

VYUŽITÍ NANOČÁSTIC STŘÍBRA PŘI ÚPRAVĚ, ČIŠTĚNÍ A RECYKLACI VOD

PAVLÍNA ČIHÁKOVÁ, JANA ZUZÁKOVÁ a JANA ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ

Ústav technologie vody a prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
 cihak.pavlina@gmail.com, jana.zuzakova@vscht.cz, jana.ambrozova@vscht.cz

Došlo 9.8.21, přijato 12.10.21.

Klíčová slova: stříbro, nanočástice stříbra, AgNP, ionty stříbra, organismy, úprava vody, čištění odpadních vod, nitrifikace

• <https://doi.org/10.54779/chl20220119>

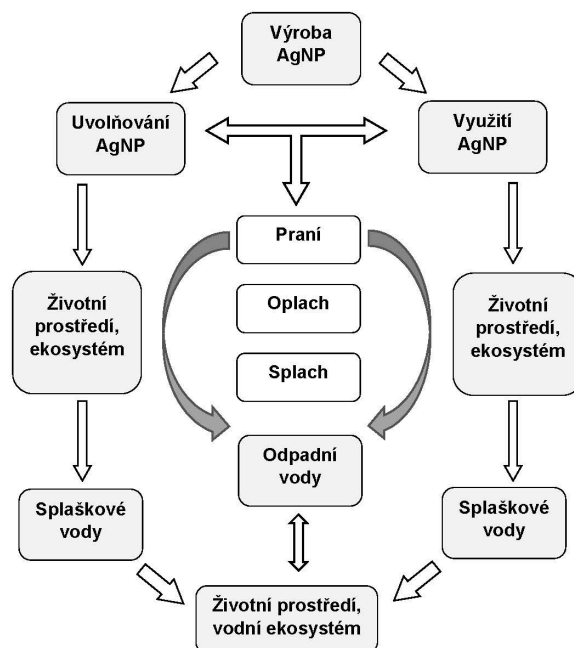
Obsah

1. Úvod
2. Využití nanočástic stříbra v systémech úpravy a recyklace vody
3. Přítomnost nanočástic stříbra v systémech odpadních vod
4. Závěr

1. Úvod

V přehledném referátu o potenciálně negativním dopadu dlouhodobého používání nanočástic stříbra¹ (AgNP) byly zmíněny dosavadní poznatky o jejich působení na prokaryotické a eukaryotické mikroorganismy, na jednotlivé buňky, populace a společenstva vodního prostředí. V tomto navazujícím referátu se pozornost zaměřuje na možnosti využití AgNP při úpravě a recyklaci vody a případně i jejich negativním dopadem na úspěšnost procesu čištění odpadních vod.

Frekventované používání AgNP v širokém spektru aplikací může přinášet určitá ekologická rizika (viz obr. 1). Reálné riziko představuje stříbro a AgNP, které se uvolňují z povrchů, materiálů, přípravků, aplikací apod. a dostávají se spolu s odpadní vodou do čistírenských zařízení a dále do recipientů. Vzhledem k antimikrobiálním vlastnostem stříbra existuje reálný předpoklad, že by AgNP mohly ovlivňovat funkčnost čistírenského procesu. Tento předpoklad se týká zejména citlivého biochemického procesu v aktivačních nádržích, biocenózy aktivovaného kalu a procesu nitrifikace, tzn. biochemické aktivity nitrifikačních bakterií. V odstraňování stříbrných iontů jsou čistírnými odpadními vod poměrně účinné. Více než 90 % stříbra se zachytí v kalu, který se tak stává rezervoárem stříbra. Vzhledem k tomu, že kal z čistírny může být následně využit v zemědělství (s ohledem na platné legislativní



Obr. 1. Mechanismus koloběhu AgNP v životním prostředí

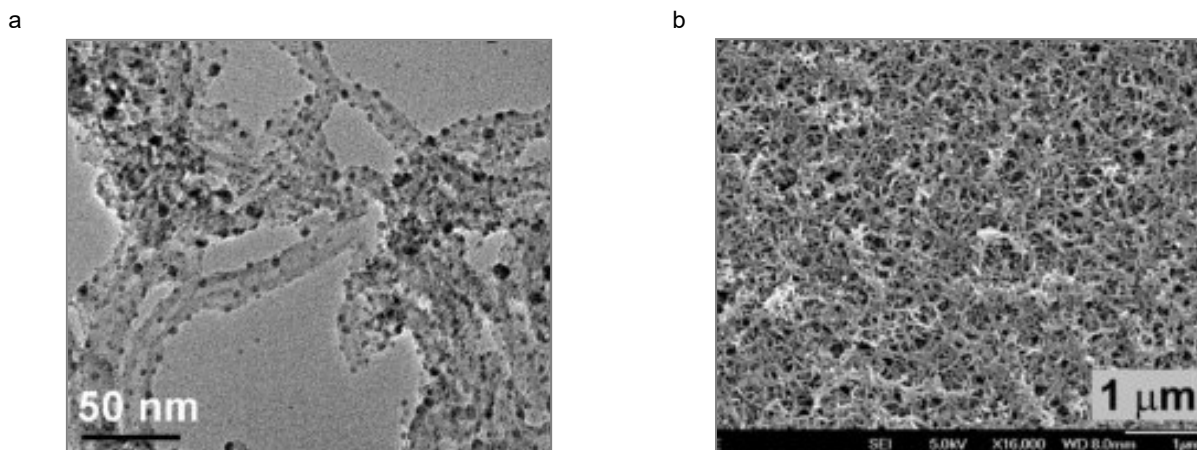
předpisy v České republice dané zákonem o odpadech č. 541/2020 Sb.) a v krajním případě může být skládkován, měla by mu být věnována zvýšená pozornost. Před aplikací kalu v zemědělství je nutná jeho úprava, která zahrnuje hygienizaci i odstranění vybraných polutantů. Přestože se v rámci kontroly obsahu rizikových látek zjišťuje obsah těžkých kovů, např. arsenu, rtuti, kadmia nebo chromu, obsah stříbra není vůbec sledován².

2. Využití nanočástic stříbra v systémech úpravy a recyklace vody

Nanotechnologie by mohly přinést řešení problémů technologických procesů spojených s odstraňováním problematických kontaminantů z vody a umožnit tak lidem snadnější přístup k pitné vodě³. V současné době je klíčový světový nedostatek pitné vody, zejména v rozvojových zemích se s nedostatkem potýká téměř 1 miliarda lidí. Proto stále více stoupá potřeba alternativních vodních zdrojů a možnost opětovného využití odpadních vod, a to zejména pro oblasti s nedostatkem vody^{4,5}. Zdroje a množství pitné vody jsou v posledních letech také ovlivněny klimatickými změnami, proto obavy vzrůstají nejen kvůli úbytkům zdrojů vody, ale rovněž kvůli zhoršující se kvalitě vody. Kvalita vody závisí významně na hospodaření v dané oblasti. Nadměrné hnojení anebo nešetrné obdělávání zemědělské půdy vede k vyšší eutrofizaci vod s negativním dopadem na vodní ekosystém. Mezi nejproblematictější kontaminanty vody patří halogenované organické látky, kovy, pesticidy a patogení organismy⁴. Konvenční technologie na úpravu vody zahrnují chemickou úpravu, odsolení, filtraci a jako poslední stupeň dezinfekci vody (chlorace, ozonizace, UV záření). Běžně používané chemické dezinfekční prostředky ve vodárenství, jako je například volný chlor, chloraminy a ozon, mohou reagovat s různými složkami ve vodě a vytvářet škodlivé vedlejší produkty, kterými jsou např. trihalomethany nebo haloge-

