

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Možnosti „zelené syntézy“ v přípravě kovových nanočástic

Bakalářská práce

2023

Denisa Bejčková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Denisa Bejčková**
Osobní číslo: **C20055**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Možnosti "zelené syntézy" v přípravě kovových nanočástic**
Téma práce anglicky: **The potential of "green synthesis" in the preparation of metal nanoparticles**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte rešerši zabývající vlastnostmi a přípravou kovových nanočástic.
2. Popište možné využití postupů tzv. zelené syntézy v přípravě kovových nanočástic.
3. Zhodnoťte současnou situaci využití uvedených alternativních postupů a jejich možné další aplikace. Porovnejte klasické a alternativní přístupy z environmentálního hlediska.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lenka Janíková, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem „Možnosti „zelené syntézy“ v přípravě kovových nanočástic“ jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30.6.2023

Denisa Bejčková v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych ráda poděkovala paní Ing. Lence Janíkové, Ph.D. za její ochotu, trpělivost a odborné vedení mé bakalářské práce. Děkuji taktéž své rodině a přátelům, kteří mě při studiu podporovali.

ANOTACE

Tato práce přináší stručný úvod do problematiky týkající se nanočástic kovů a zejména do zhodnocení tzv. zelené syntézy, která představuje intenzivně studovanou oblast syntézy nanočástic během posledního desetiletí. Poskytuje také porovnání s klasickými metodami přípravy nanočástic. Studie byla zaměřena především na dopady na životní prostředí, nebyly však opomenuty ani další důležité aspekty, jako jsou ekonomické, kvalitativní nebo kvantitativní. V závěru jsou zhodnoceny výhody a nevýhody zelené syntézy a její využitelnost.

KLÍČOVÁ SLOVA

zelená syntéza, nanočástice, kovy, životní prostředí

TITLE

The potential of “green synthesis” in the preparation of metal nanoparticles

ANNOTATION

This work presented a brief introduction in nanoparticles of metals and their preparation. The aim of the thesis was an evaluation of green synthesis of metal nanoparticles, which has been intensively studied during the last decade. It also provided a comparison with classical methods of nanoparticles` preparation. The study mainly focused on the environmental impacts, but other important aspects such as economic, qualitative or quantitative were not overlooked. In conclusion, the advantages and disadvantages of green synthesis and its applicability were evaluated as well.

KEYWORDS

green synthesis, nanoparticles, metals, environment

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	8
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	9
ÚVOD.....	10
1 Nanočástice a nanomateriály	11
1.1 Klasifikace nanočástic a nanomateriálů	12
1.2 Fyzikální vlastnosti nanočástic	14
1.2.1 Vlastnosti a moderní aplikace kovových nanočástic	15
1.3 Zdroje nanočástic v prostředí	17
1.3.1 Zdroje nanočástic přírodního původu	17
1.3.2 Zdroje nanočástic antropogenního původu	19
1.4 Nanotoxicita a osud nanočástic v životním prostředí	20
1.4.1 Nanotoxicita kovových nanočástic	21
1.5 Klasické způsoby přípravy kovových nanočástic	22
2 Zelená syntéza nanočástic kovů/oxidů kovů	25
2.1 Mikroorganismy a jejich využití pro syntézu nanočástic kovů/oxidů kovů	26
2.1.1 Bakterie a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů	27
2.1.2 Houby a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů.....	31
2.1.3 Řasy a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů.....	33
2.1.4 Kvasinky a jejich využití k syntéze nanočástic kovů	35
2.1.5 Viry a jejich využití k syntéze nanočástic kovů	37
2.2 Rostliny a jejich využití pro syntézu nanočástic kovů/oxidů kovů.....	37
2.3 Srovnání klasických přístupů a zelené syntézy nanočástic	40
2.4 Zhodnocení využitelnosti zelené syntézy nanočástic.....	42
3 Závěr.....	44

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 - Klasifikace nanomateriálů na základě jejich rozměrů.	13
Obrázek 2 – Specifické povrchy dělených krychlí.	14
Obrázek 3 – Procesy syntéz nanočástic metodami top-down a bottom-up.	23
Obrázek 4 – Různé přístupy v přípravě nanočástic pomocí zelené syntézy.	26
Obrázek 5 – Schematický diagram principu syntézy nanočástic z mikroorganismů.	27
Obrázek 6 – Zjednodušený postup přípravy nanočástic zlata s využitím bakterií <i>Paracoccus haeundaensis</i> a jejich následné charakterizace pomocí transmisní elektronové mikroskopie (a), distribuce velikosti částic (b) a zeta potenciálu (c).	29
Obrázek 7 – Typy využívaných řas a tvary získaných nanočástic.	33
Obrázek 8 – Schematické znázornění syntézy nanočástic s využitím rostlin.	38
Obrázek 9 – Omezení v technologii zelené syntézy nanočástic.	40
Obrázek 10 – Použití zeleně syntetizovaných nanočástic v různých odvětvích.	43
Tabulka 1 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících bakterie.	30
Tabulka 2 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících mikromycety.	32
Tabulka 3 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících řasy.	35
Tabulka 4 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/sulfidů kovů využívajících kvasinky.	36
Tabulka 5 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících rostliny.	39
Tabulka 6 – Porovnání zelené syntézy nanočástic s klasickými metodami.	42

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A	povrch [m ²]
CVD	chemická depozice z par (chemical vapour deposition)
ČSN	česká technická norma
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
EU	Evropská unie
GS	zelená syntéza (green synthesis)
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci (International Organization for Standardization)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry)
NIR	blízká infračervená oblast (near infrared radiation)
NMs	nanomateriály (nanomaterials)
NPs	nanočástice (nanoparticles)
PM	polétavý prach (particulate matter)
PVD	nanášení odpařením z pevné fáze (physical vapour deposition)
r.	rod
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
SERS	povrchově zesílený Ramanovský rozptyl (surface enhanced Raman scattering)
SPR	povrchová plazmonová rezonance (surface plasmon resonance)
V	objem [m ³]
ŽP	životní prostředí

ÚVOD

Nacházíme se ve světě obklopeném nanočásticemi. Byly tu odjakživa, ale pojmenovat jsme je dokázali až relativně nedávno. Vznikají antropogenní činností, ale i přírodními vlivy. V posledních desítkách let jsou intenzivně studovány, ať už z pohledu jejich zdrojů, klasifikace, toxicity, ale i možných aplikací, kterých je, díky jejich výjimečným fyzikálně-chemickým vlastnostem, nepřeberné množství. Moderní technologie nám poskytují četné možnosti, jak nanočástice syntetizovat v průmyslovém měřítku pomocí metod označovaných jako top-down a bottom-up. Ty jsou klíčové v případě řízené výroby, kdy je možné snadno měnit podmínky, a tedy i určovat parametry finálních produktů. Stejně jako v jiných průmyslových výroбах ale i zde vzniká mnoho zdrojů znečištění. To má za následek neblahý vliv na biosféru a životní prostředí obecně. A právě proto byl výzkum posledního desetiletí zaměřen na druh syntézy, která by byla vůči životnímu prostředí šetrnější. Tento druh syntézy nazýváme „zelená“ (z angl. green synthesis) a spadá do konceptu tzv. zelené chemie, která v současné době představuje udržitelný směr tohoto hospodářského odvětví. Postupy zelené syntézy zahrnují kromě využití reakčních činidel přírodního původu, jako jsou extrakty z rostlin, bakterie či mikroskopické houby, také metody obecně s nižším dopadem na životní prostředí, např. prostřednictvím minimalizace nebezpečných chemikálií nebo snižováním energetické náročnosti daných procesů. Navíc i získané nanomateriály připravené těmito postupy často vykazují specifické vlastnosti využitelné v medicíně, odstraňování polutantů z prostředí, výrobě polovodičů nebo katalýze.

Cílem této bakalářské práce je přinést přehled využívaných metod v rámci „zelené“ syntézy nanočástic kovů nebo oxidů kovů, kriticky zhodnotit tyto přístupy a porovnat je s průmyslově využívanými metodami. Hlavním hlediskem pro srovnání je jejich dopad na životní prostředí, nicméně je zhodnoceno i hledisko ekonomické a časové, což jsou základní charakteristiky rozhodující o možném následném využití postupu v průmyslové výrobě.

1 Nanočástice a nanomateriály

Ačkoli jsou nanočástice (NPs, z angl. nanoparticles), resp. nanomateriály (NMs, z angl. nanomaterials) považovány za objev 20. století, dle historických pramenů je možné usoudit, že byly nevědomky využívány daleko dříve. Ať už to byli řemeslníci ve starověké Mezopotámii nebo umělci středověku a renesance, lidé využívali třpytivých a zdobných efektů částic, jejichž rozměry odpovídaly nebo se velmi blížily nanostrukturám, v každodenním životě [1-3]. Pravděpodobně nejznámějším příkladem starověkého použití NPs je Lykurgův pohár, který mění svou barvu podle toho, jak je umístěn světelný zdroj. Poměrně nedávná analýza poháru ukázala, že je tento jev způsoben právě obsahem zlatých a stříbrných NPs [3]. Již ve druhé polovině 19. století byly poskytnuty první vědecké popisy optických a dalších fyzikálních vlastností NPs. Ve 20. století byly pak dále zkoumány pomocí pokročilejších technik, díky nimž bylo dosaženo podrobnějších a přesnějších informací [1-3]. Díky své velikosti vykazují jedinečné vlastnosti, a tak mají vyrobené NPs četná uplatnění v různých oborech lidské činnosti počínaje lékařstvím přes strojírenství a katalýzu až po ochranu životního prostředí (ŽP) [2-5]. U některých z nich je totiž prokázáno, že fungují např. antimikrobiálně nebo insekticidně, mají tedy velký potenciál jakožto alternativa klasických pesticidů [3].

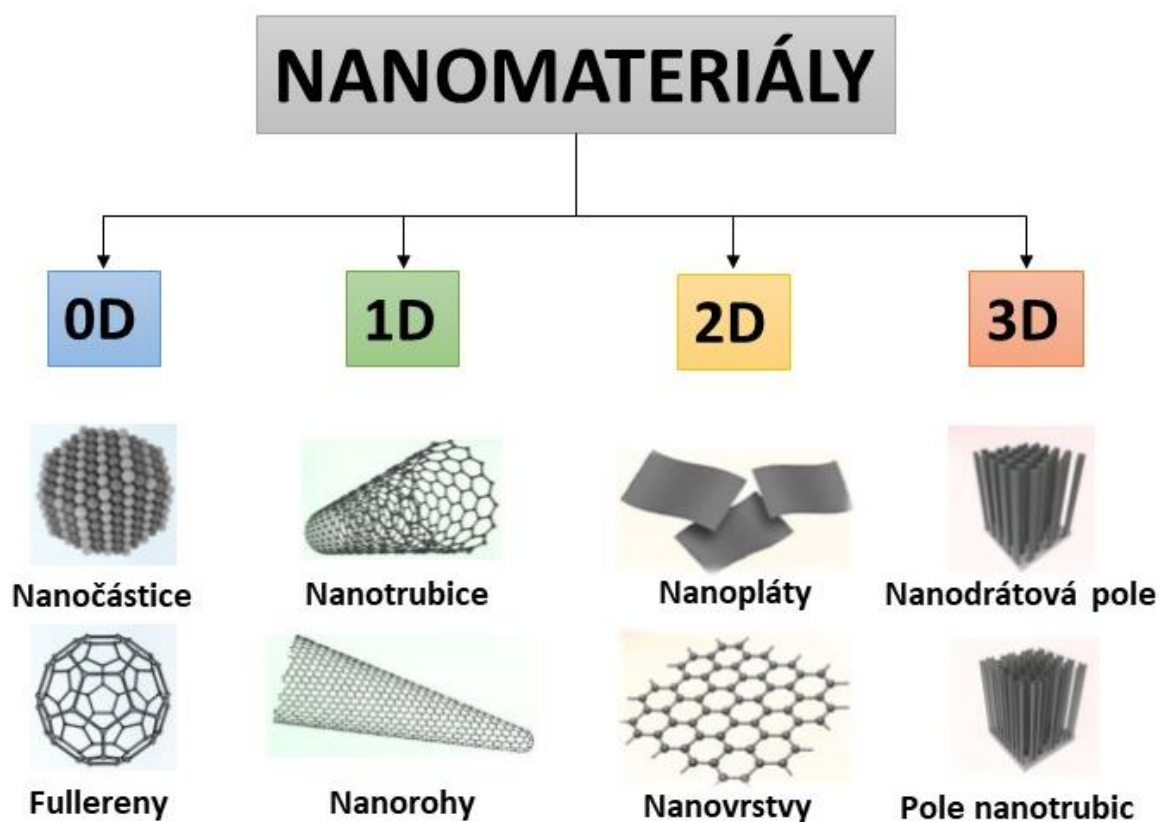
Obecná definice NPs bere v potaz pouze jejich velikost. Jedná se tedy o částice o maximální velikosti přibližně 100 nm v jakémkoli směru. Takto pojem definovala již v roce 2008 Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) [3,4]. Stejně tak Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) uvádí jako klíčovou charakteristiku NPs jejich velikost, a to v rozmezí od 1 do 100 nm, ačkoli se tak za určitých okolností mohou chovat i částice větší [2]. Česká technická norma ČSN P CEN ISO/TS 80004-1 [6] definuje nanostupnici jako „rozpětí velikosti přibližně od 1 nm do 100 nm“ a nanoobjekt jako „diskrétní části materiálu s jedním, dvěma nebo třemi vnějšími rozměry v nanostupnici“. Co se týká NMs, lze jejich strukturu definovat podle revidované definice nanomateriálu vydané Evropskou Unií (EU) v roce 2022. Podle ní [7] se „nanomateriálem rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo vyrobený materiál tvořený pevnými částicemi, které jsou přítomny samostatně nebo jako identifikovatelné částice v agregátech nebo aglomerátech, v němž 50 nebo více procent těchto částic ve velikostním rozdělení splňuje alespoň jednu z následujících podmínek: a) jeden nebo více vnějších rozměrů částice spadá do velikostního rozpětí 1 nm až 100 nm; b) částice má podlouhlý tvar, jako je tyčinka, vlákno nebo trubice, dva její

menší rozměry jsou menší než 1 nm a třetí rozměr je větší než 100 nm; c) částice má destičkovitý tvar, dva její vnější rozměry jsou menší než 1 nm a třetí rozměr je větší než 100 nm. Při určování velikostního rozdělení se nemusí brát v úvahu částice, které mají alespoň dva ortogonální vnější rozměry větší než 100 μm .”

