



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## PROBLEMATIKA PLASTŮ A MIKROPLASTŮ V FTIR ANALÝZE PŮD

PROBLEMS OF PLASTICS AND MICROPLASTICS IN FTIR ANALYSIS OF SOILS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Veronika Stanislavová

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2021

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1579/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studentka: **Veronika Stanislavová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Problematika plastů a mikroplastů v FTIR analýze půd

### Zadání bakalářské práce:

Cílem práce bude posouzení vhodnosti FTIR metod pro identifikaci plastů a mikroplastů v půdách. Součástí práce bude experimentální měření modelových půd s obsahem plastů a mikroplastů a reálných vzorků půd.

1. Aplikace FTIR metod pro identifikaci plastů a mikroplastů v půdách
2. Analýza modelových půd s mikroplasty a reálných vzorků půd s využitím FTIR.
3. Vyhodnocení dat a interpretace výsledků.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Veronika Stanislavová  
student(ka)

Mgr. Helena Doležalová  
Weissmannová, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Fragmentácia plastov na mikroplasty spôsobuje, že vznikajúce mikročastice sú ľahšie distribuovateľné, a môžu tak kontaminovať životné prostredie. Posledné roky narastá záujem o výskum mikroplastov v pôdnom systéme, za využitia rôznych metodických prístupov. Táto práca sa zameriava na analýzu mikroplastov v pôde, za využitia metódy infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR) pomocou techník ATR (zoslabený úplný odraz) a DRIFT (difúzna reflektancia). Cieľom práce bolo určiť vhodnosť metódy pre identifikáciu mikroplastov v pôdach. Pracovalo sa s plastami polyetyléntereftalát (PET), poly-3-hydroxybutyrát (PHB) a kyselinou polymliečnou (PLA). V prvej časti experimentálnej analýzy boli plasty zmiešané v rôznych koncentráciách s tromi odlišnými modelovými pôdami. Získané dáta z merania boli použité na štatistické vyhodnotenie. Druhá časť merania bola zameraná na sledovanie zmien v spektrách vzoriek reálnej pôdy s PET, po vystavení vzorky degradačným podmienkam. Po vyhodnotení spektier vzoriek z modelovej a reálnej pôdy bolo možné potvrdiť prítomnosť funkčných skupín odpovedajúcich jednotlivým polymérom. Použité techniky boli po interpretácii výsledkov merania vyhodnotené ako nevhodné, pre kvalitatívne stanovenie PLA. Vyhodnotenie výsledkov merania vzoriek s obsahom PET a PHB potvrdilo presnosť metódy FTIR (ATR aj DRIFT) v analýze mikroplastov, prítomných v rôznych typoch pôdy.

## **ABSTRACT**

Microplastics are formed as the result of the fragmentation of plastics. The microparticles are easier to distribute and thus can contaminate the environment. Recently, there has been an increasing interest in the research of microplastics present in the soil system, using different methodologies. The focus of this thesis is the analysis of microplastics in soil using infrared spectroscopy – ATR (attenuated total reflectance) and DRIFT (diffuse reflectance) techniques. This work aimed to evaluate the suitability of the method for the identification of microplastics in soils. Polymers such as polyethylene terephthalate (PET), poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and polylactic acid (PLA) were used. In the first part of experimental analysis were microplastics mixed in different concentrations with 3 different types of model soils. The obtained infrared spectra of samples of mixtures (model soil and plastics) were used for statistical evaluation. The second part of the measurement was focused on the monitoring of changes in the spectra of real soils spiked with PET, after exposure to the degradation. After the interpretation of infrared spectra of samples of plastics with real and model soil, it was possible to confirm the presence of the functional groups of each polymer. Based on the measurements, the used techniques were evaluated as inappropriate for the qualitative determination of PLA. The results of the experimental part confirm the accuracy of FTIR (both ATR and DRIFT) for the analysis of microplastics in soil for samples containing PET and PHB.

## **KEÚČOVÉ SLOVÁ**

Plasty, mikroplasty, pôda, analýza, FTIR spektroskopia, ATR, DRIFT, degradácia

## **KEY WORDS**

Plastics, microplastics, soil, analysis, FTIR spectroscopy, ATR, DRIFT, degradation

STANISLAVOVÁ, Veronika. *Problematika plastů a mikroplastů v FTIR analýze půd* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-29]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131791>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
Podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Na tomto mieste by som chcela rada poďakovať vedúcej mojej bakalárskej práce Mgr. Helene Doležalovej Weissmannovej, Ph.D. za možnosť vypracovať prácu pod jej vedením a za jej ochotu, čas a odborné rady, ktoré mi venovala počas konzultácií. Ďalej by som chcela poďakovať priateľom a rodine za ich podporu a trpezlivosť počas štúdia.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> -----	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b> -----	<b>8</b>
	2.1 Plasty a bioplasty-----	8
	2.1.1 Najrozšírenejšie plasty a bioplasty-----	9
	2.2 Degradácia plastov a bioplastov-----	13
	2.2.1 Mikroplasty v životnom prostredí-----	14
	2.3 Zdroje výskytu plastov v pôde-----	15
	2.4 Problematika plastov a mikroplastov v pôdnom prostredí-----	17
	2.5 Aplikácia infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR) v oblasti analýzy plastov a mikroplastov-----	19
	2.5.1 Inštrumentácia-----	19
	2.5.2 Prínos FTIR v analýze mikroplastov-----	23
<b>3</b>	<b>SÚČASNÝ STAV ANALÝZY MIKROPLASTOV V PÔDE</b> -----	<b>24</b>
	3.1 Odber a laboratórna príprava vzoriek pôdy-----	24
	3.1.1 Extrakcia-----	25
	3.1.2 Purifikácia organickej zložky-----	26
	3.2 Identifikácia mikroplastov vo vzorke pôdy-----	26
	3.2.1 Vizuálne stanovenie-----	26
	3.2.2 Termická analýza-----	27
	3.2.3 Vibračná spektroskopia-----	28
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> -----	<b>30</b>
	4.1 Príprava vzoriek analyzovanej zmesi mikroplastov a modelových pôd-----	30
	4.2 Použité prístroje, postup merania-----	32
	4.3 Spracovanie dát-----	34
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA</b> -----	<b>36</b>
	5.1 Vyhodnotenie spektier pomocou metódy ATR-FTIR-----	36
	5.1.1 Kalibrácia-----	39
	5.1.2 Korelácia medzi reálnymi a teoretickými dátami (FIT vs. TRUE)-----	42
	5.1.3 Validácia modelu pre teoreticky vypočítaný obsah organického uhlíka v monoménej jednotke polyméru-----	46
	5.2 Vyhodnotenie spektier pomocou DRIFT metódy-----	48
	5.2.1 Kalibrácia-----	51
	5.2.2 Korelácia medzi reálnymi a teoretickými dátami (FIT vs. TRUE)-----	54
	5.2.3 Validácia modelu pre teoreticky vypočítaný obsah organického uhlíka v monoménej jednotke polyméru-----	58

5.3	Vyhodnotenie analýzy reálnych vzoriek -----	62
5.3.1	ATR technika -----	62
5.3.2	DRIFT technika-----	63
<b>6</b>	<b>ZÁVER-----</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY -----</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK -----</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>ZOZNAM PRÍLOH -----</b>	<b>76</b>

# 1 ÚVOD

Plasty a eventuálne mikroplasty sú súčasťou každodenného života. V poslednej dobe sa produkcia plastov razantne zvýšila. Vďaka ich vlastnostiam, nízkej cene výroby a možnosti modifikácií, patria medzi najviac využívaný materiál na planéte. Len v Európe bolo vyprodukovaných 51,2 miliónov ton plastov za rok, z toho bolo iba 29,1 miliónov ton vyzbieraných a zvyšný odpad, ktorého skutočné množstvo štatistiky neuvádzajú, skončí na uliciach, v riekach, jazerách či moriach [1]. Pomocou vetra, morských prúdov alebo antropogénnou činnosťou sa plasty roznášajú a akumulujú vo všetkých prostrediach, kde málokedy dochádza k ich degradácii. Naopak, bežným javom je fragmentácia, kedy dochádza k zmenšeniu veľkosti plastov. Podľa rozmerov sa delia plasty na makroplasty, mesoplasty, mikroplasty, a v prípade nanoveľkosti sa jedná o nanoplasty. Ako plasty, tak aj mikroplasty, sú všadeprítomné a boli určené ako škodlivejšie pre životné prostredie a najmä organizmy. Vďaka ich malým rozmerom sa môžu potravinovým reťazcom dostať z pôdy, do rastlín, živočíchov a napokon aj k ľuďom [2].