noctová kyselina, z nichž mnohé jsou karcinogeny. Někteří patogení prvoci, jako je např. *Cryptosporidium* či *Giardia*, jsou vůči běžným chemickým dezinfekčním prostředkům a povoleným dávkám rezistentní. Dezinfekce vody pak vyžaduje extrémně vysoké dávkování dezinfekčních prostředků, což zvyšuje tvorbu karcinogenních vedlejších produktů⁶. Pokud jde o ekonomickou návratnost v technologii výroby a úpravy vody, o provozní náklady a údržbu objektů, jsou současné používané technologie chemické dezinfekce vody poměrně nákladné⁷. Proto je potřeba zajistit efektivní a ekonomicky výhodnou technologii pro šetrnější zajištění úpravy vody⁴, které by mohly najít uplatnění také při nouzovém řešení některých havarijních situací⁵. Určité řešení nabízí nanočástice stříbra. Nanočástice by mohly být naneseny na vhodné substrátech (podkladech), jako jsou např. různé typy membrán a filtrů, které se nejčastěji skládají z uhlíkových nanotrubic, nanoporézní keramiky, magnetických nanočástic a dalších jiných nanomateriálů³. Příklad vzhledu membrány modifikované nanočásticemi stříbra je patrný z obr. 2. Při přípravě této membrány byly nanočástice stříbra aplikovány přímo na povrch vícevrstvých uhlíkových nanotrubic, které se následně jednoduchou filtrací zavedly na povrch dutého vlákna z polyakrylonitrilu. Takto připravená membrána vykazovala výborné antimikrobiální vlastnosti spojené s jejím pomalejším zanášením⁸. Výhodou při využití nanočástic je, že dochází pouze k jejich minimálnímu vylučování do životního prostředí, k nižší ztrátě jejich účinnosti a snadné separovatelnosti ze substrátu⁹. V případě AgNP je nutné přihlídnout k limitům přípustné koncentrace stříbra v pitné vodě, a proto je důležité najít nové mechanismy zabráňující případnému uvolňování stříbra během procesu úpravy vody.

AgNP jsou v současné době testovány v řadě experimentálních systémů jako alternativní využití v úpravě vody za účelem snížení dávkování chloru v systémech zásobování pitnou vodou¹⁰. Iony stříbra v mnoha případech synergicky zvyšují účinnosti dezinfekce vody chlorem,



Obr. 2. TEM snímek vícevrstvých uhlíkových nanotrubic s navázanými AgNP (a) a SEM snímek jimi potaženého povrchu membrány z dutých vláken o dávce $1,45 \text{ g m}^{-2}$ (b) (cit.⁸)

chloraminy atd. Oxidační činidlo (chlor, chloramin atd.) naruší buněčnou stěnu a ovlivní tak penetraci iontů do buňky, kde následně dojde k ireverzibilní reakci s molekulou DNA. Další vysvětlení nabízí možné vysrážení stříbra v podobě AgCl při vyšších koncentracích chloru, což zvyšuje citlivost bakterií na stříbro¹¹. V aplikacích souvisejících s dezinfekcí a hygienickou nezávadností pitné vody je stříbro nejčastěji používáno v domácích vodních filtrech, ve kterých slouží pro snížení úrovně růstu biofilmu ve filtru. Spolu s mědí se stříbro všeobecně používá v systémech distribuce teplé vody v nemocničních zařízeních jako preventivní opatření proti kolonizaci bakterií rodu *Legionella*¹⁰.

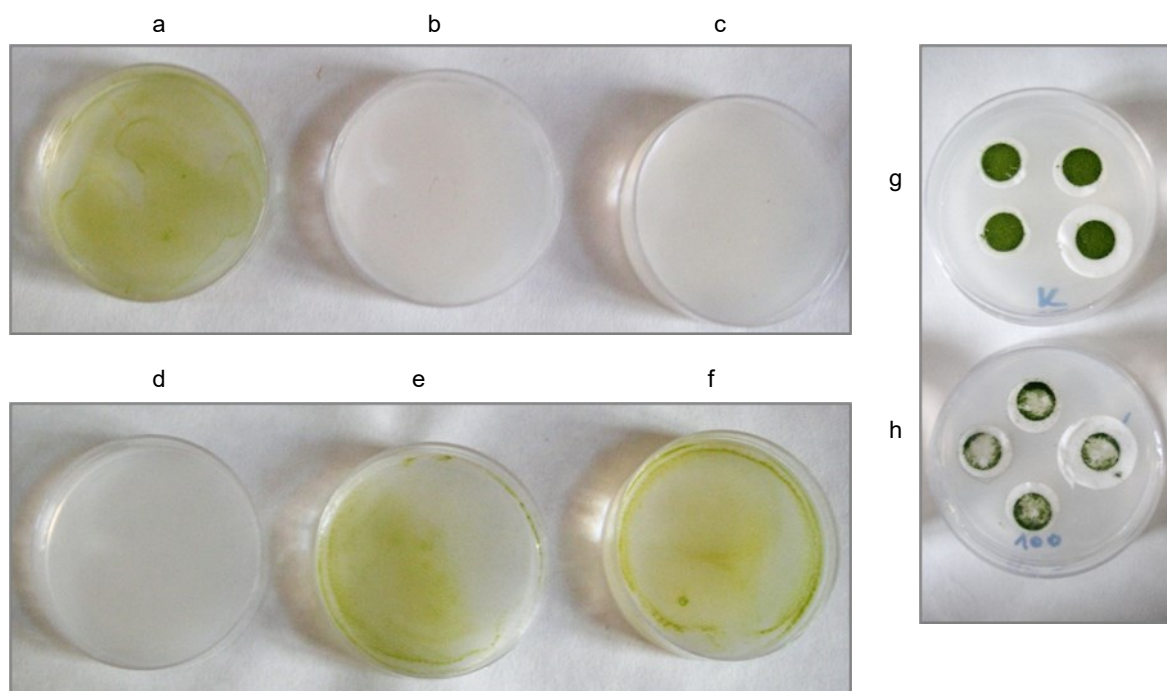
AgNP byly již několikrát úspěšně využity při dezinfekci pitné vody. Např. na počátku 20. století bylo připraveno porézní kovové pletivo ze stříbra, tzv. „Katadyn stříbro“, které bylo použito jako antibakteriální vodní filtr⁴. Patil a spol.¹² provedli srovnávací studii dezinfekčních prostředků využívaných v domácích úpravách vody. Jako testovací voda byla použita podzemní voda s uměle naočkovaným bakteriálním kmenem *Escherichia coli* ATCC11229, odpovídající koncentraci 10^6 KTJ ml⁻¹. U obou testovaných forem stříbra, iontů stříbra a AgNP syntetizovaných z AgNO₃ za použití citrátu jako redukčního činidla, bylo zapotřebí alespoň 3 h doby kontaktu při koncentraci aktivního dezinfekčního činidla nižší než 1 mg l^{-1} .