1.1 Klasifikace nanočástic a nanomateriálů

Obecně lze NPs klasifikovat dle původu na přírodní, pocházející např. z prachových bouří, lesních požárů nebo sopečných erupcí, a antropogenní, uvolňující se např. z cigaretového kouře, spalovacích motorů nebo při demolicích [1,8]. Více je tento aspekt popsán v kapitole 1.3. Dále lze rozlišovat NPs dle jejich velikosti. Z tohoto hlediska je dělíme obvykle do 3 kategorií: 1) 1–10 nm, 2) 10–100 nm a 3) více než 100 nm. Tyto velikosti musí mít NP v každém svém rozměru. Větší částice můžeme dále označovat jako PM (z angl. particulate matter s českým ekvivalentem polétavý prach) s dolním indexem, který odpovídá maximální velikosti částice v μm , např. $\text{PM}_{2,5}$ značí částice menší než 2,5 μm , $\text{PM}_{0,1}$ značí částice menší než 0,1 μm , tedy 100 nm atd. [1]. Na velikostní dělení navazuje dělení NMs z pohledu dimenzí neboli směrů, ve kterých se velikost dané struktury pohybuje v rozsahu délky 1–100 nm. Tento klasifikační systém je znázorněn na obrázku 1. NMs nulté dimenze označované jako 0D jsou charakterizované jako částice či materiál, u nichž je délka, výška i šířka v jednotkách nanometrů (např. kvantové tečky). U NMs první dimenze (1D) je vždy jeden rozměr, který je větší než 100 nm (např. nanotrubičky, nanovlákná, nanodrátka), analogicky struktury druhé dimenze (2D) mají pouze 1 rozměr v nanoměřítku (např. nanodesky, nanofilmy, nanovrstvy, grafen) a struktury třetí dimenze (3D) jsou takové, které nejsou nano ani v jednom svém rozměru, ale jsou složeny z krystalů či částic v nanorozměrech (např. disperze NPs, prášky z objemových vzorků) [3,9,10]. Dále jsou NPs děleny do skupin podle chemického složení na látky anorganické (např.: fullerény, kvantové tečky, nanočástice kovů), organické (např.: dendrimery, lipozomy, polymerní částice) a prvky živé říše (např.: organismy) [1,3-5]. Samotné anorganické NPs jsou pak buď na bázi kovů, které jsou syntetizovány přímo z kovů konstruktivními nebo destruktivními metodami (více v kapitole 1.5), případně metodami zelené syntézy, kterým bude věnována kapitola 2. Anorganické NPs mohou být dále na bázi oxidů kovů, které mají oproti svým kovovým protějškům výjimečné a často žádané vlastnosti jako je vyšší reaktivita. Do podoby NPs mohou být syntetizovány téměř všechny

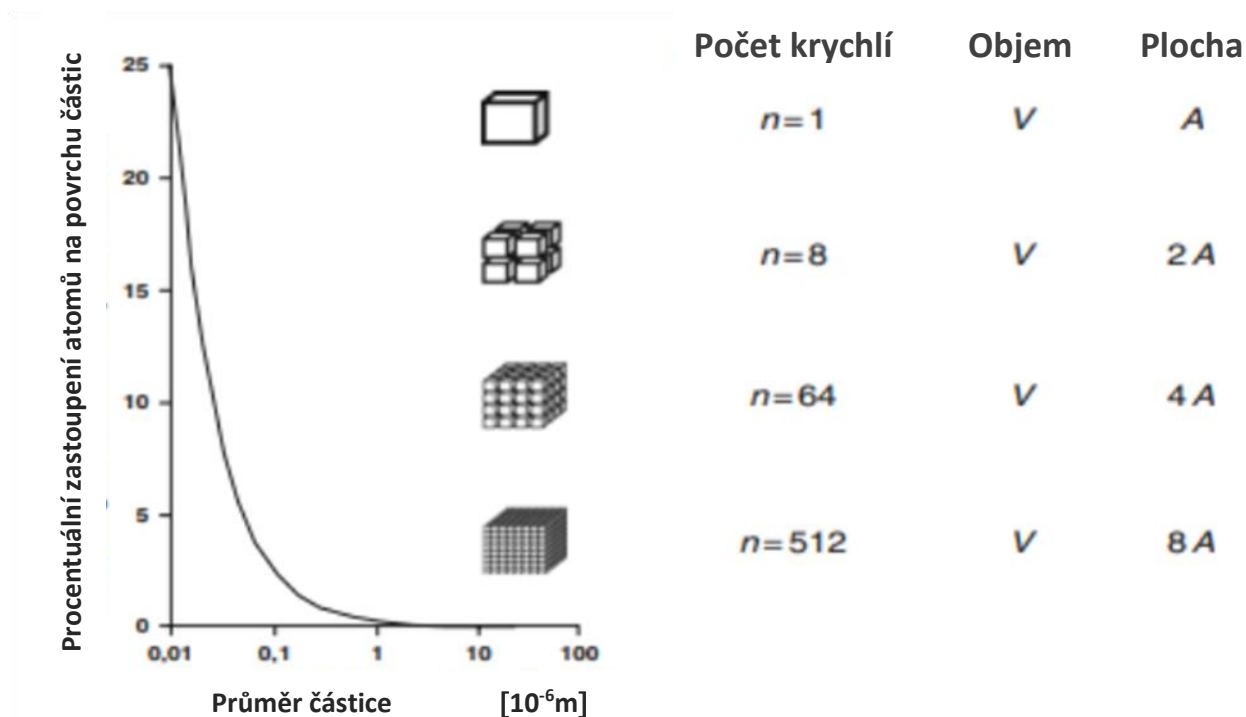
kovy, typicky to je hliník, kadmium, kobalt, měď, zlato, železo, olovo, stříbro a zinek. V případě oxidů jsou to zejména oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid křemičitý nebo oxid zinečnatý [5]. Další specifickou skupinou jsou obecně NMs na bázi uhlíku (např. fullereny, nanovlákná, nanotrubičky, nanodiamanty), které mají nezastupitelnou roli v současných nanotechnologiích [3,5,10]. Jiné dělení může být založeno na tom, jaký mají NPs tvar. Z tohoto hlediska jsou rozeznávány kulové, válcové, kónické, trubkové, s dutým jádrem, spirálové nebo nepravidelné [3]. Mimo jiné je možné je klasifikovat jako tzv. tvrdé (např. oxid titaničitý, oxid křemičitý, fullereny) nebo měkké (např. lipozomy, vezikuly, nanokapky) [3,5].



Obrázek 1 - Klasifikace nanomateriálů na základě jejich rozměrů, převzato z [3] (úprava a překlad autorky).

1.2 Fyzikální vlastnosti nanočástic

Obecně lze říci, že NPs představují přechod mezi objemovými vzorky (z angl. bulk) a jejich atomovou/molekulární formou. Objemový vzorek má konstantní fyzikální i chemické vlastnosti, oproti tomu v nanoměřítku jsou tyto vlastnosti závislé na atomárních/molekulárních jevech [1,3]. Plocha povrchu je důležitý faktor charakterizující NPs, protože vlastnosti těchto částic se mění s jejich velikostí [1,3,4,8]. Obecně mají NPs velký specifický povrch. Tento fakt lze vysvětlit pomocí obrázku 2. Na něm je znázorněna krychle o objemu V , která je postupně rozřezávána na menší krychle. Toto opakování způsobuje velký nárůst povrchu A všech těchto vzniklých krychlí při zachování stálého objemu a hmotnosti. Na obrázku je pomocí grafu také znázorněno, že s klesajícím průměrem částic prudce roste množství atomů na jejich povrchu [8].



Obrázek 2 – Specifické povrchy dělených krychlí, převzato z [8] (překlad autorky).

NPs mají často i specifické optické vlastnosti. Jsou natolik malé, že limitují tloušťku elektronové vrstvy kovů. Tento jev generuje kvantové jevy [1,3,4,8]. Prvky, které mají všeobecně známé typické zbarvení, se v nanoměřítku jeví zcela odlišně, např. zlato má barvu žlutou a křemík

šedou, ale jejich NPs jsou jasně červené až černé. Navíc, čím menší jsou částice, tím vyšší je schopnost absorpce záření, což je výhodné pro využití ve fotovoltaice [1,3].

Další klíčovou vlastností je schopnost samoorganizace zapříčiněná jejich vysokou reaktivitou. Interakce mezi atomy/molekulami částic a interakce mezi samotnými částicemi způsobují vznik shluků, též známých jako klastry, agregáty nebo filamenty. Objevuje se tu taktéž jejich spojení s mikrobiologickými entitami vlivem přírodních procesů v atmosféře, hydrosféře nebo na zemském povrchu. NPs pak směřují do živých organismů, organel v buňkách nebo RNA. Tato vlastnost může být spojována jak se škodlivými vlivy na biosféru, tak i s žádoucími farmaceutickými a biochemickými účinky [1].

1.2.1 Vlastnosti a moderní aplikace kovových nanočástic

Z předcházející kapitoly 1.1 je zřejmé, že oblast NMs je velmi bohatá, pestrá a v současné době se jedná o velmi rychle rostoucí obor. Různé typy těchto materiálů našly využití v rozličných antropogenních činnostech, ale vzhledem k zaměření této bakalářské práce bude další pozornost stručně věnována jen materiálům na bázi kovů, o jejichž využití vzrostl zájem zejména v posledním desetiletí [11,12]. Kovové NPs jsou zvláště zajímavé systémy, neboť je lze snadno syntetizovat a chemicky modifikovat [11]. Zároveň vykazují jedinečné chemické, magnetické a opticko-elektrické vlastnosti [12,13]. Například NPs vzácných kovů, jako jsou měď, stříbro a zlato, mají široký absorpční pás ve viditelné části elektromagnetického spektra. Své využití má také zlatá vrstva na vzorcích pro skenovací elektronovou mikroskopii (SEM, z angl. scanning electron microscopy). Tato vrstva zlepšuje průchod elektrického proudu a tím i výsledné snímky [13]. Již dříve zmiňované nanotrubičky nebo kovové a polovodičové NPs byly syntetizovány a navrženy jako stavební bloky optických a elektronických zařízení, čímž bylo dosaženo lepší kontroly nad materiálem a strukturou zařízení [13].

Jak již bylo uvedeno, mnohé z vlastností NPs jsou silně závislé na jejich velikosti, čehož se dá taktéž využít. Příkladem mohou být zlaté nanostruktury a závislost povrchové plazmonové rezonance (SPR, z angl. surface plasmon resonance) na jejich rozměru. SPR je jednou z optických detekčních technik, která se využívá v oblasti biosenzorů, neboť pomocí ní lze monitorovat interakce biomolekul. Povrchové plazmony, které je možné chápat jako hromadné excitace

elektronů, jsou vybudeny elektromagnetickým zářením [14]. U sférických NPs absorpce typicky nastává ve viditelné oblasti spektra. Oproti tomu u zlatých nanotyček, nanoklečí a dutých nanokuliček pozorujeme silnou absorpci v blízké infračervené oblasti (NIR, z angl. near infrared radiation). Tento jev nachází uplatnění v tzv. fototermální terapii a zobrazování biostruktur, protože krev a měkké tkáně jsou v NIR skoro průhledné, takže při vyšetření zůstane okolní tkáň pacienta bez poškození, diskutováno např. v [12,15,16].

Kovové NPs, a to hlavně ty z ušlechtilých kovů, mají také výjimečnou katalytickou aktivitu. Katalytické vlastnosti vykazují obzvláště materiály se složitou morfologií, strukturou a vysokým podílem ostrých hran [17]. Kupříkladu stříbrné nanostruktury složitých tvarů mají oproti svým izolovaným NPs vyšší hodnotu povrchově zesíleného Ramanovského rozptylu (SERS, z angl. surface enhanced Raman scattering) [12,18].

Dalším bezpochyby významným odvětvím využití kovových NPs je biomedicína, konkrétně v oblasti tkáňového inženýrství a při náhradě orgánů. NPs s jejich nezaměnitelnými povrchovými vlastnostmi mohou ovlivnit jak buněčnou adhezi (přilnavost buněk k povrchům nebo k jiným buňkám), tak i strukturální stabilitu buněk. Typickým příkladem jsou ušlechtilé kovy, které se obecně využívají pro své antikorozi schopnosti a chemickou inertnost. Stříbrné NPs jsou známy pro své antibakteriální účinky, navíc u těch zlatých vykazuje organismus minimální alergickou reakci a jsou netoxické. Zlaté NPs je tedy možné využít i v nanoimunologii, nanomedicině a nanobiotechnologiích [12,19].

Z výše zmíněných příkladů plyne, že kovové nanostruktury mají velký potenciál v katalýze, elektronice, fotonice a medicíně. I nadále jsou intenzivně zkoumány s vidinou dalšího využití jejich unikátních vlastností. Stejně tak, jako bylo v minulosti předmětem zájmu objevování nových sloučenin, tak v současnosti se věda zaměřuje na studium dalších neznámých vlastností již objevených materiálů. Neřeší se tedy pouze chemická konfigurace, ale také např. velikost, morfologie částic, vnitřní uspořádání nebo chování v přítomnosti elektromagnetického pole. Nutno podotknout, že v případě částic menších než 3 nm nelze k popisu systému využít klasickou termodynamiku, neboť její zákony v tomto měřítku bohužel selhávají. Na místě je aplikace kvantové teorie. Jak je vidno, NPs jsou studovány z různých hledisek s využitím poznatků z rozličných vědních oborů vzhledem k jejich variabilním aplikačním možnostem [12,15-19].

1.3 Zdroje nanočástic v prostředí

Cílem této kapitoly je uvést stručný přehled zdrojů NPs přírodního a antropogenního původu. Kromě jejich zdrojů by měla tato a následující kapitoly přinést i popis možných environmentálních dopadů studovaných částic, resp. materiálů. Tato problematika se ukazuje, vzhledem k narůstajícímu využití NPs a vzhledem k aktuálnímu stavu ŽP, jako důležitá. Navíc možné role, ať už přírodních NPs nebo těch antropogenního původu v přírodních či přírodě blízkých systémech, nejsou stále úplně objasněny a určitě by jim do budoucna měla být věnována větší pozornost [1,20].

1.3.1 Zdroje nanočástic přírodního původu

Vesmírné jevy i pochody na planetě Zemi vytváří přirozeně částice, které jsou mnohými vlivy zvedány do vzduchu a následně proudí atmosférou, čímž dochází k jejich transportu i na velmi vzdálené lokality [1,20]. Tyto jevy probíhají současně a v různých výškách, což způsobuje, že se atmosféra neustále plní částicemi, a to i těmi v nanoměřítku, které významně ovlivňují stav ŽP včetně biosféry [1,9,20]. Aerosoly na bázi NPs generované lidskou činností se odhadují na pouhých 10 % z celkového množství, zbylých 90 % je přírodního původu [9,20].

Největšími abiotickými přírodními zdroji NPs jsou sopečné erupce, pouště, lesní požáry, oceány a kosmický prach. Složení sledovaných částic se mění dle zdroje. Většina sopek na zemi vrhá čedičovou lávu, která je bohatá na hořčík, železo a naopak je ochuzena o oxid křemičitý. Je důležité podotknout, že během různých geologických epoch docházelo v zemské kůře vlivem sopečné činnosti k mnohým změnám, a vznikla tak řada nekovových i kovových rud [1,21]. V důsledku toho se může jakýkoli chemický prvek obsažený v těchto rudách vyskytovat v atmosféře ve formě NPs, a to včetně těžkých kovů, o kterých je známo, že jsou pro člověka toxické [1,9,20]. Pouště jsou pravděpodobně jedním z největších zdrojů NPs. Výzkumy odhalily, že okolo 50 % aerosolů v troposféře jsou minerály pocházející z pouští [1,9,20]. Chemické složení pouštního prachu se liší dle původu a antropogenní činnosti konané v přilehlých oblastech. Jako příklad lze uvést měření v poušti Gobi nebo i jinde v Číně a také v Koreji, kde obvykle obsahují vysoké koncentrace křemíku, hliníku, vápníku a stopová množství železa [1]. Neméně významným zdrojem je kosmický prach. Za kosmický prach považujeme už částice menší než 1 mm. Tyto

vesmírné objekty protínají prostor vysokou rychlostí a při přiblížení k Zemi postupně zpomalují vlivem tření s atmosférou. Velké částice tak shoří, ty menší nikoliv a dostanou se až k povrchu Země. Složení a velikost meziplanetárního prachu byly měřeny pomocí infračervených detektorů během vesmírných misí a také pomocí družic v různých vzdálenostech nad povrchem. Studie odhalily, že kosmický prach se skládá z mikročástic, NPs a jejich agregátů [1]. Často mají nepravidelný tvar, různé složení i velikost. Jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jsou také závislé na původu [1,20]. Například prachy pocházející z povrchu Měsíce jsou velmi jemné a obsahují magnetické NPs, které ulpívají na elektrostaticky nabitým povrchem, jako jsou skafandry astronautů nebo solární panely na vesmírných sondách či vozítkách [9]. Dalším zdrojem částic o různých rozměrech jsou lesní požáry, které jsou dlouhodobě součástí historie Země a mimo lidské činnosti jsou taktéž způsobeny přírodními vlivy. Velké požáry šíří popel, kouř a způsobují tak nárůst částic (včetně NPs), které překračují normy kvality ovzduší i v poměrně dalekých oblastech [9,20]. Zdroji pevných částic solí přírodního původu jsou vodní plochy. Velké množství aerosolů mořské soli vzniká odpařováním vody a při vyvrhování kapek vlnami do atmosféry. Jejich velikost se pohybuje již od 100 nm. NPs se mohou taktéž tvořit na vodních plochách vlivem srážek v důsledku teplotních změn a odpařování. Příkladem je Michiganské jezero, které obsahuje vysoké hladiny uhličitanu vápenatého. Ten zůstává většinu roku rozpuštěný ve studené vodě, ale ke konci léta, kdy se teplota zvyšuje, jeho rozpustnost klesá, a v důsledku toho se může vysrážet a vytvořit oblaka obsahující NPs této soli [9,20].