Osud plastového výrobku, jeho degradácia a perzistencia má vplyv na všetky oblasti, rovnako ako aj na ľudí. Či už sa jedná o prostredie suchozemské, morské alebo atmosférické, plastové častice sú prítomné vo všetkých ekosystémoch. Znečistenie životného prostredia plastami spôsobuje globálnu hrozbu pre planétu. Najväčší problém predstavuje ich výroba a dopad po ukončení ich životnosti. Napriek ich negatívnemu dopadu sa stále považujú za užitočný materiál, ktorý nachádza využitie vo všetkých odvetviach priemyslu. Plastový materiál zjednodušuje život a plastové produkty sa stali dostupnejšími pre každého. Či kladné stránky ospravedľujú ich environmentálny vplyv je však otázne. Ich množstvo stále narastá a zatiaľ neexistuje jednotné a hlavne efektívne riešenie, ako ich odstrániť.

Postupne sa zvyšuje záujem o analýzu mikroplastov a stanovenie zdrojov ich kontaminácie. Väčšina vedeckých prác je zameraná najmä na prítomnosť plastov v morskom ekosystéme. Menej preskúmanou oblasťou je analýza pôdy, ktorá je aj predmetom tejto práce. Mnoho rastlín a organizmov, vrátane ľudí, je na pôde závislých. Výskyt mikroplastov sa predpokladá najmä v pôde v okolí ľudských obydľí a v poľnohospodárskych či priemyselných oblastiach. Dodnes na identifikáciu mikroplastov neexistuje univerzálna metóda. Z analytických metód sa na stanovenie mikroplastov používa vibračná spektroskopia – infračervená a Ramanova spektroskopia alebo termogravimetrická analýza – pyrolýza, termogravimetria. Každá z nich má svoje výhody, ale aj limitácie. Za najspoľahlivejšiu a najviac používanú sa považuje infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR, z angl. *Fourier transform infrared radiation*) [3]. Osvedčila sa pri stanoveniach rôznych typov plastov, či už v pôdnom alebo vo vodnom prostredí. Je to rýchla analýza, ktorá si nevyžaduje špeciálne úpravy vzorky. Jej veľkou prednosťou je, že je nedeštruktívna a vzorky sa môžu merať opakovane. Oproti iným využívaným metódam sa považuje za finančne najdostupnejšie. FTIR metóda využíva v súčasnosti dve techniky – ATR a DRIFT. Obe je možné použiť na kvantitatívnu aj kvalitatívnu analýzu mikroplastov.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Plasty a bioplasty

Plasty sú makromolekulárne látky, ktoré menia svoju povahu so zvyšujúcou sa teplotou a tlakom – stávajú sa tvarovateľnými (plastickými). Štruktúra polymérov obsahuje jednu až stovky opakujúcich sa podjednotiek nazývaných monoméry. Plasty sa vyrábajú syntézou nízkomolekulárnych organických alebo anorganických zlúčenín, kedy východiskovou látkou je ropa, zemný plyn či uhlie. Spôsobov syntézy je niekoľko, najčastejšie sa však pripravujú sa najmä polymerizáciou a polyadíciou [4]. Vyznačujú sa tvrdosťou, vysokou chemickou odolnosťou, jednoduchým spracovaním a nízkoenergetickou výrobou. Medzi ich hlavné nevýhody patrí horľavosť, nízka odolnosť voči UV žiareniu a nízkym teplotám [5]. Väčšinu nedostatkov je však možné odstrániť pridaním prídavných látok (aditív).

Spravidla sa plasty neobjavujú v čistom stave, ale za účelom zlepšenia vlastností a zníženia nákladov na výrobu obsahujú rôzne aditíva. Tie sa rozdeľujú podľa ich účinku, na aditíva upravujúce fyzikálne vlastnosti plastov a aditíva s ochranným účinkom proti degradácii. Do prvej skupiny sa zaraďujú zmäkčovadlá, mazivá, plnivá, pigmenty, antistatiká, optické rozjasňovače a iné. Degradáčnym procesom zabráňujú stabilizátory tepelnej termooxidácii, tepelné a svetelné stabilizátory alebo retardéry horenia [4]. Každá prídavná látka má určitú úlohu a uplatnenie aditív je v priemysle pomerne široké. Počas degradácie sa z plastového výrobku uvoľňujú, čo predstavuje nesmierne riziko pre životné prostredie. Odparovaním, vylúhovaním alebo migráciou sa môžu dostať do atmosféry, potravín, vody či pôdy. Priamy kontakt človeka s uvoľnenými aditívami sprostredkujú spotrebiteľské výrobky. V určitých odvetviach priemyslu (napr. potravinárstvo, farmácie, medicínske produkty) je preto prítomnosť prídavných látok regulovaná. Aditíva sa bežne vyskytujú v produktoch určených pre stavebníctvo, v textíliách, potravinárstve, obalovom priemysle, na výrobu prístrojov, hračiek či tesniacich komponentov [6].

Obecné chemické vlastnosti plastu vychádzajú z jeho štruktúry. Od tvaru sú závislé fyzikálne i mechanické vlastnosti. Plasty sa vyznačujú nízkou tepelnou vodivosťou, spôsobenou prítomnosťou plynu v ich póroch. Najvyššou hodnotou vodivosti sa vyznačujú vysoko kryštalické látky, napr. polyetylén. Možno ju regulovať použitím aditív, ako sú plnivá. Polyméry vo forme ľahčených pien patria medzi najlepšie izolátory (napr. polystyrén, polyuretány). Medzi najodolnejšie plasty sa považujú polyamidy. Plasty majú všeobecne vyššiu odolnosť voči abrazívnemu opotrebovaniu. Odlišné usporiadanie štruktúry plastov oproti kovom sa odzrkadľuje aj v rozdielnej objemovej a tepelnej rozťažnosti. Plasty patria medzi dobré tepelné izolanty a dielektriká. Teplota topenia, tekutosť taveniny a mechanické vlastnosti polyméru závisia od molárnej hmotnosti makromolekúl [5; 7].

Polyméry obsahujúce jednoduché väzby alebo molekuly fluóru, poprípade chlóru sú považované za odolnejšie voči organickým kyselinám a zásadám. Naopak polyméry, obsahujúce v reťazci kyslík alebo dusík, sú odolnejšie voči organickým rozpúšťadlám. Výhodou polymérov je oproti kovovým materiálom ich odolnosť voči korózii. Korózia je spôsobená hlavne vodou, vodnými roztokmi solí, kyselín a zásad. Polymér je voči takémuto prostrediu inertný [8].



### 2.1.1 Najrozšírenejšie plasty a bioplasty

Plasty sa rozdeľujú do niekoľkých kategórií, a to podľa ich pôvodu, správania za tepla, molekulárnej štruktúry, spôsobu výroby, použitia či chemického zloženia. Najviac komerčne vyrábané plasty, budú charakterizované v nasledujúcich odstavcoch. Medzi nich je zaradovaných 6 druhov: sú to polyetylén (PE), polypropylén (PP), polystyrén (PS), polyetyléntereftalát (PET), polyvinylchlorid (PVC) a polyuretány (PU). Rozdeliť by sa dali na základné skupiny ako sú polyolefíny (PP, PE), chlórované plasty (napr. PVC) [1]. Okrem polyuretánov sa všetky spomínané typy označujú ako termoplasty, PU sa klasifikujú ako reaktoplasty a v porovnaní s termoplastami, nie sú schopné po dosiahnutí definitívneho stavu prejsť späť do stavu plastického. Prehľad základných a najčastejšie sa vyskytujúcich typoch plastov a ich možné využitie je obsiahnuté v Tab. 1.

#### **Polyetylén (PE)**

Polyetylén sa rozdeľuje na niekoľko druhov. Medzi základné delenie podľa rozdielnej hustoty sa delí na: polyetylén o nízkej hustote (LDPE, z angl. *low density polyethylene*) a polyetylén o vysokej hustote (HDPE, z angl. *high density polyethylene*). LDPE má silne rozvetvený reťazec a keďže sa vyrába radikálovou polymeráciou, označuje sa ako vysokotlakový. HDPE má lineárnu štruktúru a vyrába sa koordinačnou polymeráciou za použitia katalyzátoru. Oba typy sa vyznačujú vysokou kryštalitou a pomerne nízkym bodom topenia. Z toho vyplýva aj nižšia tepelná odolnosť, ale naopak dosahujú vysokú mrazuvzdornosť. PE vykazuje vysokú citlivosť proti UV žiareniu a je potrebná jeho stabilizácia. Vďaka nepolárnemu charakteru nepodlieha vlhkosti a disponuje vysokou odolnosťou voči polárnym rozpúšťadlám (kyseliny, zásady, voda). Ďalšími kladnými vlastnosťami polyetylénu sú húževnatosť a dobré elektroizolačné vlastnosti. Využitie nachádza vo všetkých odvetviach priemyslu. Dominuje v elektrotechnike, stavebníctve, výrobe trubiek a hadičiek alebo aj ako ochrana proti korózií [4; 7].

#### **Polypropylén (PP)**

Od PE sa líši nižšou hustotou, má vyššiu teplotu mäknutia, lepšiu odolnosť voči vyšším teplotám a chemikáliám. Je pevnejší, tvrdší, avšak má menšiu odolnosť voči mrazu. Využíva sa najmä v obalovom priemysle a pre výrobu spotrebných tovarov, kam sa zaradujú automobilové diely, domáce spotrebiče, fľaše, misky, trubky a pod. Za posledné obdobie jeho distribúcia vzrástla a patrí k najviac využívaným polymérnym materiálom, a to nie len kvôli svojim vlastnostiam, ale aj kvôli možnosti recyklácie jeho výrobkov [7].