Potenciální využití AgNP v úpravě vody se v současné době testuje např. ve spojení s titanem při solární dezinfekci nebo ve spojení s jinými materiály určenými pro filtraci. Solární dezinfekce je jednoduchý proces, kdy je pitná voda vystavena působení slunečního záření, které inaktivuje patogenní organismy. Proces dezinfekce probíhá při vlnové délce v rozsahu 290–400 nm se středem v oblasti 340 nm. Jedním z nejlépe využívaných fotokatalyzátorů je TiO₂, a to díky své nízké toxicitě, vysoké fotokatalytické účinnosti a stabilitě. TiO₂ absorbuje UV záření o vlnové délce menší než 385 nm, které je zodpovědné za proces fotokatalytické dezinfekce. AgNP mají rovněž schopnost absorbovat viditelnou část světla a v kombinaci s TiO₂ by se mohly využívat při dezinfekci vody. Tenké vrstvy obsahující TiO₂ a AgNP jsou podstatně více fotokatalyticky a antimikrobiálně aktivnější než samotný titanový film⁹. Pomocí malého fotoreaktoru lze fotokatalytickou dezinfekci účinně odstranit i viry. Například AgNP zvyšovaly fotokatalytickou aktivaci TiO₂ při inaktivaci bakteriofága MS2 (cit.¹³). Virus MS2 je odolnější vůči dezinfekci UV záření než jiné bakteriofágy a také je odolnější vůči chloru a chloraminu v porovnání s virem hepatitidy A či poliovirem. Pro fotokatalytické a antimikrobiální testy byl bakteriofág MS2 zvolen právě kvůli jeho podobnosti s mnoha patogenními viry šířícími se vodou a dále kvůli jednoduchosti jeho šíření a enumeraci v testech. Zvýšení inhibičního účinku AgNP/TiO₂ lze vysvětlit interakcí aminokyselin se stříbrem. Na povrchu kapsidy bakteriofága MS2 se nachází 183 cysteinových zbytků a stříbro má vysokou afinitu k thiolovým skupinám. Výsledky experimentů naznačují, že za dezinfekční účinek je zodpovědná

spíše zvýšená fotokatalytická aktivita než samotné antivirové působení AgNP (cit.¹³). V případě využití solární dezinfekce je zapotřebí vzít v úvahu mnoho proměnných, kterými jsou měnící se vlnová délka slunečního záření, teplota vody, zákal, hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku v průběhu roku a výběr vhodného konstrukčního materiálu, kterými může být dezinfekce ovlivněna. Při katalýze vznikají poměrně přirozené látky, čímž se snižuje také tvorba nebezpečných vedlejších produktů.

AgNP je možné využít jako tenké vrstvy potažené na různých filtračních materiálech, např. na polyuretanové pěně, alginátových kompozitních perličkách, skleněných vláknách, aktivním uhlí, polypropylenu, papíru či keramických filtrech. U některých materiálů, které jsou v kombinaci s AgNP využívány, nejsou dostupné všechny ekvivalentní informace o jejich schopnosti odstranit mikroorganismy z vody, proto je mnohdy těžké stanovit vlastní přínos stříbra v tomto typu technologie¹⁴. Obr. 3 prezentuje výsledky modifikovaných řasových testů exponovaných AgNP metodou jejich nástřiku přímo na plochu s viditelným nárůstem řas nebo jejich inkorporací do živného agarového média.

AgNP potažené na běžném polyuretanu vykazovaly stabilitu a nedocházelo k jejich vymytí, protože stabilita je dána interakcí AgNP s atomem dusíku v molekule polyuretanu. Při průtoku vody $0,5 \text{ l min}^{-1}$ byl zaznamenán pokles počtu bakterií *Escherichia coli* na nulu již po několika sekundách. Obdobná stabilita filtračního materiálu byla také dosažena při využití makroporézního materiálu složeného z kyseliny methakrylové, kde je stabilita v tomto případě dána interakcí AgNP s karboxylovou skupinou. Testy prokázaly inhibiční účinky na grampozitivní bakterie druhů *Bacillus subtilis* a *Staphylococcus aureus* a gramnegativní bakterie druhů *Escherichia coli* a *Pseudomonas aeruginosa*¹⁵. Další prototypový filtr vytvořený z polyuretanové pěny byl potažený AgNP stabilizovanými citrátem. Antibakteriální účinnost byla sledována po přidání pěny ošetřené AgNP k suspenzi bakterií *Escherichia coli* o koncentraci 10^5 – 10^6 KTJ ml⁻¹ (KTJ, kolonií tvořících jednotek) a stanovena inhibiční rychlost růstu bakterií po 5–10 min expozice. V porovnání s neošetřenou pěnou byl podstatný rozdíl v růstu bakterií, kdy samotné vzorky polyuretanu podporovaly růst počtu kolonií¹⁴. Dobré antibakteriální účinky byly prokázány při použití hybridní ultrafiltrační membrány, vyrobené z polyuretanu s modifikovanými nanotrubičkami, jež bránila dokonce tvorbě usazenin¹⁶. Stříbrem mohou být potaženy také například katalyzátory Al₂O₃, které vykazovaly vysokou baktericidní aktivitu při pokojové teplotě ve vodě, a to i bez potřeby dodání jakéhokoli světla nebo elektrického příkonu. Na antibakteriálním procesu se podílely také kyslíkové radikály, což naznačuje, že je nezbytná přítomnost rozpuštěného kyslíku. Synergickým působením vzniklých radikálů reaktivních forem kyslíku (ROS, reactive oxygen species) a uvolněných iontů stříbra došlo k rozkladu buněčné stěny, uvolnění intracelulární složky a úplné lyzi buněk¹⁷. Další možností pro rychlé a mobilní čištění/úpravu vody by mohly být alginátové partikule potažené



Obr. 3. Inhibiční účinek AgNP o velikosti 12 nm aplikovaných v živném agarovém médiu (a-f) na řasovou kulturu kmene CCALA 688 *Desmodesmus subspicatus* po 7 dnech expozice, anebo aplikovaných metodou nástříku na povrch filtru ze skleněných vláken s rostoucí řasovou kulturou (v kontrolním vzorku bez AgNP (a) a (g), při koncentracích neředěného komerčního přípravku (b) a (h), 10 % (c), 5 % (d), 1 % (e), 0,5 % (f)

vrstvičkou AgNP. Alginátové kompozitní AgNP v hodnoceném systému efektivně odstraňovaly kontaminaci bakterií *Escherichia coli*, když jejich účinnost byla závislá na zvoleném postupu přípravy¹⁸.

Antibakteriální účinnost filtrů ze skleněných vláken s AgNP byla testována při statickém i dynamickém uspořádání ve venkovských komunitách v Jižní Africe¹⁹. Zkoušely se filtry ze skleněných vláken s AgNP a bez AgNP. Při průtokové rychlosti 20 l min⁻¹ filtrem s AgNP byla zjištěna výrazná inhibice růstu bakterií *Escherichia coli*, kdy ve filtrátu nebyly detekovány žádné bakterie. Tyto filtry byly účinné při odstraňování bakterií rodu *Salmonella*, *Shigella* a fekálních koliformních bakterií přítomných v surové podzemní vodě, sloužící pro zásobování v komunitě. Skleněné filtry impregnované AgNP vykazovaly silnější antimikrobiální aktivitu v porovnání s aktivním uhlím obsahujícím AgNP (cit.¹⁰). Aktivní uhlí se využívá zejména jako vysoce účinný sorbent pro odstranění široké škály organického i anorganického znečištění z vody. V oblasti Abu Rawash v Egyptě bylo pro recyklaci vyčištěné odpadní vody použito granulované aktivní uhlí potažené AgNP (cit.⁶). Impregnace stříbra na aktivní uhlí probíhala ponořením granulovaného aktivního uhlí do roztoku AgNP. Zkoušená voda byla odebrána z čistírny odpadních vod po sekundární úpravě. Celkový počet přítomných mikroorganismů se pohyboval v rozmezí 10²–10⁶ KTJ ml⁻¹, průtok vody byl konstantní 0,8 l min⁻¹. Po průchodu vrstvou AgNP/aktivní uhlí nebyly na výstupu

z technologie zaznamenány žádné přítomné kultivovatelné bakterie. Inhibice růstu bakterií vzrůstala s koncentrací AgNP a dobou kontaktu kontaminované vody s vrstvou AgNP/aktivní uhlí⁶.

Obdobný účinek byl zaznamenán také u polypropylenového filtru potaženého AgNP (cit.²⁰). Po 7 hodinách filtrace a recirkulace nebyl výskyt bakterií *Escherichia coli* ve filtrované vodě zaznamenán. Koncentrace bakterií *Escherichia coli* ve vodě procházející přes neošetřený filtr zůstala na původní hodnotě 10³ KTJ ml⁻¹. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo prokázáno, že se bakterie *Escherichia coli* zachytily na povrchu filtru potaženého AgNP a že nedochází k uvolňování AgNP do filtrátu.