Za biotické přírodní zdroje NPs lze považovat celou biosféru, ze které jsou produkovány částice pylu, spory, částičky kůže, vlasů, chlupů atd. I mnoho samotných organismů je menších než několik mikronů, např. viry, které mají průměr v rozmezí 10-400 nm a některé bakterie s velikostí 30 nm až 700 μm . Nazýváme je proto nanoorganismy. Tyto částice se nevratně rozptýlí, když je jejich zásoba energie vyčerpána. Mnoho organismů, ať už jednobuněčných nebo mnohobuněčných, produkuje nanočásticové anorganické materiály prostřednictvím procesů uvnitř i vně buňky. Příkladem jsou magnetotaktické bakterie syntetizující magnetitové NPs, které používají k navigaci vůči magnetickému poli Země [9,20]. Navíc, jak bude popsáno v kapitole 2, řada organismů je využitelných pro relativně nové postupy syntézy částic v nanorozměrech.

1.3.2 Zdroje nanočástic antropogenního původu

Ačkoli je hlavní podíl NPs v atmosféře přírodního původu, je třeba brát v úvahu, že částice tohoto typu vznikají i antropogenní činností [1,9]. Dělíme je na primární, které vznikají těžbou rud, a sekundární, které vznikly průmyslovou činností. Sekundární zdroje mohou být děleny na stacionární, mezi něž spadají teplárny a elektrárny, chemické a metalurgické závody anebo mobilní, které reprezentují zejména motory dopravních prostředků [1]. Při těžbě a zpracování nerostných surovin mohou být charakteristiky jako koncentrace nebo složení uvolněných NPs často velmi podobné těm přírodního původu. Původ takových částic je povrchová nebo hlubinná těžba, oddělení jednotlivých frakcí nebo dále dekantace, sedimentace a flotace. Zvláště povrchová těžba je velkým zdrojem, neboť tvoří velké množství pomalu sedimentujících částic [1]. Za významné stacionární antropogenní zdroje pevných polutantů jsou také považovány energetické zdroje využívající zejména pevná paliva (uhlí, biomasa, odpad), ať už se jedná o zdroje dálkového vytápění a elektrárny nebo lokální topeniště. Ačkoli je spalování v průmyslovém měřítku zajišťováno přísně kontrolovanými metodami, ani tak nelze úniku pevných emisí vždy zcela zabránit [1]. Kromě energetického průmyslu, ze kterého jsou produkovány primárně částice PM nejčastěji ve formě popílku nebo uhelného prachu, jsou z hlediska znečišťování ŽP pevnými částicemi významné i ocelárny generující NPs se značným podílem těžkých kovů. Chemický průmysl obecně může být zdrojem různých NPs putujících do ŽP [1,9]. Kromě surovin, polotovarů a hotových výrobků, které mohou mít přímo nanorozměry, se z chemického závodu teoreticky může uvolnit kterákoli další chemická substance, která se na výrobě podílí. Ta může dále reagovat s jinými látkami nebo substráty v ovzduší. Typickými příklady jsou závody na výrobu pesticidů nebo pigmentů, které produkují chemické prachové NPs. Jako příklad lze uvést zpracování fosfátů do formy hnojiv, kdy se během tohoto procesu uvolňují NPs reagující s kovovými ionty z oceli vznikajícími běžně v metalurgickém průmyslu [1]. Za hlavní mobilní zdroje NPs považujeme spalovací motory, které primárně využívají naftu, lehký nebo těžký topný olej, ale třeba i uhelný prach a saze v případě lodních motorů. Jelikož se jedná o zařízení s vnitřním nebo vnějším spalováním, je pochopitelné, že uvolňují mnohé částice, které dosahují i velikostí v řádech nanometrů [1,9,20]. Z dalších zdrojů lze uvést demoliční práce nebo některé lidské činnosti (uklizení, vaření a kouření). Dále se do prostředí uvolňují pevné částice ve formě textilních vláken, částic kůže, výkalů roztočů nebo kouře ze svíček [9,20].

1.4 Nanotoxicita a osud nanočástic v životním prostředí

Tato kapitola se stručně zabývá popsány dopady NPs na lidské zdraví a ŽP. Mnohé z výše zmíněných zdrojů NPs jich produkují takové množství, že mají zásadní vliv na kvalitu ovzduší, akumulují se v půdě i vodě. To má následně dopady na ekosystémy i člověka samotného. NPs totiž velmi snadno proniknou do organismu při nevědomém požití či vdechnutí a mohou se v těle přemisťovat do různých orgánů a tkání [8,9,22-24]. Zde se ukládají, což vede k jejich bioakumulaci. Paradoxem je, že toxicita je závislá na jejich velikosti a povrchu, těch samých parametrech, díky nimž jsou tak hojně využívány [23-25]. Na toxicitu má také vliv např. jejich tvar, poměr stran, krystalinita a další vlastnosti [24].

Prachové částice mohou způsobit řadu zdravotních obtíží, a to zejména u astmatiků nebo lidí s rozedmou či jiným onemocněním plic [8,9,23]. Zásadní je složení prachu, neboť např. částice v nanorozměrech bohaté na železo či jiné kovy mohou na povrchu plic vytvářet reaktivní formy kyslíku, které následně poškozují plicní tkáň. I NPs popela pocházející z vulkanické činnosti na sobě nesou dráždivé kyselé látky, které způsobují mimo poškození plic také podráždění nosní sliznice a dýchacích cest. Dlouhodobé působení těchto částic může způsobit až ucpaní lymfatických cév a uzlin, což bylo pozorováno u obyvatelstva, které žije v přílehlých oblastech a živí se zemědělskou činností na „sopečné“ půdě [9]. Problematické mohou být i lesní požáry považované za významné atmosférické zdroje NPs. Ohroženi jsou zejména lidé trpící chronickými srdečními chorobami, a proto je v takových situacích nezbytné používání čističek vzduchu [9,23]. Dále byl negativní efekt, charakteristicky zvýšené riziko kardiovaskulárních příhod, pozorován u lidí dlouhodobě vystavených vlivům NPs pocházejících z výfukových plynů. Tyto pevné polutanty totiž obsahují velké množství polycyklických aromatických uhlovodíků, jejichž typickým příkladem je prokázaný lidský karcinogen benzo[a]pyren [26]. Dalším případem jsou nanoorganismy, které jsou všudypřítomné, a to např. ve formě nanobakterií. Ty se podílí na vzniku mnoha nemocí včetně kalcifikace, tedy ukládání vápníku v tkáních [9]. Oproti tomu aerosoly mořské soli mohou mít na pacienty s respiračními chorobami naopak příznivé účinky, ale jen v případě, že nejsou znečištěny dalšími polutanty nebo mikroorganismy. Tyto aerosoly totiž napomáhají k přirozenému pročištění sliznic [9].

Neustále narůstající používání NPs v průmyslu a běžném spotřebním zboží vede ale i k jejich uvolňování do půdy a vody [1,8,13,25]. Příkladem jsou NPs stříbra, které působí toxicky na vodní organismy, jako jsou bakterie, řasy a ryby. Po rozpuštění se dostávají do buněk vodních živočichů, následně narušují funkci jejich žaber a při vyšších koncentracích dokonce ničí oběhový systém. Takto se hromadí nejen v jednotlivých organismech, ale i v potravním řetězci [8,13], čímž způsobují biochemické a fyziologické změny nejen ve vodních rostlinách, ale i v menších organismech jako jsou mšice. Bioakumulace těchto částic zasahuje také do metabolických procesů rostlin, jako jsou transpirace, fotosyntéza nebo dýchání. Příkladem je vliv NPs oxidu cerického na fotosyntézu, který měl obdobný efekt jako nedostatek vody [25]. NPs se mohou nahromadit i v atmosféře. V závislosti na jejich tvaru, velikosti a složení rozptylují nebo absorbují světlo ze Slunce a hrají tak klíčovou roli ve zhoršení viditelnosti a průchodu záření prostředím. Jedná se především o NPs dusičnanů, uhlíku a síranů [22].

1.4.1 Nanotoxicita kovových nanočástic

Malá množství mnohých esenciálních kovů jako měď, hořčík, sodík nebo draslík jsou klíčové pro správnou funkci biologických systémů. Dnes se ale často vyskytují v dávkách dalece převyšujících ty potřebné, navíc ve formě NPs nemusí být jejich účinky zcela předvídatelné. Jsou tu ale i takové kovy, které se v organismech běžně nevyskytují a jejich toxicita při vdechnutí, požití nebo kontaktu s kůží je známa. V této kapitole jsou demonstrovány obě skupiny případů s využitím případů popsaných v odborné literatuře [9,25].

Slitiny beryllia se využívají k výrobě elektronických součástek. Bylo prokázáno, že inhalace jejich aerosolů potažmo NPs ale způsobuje vážné chronické onemocnění plic zvané beryllióza a při delší expozici může vyvolat rakovinu u lidí i zvířat [27]. Olovo se může vyskytovat v ovzduší ve formě NPs vzhledem k průmyslovým emisím z hutí a rafinérií relativně často. Velká množství tohoto kovu zapříčiňují vážná postižení, neboť olovo se vstřebává do krve a cirkuluje dál do většiny orgánů. Dochází tak k poruchám paměti a pozornosti, anémii, únavě, nechutenství a onemocnění ledvin [28]. Kadmium se používá v bateriích, pigmentech a jeho NPs jsou vedlejším produktem spalování fosilních paliv a cigaret. Hromadí se v půdě, kontaminuje rostliny, krmné plodiny, a dále pak tedy i zvířata. Inhalace způsobuje vážné podráždění plic, nevolnost až zvracení a při

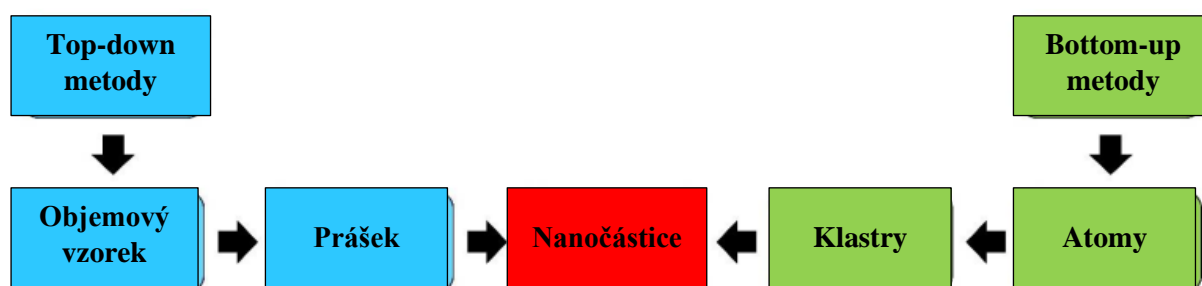
dlouhodobé expozici nízkým dávkám dochází k poškození imunitního systému a centrální nervové soustavy [9,28]. Toxicita hliníku je poměrně známá. Jeho nadbytek vede k anémii, onemocnění kostí a demenci. Jeho NPs se mohou také poměrně snadno rozptýlit ve vzduchu, načež zpomalují růst rostlin, neboť omezují růst kořenů [9,24,25]. Dalšími kovy, jejichž nanotoxicita byla prokázána, jsou nikl a chrom, jejichž částice vznikají při zpracování kovů a slitin a jsou spojeny s rakovinou plic [9,28]. Již dříve zmíněný mangan je sice esenciální živinou, nicméně ve velkém množství má i neurotoxické účinky. K expozici vyššími dávkami může dojít kontaminovanou vodou nebo vdechováním, typicky u těžby a svařování. U dělníků, kteří jsou vystaveni NPs oxidu manganičitého, je častý výskyt Parkinsonovy choroby [9]. Stejně tak je v nízkých dávkách životně nezbytné i železo. Studie prokázaly, že nadměrná expozice železa je příčinou zvýšeného rizika vzniku karcinomů jak u lidí, tak u zvířat. Jeho vdechování způsobuje respirační onemocnění zvané pneumokonióza [9,24]. Zásadní z hlediska toxicity může být i způsob přípravy NPs. Biosyntetizovaná, neboli vyrobená chemickou syntézou za využití živých organismů, forma zlatých NPs se osvědčila jako účinný nosič léků proti rakovině. Nicméně pokud jsou syntetizované chemicky, jejich vlastnosti se značně liší a jsou vysoce toxické pro kmenové buňky. Dále NPs oxidů mědi a zinku, které mají opět výjimečné biomedicínské vlastnosti, neboť jsou účinné v boji proti bakteriím, virům a rakovinným buňkám. Studie ale ukázaly, že jsou taktéž vysoce toxické pro normální zdravé lidské buňky [24,29].

1.5 Klasické způsoby přípravy kovových nanočástic

V této kapitole jsou rozebrány nejčastěji užívané metody přípravy NPs. Důraz je kladen na metody, pomocí nichž je možné syntetizovat kovové NPs, jimiž se tato práce zabývá. Metody se obvykle dělí na dvě skupiny, a to tzv. bottom-up a top-down, jejichž principy jsou naznačeny na obrázku 3 [5,10,13].

Metody bottom-up (tzv. zdola nahoru) představují soubor konstruktivních metod, kdy v principu dochází k nahromadění materiálu od atomů přes jejich shluky až k finálním NPs. Jedním z nejpreferovanějších postupů je metoda sol-gel, neboť je jednoduchá a použitelná k syntéze většiny NPs. Jedná se o proces, při němž dochází k transformaci koloidního roztoku (sol) na pevnou fázi (gel). Koloidním roztokem často rozumíme kovové soli jakožto prekurzory

suspendované v kapalně fázi. Prekurzory se v kapalině dispergují např. třepáním nebo mícháním a výsledkem je systém s kapalnou a pevnou fází. NPs se následně získávají různými separačními procesy jako je sedimentace, filtrace nebo centrifugace a přebytečná vlhkost se odstraňuje sušením [5,10,13,30]. Často používanou metodou je taktéž chemická depozice z par (CVD, z angl. chemical vapour deposition). Principem je depozice tenké vrstvy plynných reaktantů na substrát. Probíhá v reakční komoře při vysoké teplotě, kde se příslušná těkavá složka deponuje na substrát. Teplota substrátu je klíčovým faktorem celého procesu. NPs vytvořené touto metodou jsou vysoce čisté a tvrdé [5,10,30]. K velkovýrobě NPs v průmyslu se používá i pyrolýza, při níž dochází ke spalování prekurzoru plamenem. Prekurzor je ve formě kapaliny nebo páry přiváděn do pece pod vysokým tlakem. K dosažení vysoké teploty pro snadné odpařování se používá plamen nebo laser a plazma. Jedná se o jednoduchý, účinný a nízkonákladový kontinuální proces, který má vysoké výťažky [5,13]. Další neméně významnou metodou dnešní doby je biosyntéza, též známá pod pojmem „zelená syntéza“ NPs. Cílem této metody je tvorba NPs, které jsou netoxické a biologicky rozložitelné. Soubor těchto metod bude dále podrobněji rozebrán v kapitole 2. Také je využívána metoda označovaná jako spinning (rotační nanášení), která se ale primárně používá k tvorbě NPs organických polymerů [5,13,30].