#### **Polyetyléntereftalát (PET)**

Polyetyléntereftalát patrí do skupiny termoplastických polyesterov. Jedná sa o pomerne krehký, transparentný druh plastu, ktorého tvar ostáva za zvýšenej teploty zachovaný. Vyskytuje sa v amorfnej alebo semikryštalickej forme. Medzi jeho dominantné vlastnosti patrí pevnosť, tuhosť a odolnosť voči opotrebovaniu. V amorfnej forme prepúšťa svetlo a pri vyššej teplote dochádza k jeho hydrolyze. Využíva sa majoritne na výrobu vlákien a nápojových fliaš. Najmä pri výrobe fliaš je dôležitá jeho odolnosť voči vlhkosti a nízka priepustnosť voči plynom, hlavne pre kyslík a oxid uhličitý. Je tiež súčasťou textílií, elektromotorov, menej je produkcia zameraná na výrobu fólií. V strojárstve sa jeho produkty upravujú prídavkom nukleačných činidiel za

pomalého chladenia. Pri výrobe PET fliaš sa naopak aplikuje rýchle ochladzovanie, aby vznikol amorfný transparentný produkt [5; 7].

### **Polyvinylchlorid (PVC)**

Vyznačuje sa pevnosťou, odolnosťou voči kyselinám, zásadám a organickým rozpúšťadlám. Odolnosť klesá so zvyšujúcou sa teplotou a zvýšeným používaním zmäkčovadiel (najmä ftalátov). Aby sa zabránilo uvoľňovaniu chlóru pri jeho spracovaní, ako prímes sa pridávajú stabilizátory. Použitie aditív pri spracovaní PVC vytvára polotuhé až elastické výrobky. Keďže nie sú ftaláty chemicky viazané k polyméru, môžu sa uvoľňovať do prostredia, potravín. Vďaka chemickej štruktúre ftalátov nedochádza k ich bioakumulácii, avšak expozícia môže pôsobiť negatívne na rôzne organizmy a ľudí. [9]. PVC má široké uplatnenie. Využitie nachádza vo výrobe produktov ako sú linolea, fólie, obuv, fľaše, ochranné rukavice, hračky, tesnenia, dáždniky a iné produkty [7].

### **Polystyrén (PS)**

K jeho významným vlastnostiam patrí pevnosť, transparentnosť, elektroizolačné a dielektrické vlastnosti. Nevýhodou je jeho oxidácia vplyvom vonkajších podmienok, kedy žltne a stáva sa krehkejším. Patrí medzi horľavé plasty tvoriace sadze. Počas spracovania nesmie byť prekročená teplota 280°C, inak dôjde k jeho rozkladu na styrén, ktorý je toxický a môže dôjsť k jeho uvoľňovaniu do prostredia. Polystyrén sa využíva hlavne v stavebníctve ako tepelná izolácia, taktiež ako zvuková izolácia, v obalovej technike, v kancelárskych či kuchynských potrebách a hračkách [4; 7].

### **Polyuretán (PU)**

Zahrňa skupinu živíc, ktoré sú variabilné z hľadiska viskozity, reaktivity a tiež ich funkčnosti. Polyuretánové živice sa využívajú na výrobu mäkkých a tvrdých pien, vlákien, liacich materiálov a tmelov. Uplatnenie nachádzajú vo výrobe penových materiálov (matrace, obaly), ako izolačný materiál (v stavebníctve, strojárstve), ďalej vo výrobe lepidiel, náterových hmôt alebo pneumatík. Polyuretány majú široké uplatnenie aj v medicíne. Používajú sa napríklad v plastickej chirurgii, na výrobu umelých orgánov alebo srdcových chlopní [7], [8].

*Tab. 1: Stručný prehľad aplikácií najčastejšie vyskytujúcich sa plastov [1].*

Typ polyméru	Produkcia v Európe [%]	Uplatnenie
PP	19,3	potravínové obaly, kuchynské nádoby, trubky, automobilové súčiastky
LDPE	17,5	tašky, koše, potravínové obaly
HDPE	12,2	hračky, fľaše (od mlieka, šampónu), domáce potreby, trubky
PVC	10,0	podlahy, okenné rámy, izolácia káblov, trubky
PU	7,9	izolácia budov, vankúše a matrace, izolačná pena, biomedicína
PET	7,7	fľaše
PS	6,4	izolácia budov, elektrické a elektronické vybavenie

Biopolyméry sa charakterizujú ako biologicky rozložiteľné materiály, ktoré sú získané z prírodných zdrojov. Z chemického hľadiska môže ísť o polysacharidy, polypeptidy alebo polynukleotidy. Cieľom syntézy biopolymérov je znížiť produkciu až eventuálne nahradiť bežné ropné plasty. Dôjde tak napríklad k zníženiu emisií emisie CO<sub>2</sub> vznikajúcich pri ich výrobe či spaľovaní [10].

Zdroje využívané na syntézu biopolymérov:

- rastliny (škrob, celulóza, pektín, chitín),
- živočíšne a mliečne výrobky (kazeín, želatína, srvátkový proteín),
- produkty a medziprodukty fermentácie; mikroorganizmy (PHA),
- chemická syntéza z prirodzene získaných látok (PLA),
- chemická syntéza z fosílnych zdrojov (polyesteramidy, polyimidy) [10].

Fyzikálne a chemické vlastnosti – tuhosť, priehľadnosť, odolnosť, farba, tepelná a elektrická vodivosť, rezistencia voči koróziám, sú určené podľa typu monoméru, stupni polymerizácie či rádu väzby. Materiály degradujú v rôznych ekosystémoch – morská voda, kompost, pôda, alebo sú odbúrateľné pôsobením mikroorganizmov. Je dôležité poznamenať, že nie všetky biopolyméry sú rozložiteľné. Proces degradácie závisí od pôvodu polyméru, rovnako ako aj od jeho chemických a fyzikálnych vlastností (kryštalita, štruktúra, hydrofóbnosť/hydrofília, molekulová hmotnosť a i.). Degradácia sa podľa druhov mechanizmu delí na: hydrolytickú, termálnu, mikrobiálnu, enzymatickú, chemickú alebo fotooxidačnú [10]. Za hlavný mechanizmus sa považuje hydrolyza, kedy dochádza k štiepeniu hydrolytickej väzby za vzniku oligomérov či monomérov o nižšej molekulovej hmotnosti. Tie sa následne vo vodnom prostredí rozpustia a dochádza k degradácii. Stupeň hydrolyzy ovplyvňujú rôzne faktory, ako sú pH, teplota, hydrofóbnosť, morfológia, kryštalita a pórovitosť materiálu. Súčasne patrí medzi najvýznamnejšie a komerčne najviac vyrábané biopolyméry kyselina polymliečna (PLA, z angl. *polylactid acid*) a polyhydroxybutyrát (PHB). Súčasne sa len PLA a PHA javia v určitej forme ako biodegradovateľné. Medzi hlavné nevýhody biopolymérov patria horšie mechanické vlastnosti (v porovnaní s ropnými plastami) a ich neschopnosť miešania sa s inými polymermi bez toho, aby došlo k narušeniu biodegradácie. Oba bioplasty, PLA a PHB, sú veľmi krehké oproti technickým plastom a náklady na výrobu takýchto plastov sú výrazne vyššie, než pri ropných plastoch [11].

### **Kyselina polymliečna (PLA)**

Kyselina polymliečna, tiež nazývaná polylaktid, sa považuje za biodegradovateľnú, biokompatibilnú a udržateľnejšiu náhradu polyolefinových plastov. PLA sa vyskytuje v troch stechiometrických formách ako kyselina poly(L-mliečna) (PLLA, z angl. *poly(L-lactide)*), poly(D-mliečna) (PDLA z angl. *poly(D-lactide)*) a kopolymér kyseliny poly(D, L- mliečnej) (PDLLA, z angl. *Poly(D,L-Lactic Acid)*). Mnoho dôležitých vlastností PLA sa kontroluje podľa pomerov D- ku L- enantiomérom, a tiež aj ich usporiadaním v reťazci [12].

PLA je syntetizovaná z kyseliny mliečnej, ktorú je možno získať chemicky alebo biologicky. Kyselina mliečna sa označuje za netoxickú a bežne sa vyskytuje v prírode – v rastlinách, zvieratách alebo ako vedľajší produkt či medziprodukt metabolizmu. Získava sa anaeróbnou fermentáciou sacharidov bez vzniku vedľajších plyných produktov. Potom nasleduje jej

kondenzačná polymerizácia na PLA. Kyselina mliečna vyrobená fermentáciou existuje výlučne ako kyselina L-mliečna [13]. Priemyselne je najvýhodnejším procesom na syntézu PLA polymerizácia otvorením laktidového kruhu (ROP z angl. *ring-opening polymerization*). Laktid je cyklický dimér kyseliny mliečnej, vyrobený kombinovaním procesu oligomerizácie a cyklizácie. Výhodou ROP polymerizácie je produkcia vysokomolekulárneho polyméru, rovnako ako aj možnosť kontroly vlastností pomocou pomerov *L*- a *D*- [12]. Kritériom býva dostupnosť, cena, čistota a využitie vedľajších produktov (živiny, repka olejná).