AgNP navázané na polysulfonovou membránu efektivně inhibovaly druhy bakterií *Escherichia coli* K12 a *Pseudomonas mendocina* KR1, a dokonce potlačily množení viru MS2. Antimikrobiální aktivita byla způsobena primárně uvolňovanými ionty stříbra. Zvýšením hydrofilních vlastností stříbro zabraňovalo tvorbě biofilmu na povrchu membrány. Nicméně docházelo ke ztrátě antimikrobiálních účinků následkem uvolňování iontů stříbra z membrány²¹. Dankovich a spol.²² využili pro úpravu vody papírových filtrů s nanosenými AgNP. Účinnost byla hodnocena průchodem modelových bakteriálních suspenzí *Escherichia coli* a *Enterococcus faecalis* skrze filtr a následnou analýzou životaschopnosti bakterií. Bakterie *Escherichia coli* byly inhibovány účinněji než *Enterococcus faecalis*. Nízké procento bakterií bylo z vody od-

straněno pouhým zachycením buněk na filtru. Řada běžně dostupných filtračních materiálů (zeolit, písek, skleněná vlákna, aniontové a kationtové pryskyřice) potažených AgNP byla testována na vzorcích podzemních vod obsahujících bakterie *Escherichia coli*, *Salmonella* Typhimurium, *Shigella dysenteriae* a *Vibrio cholerae* (všechny bakterie byly přítomny v řádech 10^3 KTJ ml⁻¹)²³. Nejlepší antimikrobiální výsledky byly zjištěny v případě použití kationtové pryskyřice, a to až 100 %. K odstranění všech cílových druhů bakterií došlo během 120 min účinku, aniž by došlo k jejich opětovnému nárůstu. Zeolitový filtr měl nejslabší výkon, přičemž míra odstranění bakteriální kontaminace byla mezi 8 a 67 %. Množství iontů stříbra, které se uvolnily z filtračního materiálu, překračovalo výrazně doporučený limit pro pitnou vodu (více než 0,1 mg l⁻¹). Během prvních 10 min byly uvolněny vysoké koncentrace ze zeolitu, písku, skleněných vláken a substrátů aniontové pryskyřice. Nejnižší koncentrace stříbra, pod 0,1 mg l⁻¹, byla uvolněna z kationtové pryskyřičného filtru²³.

Důležitým aspektem při navrhování a využití keramických filtrů je použitý typ AgNP. Přestože nanočástice zlepšují odstraňování patogenů a dezinfekci v keramických vodních filtrech, není doposud známá ani jejich optimální dávka. Pro výrobu jsou používány různé typy AgNP a množství stříbra nanesené na jeden filtr je variabilní. Na keramické filtry se AgNP obvykle aplikují po vypálení, buď přímým nanesením na povrch filtru, nebo ponořením keramického filtru do roztoku suspenze AgNP. V pórech filtru, které vznikají při jeho vypalování, se AgNP zachytí a zajišťují výsledný dezinfekční účinek. Filtry mohou účinněji odstraňovat z vody patogenní bakterie typu *Escherichia coli* spolu s částicemi virů a prvků, ale také mohou redukovat zákal vody. Ren a spol.²⁴ využili při testování AgNP na keramických filtrech tři různé metody aplikace AgNP na povrch, a to přímou aplikací pomocí nátěru, vnošením do roztoku a využitím vysokých teplot. Procento stříbra zadržované v keramickém filtru se zvyšovalo s rostoucí iontovou silou, přičemž AgNP nanesené na keramické filtry při vysokých teplotách uvolňovaly do roztoku nejméně iontů stříbra ze všech tří použitých metod aplikace AgNP na filtry. AgNP je možné na keramické filtry navázat také pomocí pojiv, např. 3-aminopropyltriethoxysilanem. Při průtoku 0,01 l min⁻¹ a biologickém zatížení vyšším jak 10⁵ KTJ ml⁻¹ byl počet bakterií *Escherichia coli* na výstupu nulový. Filtry byly odolné proti vymytí AgNP při průtoku vody a vykazovaly dlouhodobější životnost²⁵.

Vzhledem ke snaze docílit ekologicky šetrnějších technologií a postupů jsou také testovány AgNP, které jsou připravené biologickou syntézou. Biokonjugát AgNP připravený pomocí mikromycety *Rhizopus oryzae* byl zkoušen v simulované kontaminované vodě obsahující *Escherichia coli* a pesticidy²⁶. V průběhu 10 min došlo k výraznému snížení koncentrace pesticidů a hustoty bakterií *Escherichia coli*. Na povrchu mycelia *Rhizopus oryzae* se výrazně adsorbovaly pouze organofosfátové pesticidy, interakcí mezi atomem síry pesticidů a atomy stříbra AgNP biokonjugátu. Hlavní hnací silou adsorpce těchto pesticidů byla kovalentní vazba. Koncentrace organochlo-

rových pesticidů se nezměnila, protože nedocházelo k interakci s AgNP. Životaschopnost bakteriálních buněk *Escherichia coli* se v ošetřené vodě snížila až o 90 % (cit.²⁶). Biologicky syntetizované AgNP mohou účinněji odstranit i přítomné viry, např. AgNP připravené redukcí pomocí bakterií mléčného kvašení *Lactobacillus fermentum* účinně inaktivovaly myší norovirus MNV-1 nebo bakteriofága UZ1 (cit.²⁷). De Gusseme a spol.²⁸ porovnávali účinky biologicky syntetizovaných a chemicky syntetizovaných AgNP a iontů stříbra pro dezinfekci vody. Bio-AgNP byly účinné vůči noroviru a inhibice byla zaznamenána již po 30 minutách. Ionty stříbra opět vykazovaly nižší inhibici. Imobilizací biologicky syntetizovaných AgNP na mikroporézní membrány bylo zjištěno, že tyto membrány jsou schopny dosáhnout výraznější redukce koncentrace bakteriofága UZ1 v porovnání s membránou bez AgNP. Inaktivace probíhala jak při nízkém, tak i při vysokém průtoku, pravděpodobným mechanismem účinku bylo postupné uvolňování iontů stříbra z membrány^{27,28}.

Nanotechnologie by mohly přinést také řešení technologických problémů spojených s odstraňováním problematických kontaminantů z vody³. AgNP by mohly být využity pro odstraňování halogenovaných organických látek, protože mineralizují halogenované uhlovodíky obdobným mechanismem jako jiné kovy. Reakce probíhá ve dvou krocích, kdy se nejprve halogenderiváty adsorbují na povrchu nanočástice a následně dochází k mineralizaci za vzniku halogenidu kovu a amorfního uhlíku. AgNP by mohly přinést i řešení problémů spojených s kontaminací vody pesticidy, protože při jejich odstraňování nevznikají vedlejší produkty, pouze halogenid a amorfní uhlík, který je z ekologického hlediska neškodný pro životní prostředí. Pomocí pokročilých technik hmotnostní spektroskopie bylo potvrzeno, že dochází k celkové mineralizaci zkoumaných vzorků pesticidů (chlorpyrifos a malathion), kdy v analyzovaném vzorku nebyly přítomny vedlejší produkty⁴.