Obrázek 3 – Procesy syntéz nanočástic metodami top-down a bottom-up, převzato z [5] (překlad autorky).

Oproti tomu přístupy top-down (tzv. shora dolů) představují destruktivní metody založené na rozčlenění sypkého materiálu na NPs. Typickým představitelem je mechanické mletí, které je zároveň jednou z nejrozsáhleji užívaných top-down metod. Dochází k mletí v inertní atmosféře a následnému žhání vzniklých částic [5,10,13,30]. Dalšími postupy jsou nanolitografické procesy zahrnující např. optickou litografii nebo využití elektronového paprsku a skenující sondy. Obecně

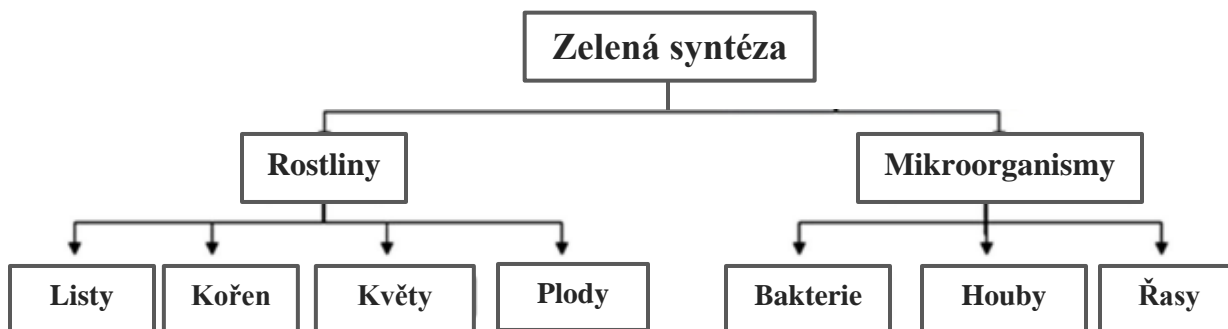
se jedná o tisk daného tvaru nebo struktury na fotosenzitivní materiál. Výhodou této metody je možnost tvorby velmi specifických tvarů, nevýhodou jsou naopak vysoké náklady na složité vybavení [5,30]. Jinou běžnou metodou je laserová ablace. Princip je založen na ozáření kovu, který je ponořen v kapalném roztoku, laserovým paprskem, což tvoří plazmový oblak, jenž pak produkuje NPs. Jedná se o spolehlivou a hojně využívanou metodu k syntéze NPs na bázi kovů. K procesu jsou zapotřebí organická rozpouštědla a voda nevyžadující další činidla a chemikálie, proto se považuje za proces šetrný k ŽP [5,30]. Také je využíváno naprašování, které se řadí do skupiny metod označovaných jako PVD (nanášení odpařením z pevné fáze, z angl. physical vapour deposition). Vlivem stejnosměrného napětí mezi elektrodami vzniká doutnavý výboj, tedy plazma. Ionty v plazmatu odprašují materiál z terčíku (katoda) na substrát (anoda), kde dochází k jeho kondenzaci. Vzniká tak tenká vrstva NPs, která se následně žihá [5,13,30]. NPs se vyrábějí také tepelným rozkladem, což je endotermický dej, který narušuje chemické vazby. Specifická teplota, při níž k tomuto procesu dochází, se nazývá teplota rozkladu [5].

2 Zelená syntéza nanočástic kovů/oxidů kovů

Předchozí kapitola byla zaměřena na NPs v obecném slova smyslu. Od klasifikace přes jejich vlastnosti, využití a zdroje až k způsobům jejich přípravy. Jednou ze zmíněných bottom-up metod je i zelená syntéza (GS, z angl. green synthesis), které bude podrobněji věnována tato kapitola. V současné době roste zájem o výzkum v oblasti syntézy NPs a NMs kovů. Existují snahy, aby fyzikální a chemické způsoby byly postupně nahrazovány alternativními metodami. Důvodů je mnoho, a to např. velká spotřeba energie, uvolňování toxických chemikálií, nákladné vybavení a složité podmínky syntézy při používání klasických metod [31-33]. Některé fyzikální metody zahrnují využití aerosolů, UV záření a tepelný rozklad vyžadující vysoké teploty a tlaky. Metody založené na chemických reakcích zahrnují drahá a toxická činidla, stabilizátory a rozpouštědla [31]. Na druhé straně GS má do budoucna velký potenciál, neboť využívá přírodní materiály, které jsou šetrné k ŽP. V současnosti se využívají především mikroorganismy nebo rostlinné extrakty. Tyto organismy obsahují polyfenoly a proteiny, které mohou sloužit jako činidla redukcující kovové ionty. Za jistých podmínek mohou získané NPs dosáhnout vyšší kvality než ty chemicky syntetizované. GS poskytuje oproti ostatním metodám mnohé výhody, i tak je ale spojena s určitými problémy [31,32]. Detailní popis a srovnání GS s klasickými metodami přípravy bude předmět následujících kapitol.

GS spadá do tzv. zelené chemie, což je směr zaměřující se na udržitelné postupy v chemickém průmyslu. Jejím cílem je vývoj bezpečnějších produktů a postupů, které postupně snižují, až eliminují využívání toxických látek a tím i dopad na ŽP [31,32]. V uvedených alternativních metodách se tedy uplatňuje několik základních principů vedoucích k zmírnění environmentálních dopadů výroby cílových materiálů. Základními charakteristikami GS je zmírnění znečišťování ŽP, použití obnovitelných zdrojů a netoxických rozpouštědel nebo redukce odpadu a spotřeby elektrické energie [32]. Toho je dosaženo využitím biologických továren (tzv. biotováren). Ty fungují jako čisté, netoxické a k ŽP šetrné systémy. Umožňují syntézu NPs různých velikostí, tvarů, složení a fyzikálně-chemických vlastností. Přidávané biopolymery napomáhají ke stabilizaci, zabraňují aglomeraci a zvyšují biokompatibilitu vzniklých NPs [33]. K syntéze NPs a NMs se v případě GS využívají primárně rostlinné extrakty a mikroorganismy jako jsou řasy, houby, kvasinky, viry a bakterie. Tyto mikroorganismy mohou v přítomnosti enzymů reduktázy

redukovat kovové soli na NMs. V případě rostlinných extraktů se NMs syntetizují z jejich plodů, semen, kořenů, stonků i listů [32,33]. Různé přístupy jsou naznačeny v diagramu na obrázku 4. V následujících podkapitolách budou stručně charakterizovány a na příkladech demonstrovány různé přístupy využívající přírodní materiály v přípravě kovových NPs.

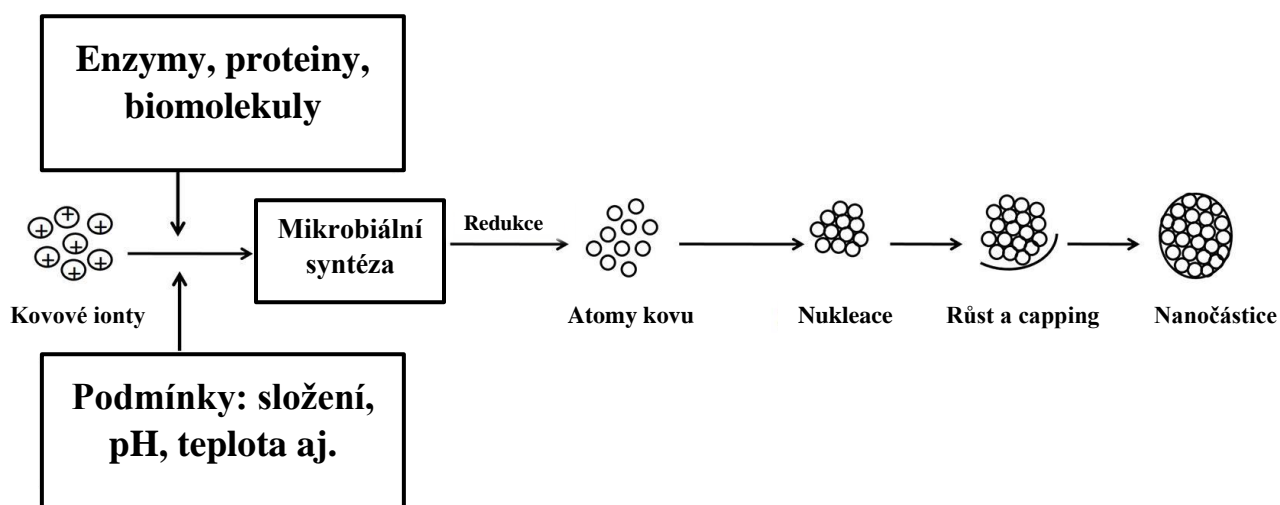


Obrázek 4 – Různé přístupy v přípravě nanočástic pomocí zelené syntézy, schéma vytvořené autorkou.

2.1 Mikroorganismy a jejich využití pro syntézu nanočástic kovů/oxidů kovů

Různé mikroorganismy (bakterie, viry, plísně, houby, kvasinky a řasy) jsou široce využívány v biotechnologických aplikacích, jako je např. bioremediace (přeměna toxických látek na látky netoxické působením organismů či jimi produkováných enzymů), bioloužení (způsob těžby minerálů založený na jejich rozpouštění působením různých mikroorganismů) či genetické inženýrství [34,35]. Vybrané druhy mají mimo jiné schopnost redukovat kovové ionty, a hrají tedy důležitou roli v přípravě NPs metodou GS. Principem metody je kultivace mikroorganismů ve specifických živných médiích, které obsahují ionty požadovaných kovů. V závislosti na tom, kde jsou výsledné NPs lokalizovány, je syntéza dělena na intracelulární (nitrobuněčnou) a extracelulární (mimobuněčnou). V případě intracelulární syntézy vstupují kovové ionty do buňky, a to iontovými kanály, aktivním transportem, endocytózou nebo penetrací přes lipidovou membránu [32,34-36]. Intracelulární proces totiž zahrnuje elektrostatickou interakci kladně nabitých kovových iontů s negativně nabitým povrchem buněk, což vede k průchodu těchto iontů buňkami a k jejich následné redukci pomocí enzymů za vzniku NPs [36]. Konkrétní mechanismus závisí na typu použitého mikroorganismu. Obvyklý postup je takový, že mikroorganismus je

nejdříve kultivován za vhodných podmínek (složení, pH, teplota aj.) a následně jsou buňky odděleny od média odstředěním. Vzniklá biomasa je promyta vodou a až poté inhibována s roztokem iontů kovu [35]. Oproti tomu extracelulární proces představuje přímou redukci kovových iontů pro syntézu NPs mikrobiálními složkami přítomnými v živných médiích. Tato metoda nese jisté výhody, neboť je spojena s kratší dobou syntézy a nevyžaduje tak složité kroky k extrakci vznikajících částic [35,36]. Po zmíněných krocích dochází k nukleaci a růstu kovových atomů. Klíčové je i využití tzv. „capping agents“, což jsou činidla, která usnadňují syntézu a stabilizaci NPs [37]. Celý proces je znázorněn na obrázku 5.



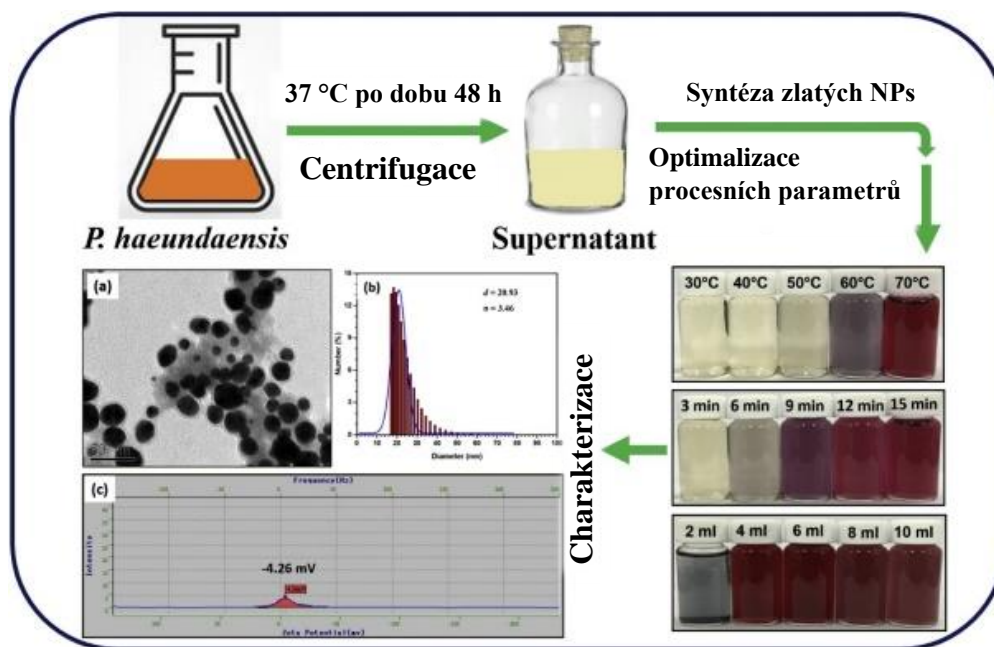
Obrázek 5 – Schematický diagram principu syntézy nanočástic z mikroorganismů, převzato z [37] (překlad autorky).

2.1.1 Bakterie a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů

Prokaryotické bakterie a aktinomycey jsou jedny z hojně využívaných mikroorganismů k syntéze NPs kovů a jejich oxidů [32,37,38]. Konkrétně aktinomycey (z kmenu aktinobakterií) jsou polydisperzní, stabilní a obsahují protein, který prokazatelně zvyšuje účinnost této metody. Dále se aktinomycey snadno extrahují filtrací, což je snazší oproti jiným metodám, které vyžadují složitější procesy a drahé vybavení. Další výhodou uvedených postupů je i relativně snadná manipulace s těmito mikroorganismy [32,38]. Dalšími příklady bakterií, které jsou schopné produkovat kovové NPs redukcí z jejich iontů, jsou např. rody *Escherichia*, *Bacillus*, *Lactobacillus*,

Pseudomonas, *Corynebacterium* a *Klebsiella*. Výběr bakteriálního druhu závisí na mnoha faktorech, jako jsou cena, dopad na ŽP a možnost využití syntézy v průmyslovém měřítku [32,35]. Mimo jiné jsou takto syntetizované NPs oproti komerčním postupům omezené tvarem a velikostí v závislosti na typu použité bakterie [31,32,34,37,38].