Svojimi vlastnosťami je tento polymér podobný PET alebo PS. Je krehký a vykazuje nízku náchylnosť k mikrobiálnemu narušeniu v prírodnom prostredí. Jeho nevýhodou a dôvodom menšej použiteľnosti v iných odvetviach priemyslu je nízky teplotný odpor. Vlastnosti ako sú krehkosť a biologická odbúrateľnosť môžu mať za následok nepredvídaný výsledok v niektorých aplikáciách za nesprávnej teploty a vlhkosti [14]. Materiál je využívaný na výrobu obalov, pohárov, príborov, fliaš, tkanív textílií, kobercov, tapiet. Veľmi populárnym sa stal v biomedicíne, vďaka jeho biologickej vstrebateľnosti a biokompatibilite v ľudskom tele. Používa sa na výrobu zdravotníckych textílií a implantátov [15].

PLLA je považovaná za najperspektívnejší biologicky odbúrateľný materiál z hľadiska kompostovateľnosti. Dôležité je dodržať určité podmienky, a to vhodnú teplotu, vlhkosť a obsah O<sub>2</sub>. Primárne dochádza k degradácii v procese hydrolýzy esterovej väzby, za vzniku oligoméru a monoméru s nízkou molekulovou hmotnosťou. V kontrolovanom prostredí je kyselina polymliečna schopná sa rozložiť za 90 dní, a to pomocou mikroorganizmov, vlhkosti, tepla a za aeróbnych podmienok. Výnimku tvorí rozklad PLA v priemyselných zariadeniach, kde je nutná vlhkosť a vysoká teplota (60°C), aby došlo k samotnej hydrolýze [13].

### **Poly-3-hydroxybutyrát (PHB)**

Polyhydroxybutyrát sa zaraďuje medzi polyhydroxyalkanoáty (PAH). Za aeróbnych podmienok dochádza k ich úplnému rozkladu na CO<sub>2</sub> a vodu. Môžu byť degradovateľné pomocou mikroorganizmov vo všetkých prostrediach – voda, pôda, more, jazerá a odpadová voda [16]. Väčšinou sa PHA komerčne vyrábajú rekombinantnými *Escherichia coli*, avšak môžu sa využívať aj iné mikroorganizmami ako sú – *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Methylobacterium* a rada ďalších. Aby sa zvýšila produkcia polyméru, baktérie sa geneticky modifikujú [11]. Kumulujú sa vo viacerých mikroorganizmoch a predstavujú pre nich zdroj energie v čase nedostatku živín a slúžia tiež ako úschovňa uhlíka. Množstvo produkovaného polyméru závisí na type mikroorganizmu [17].

Typicky tvoria PHB tuhé a krehké materiály, s nízkou tepelnou stabilitou. Vlastnosťami sú podobné ropným polymérom, ako sú PP a PE. Zlepšenie húževnatosti a pružnosti je zvyčajne na úkor tuhosti materiálu a pevnosti. PHB disponuje vysokou odolnosťou voči organickým rozpúšťadlám. Aj napriek viacerým užitočným vlastnostiam má tento materiál mnoho nevýhod. Medzi hlavné nedostatky patria výrazná krehkosť, nízka deformačná schopnosť a rýchla tepelná degradácia. Je preto náročnejšie, či už technologicky alebo finančne, tieto materiály spracovať [16]. Vhodnejšia a v súčasnosti čoraz viac používanjšia alternatíva je jeho kopolymér – PHBV (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)). V prípade, že sa tento kopolymér skombinuje s inými prírodnými materiálmi (vlákna, uhlíkové nanomateriály), môže dôjsť k vylepšeniu mechanických vlastností, k zmene štruktúry a teda, rozšíreniu možností jeho využitia.

Uplatnenie nachádza najmä v biomedicínskom a obalovom priemysle. V súčasnosti sa začal využívať aj na výrobu jednorázových materiálov [11; 18].

Je niekoľko rôznych možností ako extrahovať a regenerovať PHB a jeho deriváty z bakteriálnych buniek. Medzi 3 hlavné procesy patria:

- polymerizácia s otváraním kruhu ROP,
- použitie prírodných alebo transgénnych rastlín,
- a získanie PHB prostredníctvom bakteriálnej fermentácie za optimálnych podmienok, kedy viac ako 90 % hmotnosti buniek môže obsahovať práve tento materiál [16].

Bakteriálna fermentácia je momentálne najviac využívaná, avšak vzhľadom na rastúci dopyt po biodegradovateľných plastoch je práve použitie transgénnych rastlín sľubnou metódou do budúcnosti. Kmeň baktérie určuje konečnú molekulovú hmotnosť a stupeň kryštalicity výsledného PHB. Správny výber zdroju uhlíka a podmienok kultivácie môže viesť k zlepšeniu vlastností konečného produktu, ako aj minimalizovaniu kapitálových a prevádzkových nákladov [16].

## 2.2 Degradácia plastov a bioplastov

Degradáciou je označovaná akékoľvek zmena chemických a fyzikálnych vlastností polyméru. Dochádza napríklad k štiepeniu reťazca, disproporcionácií, zvýšeniu obsahu funkčných skupín obsahujúcich kyslík. Na degradáciu plastov vplýva niekoľko činiteľov. Každý proces pôsobí iným spôsobom, avšak všetky pôsobia na štruktúru polyméru a spôsobujú zmenu jeho vlastností ako sú tvar, farba alebo pevnosť [19]. Degradácia sa rozdeľuje na:

- a) fyzikálnu (vlhkosť, dážď, vzduch, sedimenty),
- b) chemickú (UV žiarenie, chemické látky, ozón),
- c) biologickú (mikroorganizmy) [19].

Medzi jednotlivé degradačné procesy sa radí fotodegradácia, termálna degradácia (vysoká teplota spôsobí narušenie molekúl), termooxidačná (kombinácia tepla a kyslíka), hydrolýza (pôsobenie vody) alebo biodegradácia (mikroorganizmy, huby) [8]. Pomocou tepla a UV žiarenia dochádza k oslabeniu mechanických alebo dielektrických síl. Samotná degradácia je závislá od typu polyméru, veku a od podmienok prostredia – dážď, teplota, pH, vlhkosť, prítomnosť znečisťujúcich látok, obsah kyslíka, ožarovanie a pod [7].

Ak nie sú v štruktúre prítomné aditíva, rezistencia plastu voči degradácií závisí od energie primárnych väzieb medzi molekulami. Aditíva umožňujú absorpciu žiarenia pri nižšej vlnovej dĺžke. Voči pôsobeniu slnečného žiarenia absorbovaného určitými skupinami atómov, sú najodolnejšie polyméry obsahujúce fluór [8].

Pri nedokonalom spracovaní alebo skládkovaní plastového odpadu, môže dôjsť k uvoľňovaniu toxických kontaminantov. Termálna degradácia spôsobuje uvoľňovanie škodlivín, ako sú HCN, látok obsahujúcich dusík (nylon, PU), z chlórovaných látok – HCl a dioxíny, polyuretány vylučujú HF a perfluorovaný izobutén. Bolo dokázané, že počas akéhokoľvek štádia života plastu sa môžu do okolia uvoľňovať polychlórované dioxíny a furány [6].

Degradácia polymérov pomocou niektorých organizmov, ako sú baktérie, riasy, huby, hmyz, sa označuje ako biodegradácia. Nie všetky typy polymérov sú schopné podliehať týmto

procesom. Konečnými produktami biodegradácie biopolymérov sú  $H_2O$ ,  $CO_2$ , poprípade  $NH_3$ , biomasa a v minoritnom množstve vedľajšie produkty– netoxické anorganické látky [20]. Za anaeróbných podmienok je konečným produktom  $H_2O$  a  $CH_4$ . Hlavným negatívom pri používaní biodegradovateľných plastov je v porovnaní so syntetickými plastami, ich cena a zmena mechanických vlastností v závislosti na čase. Zatiaľ je náročné vytvoriť biodegradovateľný produkt, ktorý sa v akýkoľvek podmienkach rozloží za rovnakú dobu [21; 22]. V pôde alebo komposte za reálnych podmienok je schopnosť rozpadu materiálu slabá a dochádza k nej po dlhšom čase. Dôležitým faktorom v tomto prípade je tvar a hrúbka materiálu. Doba degradácie závisí od typu pôdy, prítomnosti a množstva baktérií [20].