3. Přítomnost nanočástic stříbra v systémech odpadních vod

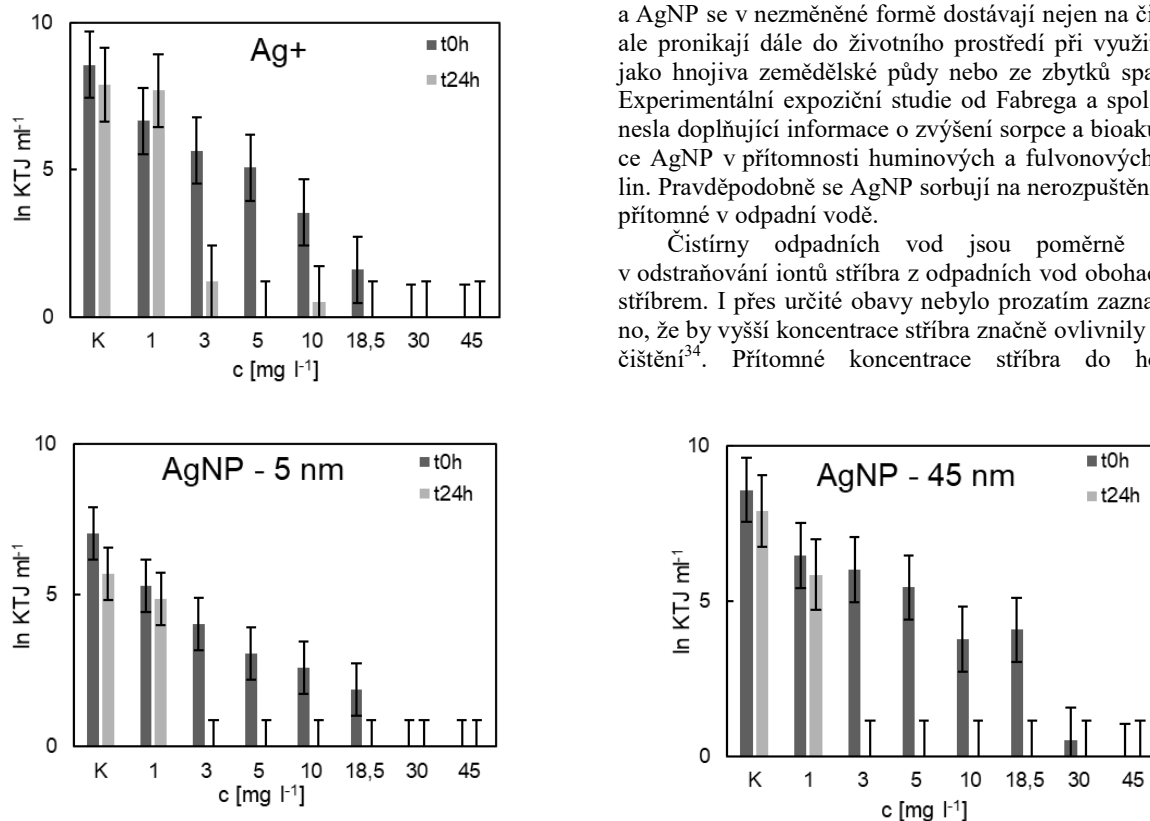
Roční produkce nanomateriálů je odhadována na tisíce tun, a jejich spotřeba i nadále stoupá, odhadem 23 % připadá na AgNP (přibližně 320 t ročně). Vlastní odpad s obsahem stříbra se buď spaluje ve spalovnách, nebo dochází k jeho skládkování na skládkách v Evropě, Asii a Severní Americe. Při spalování končí stříbro ve strusce a ve zbytkovém popílku, do ovzduší se tak dostává minimum emisí (cca 1 %). Skládkováním může dojít k uvolnění stříbra do podloží a do podzemních vod. Zbytky reziduí se mohou dostat do přírodních vod, odpadních vod nebo se ukládají v půdě^{29,30}. I přes ochranná opatření končí častokrát průmyslové produkty, odpady i nanoodpady ve vodních útvarech, v řekách, jezerech, ústí řek a pobřežních vodách. Mezi nanoodpad se řadí odpady z výroby (zpracování a výroba nanomateriálu), materiály jejichž povrchy jsou kontaminované nanomateriály a produkty s obsahem nanomateriálu na konci fáze jejich užívání. Některé produkty mohou kontaminovat prostředí již

v průběhu svého užívání při jejich kontaktu s vodou, práním, oplachem nebo splachem. Za deštivého počasí může dojít ke splachu nanočástic z povrchů fasády, maleb atd., čímž se do splaškových vod dostane až $145 \mu\text{g l}^{-1}$ AgNP (cit.³¹). Například při praní textilii ošetřených AgNP dochází k uvolňování nejen iontů stříbra, ale i samotných AgNP do vody. Při několikanásobném praní ponožek s obsahem AgNP v ultra čisté vodě přešly AgNP do vody po třech cyklech, podíl iontu stříbra byl z celkového množství uvolněného stříbra 70–90 % (cit.³²). Při běžném používání se AgNP mohou spolu s odpadní vodou dostat na čistírnu odpadních vod v tekuté, a hlavně aktivní formě a případně ovlivnit čisticí proces.

Stříbro se dostává s odpadní vodou kanalizačním systémem až na čistírnu odpadních vod. V odpadní vodě přitékající na čistírnu byla celková koncentrace stříbra odhadnuta zhruba na $2\text{--}18 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.²⁹). Je pravděpodobné, že se určitá část AgNP může v kanalizaci udržet a následně se vyplavit při větší srážkové činnosti do okolního prostředí. Na obr. 4 jsou prezentované výsledky testů AgNP o velikosti 5 nm a 45 nm a iontů stříbra na populaci koliformních bakterií přítomných v odpadní vodě. V kanalizačním systému probíhají různé fyzikální a chemické transformace nanočástic. Ve splaškových vodách jsou např. vysoké koncentrace sulfidů (až 6 mg l^{-1}), které

s největší pravděpodobností přeměňují AgNP na Ag_2S ještě před vstupem na čistírnu odpadních vod³³. V porovnání s chemickým složením přírodních vod jsou v odpadních vodách tyto reakce díky vysokým koncentracím sulfidů častější a snazší. Většina AgNP, které se dostávají do odpadních vod, podléhají transformaci na sulfid stříbra a tím pádem se mohou začlenit do suspenze čistírenských kalů³⁴. V odpadních vodách se ovšem nevyskytují pouze sulfidy, ale také další látky, které mohou transformaci AgNP ovlivnit, např. dusičnany, amonné ionty, fosforečnany nebo karboxyláty. V závislosti na podmínkách prostředí a vlastnostech AgNP, např. modifikace povrchu a velikost částic, se transformují na různé formy, jako je iontové stříbro, Ag_2O a Ag_2S . Zapotřebí je zohlednit přítomnost mikroorganismů a biofilmu, ve kterém se mohou AgNP hromadit. Ačkoliv se zdá, že biofilm odpadních vod nehraje významnou úlohu v transportu AgNP kanalizačním systémem, nejspíše ovlivňuje rozsah sulfidace AgNP produkcí a uvolňováním sulfidů z anaerobních zón uvnitř biofilmu. AgNP podléhají sulfidaci v závislosti na velikosti původních AgNP, na dostupnosti sulfidů a na době expozice v kanalizačním systému a čistírenské odpadních vod. Kaegi a spol.³³ sledovali chování AgNP v městských odpadních vodách. Podle výsledků této studie mohou být AgNP transportovány kanalizačním systémem, aniž by došlo k jejich sorpci na vytvořený biofilm. Pokud se AgNP zachytí do biofilmu, nemusí dojít ke vzniku sulfidů a AgNP se v nezměněné formě dostávají nejen na čistírnu, ale pronikají dále do životního prostředí při využití kalu jako hnojiva zemědělské půdy nebo ze zbytků spaloven. Experimentální expoziční studie od Fabrega a spol.³⁵ přinesla doplňující informace o zvýšení sorpce a bioakumulace AgNP v přítomnosti huminových a fulvonových kyselin. Pravděpodobně se AgNP sorbují na nerozpuštěné látky přítomné v odpadní vodě.