V práci autorů Baco-Carlese, Datase a Tailhadese [39] byl popsán postup přípravy NPs mědi s využitím bakterií *Morganella morganii*, a to redukcí intracelulárně absorbovaných iontů pomocí proteinu nebo reduktázy kovových iontů. Bylo zjištěno, že se jedná o velmi výhodný způsob přípravy těchto částic, neboť jsou v jiných případech často nestabilní a velmi ochotně se oxidují na oxid měďnatý. Pomocí tohoto typu bakterií bylo možné připravit také NPs stříbra [40]. Autoři Raliya a Tarafdar popsali v práci [41] využití *Bacillus licheniformis* pro syntézu „nanokvětů“ (z angl. nanoflowers) oxidu zinečnatého, které nesou významné fotokatalytické vlastnosti. Ve srovnání s jinými fotokatalytickými látkami vykazují tyto „květy“ vyšší aktivitu, což s největší pravděpodobností zapříčiňuje větší množství vakancí kyslíku ve vyrobených NPs. Taktéž bakterie *Rhodococcus pyridinivorans* byly použity k syntéze uvedených NPs. V tomto případě byly ale sférického tvaru [42]. Různých tvarů, primárně kulových či oválných, bylo dosaženo při použití *Aeromonas hydrophila* [34,43]. Stabilizací pomocí bakterie *Pseudomonas aeruginosa rhamnolipid* bylo navíc možné dosáhnout i vysoké antioxidační aktivity [44]. NPs palladia jsou často produkovány jako důsledek kontaminace bakterií těžkými kovy v alpských lokalitách [32,34]. Získat je lze i z *Escherichia coli* (*E. coli*), nicméně katalyticky aktivní byly pouze ty izolované z rodu *Pseudomonas* [45]. Pro GS NPs stříbra byly použity i bakterie mléčného kvašení, např. z rodu *Lactobacillus* [34,46]. NPs zlata je možné syntetizovat např. extracelulárně pomocí mořských bakterií *Paracoccus haendaensis*. Schématické znázornění této syntézy je uvedeno na obrázku 6 [47]. Přehled uvedených příkladů a stručný popis vlastností a možného využití získaných NPs je uvedený v Tabulce 1.



Obrázek 6 – Zjednodušený postup přípravy nanočástic zlata s využitím bakterií *Paracoccus haeundaensis* a jejich následné charakterizace pomocí transmisní elektronové mikroskopie (a), distribuce velikosti částic (b) a zeta potenciálu (c), převzato z [47] (překlad autorky).

Podrobnější popis přípravy bude demonstrován na konkrétní syntéze NPs zlata a stříbra pomocí mořské bakterie rodu *Stenotrophomonas* ze studie autorů Malhotry a kol. [48]. Bakterie byly nejdříve chovány v živném médiu obsahujícím sladový a kvasnicový extrakt, dextrózu a uhličitan vápenatý. Tato kultura byla inkubována za stálého míchání po dobu 24 hodin při teplotě 30 °C. Následnou centrifugací byly buňky odděleny od média. Tento proces probíhal 15 minut při 4 °C. Vzniklý supernatant (tekutina nad sedimentem) byl poté přefiltrován a přidán k roztokům dusičnanu stříbrného v případě tvorby NPs stříbra, resp. kyseliny chlorozlatité při produkci NPs zlata. Tato reakční směs byla opět inkubována, a to 16 hodin při 30 °C. Syntetizované NPs byly separovány centrifugací s následným promytím destilovanou vodou. Práškové formy bylo dosaženo lyofilizací [48]. Bakteriemi různých druhů lze syntetizovat i mnohé další NPs kovů jako jsou železo, titan, platina, zirkon, kadmium, chrom, ale i chalkogenidy těchto kovů, což je diskutováno např. v přehledových člancích [35-38]. Komplexnější přehled metod využívajících další bakterie je nad rámec této práce, proto byly vybrány jen některé příklady.

Tabulka 1 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících bakterie.

Typ NPs	Aplikované mikroorganismy	Velikost [nm]	Aplikace	Zdroj
Ag ⁰	<i>Morganella morganii</i> r. <i>Lactobacillus</i>	20–40	Antibakteriální vlastnosti	[40,46]
„Nanokvěty“ ZnO	<i>Bacillus licheniformis</i>	3,8	Zemědělství	[41]
Sférický ZnO	<i>Rhodococcus pyridinivorans</i>	250 až 1000	Fotokatalytická degradace barviv	[42]
ZnO	<i>Aeromonas hydrophila</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>rhamnolipid</i>	100–120	Ochrana proti UV v textiliích; samočistící a antibakteriální vlastnosti; fotokatalytická a protirakovinná aktivita	[43,44]
Pd ⁰	r. <i>Pseudomonas</i>	4–20	Katalyzátor dehalogenace	[45]
Au ⁰	<i>Paracoccus haeundaensis</i>	20,93	Antioxidační a protirakovinná aktivita	[47]
Au Ag	r. <i>Stenotrophomonas</i>	10-50 40-60	-	[48]

Při celkovém shrnutí biosyntézy NPs pomocí bakterií lze konstatovat, že metoda má rozsáhlý potenciál. Poskytuje velkou replikační rychlost a je uskutečňována poměrně snadnými technikami. Do budoucna je cílem zaměřit se na tvorbu více homogenních a reprodukovatelnějších vzorků nebo možnost syntézy NPs různých prvků pouze jedním typem bakterií [34]. Perspektivní je také využití takto syntetizovaných kovových NPs jako alternativy pro léčbu bakteriálních infekcí, které jsou již rezistentní vůči léčivům [49]. NPs syntetizované pomocí GS z bakterií mají omezené tvary a velikosti, na druhou stranu jsou šetrné k ŽP a často je lze aplikovat v medicíně, zemědělství nebo průmyslu [34].

2.1.2 Houby a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů

Výzkumy po celém světě se věnují také GS využívající mikroskopické houby tzv. mikromycety. Jedná se např. o *Fusarium oxysporum*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium acuminatum*, *Fusarium solani*, *Cladosporium cladosporioides* a dále také ty z r. *Penicillium* nebo *Aspergillus*, u nichž byla prokázána schopnost syntézy zlatých a stříbrných NPs. Proces může být opět intracelulární anebo extracelulární [32]. Bylo zjištěno, že oproti bakteriím mají houby další vlastnosti, které tvorbu NPs podporují. Vylučují velké množství enzymů, což vede k vyšším výtěžkům [32,37,38]. Za vhodných podmínek mohou produkovat monodisperzní NPs o různém složení a velikostech částic [32,38]. Důležitou složkou buněčných stěn hub je chitin, který se podílí na komplexaci, a tedy i syntéze NPs těžkých kovů. Co se týče mikrobiálních syntéz, tato bývá často upřednostňována díky vysoké odolnosti hub vůči chemickým látkám [37].

Mikromycety z r. *Trichothecium* byly použity k tvorbě zlatých NPs. Ve stacionárním prostředí docházelo k extracelulární syntéze, oproti tomu při míchání docházelo k té intracelulární. Tento pokus poukazuje na možnost, že klidné stacionární prostředí podporuje uvolňování enzymů, zatímco míchání jejich vznik inhibuje [50]. U intracelulární metody jsou nevýhodou malé výtěžky způsobené ztrátami při extrakčních procesech, které jsou nezbytnou součástí zpracování. Naopak u extracelulární metody vznikají NPs v blízkosti buněčného povrchu, což usnadňuje jejich získávání. Obzvláště významnou vlastností hub je jejich schopnost vytvářet NPs a NMs s různou chemickou strukturou [32]. Například *Fusarium oxysporum* může být využita k syntéze NPs titanu, ale i křemíku, a to z roztoků jejich komplexních sloučenin [51]. Mimo kovových NPs dokážou produkovat i NPs oxidů kovů nebo magnetické částice [32,38]. Extracelulární syntéza NPs stříbra byla uskutečněna z filtrátu endofytické houby *Phomopsis liquidambaris*. Tato houba byla izolována z listů salacie čínské. Získaný filtrát obsahoval proteiny, které fungovaly nejen jako redukovač, ale zároveň i „capping agent“, který stabilizoval vzniklé NPs, které byly ve výsledku baktericidní [52]. NPs oxidu zinečnatého byly připraveny z endofytické houby r. *Periconium*, která byla izolována z listů *Balanites aegyptiaca* [53]. NPs oxidu měďnatého byly syntetizovány z extraktu *Trichoderma asperellum* a roztoku dusičnanu měďnatého [54]. K syntéze NPs selenu byl použit fermentační proces uvnitř rostlin, kterého bylo dosaženo pomocí *Aspergillus oryzae*. V přítomnosti gama záření dokáže tento fermentovaný extrakt redukovat selenové ionty [55].

NPs oxidu zinečnatého byly získány za využití houby *Cochliobolus geniculatus* [56]. Pomocí *Aspergillus niger* byly vyrobeny superparamagnetické NPs oxidu železnato-železitého, které byly využity k odstranění šestimocného chromu z vody [57]. Přehled výsledků vybraných syntéz je shrnut v Tabulce 2. Výzkum byl dosud více zaměřen na syntézu, nikoli na aplikace. Proto u mnohých NPs vyrobených pomocí GS z hub je aplikace stále nejasná. Často využívaná je však antimikrobiální aktivita NPs stříbra [32,52] případně dalších kovů či jejich oxidů [53,55]. Shrnutí uvedených postupů přináší tabulka 2. Další postupy využívající mikromycety lze najít v přehledových člancích, např. v [31,32,36-38].

Tabulka 2 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících mikromycety.

Typ NPs	Aplikované druhy hub	Velikost [nm]	Aplikace/účinky	Zdroj
Au (extracelulární)	<i>r. Trichothecium</i>	5–200	-	[50]
Au (intracelulární)		10–25		
Ti	<i>Fusarium oxysporum</i>	10,2	-	[51]
Si	<i>Fusarium oxysporum</i>	9,8	-	[51]
Ag	<i>Phomopsis liquidambaris</i>	18,7	Antimikrobiální aktivita	[52]
ZnO	<i>r. Periconium</i>	16-78	Antimikrobiální aktivita	[53]
CuO	<i>Trichoderma asperellum</i>	10-190	<i>In vitro</i> fototermolýza rakovinných buněk	[54]
Se	<i>Aspergillus oryzae</i>	55	Antioxidační a antimikrobiální aktivita	[55]
ZnO	<i>Cochliobolus geniculatus</i>	2–6	-	[56]
Fe ₃ O ₄	<i>Aspergillus niger</i>	20–40	Odstranění Cr ⁶⁺ z vody	[57]

2.1.3 Řasy a jejich využití k syntéze nanočástic kovů/oxidů kovů

Řasy, jakožto vodní fotosyntetizující mikroorganismy, mohou být jednobuněčné ale i mnohobuněčné. Díky své hojnosti a dostupnosti hrají významnou roli v přístupech GS a akumulaci různých těžkých kovů stejně jako již zmíněné bakterie a houby [32]. Využívány jsou především k přípravě NPs oxidu zinečnatého, stříbra a zlata. Jednou z významných schopností řas je ta, že dokáží přeměňovat nebezpečné formy kovů na formy, které jsou již neškodné. Obsahují totiž chelatační činidla a reaktivní formy kyslíku, které bojují proti stresu způsobenému těžkými kovy [32,58,59]. GS pomocí řas je tedy částečným řešením problému znečištění těžkými kovy a zároveň s sebou nese určité ekonomické výhody [58]. K syntéze je možné použít celou řadu různých druhů, obecně od chaluh přes ruduchy, sinice až k zeleným řasám. Principem je inkubace extraktu řas s roztokem prekursoru kovu. Složky jako jsou pigmenty (např. chlorofyl), antioxidanty, sacharidy, proteiny, minerály, tuky a oleje reagují s kovovými ionty a redukuje je. V dalších fázích dochází k růstu, stabilizaci a konečné terminaci, která rozhoduje o vlastnostech vzniklých NPs. Faktory ovlivňující konečnou morfologii jsou např. pH, doba inkubace, teplota nebo koncentrace substrátu [58,59]. Obrázek 7 přináší přehled tvarů produkovaných nanoform s využitím řas [32].



Obrázek 7 – Typy využívaných řas a tvary získaných nanočástic, převzato z [32], (překlad autorky).

Nedávná studie ukázala [60], že je možné použít kmen řas *Phaeodactylum tricorutum* a jeho supernatant pro syntézu NPs titanu o přibližném průměru 49,7 nm. Takto připravené NPs jsou cytotoxické, antistatické a biogenní, tudíž mají velký potenciál v biomedicínských aplikacích, jako jsou např. zobrazovací techniky, léčba rakoviny (např. hypertermie, což je lokální zahřívání zvyšující účinky léčby tumorů), biosenzory, léčiva a jejich transport nebo studium imunitního systému [60]. Dále pomocí dvou samostatných druhů řas *Sargassum muticum* a *Sargassum myriocystum* byly vytvořeny NPs oxidu zinečnatého o velikosti 36 nm. Ty syntetizované *S. myriocystum* nabývaly různých tvarů i velikostí a obsahovaly karboxylové a hydroxylové skupiny. Oproti tomu ty připravené ze *S. muticum* obsahovaly polysacharidy obsahující hydroxylové a sulfátové skupiny a NPs byly zpravidla hexagonální [32]. NPs stříbra byly také připraveny dvěma metodami, z nichž obě využívaly kombinaci řas a sinic. V jedné z metod byla živá biomasa obou těchto mikroorganismů promyta a suspendována v roztoku dusičnanu stříbrného [61]. Ve druhé bylo k dusičnanu stříbrnému přidáno médium bez buněk [62]. 14 ze 16 kmenů, které byly předmětem výzkumu, bylo účinných při syntéze NPs stříbra oběma zmíněnými metodami. Velikost získaných částic byla v rozmezí 13,0–31,0 nm. Mimo jiné byla prokázána i jejich antibakteriální aktivita [61,62]. Bylo také zjištěno, že přidavkem řas r. *Padina* dochází ke zvýšení produkce NPs stříbra [62]. Nanořasa *Chlorella vulgaris* byla použita k syntéze NPs stříbra i zlata, které ve výsledku vykazovaly antibakteriální aktivitu vůči rodu *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus* a *E. coli* [63]. Stejná nanořasa byla využita k tvorbě NPs oxidu cíničitého s fotokatalytickými účinky [64]. Tabulka 3 obsahuje přehled vybraných přístupů alternativních metod využívající řasy pro syntézu NPs kovů/oxidů kovů. Další postupy, které využívají řasy k biosyntéze lze najít v přehledových článcích, např. [31,32,36-38,58,59].

Jednou z výhod využití řas v GS je jejich odolnost, a tedy možnost růstu za různých podmínek. To je spojeno i se snížením nákladů na jejich kultivaci. Studie prokázaly mnohé významné vlastnosti, zejména antibakteriální, protiplísňovou a biokatalytickou aktivitu, dále pak potenciální aplikace jako jsou biosenzory a podávání léčiv [32,58,59]. Toho by se dalo do budoucna využít v biomedicině a čištění odpadních vod. Tato syntéza je však spojena i s různými problémy, které znemožňují její využití v průmyslovém měřítku. Reakce trvají v průměru dny až týdny, náročný je také výběr vhodného druhu řasy, výtěžky jsou malé a fyzikálně-chemické vlastnosti vzniklých NPs jsou často nepředvídatelné jako např. cytotoxicita v necílových

buňkách [58]. Mimo jiné byly dosud připraveny jen určité typy, a to především NPs zlata a stříbra [32,58,59].

Tabulka 3 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících řasy.