V ekosystéme ako je pôda, sa plasty rozkladajú minimálne a celý proces je veľmi zdĺhavý. Týka sa to aj biodegradovateľných plastov. Degradujú sa na menšie fragmenty, ale nedôjde ich úplnej eliminácii. Vďaka schopnosti retencie pôdy môže byť istá časť plastu, častokrát aj tá škodlivá, zadržaná na povrchu. Tento postup bol pozorovaný napríklad pri uvoľňovaní polyaromatických uhlíkovodíkov (PAH) z plastov [23]. Niektoré plasty sa môžu pomocou iných transportných javov alebo eróziou dostať hlbšie do pôdy, kde už retenčná schopnosť stráca svoju funkciu. Degradácia môže nastať hlavne vo vrchnej časti pôdy, kde teplota a množstvo kyslíka sú vyššie. Rovnako je táto vrstva pôdy vystavená viac UV žiareniu. Rozkladné procesy v pôde sú v porovnaní s inými prostrediami zďaleka pomalšie. Na druhú stranu, zloženie pôdy ovplyvňuje proces flotácie a separáciu [24; 25].

### **2.2.1 Mikroplasty v životnom prostredí**

Plastový materiál sa vplyvom vonkajších činiteľov môže rozložiť, fragmentovať na menšie častice zvané mikroplasty. Fragmentáciu, ale aj ich transport, spôsobujú vietor, UV žiarenie, vlny a ako bude ďalej spomenuté, vplývajú na to aj organizmy. Pojem mikroplast bol prvýkrát použitý v roku 2004, kde boli takto označené plasty menšie ako 5 mm [26]. Zmienky o plastových časticách o mikrovelkosti vznikli už pred desiatkami rokov, ale nikto nepredpokladal, že sa jedná o novú kategóriu plastov, ktorá bude v budúcnosti predstavovať hrozbu. Mikroplasty môžu byť prítomné v rôznych farbách, tvaroch a veľkostiach. Podľa ich rozmerov sa plasty delia do štyroch skupín (viď Tab. 2). Podľa tvaru sa rozdeľujú na fragmenty, vlákna, mikroguličky, granuláty, peny či filmy. Tvar môže byť rozhodujúci na mieru dopadu na ekosystém, rovnako ako aj pri analytickom meraní [2]. Výskumy potvrdzujú, že sa výskyt plastov zvyšuje exponenciálne s klesajúcimi rozmermi [27].

Za posledných 10 rokov bola prítomnosť mikroplastov detegovaná vo všetkých typoch ekosystému po celom svete. Nachádzajú sa v morských vodách, na pobrežiach, jazerách, riekach alebo v pôdnych sedimentoch [2]. Posledné roky sa objavili štúdie, potvrdzujúce prítomnosť mikroplastov v jedle, pitnej vode, rovnako ako vo vodných zdrojoch (povrchové, podzemné a odpadové vody). Metodiky analýzy daných prostredí sa líšili, rovnako ako aj stanovené koncentrácie prítomných mikroplastov [28].

Podľa spôsobu ich vzniku sa mikroplasty môžu deliť na:

- *Primárne mikroplasty*, ktoré boli cielene vyrobené do veľkosti „mikro“. Vyrobené boli za účelom plnenia určitej funkcie. Príkladom môžu byť priemyselné abrazíva pre pieskovanie alebo mikročastice prítomné v kozmetických výrobkoch (pílingy, šampóny, zubné pasty) [29; 30].
- *Sekundárne mikroplasty*, vznikli fragmentáciou spôsobenou vplyvom vonkajších činiteľov (UV, mikroorganizmy, vietor) z pôvodných plastov. Práve sekundárne mikroplasty sú v životnom prostredí najviac zastúpené [29; 30].

Tab. 2: Rozdelenie plastových častíc podľa veľkosti [40].

	Veľkosť
Makroplasty	>25 mm
Mesoplasty	5–25 mm
Mikroplasty	1–5 mm
Nanoplasty	<1µm

Za posledné roky bola výrazne skúmaná prítomnosť mikroplastov hlavne v morskom prostredí. Medzi hlavné zdroje mikroplastov vo vodnom prostredí patria: atmosférický transport a depozície pomocou vetra alebo zrážok, únikom z priemyslu, degradáciou odpadových plastov, odpady z prania textílií zo syntetických látok, odpady z kozmetiky či opotrebovania plastu [31]. Mikroplasty môžu byť vďaka svojím malým rozmerom priamo prijímané morskými organizmami alebo môžu byť pomocou nich prenášané. Ich požitie môže mať negatívny efekt na vývoj, metabolizmus a rozmnožovanie organizmov. U organizmov v nižšej úrovni trofického reťazca môže dôjsť k ich bioakumulácii. Postupne so zvyšujúcim sa trofickým stupňom sa zvyšuje aj ich koncentrácia v organizme [32]. Medzi kontaminantami vyskytujúcimi sa vo vode a v pôde sa dá predpokladať prepojenie. Hlavné odpadové a podzemná voda je považovaná za zdroj mikroplastov v pôdnych matriciach. Ďalšie zdroje prieniku mikroplastov do pôdy budú spomínané v nasledujúcej kapitole.

### 2.3 Zdroje výskytu plastov v pôde

Spôsobov vstupu plastov, resp. mikroplastov, do pôdy je niekoľko (Obr. 1). Medzi hlavné zdroje kontaminácie sú považované techniky na zlepšovanie kvality pôdy v poľnohospodárstve alebo plasty transportované zo skládok odpadu. Ako ďalšie príčiny kontaminácie boli označené splaškové kaly splaškové kaly. Vznikajú ako vedľajší produkt pri čistení odpadových vôd a využívané sú ako hnojivo v poľnohospodárstve. Čistiarensky kal môže obsahovať rôzne polutanty, patogény a často aj ťažké kovy. Ich použitie je preto regulované podľa určitých noriem, ktoré sa odlišujú v rámci štátov. V prípade vysoko znečistených odpadových vôd sa neodporúča kal ako hnojivo využívať. Výsledky niekoľkých štúdií sledovania účinnosti čistiarní odpadových vôd preukázali až 90% obsah mikroplastov v pritekajúcej vode, z ktorej boli následne odstránené vo forme kalu. Odpadová voda, ktorá sa ďalej nečistí môže obsahovať plasty z práčok a z produktov dennej potreby. K znečisteniu vody môže prispievať pranie oblečenia, ktoré je vyrobené zo syntetických materiálov. Najčastejšie je to polyester, nylon, hodváb [33]. Pokusy o odstránenie mikroplastov pomocou termálneho sušenia, stabilizáciou pridaním vápna, anaeróbnou digesciou či kompostovaním sa ukázali ako neúčinné [34].

Jednou z využívaných techník na úpravu kvality pôdy je mulčovanie. Zabezpečuje väčšie výnosy úrody o vyššej kvalite. Jeho prítomnosťou dochádza k zvýšeniu teploty pôdy a zabezpečeniu lepšieho dávkovania vody a živín. Mulčovacie fólie slúžia na zastavenie klíčenia buriny. Zmes mulču tvoria najčastejšie polyméry PE (LDPE, HDPE) [34]. V minulosti používané boli mulče z PVC, ktoré boli z dôvodu preukázanej toxicity a karcinogénnych účinkov ďalej zakázané. Nevýhoda mulčov je, že fólie tvoria tenký plastový film, ktorý nemožno oddeliť. Filmy napokon zostanú v pôde a vplyvom degradačných faktorov dochádza k narušeniu ich štruktúry a k fragmentácií [19]. U mulčoch z PE sa odhaduje, že sa v pôde plne nerozložia, ale v nej pretrvávajú niekoľko rokov až dekád. Rovnako to platí aj pre biodegradovateľné plasty. [34].