Čistírny odpadních vod jsou poměrně účinné v odstraňování iontů stříbra z odpadních vod obohacených stříbrem. I přes určité obavy nebylo prozatím zaznamenáno, že by vyšší koncentrace stříbra značně ovlivnily proces čištění³⁴. Přítomné koncentrace stříbra do hodnoty



Obr. 4. Inhibiční účinek iontů stříbra a AgNP o velikosti 5 nm a 45 nm na populaci koliformních bakterií přítomných v odpadní vodě přitékající na městskou mechanicko-biologickou čistírnu odpadních vod (K – kontrolní vzorek odpadní vody), test byl uskutečněn na dobu 24 h

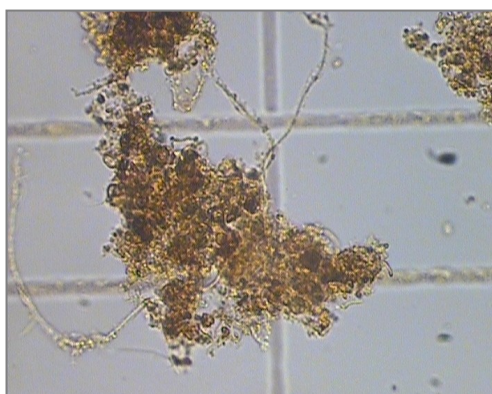
1,84 mg l⁻¹ neměly významný vliv na účinnost aerobního procesu čištění. Prakticky veškeré stříbro, více jak 94 %, bylo zachyceno v kalu³⁶. V primárním stupni čištění na čistírně odpadních vod AgNP nezpůsobují problémy, většinou zde dochází k jejich částečnému odstranění sorpcí na povrchu nerozpuštěných látek nebo oxidací a srážením uvolněných iontů stříbra³⁰. V této části čistírny dojde k odstranění pouze cca 10 % z celkové původní koncentrace AgNP (cit.³⁷). V případě probíhajících chemických a fyzikálně-chemických procesů na čistírně je již situace s AgNP o něco komplikovanější. AgNP podléhají mnoha chemickým přeměnám, rozpouští se, oxidují se na iontovou formu stříbra. Oxidací AgNP se logicky snižuje množství oxidačních činidel, jako je H₂O₂ či O₂ a zároveň dochází k uvolnění iontů stříbra, které představují reálné riziko pro biocenózu aktivovaného kalu (nejcitlivější část čistírny odpadních vod, viz obr. 5). V závislosti na hodnotě pH a koncentraci rozpuštěného kyslíku dochází ke srážení stříbra na Ag₂S, přičemž většina AgNP přítomných v kalu se přemění na Ag₂S (cit.^{30,38}). Tyto reakce AgNP s H₂S jsou velmi důležité, protože dochází nejen ke snížení původní toxicity AgNP, ale také se snižuje množství síry v odpadních vodách³⁰. Agregace AgNP do větších celků vede ke ztrátě nanoformy a tím dochází částečně ke snížení vlastní toxicity. Agregáty a adsorbované AgNP na pevných látkách sedimentují a zůstávají obsaženy v kalu. Chemické procesy, probíhající při čištění odpadních vod, se rovněž podílejí na snižování počtu přítomných nanočástic a jejich toxicity, avšak stále jsou nanočástice přítomny v sedimentovaném kalu³⁷.

V sekundárním stupni čištění odpadních vod dochází k odstranění většiny AgNP, např. při klasickém uspořádání systému, denitrifikace–nitrifikace, jsou AgNP z více než 95 % odstraněny společně s kalem. Značná část se jich sorbuje na biomasu, anaerobní zóna v nádrži umožňuje jejich rychlou transformaci na Ag₂S. Kaegi a spol.³⁸ prokázali, že sulfidace AgNP může nastat během anaerobní fáze procesu čištění odpadních vod reakcí AgNP, popřípadě uvolněných iontů stříbra s redukovanými skupinami síry.

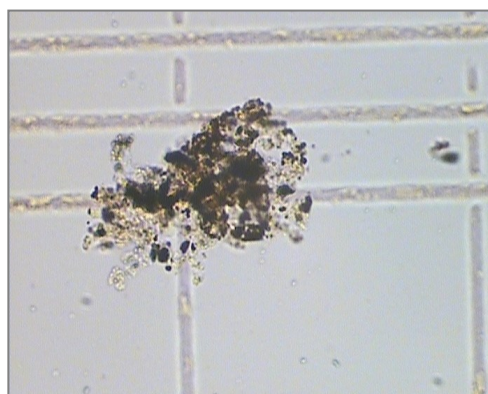
Pomocí transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové absorpční spektroskopie a kompoziční analýzy kalu zjistili, že po 43 dnech se 85 % stříbra z AgNP sorbovalo ve formě Ag₂S, zatímco na odtoku bylo pouze 5 % stříbra. Další podrobné mikroskopické studie odhalily Ag₂S v čistírenském kalu na více provozech čistíren odpadních vod³³. AgNP by vzhledem ke svým antimikrobiálním vlastnostem mohly představovat určité riziko pro vitalitu a metabolickou aktivitu biocenózy aktivovaného kalu. V případě inhibičních účinků AgNP a iontů stříbra na mikroorganismy aktivovaného kalu by mohlo dojít ke snížení účinnosti čistícího procesu³⁷.

Nejcitlivějším procesem probíhajícím v biologické části čistírny je proces nitrifikace. Nitrifikační bakterie popř. nitrifikanti jsou citlivé na změnu hodnoty pH, teplotu a přítomnost toxických látek³⁰. Případný inhibiční vliv AgNP by se následně projevil na nedostatečném odstranění nutrientů a dusíkatých látek v čištěných odpadních vodách³⁷. Nitrifikační bakterie jsou vynikajícím ukazatelem funkčnosti biologických systémů čištění odpadních vod (viz obr. 6). Na základě chemických reakcí, které zprostředkovávají, lze rozlišit bakterie oxidující amoniak na dusitany, tzv. AOB (ammonia oxidizing bacteria) a bakterie oxidující dusitany na dusičnany, tzv. NOB (nitrite oxidizing bacteria). Vzhledem k pomalejšímu růstu AOB (bakterie rodů *Nitrosomonas*, *Nitrosospira* a *Nitrosococcus*) a jejich citlivosti na stresové prostředí je oxidace amoniaku řídicím procesem určujícím rychlost celého procesu³⁹. AgNP vykazují v porovnání s jinými formami stříbra nejvyšší toxicitu na nitrifikační bakterie³⁰ a pravděpodobně ovlivňují enzymatické reakce související s oxidací amoniaku³⁹. Enzymy, které jsou odpovědné za oxidaci amoniaku (monooxygenasa a hydroxylaminoxidoreduktasa) se nachází v buněčné stěně a periplazmatickém prostoru bakterií. Poškozením buněčné stěny vlivem AgNP tak dojde nejen k poškození buněk, ale rovněž celého enzymatického procesu³⁰. Při vystavení čisté kultury buněk *Nitrosomonas europaea* AgNP o různé povrchové modifikaci (polyvinylalkohol a adenosin-

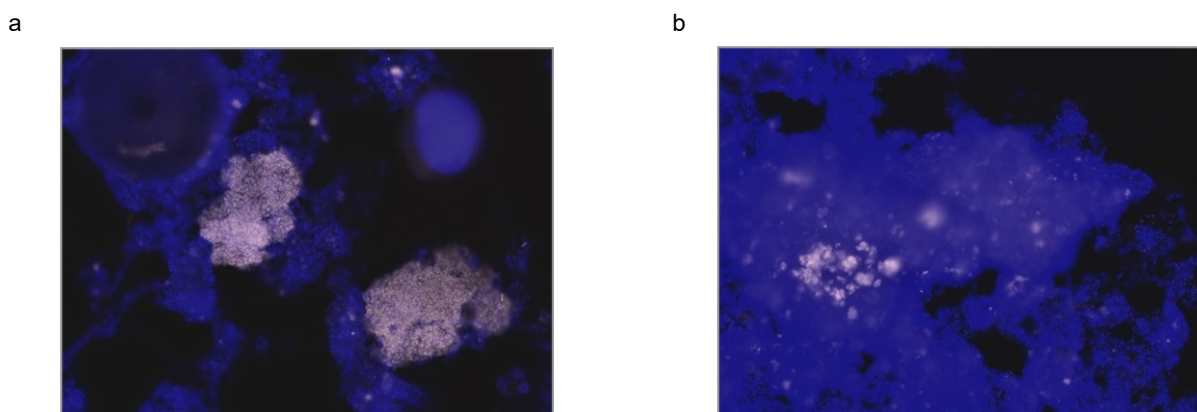
a



b



Obr. 5. Mikroskopický snímek vloček aktivovaného kalu v kontrolním testu (a) a při aplikaci AgNP o velikosti 5 nm a koncentraci 18,5 mg l⁻¹ po 7denní expozici (b), foceno na rastru počítačí komůrky Cyrus II (délka strany základního čtverce rastru 200 μm)