Typ NPs	Aplikované druhy řas	Velikost [nm]	Aplikace/účinky	Zdroj
Ti	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	50	Antistatická a protirakovinná aktivita	[60]
ZnO	<i>Sargassum muticum</i> <i>Sargassum myriocystum</i>	36	-	[32]
Ag	kombinace řas a sinic	13–31 25–60	Antibakteriální aktivita	[61] [62]
Ag Au	<i>Chlorella vulgaris</i>	50 a 20	Antimikrobiální aktivita	[63]
SnO ₂	<i>Chlorella vulgaris</i>	32,2 nm	Antibakteriální a antioxidační aktivita Fotodegradace barviv	[64]

2.1.4 Kvasinky a jejich využití k syntéze nanočástic kovů

Kvasinky jsou jednobuněčné mikroorganismy, které se vyvinuly postupně z jejich mnohobuněčných předchůdců. V současné době je známo přibližně 1500 druhů, z nichž mnohé lze použít ke GS kovových NMs. Obzvlášť díky svému velkému povrchu jsou schopny absorbovat značné množství kovů, a to i toxických. Tento proces probíhá pomocí různých metod, jako jsou biosorpce, chelatace nebo bioprecipitace, které se používají právě k syntéze velmi odolných NPs [32,38,65].

V nedávné studii [66] se ukázalo, že kvasinka *Nematospora coryli* dokáže vychytat ionty selenu a intracelulárně je přeměnit na kulovité NPs o velikosti 50–250 nm. Metoda nevyužila žádné nebezpečné materiály, a co se týče nákladů, byla velmi efektivní [66]. Dále byly k intracelulární

syntéze NPs selenu použity kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* (pekařské kvasinky), a to přeměnou ze seleničitanu sodného. Vzniklé NPs byly amorfni o velikosti okolo 71 nm a bylo možné je použít ve stopovém množství do krmiv pro zvířata ke zvýšení jejich obranyschopnosti proti infekčním chorobám [67]. *Schizosaccharomyces pombe* byla použita k přípravě NPs sulfidu kadmennatého. Ten je sám o sobě využíván jako polovodičový materiál, nicméně v této podobě nabývá vyšší účinnosti, což by mohlo vést k většímu využití v diodách [68]. Pomocí kmenu kvasinek MKY3 vznikly NPs stříbra o velikosti 2–5 nm [69]. Kvasinka *Yarrowia lipolytica* dala v přítomnosti kyseliny chlorozlatité vzniku NPs a nanoplátů zlata. V této studii bylo zjištěno, že koncentrace kyseliny (případně její soli) může ovlivnit velikost NPs [70]. Intracelulárně byly také syntetizovány kvantové tečky sulfidu olovnatého, a to smícháním olovnatých iontů s kvasinkami r. *Torulopsis* [71]. Vybrané syntézy jsou shrnuty v tabulce 4. Jiné postupy k přípravě NPs pomocí kvasinek je možné najít v přehledových člancích [31,32,36-38,65].

Tabulka 4 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/sulfidů kovů využívajících kvasinky.

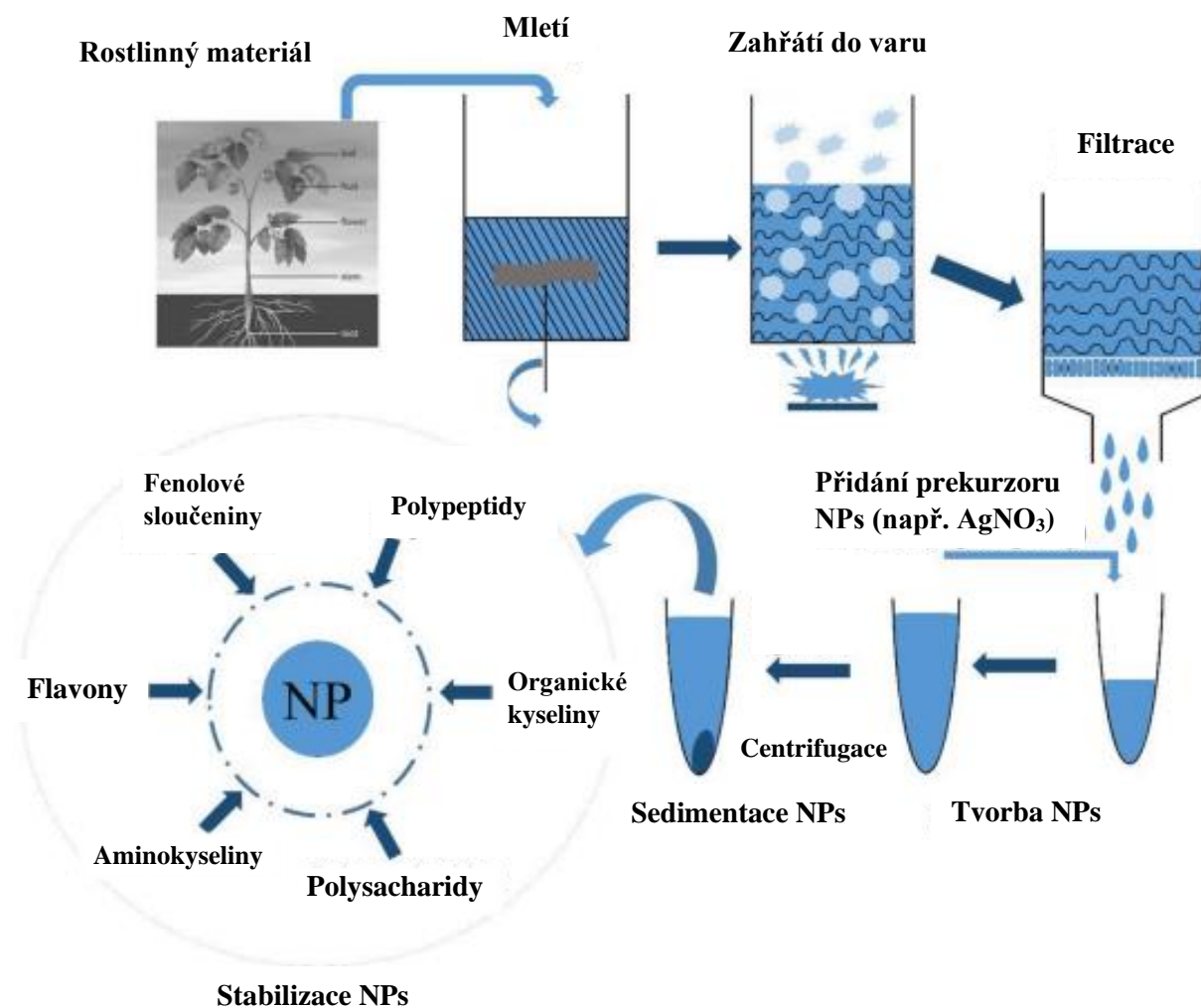
Typ NPs	Aplikované druhy hub	Velikost [nm]	Aplikace/účinky	Zdroj
Se ⁰	<i>Nematospora coryli</i>	50–250	Antioxidační aktivita	[66]
Se	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	71,14	Antioxidační aktivita; Přídavek do krmiv	[67]
CdS	<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	1–1,5	Diody	[68]
Ag	kmen MKY3	2–5	-	[69]
Nanopláty Au	<i>Yarrowia lipolytica</i>	7,5–27	-	[70]
PbS	r. <i>Torulopsis</i>	2–5	Polovodiče	[71]

2.1.5 Viry a jejich využití k syntéze nanočástic kovů

Ačkoli syntéza NPs pomocí virů představuje poměrně zajímavou oblast, zatím není tak intenzivně studována jako ty uvedené v předchozích kapitolách. Díky kapsidovému (proteinovému) pouzdru, ve kterém je virus obalen, mají viry velmi reaktivní povrch, který ochotně reaguje s ionty kovů [32,65]. Konkrétně na viru tabákové mozaiky, který je původcem nakažlivé choroby tabáku a dalších lilkovitých rostlin, je takových kapsidových proteinů pokrývajících povrch 2130. Přídavkem do rostlinných extraktů se zvyšují výtěžky a snižuje velikost vyrobených částic [32]. Např. začleněním do *Hordeum vulgare* nebo *Nicotiana benthamiana* se mohou vyrábět NPs stříbra a zlata [72]. Využití virů v těchto syntézách zlepšuje fyzikálně-chemické vlastnosti a umožňuje tvorbu různých typů nanostruktur vzniklých NPs. Zatím se však jedná spíše o nevyužitý potenciál [32].

2.2 Rostliny a jejich využití pro syntézu nanočástic kovů/oxidů kovů

V porovnání s předchozími metodami je GS pomocí rostlin neúčinnější. Poskytuje vysoké výtěžky díky velké stabilitě syntetizovaných NPs v mnoha druzích rostlin. Tuto stabilitu způsobují četné metabolity v různých částech rostlin. Příprava NPs a NMs z rostlin je tedy ekonomickou výhodnou, ale i k ŽP prostředí šetrnou metodou [32,38,73,74]. Rostliny jsou navíc schopné akumulovat těžké kovy [38]. Opět je syntézu možné provést jako intracelulární, ale i extracelulární, která je ve výsledku účinnější a s vyššími výtěžky [32]. To je způsobeno velkým množstvím fytochemikálií v rostlinných extraktech, které zásadním způsobem napomáhají syntéze. Oproti tomu u intracelulární metody jsou to buněčné enzymy rostlinných tkání, které následně vyžadují složité procesy, aby došlo k finální syntéze [32,38,73]. Syntéza je uskutečnitelná *ex vivo* pomocí extraktů z rostlin, v případě kovových NPs ale i *in vivo* přímo v živých rostlinách redukcí absorbovaných iontů [38]. Schematický proces přípravy NPs z různých částí rostlin je naznačen na obrázku 8.



Obrázek 8 – Schematické znázornění syntézy nanočástic s využitím rostlin, převzato z [73] (překlad autorky).

K syntéze NPs oxidu yttritého, které dosahovaly velikosti od 20 do 45 nm, byly použity vodné extrakty z listů *Lantana camara*. Vykazovaly fotokatalytickou aktivitu při degradaci barviva Rhodamin B, dále také antibakteriální aktivitu vůči bakteriím jako jsou *E. coli* a *Bacillus subtilis* nebo cytotoxické účinky, a daly se tedy použít k léčbě rakoviny děložního čípku. Samotné částice mají velkou povrchovou aktivitu, což má potenciální využití v léčbě rakoviny pomocí transportu léčiv po celém těle [75]. Jiný výzkum byl zaměřen na přípravu NPs stříbra a zlata z vodných extraktů kořenů, stonků a listů *Capsicum chinense*. Ukázalo se, že nejlepších výsledků se dosáhlo extraktem z listů, který poskytuje stabilní NPs stříbra za pomoci UV záření, ale i zlata pomocí mikrovlnného záření. Zároveň bylo zjištěno, že na syntéze a stabilizaci se podílí cukry,

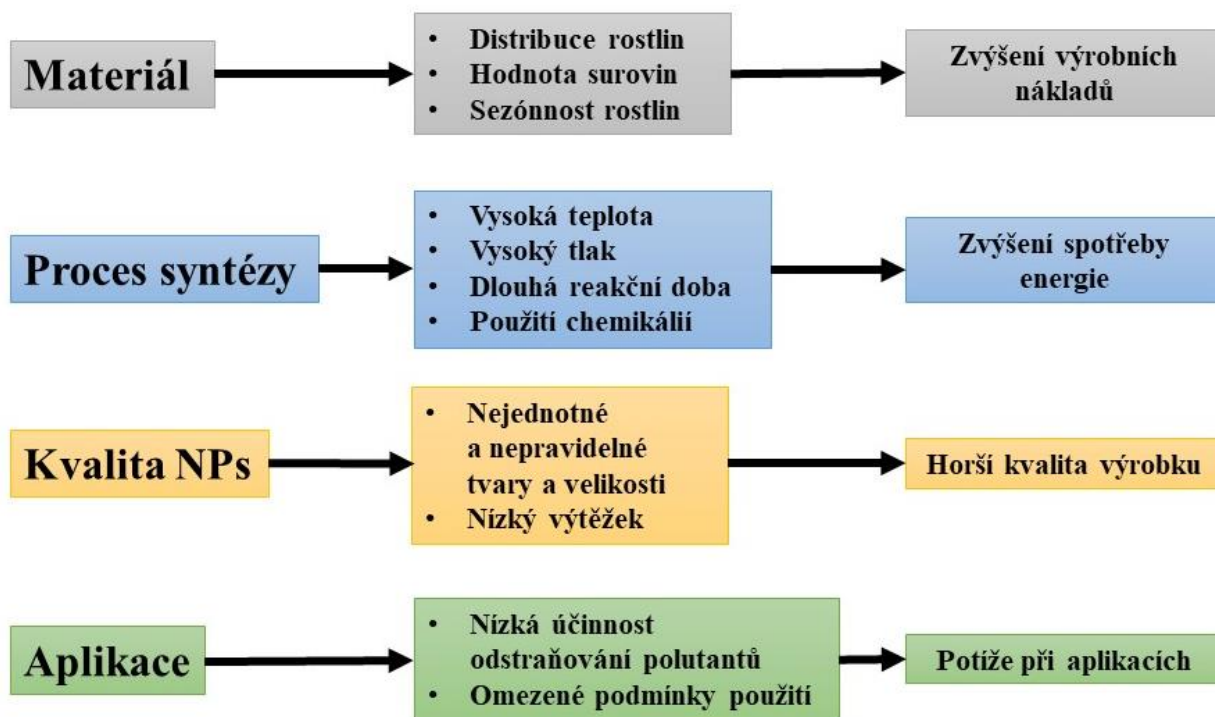
aminokyseliny a polyfenoly, neboť jejich obsah v listovém extraktu během reakce klesl o několik desítek procent. Vzniklé částice stříbra mají opět potenciální využití v medicíně, neboť inhibují růst bakterií jako jsou *Enterococcus faecalis*, *Serratia marcescens*, *Staphylococcus aureus* nebo *E. coli* [76]. Pro další syntézu NPs stříbra byl použit extrakt z listů *Diospyros lotus*. V tomto případě byla studována redukce a stabilizace NPs fytochemikáliemi obsažených v rostlinných extraktech jako jsou terpenoidy, trísloviny nebo steroidy. Částice dosahovaly průměru kolem 20 nm a měly kulovitý tvar. Vykazovaly katalytickou aktivitu vůči barvivu methylenové modři a taktéž antibakteriální aktivitu vůči *E. coli* [77]. Stříbrné NPs byly také připraveny z extraktů listů *Alhagi graecorum*, *Origanum majorana* nebo *Azadirachta indica*, pomocí kterých trvala syntéza pouhých 15 minut při pokojové teplotě [32]. Stříbrné částice připravené pomocí GS z rostlin jsou velmi často používané k léčbě rakoviny a virových infekcí [32,73]. Často jsou ale používány také extrakty z rostlin běžně známých jako jsou např. *Aloe barbadensis* Miller (aloe vera), *Citrus limon* (citron), *Coriandrum sativum* (koriandr) nebo *Brassica juncea* (citronová tráva) [38]. Vybrané druhy rostlin a z nich syntetizovaných NPs jsou shrnuty v tabulce 5. Další použité postupy je možné najít v přehledových člancích [31,32,38,73,74].

Tabulka 5 – Shrnutí vybraných postupů přípravy nanočástic kovů/oxidů kovů využívajících rostliny.

Typ NPs	Aplikované druhy rostlin	Velikost [nm]	Aplikace/účinky	Zdroj
Y ₂ O ₃	<i>Lantana camara</i>	20–45	Fotodegradace barviv; antibakteriální aktivita, cytotoxicita a doprava léčiv	[75]
Ag a Au	<i>Capsicum chinense</i>	20,67 a 16,76	Antioxidační a antimikrobiální aktivita	[76]
Ag	<i>Diospyros lotus</i>	20	Antibakteriální aktivita; zabránění srážení krve; katalytická redukce barviv	[77]

2.3 Srovnání klasických přístupů a zelené syntézy nanočástic

GS spadá do konceptu tzv. zelené chemie a mělo by se tedy jednat o postupy udržitelné zejména z hlediska ochrany ŽP. V praxi to vystihuje několik podmínek, které syntéza splňuje a které lze považovat za její výhody. Jedná se především o nulovou toxicitu a šetrnost k ŽP. Oproti tomu je třeba ji hodnotit i z dalších neméně důležitých hledisek, jako je ekonomické, časové, kvalitativní, kvantitativní, dále také např. aplikovatelnost produktů a dostupnost surovin [31-33,38]. Hlavní omezení a jejich následky jsou naznačeny na obrázku 9.