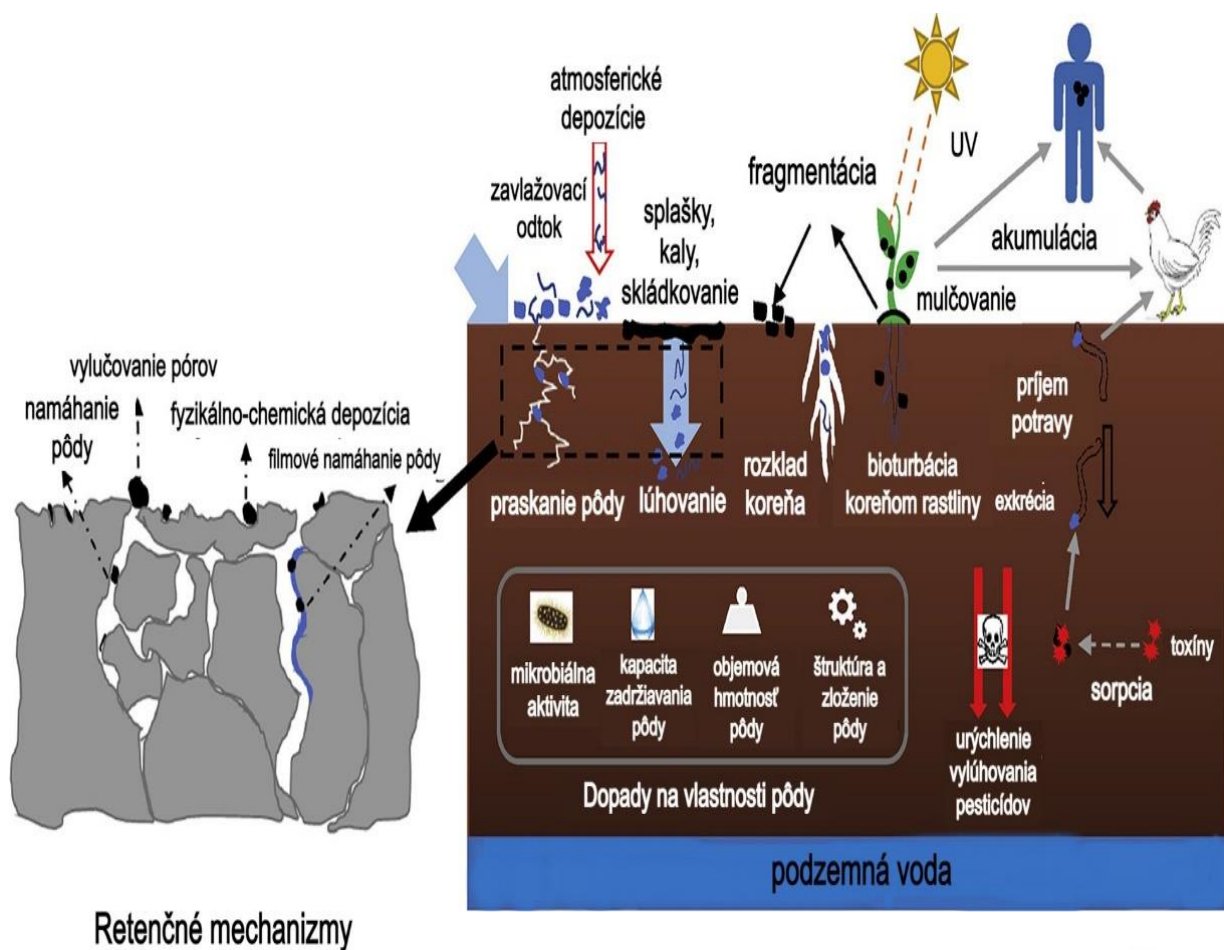
Ako ďalší zdroj kontaminácie pôdy mikroplastami môže byť atmosférická depozícia, kedy sú vzduchom transportované plastové zvyšky z odpadov. Transport častíc vzduchom bol potvrdený aj analýzou pôdy vo vysokohorskom prostredí. Tento spôsob kontaminácie vysvetľuje najmä prítomnosť mikroplastov v lesných, mestských a priemyselných pôdach [19].

Za ďalší zdroj plastov sa považuje plastový odpad nachádzajúci sa popri cestách, chodníkoch alebo na nelegálnych skládkach, ktoré nie sú nijak kontrolované a zabezpečené. Ďalším spôsobom, ako sa mikroplasty môžu dostať do pôdy, je obrusovaním pneumatík na cestách. Pneumatiky totiž obsahujú gumu najmä syntetického pôvodu. Mikročastice potom môžu byť prenášané vo forme prachu alebo umývaním áut K transportu môžu dôjsť aj prostredníctvom zavlažovacích systémov, dažďa, povodní a pod. [34].

Iným spôsobom hnojenia v poľnohospodárstve je využívanie kompostov. Tie, pri nedokonalom triedení odpadu môžu obsahovať plasty a mikroplasty. Kontaminovaný je hlavne kompost pochádzajúci z komunálneho odpadu. Ich prítomnosti v komposte by sa dalo predísť pomocou manuálneho triedenia alebo sítovaním. V prípade biodegradovateľných plastov môže v komposte dôjsť k zahájeniu degradácie. Z hľadiska transportu kontaminovaného kompostu, môže byť predstavovať problém jeho aplikovanie v zošikmených poľnohospodársky využívaných poliach (napr. vinice), kedy erózie môžu prítomný plast premiestniť a transportovať do iných prostredí, napr. do riek [34].

Pôda má schopnosť filtrácie, ktorá zadržiava častice väčšie ako sú póry na povrchu pôdy a zabraňuje ich priesaku do podzemnej vody. Avšak aj napriek tejto funkcii môže dôjsť ku prieniku mikroplastov do hlbších vrstiev pôdy a to najmä pomocou procesov ako sú bioturbácia (transport pomocou živočíchov)či obrábaním pôdy. Samotná bioturbácia je závislá na veľkosti častíc, a podľa štúdií sa však nepredpokladá možnosť prenosu mikroplastov do podzemnej vody. Často sledovaným javom je lúhovanie, ktoré je často spájané s polutantami ako sú pesticídy, nanočastice či živiny. Takýto posun je pozorovaný u pórov makro- a mezo-pórov, v rozpätí od mm do veľkých  $\mu\text{m}$ . Aby došlo k lúhovaniu, potrebné je aby častice boli rozmerovo menšie ako póry [34].





Obr. 1: Zdroje mikroplastov v pôde [35].

## 2.4 Problematika plastov a mikroplastov v pôdnom prostredí

Počas výroby alebo adsorpciou z prostredia môžu zvyšky plastov obsahovať škodliviny. Po vstupe plastu do pôdy vplyvom fyzikálnych činiteľov, biodegradácií či fotooxidácii dochádza k rozpadu na mikroplasty a časom až na nanoplasty. Postupnou fragmentácií na menšie častice môžu byť strávené organizmom žijúcim v danom ekosystéme a v konečnom dôsledku aj ľuďmi. Viaceré štúdie potvrdili transport mikroplastov pomocou pórov. Pôda tiež napomáha ich kumulácií. Postupne sa v nej koncentrácie mikroplastov zvyšuje. To nepriaznivo vplýva na pôdnu faunu a flóru. K zvýšeniu koncentrácie môže prispieť aj činnosť suchozemských organizmov. Nebezpečnými sa mikroplasty stávajú, ak na seba absorbujú iné polutanty [23; 36].

Ako náhle sa mikroplasty dostanú do pôdy, môžu sa inkorporovať do pôdných matric, hospodárením, zberom, či bioturbáciou. V pôde napokon môžu vyvolať zmeny jej fyzikálnych vlastností – objemová kapacita, obsah živín, schopnosť zadržavania vody, a tiež môže narušiť jej štruktúru či zamedziť prísun kyslíka. Keď sa začlenia do pôdnej matrice, môžu ovplyvňovať pórovitosť. To môže zapríčiniť zníženie prestupu dažďovej a zavlažovacej vody do pôdy [37]. Ako ďalší negatívny dopad je narušenie enzýmovej aktivity pôdy, zníženie pH a urýchľovanie vyparovania vody. Eventuálne, môže dôjsť k praskaniu pôdy spôsobené vysušením [38].

Mikroplasty môžu fungovať ako vektor pre rôzne chemické látky. Vďaka hydrofóbnemu charakteru niektorých látok môžu byť mikroplastami v pôde absorbované ťažké kovy,

organické polutanty (PAHs, polychorované bifenyly) a pesticídy (DDT, HCH) [39]. Nebezpečná zložka obsiahnutá vo väčšine plastových výrobkov z PVC sú ftaláty, ktoré sa používajú ako zmäkčovadlá. Aditíva obsiahnuté v polyméroch sa v dôsledku degradácie či fragmentácie plastu môžu začať do pôdy uvoľňovať. Dokázaný bol ich negatívny vplyv na reprodukčný systém a vývoj u organizmov. U ťažkých kovoch je preukázaný karcinogénny, toxický a mutagénny účinok. Adsorpcia kovov bola pozorovaná najmä pri polyméroch ako sú PVC, PE, menej u PET a PS. Ťažkými kovmi prítomnými vo vzorkách pôdy boli najmä Zn, Pb, Cd, Hg a As [40; 41].

Účinkami mikroplastov na rastliny a živočíchy sa doposiaľ zaoberalo len malé množstvo štúdií, hlavne v porovnaní s účinkami mikroplastov na vodné organizmy. Získané výsledky a závery sa odlišujú od druhu organizmov, veľkosti a koncentrácií častíc, dobe trvania expozície alebo typu polyméru. Vplyv mikroplastov na pôdu ovplyvňuje rôzne funkcie rastlín. Nedávne štúdiá zistili, že expozícia rastlín mikroplastom môže vyvolať zmeny v celkovej biomase, elementárnom zložení tkanív, koreňových vlastnosti. Účinky sa odlišovali typom mikročastíc. Sledovanie účinkov mikroplastov na pôdne organizmy je málo preskúmané. Štúdiá sú limitované len na niektoré druhy živočíchov. Sú to najmä dážďovky, slimáky, myši, hlísty a máloštetinavce. Toxicita sa preukázala najmä na dážďovkách, avšak rôzne publikácie poskytujú iné vedľajšie efekty [38]. Primárne sa jednalo o problémy s reprodukčným systémom, poruchami tráviaceho traktu, imunitného systému, poškodenie buniek, rastu alebo metabolizmu. Negatívne účinky boli pozorované aj na iných organizmoch, ako sú nematódy či roztoče, ktoré vykazovali podobné vedľajšie účinky. Dážďovky sú schopné transportovať mikroplasty v pôde. Po ich strávení a následnej exkrécii dochádza k vzniku sekundárnych mikroplastov [42].

