roncato M.-A., Chanéac C., Waite D. T., Masion A., Woicik J. C., Wiesner M. R., Bottero J.-Y.: Environ. Sci. Technol. 42, 6730 (2008).
 67. Kotchaplai P., Khan E., Vangani A. S.: Environ. Sci. Technol. 51, 7804 (2017).

H. Horváthová^{a,b}, K. Dercová^c, M. Tlčíková^c, and M. Hurbanová^c (^a *Department of Geochemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, Bratislava, Slovakia*, ^b *The Centre of Environmental Services, Ltd., Bratislava, Slovakia*, ^c *Institute of Biotechnology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia*): **Biological Synthesis of Nanoparticles: Iron-based Plant Bionanoparticles and Their Use for Remediation of the Contaminated Environment**

It is known that nanoiron has a high reducing activity, due to which it can effectively dechlorinate organic pollutants and reduce toxic metals. Presently, nanoparticles are being synthesized by physical and chemical methods that use toxic substances and require high energy supply. The increasing global demand for sustainable and green tech-

nologies drives the development of biological methods that might overcome those limitations. In the case of nanoparticles, phyto-genic synthesis using plants or plant tissues can be carried out. The key role is played by bioactive substances present in plants and their interaction with iron precursors (ferric/ferrous salt). The present article provides a current insight into the process of the „green“ synthesis of nanoparticles, with the focus on the key parameters that should be taken into account during both the synthesis and environmental application.

Keywords: bionanoparticles, nanoremediation, nanoiron, green synthesis

● Horváthová H., Dercová K., Tlčíková M., Hurbanová M.: Chem. Listy 116, 405–415 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220405>