Obrázek 9 – Omezení v technologii zelené syntézy nanočástic, převzato z [31], (úprava a překlad autorky).

Jak již bylo několikrát zmíněno, hlavním přínosem GS je ten, že nevyužívá nebezpečných látek. Tím pádem nedochází k uvolňování škodlivých nebo toxických látek jako např. v případě chemických metod, které mohou být založeny na použití toxických a často drahých činidel, stabilizátorech a rozpouštědlech. Ty jsou v tomto případě účinně nahrazeny environmentálně

šetrnými látkami, jako jsou polyfenoly a proteiny ze živých organismů [31-33,38]. Z ekonomického hlediska hraje důležitou roli i spotřeba energie, stejně tak i menší náklady na zařízení a podmínky, za kterých se pracuje. V případě fyzikálně-chemických metod se často pracuje za vysokých teplot, tlaků, zařízení jsou složitá a nákladná s častým využitím specifických podmínek jako je inertní atmosféra nebo UV záření [31,33]. Bohužel ale ani u popisovaných alternativních postupů se těmto jevům nelze vždy vyhnout. Některé suroviny přírodního původu vyžadují i tak další kultivaci a zpracování na prášek či extrakt, se kterými je až potom možné dále pracovat. Zmiňovaná práce v inertním prostředí je také někdy potřebná, neboť NPs kovů syntetizované určitými způsoby nejsou dostatečně stabilní a podléhají oxidaci na vzduchu. Jiné suroviny vyžadují energeticky náročné uchovávání před jejich použitím, a to např. za velmi nízkých teplot [31,32]. Otázkou je, zdali jsou tyto procesy stále nákladově efektivní. U jiných surovin je nutné použití chemických činidel, protože ta přírodní nejsou pro dokončení procesu dostačující. V tomto případě se ale již nadále nejedná o GS, neboť je v rozporu s původním konceptem [31]. Za jistých podmínek mohou výsledné NPs dosahovat daleko vyšší kvality než ty průmyslově vyráběné. K tomu je ale zapotřebí dodržovat velmi přísné a specifické podmínky syntézy [31-33]. Navíc, ne u všech typů GS je proces takto ovlivnitelný a sledovatelný. Výsledné produkty v podobě NPs mají často velmi variabilní tvary, velikosti a v některých případech vznikají dokonce nepravidelné shluky částic, neboť kontrola je během procesu problematická. Všechny tyto aspekty značně omezují využití a ztěžují možnost velkovýroby [31,32]. Dalším důležitým kritériem je čas, ve kterém GS zatím nemůže klasickým metodám konkurovat. Reakční doba může v případě GS dosáhnout až několik dní a bereme-li v potaz, že syntéza probíhá za podmínek jako je např. vysoká teplota, tlak nebo míchání, dochází tak ke značnému nárůstu nákladů. Z časového hlediska je také třeba podotknout, že získávání některých konkrétních extraktů může proběhnout jen v určitých obdobích roku, např. v období květu rostliny nebo dozrání plodů [31]. Klíčový je taktéž výběr správného organismu k syntéze potřebného částic. Určité organismy jsou schopny syntetizovat jen určité nanočástic jen vybraných kovů. Zároveň je důležitá dostupnost, protože v jistých místech jsou potřebné suroviny v hojné míře, jinde ve světě ale nikoliv. To zapříčiňuje problém s celosvětovou produkcí [31,32]. Zásadní problém tvoří také reprodukovatelnost metod. V současné době nemáme o jednotlivých syntézách dostatečné informace jako jsou reakční mechanismy, hmotnostní bilance, stechiometrické poměry a z toho vyplývající jasné návody [31,32,38]. V neposlední řadě je nevýhodou často obtížná extrakce

surovin a následné velmi nízké výtěžky, které jsou obvykle pod 50 % a v krajních případech dosahují jen jednotek % [31,32]. I přes mnoho zmíněných nejasností či negativ je zájem o vývoj nových technologií a překonávání těchto bariér stále roste. V této práci studované alternativní postupy mají velký potenciál pro rozvoj zeleného výzkumu v budoucnosti. Srovnání hlavních výhod a nevýhod GS s fyzikálními a chemickými metodami je shrnut v tabulce 6.

Tabulka 6 – Porovnání zelené syntézy nanočástic s klasickými metodami.

	Zelená syntéza	Klasické metody
Nevýhody	- Cena	
	- Dostupnost reaktantů (oblast, sezóna)	
	- Potřeba kultivačních podmínek	- Cena
	- Dlouhá reakční doba	- Využití toxických látek
	- Malá výtěžnost	- Energeticky náročná
	- Horší reprodukovatelnost	
	- Pouze laboratorní měřítko	
Výhody	- Netoxická	- Čistota produktů
	- Šetrná k ŽP	- Kontrolovatelná velikost částic
	- V principu snadná	- Jednotný tvar částic
	- Udržitelná	- Možnost produkce
	- Perspektivní	ve velkém měřítku

2.4 Zhodnocení využitelnosti zelené syntézy nanočástic

Lze předpokládat, že do budoucna se stanou postupy GS součástí produkce NPs nejprve pouze pro specifické účely později snad i pro produkci ve velkém měřítku. Zvýší-li se účinnost tzv. zeleně syntetizovaných NPs, budou díky svému velkému měrnému povrchu a šetrnému způsobu výroby vhodnými kandidáty k odstraňování znečišťujících a toxických látek, např. v odpadních vodách. Velmi slibně zní také využití v medicíně, neboť NPs různého druhu vykazují antibakteriální, antimikrobiální a protirakovinné účinky nebo jsou schopny inhibovat růst bakterií

či dopravovat léčiva po těle. V oblasti chemického průmyslu je lze použít jako katalyzátory [31,32,38]. Možnosti využití syntetizovaných NPs jsou na obrázku 10.



Obrázek 10 – Použití zeleně syntetizovaných nanočástic v různých odvětvích, převzato z [32] (úprava a překlad autorky).

3 Závěr

Po shrnutí poznatků z předchozích kapitol je možné usoudit, že ačkoli je v posledních letech metoda GS spíše studována v laboratorním měřítku než široce aplikována, má mnohá potenciální využití. Je zde mnoho nejasností a otázek, a právě proto by měl být budoucí výzkum zaměřen na jejich řešení a zodpovězení. Pokud se dosáhne možnosti syntetizovat NPs pomocí GS za pokojové teploty a normálního tlaku, tedy ze surovin, které nevyžadují zvláštní péči a čas, dojde k výrazné energetické úspoře. Pokud se vývoj zaměří na celosvětově dostupné suroviny, bude možnost využít GS ve velkém měřítku po celém světě. Zvýšením účinnosti syntetizovaných NPs se dosáhne vyšších výtěžků, což by mělo příznivý dopad i na mnoho dalších odvětví. Klíčovým krokem k dosažení všech těchto inovací je zjištění a pochopení reakčních mechanismů daných syntéz, aby byla možná reprodukovatelnost těchto metod. Metoda zelené syntézy je velmi perspektivní a jednou by mohla revolučním způsobem změnit obory jako jsou medicína, biologie a průmysl.

POUŽITÁ LITERATURA

1. LUNGU, Mihai, Adrian NECULAE, Madalin BUNOIU a Claudiu BIRIS, *Nanoparticles' Promises and Risks*. Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-11727-0.
2. BULTE, Jeff W.M. a Michel M.J. MODO, *Design and Applications of Nanoparticles in Biomedical Imaging*. Springer International Publishing, 2017. ISBN 978-3-319-42167-4.
3. JOUDEH, Nadeem a Dirk LINKE. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2022, **20**(1) [cit. 2023-02-20]. ISSN 1477-3155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
4. KING, Stephen, Helen JARVIE a Peter DOBSON. nanoparticle. *Encyclopedia Britannica* [online]. 14. 5. 2019 [cit. 2022-10-29]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/nanoparticle>.
5. ANU MARY EALIA, S a M P SARAVANAKUMAR. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2017, **263**(3) [cit. 2023-02-20]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/263/3/032019>.
6. ČSN P CEN ISO/TS 80004-1. *Nanotechnologie - Slovník - Část 1: Základní termíny*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017. Třídící znak 012003.
7. Dokument 32022H0614(01). Doporučení Komise ze dne 10. června 2022, o definici nanomateriálu (Text s významem pro EHP) 2022/C 229/01 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32022H0614\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32022H0614(01)).
8. FRIMMEL, Fritz H. a R. NIESSNER, *Nanoparticles in the Water Cycle*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-10317-9.
9. BUZEA, Cristina, Ivan I. PACHECO a Kevin ROBBIE. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* [online]. 2007, **2**(4), MR17-MR71 [cit. 2023-02-24]. ISSN 1934-8630. Dostupné z: <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
10. SALEH, Tawfik Abdo a Vinod Kumar GUPTA, *Nanomaterial and Polymer Membranes*. Elsevier, 2016. ISBN 9780128047033.
11. FELDHEIM, Daniel L. a Colby A. FOSS, Jr. *Metal Nanoparticles*. Marcel Dekker, Inc., 2002. ISBN: 0-8247-0604-8.

12. SIEGEL, Jakub, Marek STASZEK a Václav ŠVORČÍK. Nanočástice ušlechtilých kovů připravené v kapalinách. *Chemické Listy*. 2014, **108**(12), 1102-1112. ISSN 0009-2770.
13. KHAN, Ibrahim, Khalid SAEED a Idrees KHAN. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2019, **12**(7), 908-931 [cit. 2023-03-02]. ISSN 1878-5352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
14. ŠIGUTOVÁ, R., M. LESŇÁK, P. KUŠNIEROVÁ, Z. ŠVAGERA a K. ŠAFARČÍK. Využití metody Surface Plasmon Resonance imaging (SPRi) v praxi. *FONS*. 2013, **2**, 7-9. ISSN 1211-7137.
15. DEPCIUCH, J., M. STEC, A. MAXIMIENKO, J. BARAN a M. PARLINSKA-WOJTAN. Size-dependent theoretical and experimental photothermal conversion efficiency of spherical gold nanoparticles. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* [online]. 2022, **39** [cit. 2023-04-17]. ISSN 1572-1000. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102979>.
16. YANG, Wenjie, Binbin XIA, Lizhuo WANG, Songhua MA, Huazheng LIANG et al. Shape effects of gold nanoparticles in photothermal cancer therapy. *Materials Today Sustainability* [online]. 2021, **13** [cit. 2023-04-17]. ISSN 2589-2347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100078>.
17. CHEN, Ligang, Xin LIANG, Xiaotong LI, Jiajing PEI, He LIN et al. Promoting electrocatalytic methanol oxidation of platinum nanoparticles by cerium modification. *Nano Energy* [online]. 2020, **73** [cit. 2023-04-17]. ISSN 2211-2855. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104784>.
18. PILOT, Roberto a Michele MASSARI. Silver nanoparticle aggregates: Wavelength dependence of their SERS properties in the first transparency window of biological tissues. *Chemical Physics Impact* [online]. 2021, **2** [cit. 2023-04-17]. ISSN 2667-0224. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100014>.
19. KLEBOWSKI, Bartosz, Joanna DEPCIUCH, Magdalena PARLINSKA-WOJTAN a Jarek BARAN. Applications of Noble Metal-Based Nanoparticles in Medicine. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, **19**(12) [cit. 2023-04-17]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms19124031>.
20. JEEVANANDAM, Jaison, Ahmed BARHOUM, Yen S. CHAN, Alain DUFRESNE a Michael K. DANQUAH. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources,

- toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2018, **9**, 1050-1074 [cit. 2023-03-05]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
21. JIRÁSEK, Jakub, Martin SIVEK a Petr LÁZNIČKA. *Ložiska nerostů*. [Ostrava]: Anagram, c2010. ISBN 978-80-7342-206-6.
22. BELKACEM, Ines, Ali HELALI, Salah KHARDI, Amani CHROUDA a Khalifa SLIMI. Road traffic nanoparticle characteristics: Sustainable environment and mobility. *Geoscience Frontiers* [online]. 2022, **13**(1) [cit. 2023-04-20]. ISSN 1674-9871. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101196>.
23. DOHNALOVÁ, Lucie a Vlastimil DOHNAL. Nanočástice a jejich toxicita. *Chemické listy*. 2015, **109**, 444-450. ISSN 0009-2770.
24. EGBUNA, Chukwuebuka, Vijaykumar K. PARMAR, Jaison JEEVANANDAM, Shahira M. EZZAT, Kingsley C. PATRICK-IWUANYANWU et al. Toxicity of Nanoparticles in Biomedical Application: Nanotoxicology. *Journal of Toxicology* [online]. 2021, **2021** [cit. 2023-04-20]. ISSN 2688-3155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2021/9954443>.
25. KHAN, Maryam, Muhammad Saeed Ahmed KHAN, Kabari Krishna BORAH, Yashodhara GOSWAMI, Khalid Rehman HAKEEM a Ishani CHAKRABARTTY. The potential exposure and hazards of metal-based nanoparticles on plants and environment, with special emphasis on ZnO NPs, TiO₂ NPs, and AgNPs: A review. *Environmental Advances* [online]. 2021, **6** [cit. 2023-04-20]. ISSN 2666-7657. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100128>.
26. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. BENZO[a]PYRENE. *Chemical Agents and Related Occupations*. 2012, **100F**(1) [cit. 2023-04-28]. ISSN 1017-1606. Dostupné z: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Chemical-Agents-And-Related-Occupations-2012>.
27. SIZAR, O. a R. TALATI. Berylliosis. *Europe PMC* [online]. 2017 [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: https://europepmc.org/article/NBK/nbk470364#__NBK470364_dtls__.
28. BOEY, Adrian a Han Kiat HO. All Roads Lead to the Liver: Metal Nanoparticles and Their Implications for Liver Health. *Small* [online]. 2020, **16**(21) [cit. 2023-05-01]. ISSN 1613-6810. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sml.202000153>.