Vplyv mikroplastov na rastliny je zatiaľ nejasný a počet výskumov zaoberajúcich sa touto oblasťou je len niekoľko. Z dostupných informácií bol zistený pokles tvorby chlorofylu. U mikroplastov z PS bolo indikované pozastavenie rastu skúmanej rastliny. Kumulácia mikroplastov v rastline môže pozastaviť bunkové spojenia alebo zablokovať póry, čo ovplyvní transport živín a vody. Zaznamenané boli tiež zmeny v biomase, v štruktúre tkanív či koreňoch. Na druhú stranu, existujú aj publikácie, ktoré negatívne dopady mikroplastov na rastliny a jej funkcie nepotvrdzujú. Účinky sa odlišujú od podmienok, tvaru alebo typu plastov, druhu skúmaných rastlín/plodov a pod. [43].

Výskyt mikroplastov má vplyv aj na ľudí, ktorý im môžu byť vystavení niekoľkými cestami. Možnosti expozície mikroplastom sú cez priamy styk s pôdou, inhalácia častíc, požitím alebo konzumáciou potravín či plodín obsahujúcich tieto substancie. Vystavenie človeka dlhodobým účinkom mikroplastov v malých dávkach nie sú stále známe [44]. Pri vysokých koncentráciách mikroplastov bolo zaznamenané spojenie s ochorením dýchacích ciest. Na mikroplastoch sa môžu nachádzať aj nebezpečné mikroorganizmy, ktoré využijú malé rany na tele pre prenos infekcie [45]. Čo sa dá v súčasnosti potvrdiť, je škodlivosť ftalátov na ľudský organizmus. Ftaláty boli pri mnohých jedincoch označené ako príčina vzniku astmy a alergií. Najznámejšie aditívum Bisphenol A je označovaný ako škodlivý na reprodukčný a endokrinný systém [9].

## 2.5 Aplikácia infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou

### (FTIR) v oblasti analýzy plastov a mikroplastov

Infračervená spektroskopia je analytická metóda, určená k identifikácii a charakteristike štruktúry organických a anorganických látok. Princípom je excitácia stanovovanej látky infračerveným žiarením a následná detekcia molekulových vibrácií vzorku. Jednotlivé stanovované látky majú špecifickú štruktúru a poskytujú charakteristické infračervené spektrá umožňujúce ich následnú identifikáciu. Metóda FTIR je aplikovateľná na kvantitatívnu analýzu a identifikáciu plyných, kvapalných a pevných látok. Patrí medzi najrozšírejšie a najspoľahlivejšie techniky na identifikáciu syntetických organických polymérov, teda plastov a mikroplastov [46; 47].

Infračervené žiarenie absorbované v oblasti vlnočtu 12800–10 cm<sup>-1</sup> (t.j. vlnová dĺžka 780 nm–100 μm) sa prevedie na merateľný signál matematickou operáciou, Fourierovou transformáciou. Analytickým výstupom je infračervené spektrum závislosti energie na vlnovej dĺžke žiarenia alebo na vlnočte. Pri kvantitatívnej analýze býva energia vyjadrená vo forme absorpcie a pri kvalitatívnej analýze býva spektrum obvykle vyjadrené závislosťou vlnočtu na transmitancii. Absorbované žiarenie sa rozdeľuje do troch oblastí, a to do blízkej (NIR z angl. *near infrared*), strednej (MIR z angl. *middle infrared*), a vzdialenej infračervenej oblasti (FIR z angl. *far infrared*) (viď Tab. 3). Žiarenie v FIR spôsobuje zmenu rotačných stavov molekuly. Spektrum poskytuje informácie o funkčných skupinách molekúl, o ich konštitúcií a interakciách [48; 46].

Tab. 3: Prehľad oblastí infračerveného žiarenia<sup>1</sup> [49].

Oblasť	Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Vlnová dĺžka [μm]
blízka (NIR)	13000–4000	0,78–2,5
stredná (MIR)	4000–400	2,5–25
vzdialená (FIR)	400–10	25–1000

#### 2.5.1 Inštrumentácia

Základom spektrometru v FTIR je interferometer (najčastejšie Michelsonov alebo Rocksolid). Najjednoduchším interferometrom je Michelsonov, ktorého princíp je nasledovný. Energia zo zdroja žiarenia dopadá na delič lúčov, ktorý ich rozdelí na dve polovice, ktoré ďalej putujú smerom k optickému systému. Polovica lúčov sa odrazí smerom k plochému stacionárnemu zrkadlu a druhá polovica dopadne na pohyblivé zrkadlo. Pomocou deliča sú lúče podľa polohy pohyblivého zrkadla sčítané alebo vyrúšené. V mieste ich stretnutia dochádza k interferencii. V prístrojoch FTIR spektroskopie je tiež často používaný interferometer Rocksolid. Jeho prednosťou je odolnosť voči nárazom a vibráciám. Je tvorený systémom dvojitého rohových odrazových zrkadiel, umiestnených v tvare kocky. V strede interferometru je umiestnený otočný mechanizmus, ktorý zaručuje stabilitu počas analýzy a zabráni tak prípadným chybám spôsobeným nevhodným sklonom zrkadla [50]. Rekombinovaný lúč dopadá na detektor, ktorý spracováva signál a vytvára interferogram. Vzhľadom na to, že interferometer neobsahuje vstupnú a výstupnú štrbinu, detektor je schopný stanoviť väčšie množstvo energie. V porovnaní s disperznými spektrometrami s monochromátorom, má interferometer vyššiu rýchlosť

<sup>1</sup> Rozsah uvedený v tabuľke odpovedá hodnotám použitým v danom článku, avšak v iných lit. zdrojoch sa hodnoty môžu mierne odlišovať.

skenovania jednotlivých vlnových dĺžok, čo je výhodné, či už z hľadiska technického, tak energetického. Zdroj žiarenia je závislý od použitej spektrálnej oblasti. V prípade NIR sa využíva wolfrámová lampa, pre MIR je možné použiť laser alebo elektricky ohrievanú tyč z SiC. Pre oblasť FIR je využívaná vysokotlaková ortuťová výbojka. Na detekciu žiarenia sa využíva najmä detektor pyroelektrický alebo fotoindukčný. Fotoindukčné detektory poskytujú lepšiu citlivosť a rýchlejšiu odozvu. Avšak odpovedá tomu aj vyššia cena a pri ich použití je nutné ochladzovanie tekutým dusíkom [48; 51].

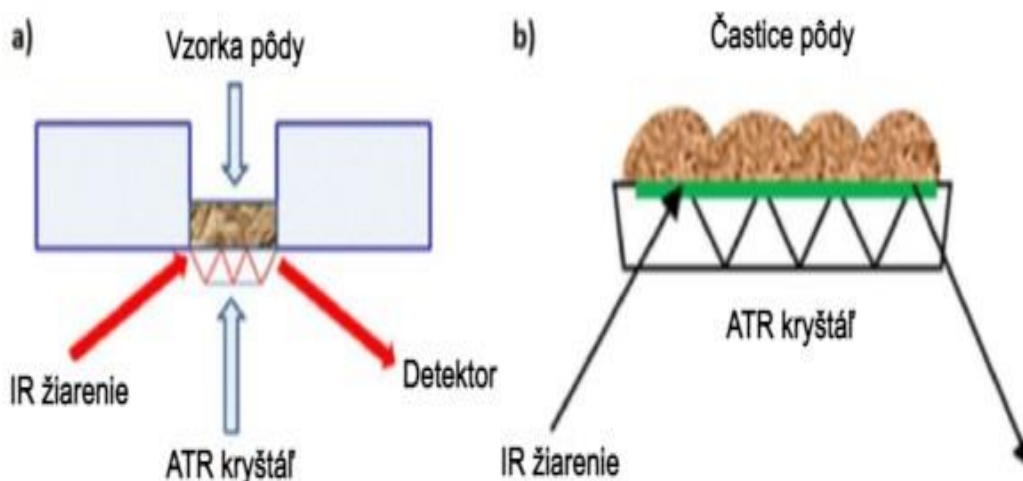
Podľa spôsobu interakcie žiarenia s povrchom vzorku sa v IR spektrometrii používajú dve metódy, transmisná a reflexná (odrazová). Transmisné meranie je zdĺhavejšie a na meranie sa vyžadujú tenké vzorky, ktorých príprava môže spôsobiť ich poškodenie. Jednoduchšie na stanovenie je použité reflexného techniky. Reflexné meranie funguje na dvoch princípoch, na metóde zoslabenia úplného odrazu (ATR z angl. *attenuated total reflection*) a difúznej reflektancie DRIFT (z angl. *Diffuse Reflectance for Infrared Fourier Transform*) Porovnaním spektier získaných transmišiou a reflexnými technikami (najmä DRIFT) je mierny rozdiel v intenzitách žiarenia hlavne u nižších vlnočtov [48].