Obr. 6. Mikroskopický snímek prezentující vliv AgNP na populaci amoniak oxidujících β -proteobakterií (světlé shluky na snímcích) v kalu kontrolního vzorku (a) a v kalu vystaveného působení AgNP o velikosti 45 nm a koncentraci $18,5 \text{ mg l}^{-1}$ po 14denní expozici (b). Inhibiční účinek je patrný na poklesu signálů klastrů sondy NSOMix (NSO192+NSO1225) značených Cy3 (v kontrole 5,1% podíl bakterií a v testované koncentraci AgNP 1,7% podíl)

trifosfát disodný) a odlišné velikosti (7 ± 3 a 40 ± 14 nm) byla pozorována inhibice oxidace amoniaku v závislosti na velikosti jednotlivých AgNP, ale také na jejich povrchové modifikaci. Po přidání AgNP do média došlo ve všech případech k agregaci, která byla ovlivněna nejen přítomností buněk, ale také elektrolytů. Inhibice nebyla způsobena pouze uvolněným rozpuštěným stříbrem, ale také disperzí AgNP v kultivačním médiu. Pomocí elektronové mikroskopie a analýzy SERS (surface-enhanced Raman scattering, povrchem zesílený Ramanův rozptyl) bylo prokázáno, že AgNP mohou způsobit poškození buněčné stěny *Nitrosomonas europaea* a způsobit rozpad nukleotidů. Analýza exprese proteinu odhalila potlačení exprese důležitých funkčních proteinů *Nitrosomonas europaea*, včetně ATPsyntasy, amoniakální monoxygenasy a hydroxylaminové oxidoreduktasy⁴⁰. Liang a spol.⁴¹ vystavili aktivovaný kal působení AgNP a iontů stříbra v koncentracích 1 mg l^{-1} na dobu 12 h. AgNP měly vyšší inhibiční účinek na nitrifikační bakterie aktivovaného kalu, snižovaly celkové počty bakterií AOB i NOB a výsledné inhibice růstu byly 41,4 % pro AgNP a 13,5 % pro iontové stříbro. Změny ve struktuře společenstva a snížení druhové rozmanitosti byly pozorovány při působení obou forem stříbra, AgNP a iontového stříbra⁴². AgNP s průměrnou velikostí částic 35 nm o koncentraci 40 mg l^{-1} způsobily po sedmidenní expozici významný pokles v počtu bakterií rodu *Nitrosomonas* a úplné odstranění bakterií rodu *Nitrosococcus*. K obdobným závěrům došli také Choi a spol.⁴³, kteří ve své práci testovali účinky AgNP (14 ± 6 nm), iontů stříbra (AgNO_3) a koloidního AgCl ($0,25 \text{ }\mu\text{m}$) v koncentracích 1 mg l^{-1} na růst nitrifikačních bakterií. Inhibiční účinky byly hodnoceny na základě respirometrických testů, ke snížení nitrifikace došlo téměř o 90 %. Nejvyšší inhibici působily AgNP (86 \pm 3 %), dále pak koloidní stříbro AgCl (46 \pm 4 %) a ionty stříbra (42 \pm 7 %). Gaio a spol.³⁹ prezentovali práci, ve které AgNP o koncentraci do 10 mg l^{-1} , se stejnou průměrnou velikostí, snížily aktivitu oxidace amoniaku pouze o 50 %. Většina studií přisuzuje vyšší citlivost

nitrifikačních bakterií spíše AgNP. Nicméně k dispozici jsou studie testů, ve kterých inhibičně působily ionty stříbra po sedmidenní expozici na bakterie *Nitrosomonas europaea* až 20krát víc (minimální inhibiční koncentrace, MIC $25 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) než AgNP (MIC $500 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$)⁴³. AgNP mohou také ovlivnit velikost a strukturu vloček aktivovaného kalu, následkem čehož může dojít ke špatnému usazování aktivovaného kalu⁴⁴.

Při terciárním čištění odpadních vod dochází k oxidaci AgNP působením dezinfekčních činidel. Ozon oxiduje AgNP v čase kratším než 1 minuta. Oxidace chlornanem sodným je delší, v řádech desítek minut, přičemž lze docílit i vyšší rychlosti zvýšením hodnoty pH a iontové síly. Oxidace UV zářením v neutrálním prostředí neprobíhá, je zapotřebí slabě kyselé nebo zásadité prostředí a vyšší iontová síla. Protože UV záření se využívá při výrobě nanočástic pro redukci iontů stříbra na Ag^0 , opět může docházet k tvorbě AgNP. Vysoké koncentrace AgNP mohou absorbovat UV světlo a tím redukovat výkon systému⁴⁵.

4. Závěr

Využití AgNP v technologiích úpravy vody se jeví jako vysoce perspektivní a nabízí alternativu stávajícím technologiím. Pokud se nanášejí AgNP ve formě suspenze pro potřeby např. membránové filtrace, je zapotřebí dostatečně zajistit imobilizaci nanočástic na povrchu reaktoru nebo membránových filtrů. Avšak vzhledem k postupnému uvolňování AgNP a iontů stříbra z membrány do upravované vody lze impregnované membrány používat prozatím velmi omezeně^{25,26}. Osud transformovaných AgNP, jejich stabilita (krystalický/amorfní Ag₂S) a další transformace v systému s odpadními vodami nejsou jednoznačně vysvětlené a popsány. Bez ohledu na velikost, typ nebo povrchovou úpravu podléhají AgNP heteroagregaci s vločkami aktivovaného kalu, což je dáno jejich velkým naředěním v suspenzi. Průmyslově vyráběné

AgNP jsou většinou proti agregaci stabilizovány. Prozatím není k dispozici dostatek studií pro posouzení dlouhodobého vlivu AgNP na aktivovaný kal. V aktivovaném kalu jsou mikroorganismy chráněny díky tvorbě extracelulárních polymerních látek, jako jsou bílkoviny, cukry a extracelulární DNA. Při koncentracích AgNP v řádech $\mu\text{g l}^{-1}$ se předpokládá nulová antibakteriální aktivita na bakterie aktivovaného kalu²⁷. V současné době je ve světě snaha dosáhnout pro stříbro v odpadních vodách podobných limitů, jako je tomu u pitných vod ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$). Z přehledného referátu vyplývá, že je zapotřebí zajistit, aby koncentrace stříbra nepřekračovala stanovené limity. V ČR nejsou koncentrace stříbra ve vodách přicházejících na čistírny zatím monitorovány a není k dispozici rovněž legislativní předpis.

Celkově lze konstatovat, že je nutné eliminovat případné ekologické riziko spojené s využíváním AgNP ve vodním hospodářství. Aplikované AgNP se uvolňují postupně z povrchů, materiálů, roztoků apod., unikají z technologického systému, vstupují do upravované, čištěné anebo recyklované vody, kde se stávají případným rizikem nejen pro vlastní technologický proces, ale případně i recipient s přítomnými biocenózami a organismy.