29. CONDE, João, Gonçalo DORIA a Pedro BAPTISTA. Noble Metal Nanoparticles Applications in Cancer. *Journal of Drug Delivery*. 2012, **2012** [cit. 2023-05-01]. ISSN 2090-3014. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2012/751075>.
30. BAIG, Nadeem, Irshad KAMMAKAKAM a Wail FALATH. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances* [online]. 2021, **2**(6), 1821-1871 [cit. 2023-05-04]. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
31. YING, Shuaixuan, Zhenru GUAN, Polycarp C. OFOEGBU, Preston CLUBB, Cyren RICO et al. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology & Innovation* [online]. 2022, **26** [cit. 2023-06-12]. ISSN 23521864. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102336>.
32. ALSAIARI, Norah Salem, Fatimah Mohammed ALZHRANI, Abdelfattah AMARI, Haitham OSMAN, Hamed N. HARHARAH et al. Plant and Microbial Approaches as Green Methods for the Synthesis of Nanomaterials: Synthesis, Applications, and Future Perspectives. *Molecules* [online]. 2023, **28**(1) [cit. 2023-06-12]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules28010463>.
33. SAMUEL, Melvin S., Madhumita RAVIKUMAR, Ashwini JOHN J., et al. A Review on Green Synthesis of Nanoparticles and Their Diverse Biomedical and Environmental Applications. *Catalysts* [online]. 2022, **12**(5) [cit. 2023-06-12]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal12050459>.
34. TSEKHMISTRENKO, S. I., V. S. BITYUTSKYY, O. S. TSEKHMISTRENKO, L. P. HORALSKYI, N. O. TYMOSHOK a M. Y. SPIVAK. Bacterial synthesis of nanoparticles: A green approach. *Biosystems Diversity* [online]. 2020, **28**(1), 9-17 [cit. 2023-06-12]. ISSN 2520-2529. Dostupné z: <https://doi.org/10.15421/012002>.
35. MIŠKOVSKÁ, Anna a Alena ČEJKOVÁ. Přehled bakterií používaných k přípravě nanočástic kovů. *Chemické Listy*. 2021, **115**(8), 422-429. ISSN 0009-2770.
36. LAHIRI, Dibyajit, Moupriya NAG, Hassan I. SHEIKH, Tanmay SARKAR, Hisham Atan EDINUR et al. Microbiologically-Synthesized Nanoparticles and Their Role in Silencing the Biofilm Signaling Cascade. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2021, **12** [cit. 2023-06-12]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.636588>.

37. GHOSH, Shubhrama, Razi AHMAD, Kamalika BANERJEE, Mohamed Fahad ALAJMI a Shakilur RAHMAN. Mechanistic Aspects of Microbe-Mediated Nanoparticle Synthesis. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2021, **12** [cit. 2023-06-15]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.638068>.
38. SINGH, Jagpreet, Tanushree DUTTA, Ki-Hyun KIM, Mohit RAWAT, Pallabi SAMDDAR a Pawan KUMAR. 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2018, **16**(1) [cit. 2023-06-12]. ISSN 1477-3155. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>.
39. BACO-CARLES, Valérie, Lucien DATAS a Philippe TAILHADES. Copper Nanoparticles Prepared from Oxalic Precursors. *ISRN Nanotechnology* [online]. 2011, **2011**, 1-7 [cit. 2023-06-13]. ISSN 2090-6064. Dostupné z: <https://doi.org/10.5402/2011/729594>.
40. PARIKH, Rasesh Y., Sanjay SINGH, B. L. V. PRASAD, Milind S. PATOLE, Murali SASTRY a Yogesh S. SHOUCHE. Extracellular Synthesis of Crystalline Silver Nanoparticles and Molecular Evidence of Silver Resistance from *Morganella* sp: Towards Understanding Biochemical Synthesis Mechanism. *ChemBioChem* [online]. 2008, **9**(9), 1415-1422 [cit. 2023-06-13]. ISSN 14394227. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cbic.200700592>.
41. RALIYA, Ramesh a J. C. TARAFDAR. ZnO Nanoparticle Biosynthesis and Its Effect on Phosphorous-Mobilizing Enzyme Secretion and Gum Contents in Clusterbean (*Cyamopsis tetragonoloba* L.). *Agricultural Research* [online]. 2013, **2**(1), 48-57 [cit. 2023-06-13]. ISSN 2249-720X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40003-012-0049-z>.
42. TRIPATHI, R.M., Akhshay Singh BHADWAL, Rohit Kumar GUPTA, Priti SINGH, Archana SHRIVASTAV a B.R. SHRIVASTAV. ZnO nanoflowers: Novel biogenic synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2014, **141**, 288-295 [cit. 2023-06-13]. ISSN 10111344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.10.001>.
43. MEHTA, S. K., Sanjay KUMAR, Savita CHAUDHARY a K. K. BHASIN. Effect of Cationic Surfactant Head Groups on Synthesis, Growth and Agglomeration Behavior of ZnS Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2009, **4**(10) [cit. 2023-06-13]. ISSN 1556-276X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9377-8>.
44. KUNDU, Debasree, Chinmay HAZRA, Aniruddha CHATTERJEE, Ambalal CHAUDHARI a Satyendra MISHRA. Extracellular biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Rhodococcus*

- pyridinivorans NT2: Multifunctional textile finishing, biosafety evaluation and in vitro drug delivery in colon carcinoma. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2014, **140**, 194-204 [cit. 2023-06-13]. ISSN 10111344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.08.001>.
45. LLOYD, Jon R., Ping YONG a Lynne E. MACASKIE. Enzymatic Recovery of Elemental Palladium by Using Sulfate-Reducing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 1998, **64**(11), 4607-4609 [cit. 2023-06-13]. ISSN 0099-2240. Dostupné z: <https://doi.org/10.1128/AEM.64.11.4607-4609.1998>.
46. SINTUBIN, Liesje, Wim DE WINDT, Jan DICK, Jan MAST, David VAN DER HA et al. Lactic acid bacteria as reducing and capping agent for the fast and efficient production of silver nanoparticles. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2009, **84**(4), 741-749 [cit. 2023-06-13]. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2032-6>.
47. PATIL, Maheshkumar Prakash, Min-jae KANG, Irvine NIYONIZIGIYE, Alka SINGH, Jong-Oh KIM et al. Extracellular synthesis of gold nanoparticles using the marine bacterium *Paracoccus haeundaensis* BC74171T and evaluation of their antioxidant activity and antiproliferative effect on normal and cancer cell lines. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2019, **183** [cit. 2023-06-13]. ISSN 09277765. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110455>.
48. MALHOTRA, Ankit, Kunzes DOLMA, Navjot KAUR, Y.S. RATHORE, ASHISH, S. et al. Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using a novel marine strain of *Stenotrophomonas*. *Bioresource Technology* [online]. 2013, **142**, 727-731 [cit. 2023-06-15]. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.109>.
49. SINGH, Anirudh, Pavan Kumar GAUTAM, Arushi VERMA, Vishal SINGH, Pingali M. SHIVAPRIYA et al. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. *Biotechnology Reports* [online]. 2020, **25** [cit. 2023-06-15]. ISSN 2215017X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00427>.
50. AHMAD, Absar, Satyajyoti SENAPATI, M. Islam KHAN, Rajiv KUMAR a Murali SASTRY. Extra-/Intracellular Biosynthesis of Gold Nanoparticles by an Alkalotolerant Fungus, *Trichothecium sp.* *Journal of Biomedical Nanotechnology* [online]. 2005, **1**(1), 47-53 [cit. 2023-06-19]. ISSN 15507033. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1166/jbn.2005.012>.

51. BANSAL, Vipul, Debabrata RAUTARAY, Atul BHARDE, Keda AHIRE, Ambarish SANYAL et al. Fungus-mediated biosynthesis of silica and titania particles. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2005, **15**(26) [cit. 2023-06-19]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B503008K>.
52. SEETHARAMAN, Prabu Kumar, Rajkuberan CHANDRASEKARAN, Sathishkumar GNANASEKAR, Gobinath CHANDRAKASAN, Mahendra GUPTA et al. Antimicrobial and larvicidal activity of eco-friendly silver nanoparticles synthesized from endophytic fungi *Phomopsis liquidambaris*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* [online]. 2018, **16**, 22-30 [cit. 2023-06-19]. ISSN 18788181. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.07.006>.
53. GANESAN, V., M. HARIRAM, S. VIVEKANANDHAN a S. MUTHURAMKUMAR. *Periconium* sp. (endophytic fungi) extract mediated sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles for antimicrobial and antioxidant applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2020, **105** [cit. 2023-06-19]. ISSN 13698001. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104739>.
54. SARAVANAKUMAR, Kandasamy, Sabarathinam SHANMUGAM, Nipun Babu VARUKATTU, Davoodbasha MUBARAKALI, Kandasamy KATHIRESAN a Myeong-Hyeon WANG. Biosynthesis and characterization of copper oxide nanoparticles from indigenous fungi and its effect of photothermolysis on human lung carcinoma. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2019, **190**, 103-109 [cit. 2023-06-19]. ISSN 10111344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.11.017>.
55. MOSALLAM, Farag M., Ghareeb S. EL-SAYYAD, Rasha M. FATHY a Ahmed I. EL-BATAL. Biomolecules-mediated synthesis of selenium nanoparticles using *Aspergillus oryzae* fermented Lupin extract and gamma radiation for hindering the growth of some multidrug-resistant bacteria and pathogenic fungi. *Microbial Pathogenesis* [online]. 2018, **122**, 108-116 [cit. 2023-06-19]. ISSN 08824010. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.06.013>.
56. KADAM, Vrushali Vinayak, Jagadeeshbabu Ponnann ETTIYAPPAN a Raj MOHAN BALAKRISHNAN. Mechanistic insight into the endophytic fungus mediated synthesis of protein capped ZnO nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2019, **243**, 214-221 [cit. 2023-06-19]. ISSN 09215107. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.04.017>.

57. CHATTERJEE, Shreosi, Shouvik MAHANTY, Papita DAS, Punarbasu CHAUDHURI a Surajit DAS. Biofabrication of iron oxide nanoparticles using manglicolous fungus *Aspergillus niger* BSC-1 and removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **385** [cit. 2023-06-19]. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123790>.
58. KHAN, Fahad, Ayesha SHAHID, Hui ZHU, et al. Prospects of algae-based green synthesis of nanoparticles for environmental applications. *Chemosphere* [online]. 2022, **293** [cit. 2023-06-19]. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133571>.
59. MUKHERJEE, Abhishek, Dhruva SARKAR a Soumya SASMAL. A Review of Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Algae. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2021, **12** [cit. 2023-06-19]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.693899>.
60. CALISKAN, Gulizar, Tugce MUTAF, Hasan Cenk AGBA a Murat ELIBOL. Green Synthesis and Characterization of Titanium Nanoparticles Using Microalga, *Phaeodactylum tricornutum*. *Geomicrobiology Journal* [online]. 2022, **39**(1), 83-96 [cit. 2023-06-19]. ISSN 0149-0451. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01490451.2021.2008549>.
61. PATEL, Vijay, David BERTHOLD, Pravin PURANIK a Miroslav GANTAR. Screening of cyanobacteria and microalgae for their ability to synthesize silver nanoparticles with antibacterial activity. *Biotechnology Reports* [online]. 2015, **5**, 112-119 [cit. 2023-06-19]. ISSN 2215017X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.12.001>.
62. BHUYAR, Prakash, Mohd Hasbi Ab. RAHIM, Sathyavathi SUNDARARAJU, Rameshprabu RAMARAJ, Gaanty Pragasa MANIAM a Natanamurugaraj GOVINDAN. Synthesis of silver nanoparticles using marine macroalgae *Padina* sp. and its antibacterial activity towards pathogenic bacteria. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* [online]. 2020, **9**(1) [cit. 2023-06-19]. ISSN 2314-8543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s43088-019-0031-y>.
63. ALDAYEL, Munirah F., Mayyadah A. AL KUWAYTI a Nermin A. H. EL SEMARY. Investigating the Production of Antimicrobial Nanoparticles by *Chlorella vulgaris* and the Link to Its Loss of Viability. *Microorganisms* [online]. 2022, **10**(1) [cit. 2023-06-19]. ISSN 2076-2607. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/microorganisms10010145>.
64. AL-ENAZI, Nouf M., Suaad ALWAKEEL a Eman ALHOMAIDI. Photocatalytic and biological activities of green synthesized SnO₂ nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. *Journal*

- of Applied *Microbiology* [online]. 2022, **133**(6), 3265-3275 [cit. 2023-06-19]. ISSN 1365-2672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jam.15607>.
65. GHOSH, Shubhrima, Razi AHMAD, Md. ZEYAUULLAH a Sunil Kumar KHARE. Microbial Nano-Factories: Synthesis and Biomedical Applications. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2021, **9** [cit. 2023-06-21]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.626834>.
66. RASOULI, Mohammad. Biosynthesis of Selenium Nanoparticles using yeast *Nematospora coryli* and examination of their anti-candida and anti-oxidant activities. *IET Nanobiotechnology* [online]. 2019, **13**(2), 214-218 [cit. 2023-06-21]. ISSN 1751-8741. Dostupné z: <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5187>
67. WU, Ziqian, Yanli REN, Yuejuan LIANG, et al. Synthesis, Characterization, Immune Regulation, and Antioxidative Assessment of Yeast-Derived Selenium Nanoparticles in Cyclophosphamide-Induced Rats. *ACS Omega* [online]. 2021, **6**(38), 24585-24594 [cit. 2023-06-21]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03205>.
68. KOWSHIK, Meenal, Neelima DESHMUKH, W. VOGEL, J. URBAN, S. K. KULKARNI a K. M. PAKNIKAR. Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2002, **78**(5), 583-588 [cit. 2023-06-21]. ISSN 0006-3592. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/bit.10233>.
69. KOWSHIK, Meenal, Shriwas ASHTAPUTRE, Sharmin KHARRAZI, W. VOGEL, J. URBAN et al. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology* [online]. 2003, **14**(1), 95-100 [cit. 2023-06-21]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/1/321>.
70. PIMPRIKAR, P.S., S.S. JOSHI, A.R. KUMAR, S.S. ZINJARDE a S.K. KULKARNI. Influence of biomass and gold salt concentration on nanoparticle synthesis by the tropical marine yeast *Yarrowia lipolytica* NCIM 3589. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2009, **74**(1), 309-316 [cit. 2023-06-21]. ISSN 09277765. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.040>.
71. KOWSHIK, M., W. VOGEL, J. URBAN, S.K. KULKARNI a K.M. PAKNIKAR. Microbial synthesis of semiconductor PbS nanocrystallites. *Advanced Materials* [online]. 2002, **14**(11),

- 815–818 [cit. 2023-06-21]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020605\)14:11<815::AID-ADMA815>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020605)14:11<815::AID-ADMA815>3.0.CO;2-K).
72. THANGAVELU, Raja Muthuramalingam, Rajendran GANAPATHY, Pandian RAMASAMY a Kathiravan KRISHNAN. Fabrication of virus metal hybrid nanomaterials: An ideal reference for bio semiconductor. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2020, **13**(1), 2750-2765 [cit. 2023-06-21]. ISSN 18785352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.006>.
73. CHOPRA, Hitesh, Shabana BIBI, Inderbir SINGH, et al. Green Metallic Nanoparticles: Biosynthesis to Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2022, **10** [cit. 2023-06-21]. ISSN 2296-4185. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.874742>.
74. HANO, Christophe a Bilal Haider ABBASI. Plant-Based Green Synthesis of Nanoparticles: Production, Characterization and Applications. *Biomolecules* [online]. 2022, **12**(1) [cit. 2023-06-21]. ISSN 2218-273X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/biom12010031>.
75. GOVINDASAMY, Rajakumar, Mydhili GOVINDARASU, Salman S. ALHARTHI, et al. Sustainable Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y₂O₃) Nanoparticles Using Lantana camara Leaf Extracts: Physicochemical Characterization, Photocatalytic Degradation, Antibacterial, and Anticancer Potency. *Nanomaterials* [online]. 2022, **12**(14) [cit. 2023-06-21]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nano12142393>.
76. LOMELÍ-ROSALES, Diego Alberto, Adalberto ZAMUDIO-OJEDA, Oscar Kevin REYES-MALDONADO, Morelia Eunice LÓPEZ-REYES, Georgina Cristina BASULTO-PADILLA et al. Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of Capsicum chinense Plant. *Molecules* [online]. 2022, **27**(5) [cit. 2023-06-21]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules27051692>.
77. HAMED, Sepideh a Seyed Abbas SHOJAOSADATI. Rapid and green synthesis of silver nanoparticles using Diospyros lotus extract: Evaluation of their biological and catalytic activities. *Polyhedron* [online]. 2019, 171, 172-180 [cit. 2023-06-21]. ISSN 02775387. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.010>.