Seznam zkratk

AgNP	nanočástice stříbra
AOB	bakterie oxidující amoniak na dusitany (ammonia oxidizing bacteria)
ČOV	čistírna odpadních vod
KTJ	kolonie tvořící jednotky
MIC	minimální inhibiční koncentrace
NOB	bakterie oxidující dusitany na dusičnany (nitrite oxidizing bacteria)
ROS	reaktivní formy kyslíku (reactive oxygen species)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
SERS	povrchem zesílený Ramanův rozptyl (surface-enhanced Raman scattering)
TEM	transmisní elektronový mikroskop

LITERATURA

- Čiháková P., Zuzáková J., Řihová Ambrožová J.: Chem. Listy 115, 588 (2021).
- Vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady. Sbírka zákonů 2016, částka 178, str. 6994.
- Hillie T., Hlophe M.: Nat. Nanotechnol. 2, 663 (2007).
- Pradeep T.: Thin Solid Films 517, 6441 (2009).
- Li Q., Mahendra S., Lyon D. Y., Brunet L., Liga M. V., Li D., Alvarez P. J.: Water Res. 42, 4591 (2008).
- El-Aassar A. H., Said M., Abdel-Gawad A., Shawky H.: Aust. J. Basic Appl. Sci. 7, 422 (2013).
- Tran Q. H., Le A.-T.: Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4, 033001 (2013).
- Booshehri A. Y., Wang R., Xu R.: Chem. Eng. J. 230, 251 (2013).
- Kumar R. V., Raza G.: Ionics 15, 579 (2009).
- Fewtrell L.: Silver: Water Disinfection and Toxicity. Aberystwyth University, Aberystwyth (2014).
- Silvestry Rodriguez N.: Silver Disinfection in Water Distribution Systems. Dissertation. The University of Arizona, Arizona 2008.
- Patil R. A., Kausley S. B., Balkunde P. L., Malhotra C. P.: J. Water Health 11, 443 (2013).
- Liga M. V., Bryant E. L., Colvin V. L., Li Q.: Water Res. 45, 535 (2011).
- Jain P., Pradeep T.: Biotechnol. Bioeng. 90, 59 (2005).
- Gangadharan D., Harshvardan K., Gnanasekar G., Dixit D., Papat K. M., Anand P. S.: Water Res. 44, 5481 (2010).
- Zhang H., Wu M., Sen A., v knize: Nano-antimicrobials, str. 3. Springer, Berlin 2012.
- Chang Q., He H., Ma Z.: J. Inorg. Biochem. 102, 1736 (2008).
- Lin S., Huang R., Cheng Y., Liu J., Lau B. L., Wiesner M. R.: Water Res. 47, 3959 (2013).
- Nangmenyi G., Xiao W., Mehrabi S., Mintz E., Economy J.: J. Water Health 7, 657 (2009).
- Heidarpour F., Ghani W. W. A. K., Fakhru'l-Razi A., Sobri S., Heydarpour V., Zargar M., Mozafari M.: Clean Technol. Environ. Policy 13, 499 (2011).
- Zodrow K., Brunet L., Mahendra S., Li D., Zhang A., Li Q., Alvarez P. J.: Water Res. 43, 715 (2009).
- Dankovich T. A., Gray D. G.: Environ. Sci. Technol. 45, 1992 (2011).
- Mpenyana-Monyatsi L., Mthombeni N. H., Onyango M. S., Momba M. N.: Int. J. Environ. Res. Public Health 9, 244 (2012).
- Ren D., Smith J. A.: Environ. Sci. Technol. 47, 3825 (2013).
- Yakub I., Soboyejo W.: J. Appl. Phys. 111, 124324 (2012).
- Das S. K., Khan M. M. R., Guha A. K., Das A. R., Mandal A. B.: Bioresour. Technol. 124, 495 (2012).
- De Gusseme B., Hennebel T., Christiaens E., Saveyn H., Verbeken K., Fitts J. P., Boon N., Verstraete W.: Water Res. 45, 1856 (2011).
- De Gusseme B., Sintubin L., Baert L., Thibo E., Hennebel T., Vermeulen G., Uyttendaele M., Verstraete W., Boon N.: Appl. Environ. Microbiol. 76, 1082 (2010).
- Blaser S. A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K.: Sci. Total Environ. 390, 396 (2008).
- Siripattanakul-Ratpukdi S., Fürhacker M.: Water, Air, Soil Pollut. 225, 1 (2014).
- Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H.,

- Mueller E., Vonbank R., Boller M., Burkhardt M.: *Environ. Pollut.* 158, 2900 (2010).
32. Benn T. M., Westerhoff P.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 4133 (2008).
 33. Kaegi R., Voegelin A., Ort C., Sinnet B., Thalmann B., Krismer J., Hagendorfer H., Elumelu M., Mueller E.: *Water Res.* 47, 3866 (2013).
 34. Levard C., Hotze E. M., Lowry G. V., Brown Jr G. E.: *Environ. Sci. Technol.* 46, 6900 (2012).
 35. Fabrega J., Renshaw J. C., Lead J. R.: *Environ. Sci. Technol.* 43, 9004 (2009).
 36. Pavlostathis S. G., Maeng S. K.: *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 617 (1998).
 37. Hou L., Li K., Ding Y., Li Y., Chen J., Wu X., Li X.: *Chemosphere* 87, 248 (2012).
 38. Kaegi R., Voegelin A., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H., Burkhardt M., Siegrist H.: *Environ. Sci. Technol.* 45, 3902 (2011).
 39. Giao N. T., Limpiyakorn T., Siripattanakul-Ratpukdi S.: *Water, Air, Soil Pollut.* 223, 5197 (2012).
 40. Yuan Z., Li J., Cui L., Xu B., Zhang H., Yu C.-P.: *Chemosphere* 90, 1404 (2013).
 41. Liang Z., Das A., Hu Z.: *Water Res.* 44, 5432 (2010).
 42. Yang Y., Quensen J., Mathieu J., Wang Q., Wang J., Li M., Tiedje J. M., Alvarez P. J.: *Water Res.* 48, 317 (2014).
 43. Choi O., Deng K. K., Kim N.-J., Ross Jr L., Surampalli R. Y., Hu Z.: *Water Res.* 42, 3066 (2008).
 44. Qiu G., Wirianto K., Sun Y., Ting Y.-P.: *J. Cleaner Prod.* 130, 137 (2016).
 45. Yuan Z., Chen Y., Li T., Yu C.-P.: *Chemosphere* 93, 619 (2013).

P. Čiháková, J. Zuzáková, and J. Říhová Ambrožová (*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology Prague*): **The Use of Silver Nanoparticles in Water Treatment, Wastewater Treatment and Recycling**

The review paper deals with the use of silver nanoparticles (AgNP) in water treatment and recycling systems and the presence of AgNP in wastewater systems. In the water industry, AgNP can be used in the water treatment process as new filter materials (layers applied to the membranes of various compositions) or as a gentle alternative to the existing drinking water disinfection (solar disinfection in combination with titanium). On the other hand, AgNPs also can be a certain risk to the ecosystem if they are released from such surface-treated materials or preparations into wastewater. The AgNPs, present in the wastewater, then penetrate to the wastewater treatment plants, where they can affect the treatment process itself, especially the sensitive biological nitrification process. Silver ions with antibacterial properties are effectively removed by wastewater treatment plants and no significant negative effect on the treatment process by higher concentrations of silver has been reported so far. With respect to the bioaccumulation capabilities of nanoparticles, it is important to focus primarily on assessing of the longer-term effects of AgNP in the ecosystem and the aquatic environment.

Keywords: silver, silver nanoparticles (AgNP), silver ions, organisms, water treatment, wastewater treatment, nitrification

- Čiháková P., Zuzáková J., Říhová Ambrožová J.: *Chem. Listy* 116, 119–128 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220119>