### **Transmisná metóda FTIR**

Dopadajúce IR žiarenie prechádza priamo do tuhej kvapalnej alebo plynnej vzorky, kde bude absorbované a vo forme vlnovej dĺžky či frekvencie prevedené detektorom na spektrum. Ide o staršiu metódu, ktorá sa v súčasnosti nevyužíva a je nahradená najmä technikou ATR. Pred meraním je nutné vzorku previesť do peliet, tabliet či filmov. Väčšinou sa používajú KBr tablety. V prípade kvapalných vzoriek sa zvyčajne miešajú analyty s NaCl alebo CaF<sub>2</sub>. Bežne sa táto metóda využívala na kvalitatívnu analýzu na účely identifikácie polymérov. Pre kvantitatívnu analýzu plastov je využívaná menej pretože potrebné, aby bol analyt uniformný a vytvorený polymérny film bol dostatočne tenký. Z toho dôvodu, je v porovnaní s inými FTIR technikami časovo zdĺhavejšia na prípravu vzorky a celkovo na analýzu. Ďalej môžu byť stanovované plynné vzorky, v stopovom množstve či vo vysokých koncentráciách [52; 53].

### **Metóda zoslabeného úplného odrazu (ATR-FTIR)**

Na fázovom rozhraní analytu a kryštálu s vysokým indexom lomu dochádza k jednoduchému alebo viacnásobnému odrazu. Kryštál býva väčšinou vyrobený z materiálov, ako sú selenid zinočnatý, diamant, germánium alebo kremík. Na kryštál býva umiestnená analyzovaná zložka. a lúč infračerveného žiarenia je nasmerovaný na kryštál pod určitým uhlom. To spôsobí, že reflektancia vytvára postupnú vlnu rozširujúcu sa za povrch kryštálu až do vzorky, s ktorou je v tesnom kontakte. Po preniknutí žiarenia do analytu (hĺbka niekoľko  $\mu\text{m}$ ) je žiarenie absorbované funkčnými skupinami stanovovaného analytu, odpovedá konkrétnym vibráciám molekúl. Frekvencia vibrácií a vlnočet závisia od druhu atómov, typu väzby a od priestorového usporiadania molekuly. Absorpčné spektrum sa vytvára po rozklade zoslabeného odrazeného žiarenia. Získané infračervené spektrum poskytuje kvalitatívne a kvantitatívne informácie o stanovovanej látke [48; 51].



Obr. 2: a) Dopad žiarenia na vzorku pôdy v metóde ATR-FTIR, b) znázornenie dopadu žiarenia na pôdne častice a jeho následný odraz [54].

Meranie pevných látok si vyžaduje zaistenie dostatočného optického kontaktu medzi stanovovaným analytom a kryštálom. Kontakt medzi nimi pokrýva malú plochu, čoho dôsledkom je horšia intenzita výsledného spektra. Množstvo, respektíve hĺbka preniknutého žiarenia vzorkou závisí od indexu lomu, uhlu dopadu a jej hodnota približne odpovedá vlnovej dĺžke infračerveného žiarenia. Pri  $\mu$ -ATR sa používa len jediný odrazový kryštál, pre hromadné vzorky sa využíva kryštál s viacnásobnou odrazivosťou (reflektanciou). Citlivosť merania je závislá od dĺžky použitého kryštálu. Rovnako od jeho dĺžky závisí aj pomer signál/šum [51; 55]. Výsledné ATR spektrum je ovplyvnené:

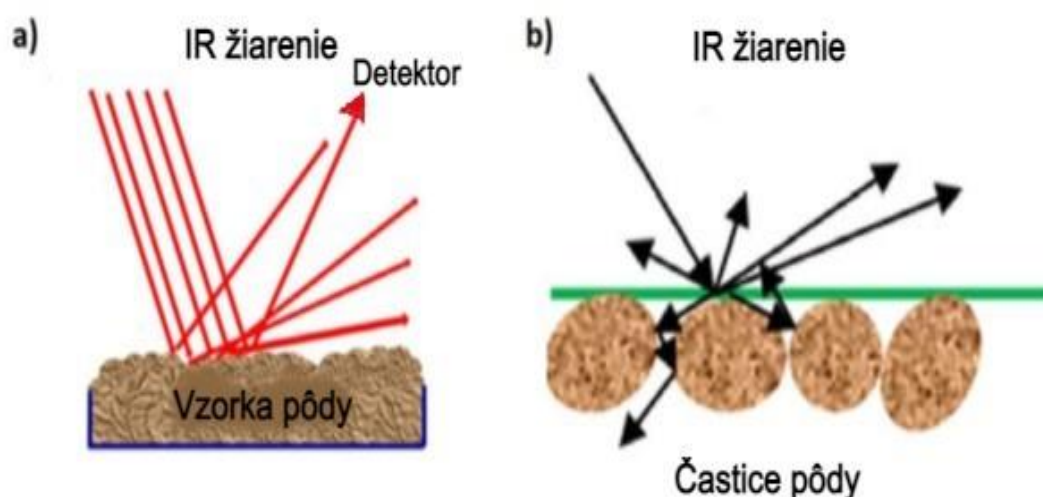
- vlnovou dĺžkou IR žiarenia,
- pomerom indexom lomu analytu a ATR kryštálu,
- uhlom dopadu žiarenia na fázové rozhranie,
- hĺbke prieniku žiarenia vzorkou
- a tesnosťou kontaktu medzi meranou látkou a kryštálom [56].

V súčasnosti je ATR-FTIR odporúčanou metódou na rutinné analýzy vzoriek životného prostredia. Používa sa najmä pre silne absorbujúce alebo hrubé vzorky. Vhodná je tiež na stanovenie kvapalných látok, gélov, pást, polymérov či práškových látok. Pre stanovenie polymérov je to často využívanou technikou. Pomocou nej sú s vysokou presnosťou a krátkou dobou merania stanoviteľné všetky mikroplasty. Výhodou je aj to, že vzorka nemusí byť transparentná. Poslednú dobu sa ATR používa na stanovenie minerálnych a organických zložiek pôdy. Meranie pomohlo pochopiť štruktúru týchto zložiek, rovnako aj poskytuje informácie o sorpcii iónov a molekúl na minerálny povrch. Princíp preniku žiarenia časticami pôdy je znázornený na Obr. 2. V súčasnosti sa často táto technika používa na stanovenie mikroplastov v pôdnych matriciach a vo vzorkách z vodného prostredia. Metóda je používanou vďaka jej rýchlosti, nedeštruktívnosti a jednoduchšej príprave – vzorku postačí zhomogenizovať. Nevýhodou je jej obmedzenie pri analýze mikročastíc o malých rozmeroch. Problém pri analýze môže nastať v dôsledku vytvárania tlaku prístroja. Mohlo dôjsť by tak dôjsť k poškodeniu vzorky [57; 58].

## Metóda difúznej reflektancie (DRIFT)

Pre meranie najmä pevných látok je využívaný difúzny odraz. Metóda bola vyvinutá pre rutinnú analýzu práškových vzoriek alebo vlákien nepravidelného tvaru. Vo forme prachových častíc ich je pomocou tejto metódy možné merať priamo alebo vo forme matrice, kde sú častice v zmesi s KBr alebo NaCl. Vhodné je, aby vzorka tvorila nanajvýš 10 % zo vzniknutej zmesi. Príprava vzorky je jednoduchá, postačí ho vložiť do vzorkovnice. Rozomletím stanovovanej látky sa zvyšuje množstvo podiel difúznej zložky odrazeného žiarenia a predlžuje sa tak dráha lúču vnútri vzorky. Princíp merania je podobný ako u ATR. Určitá časť žiarenia je pohltaná vzorkou a následne je z nej odrazená (t.j. difúzna reflexia). Rozdielom je, že difúzne rozptýlené žiarenie preniká do všetkých smerov. Metóda je schopná stanoviť nepriehľadné vzorky či slabo absorbujúce látky [48; 59].

Dopadom emitovaného infračerveného žiarenia na povrch látky dochádza k jeho odrazu. Žiarenie môže ďalej interagovať s časticami analytu niekoľkými spôsobmi. Pri spekulárnom odraze sa uhol odrazu rovná uhlu dopadu. Žiarenie nepreniká časticou priamo, ale môže byť odrazené od jej povrchu. Ak určitá časť žiarenia preniká až pod povrch vzorky, nastáva pri tom mnohonásobný rozptyl a zároveň dochádza aj k absorpcií časti žiarenia molekulami. Prednosťou metódy je rýchla príprava vzorky, kde je potrebné len pevnú vzorku pomlieť. Ďalšími výhodami sú: vysoká citlivosť merania, technika nie je invazívna a pre vzorky pohybujúce sa v mikroveľkosti je vhodnou metódou. V difúznom odrazovom režime sa prichádzajúce žiarenie sústreďuje na povrch vzorky pôdy a odrazené žiarenie dopadá na spektrofotometer. Reprodukovateľnosť merania sa dosiahne použitím častíc, pohybujúcich sa rozmerovo do 10–20  $\mu\text{m}$ . Na veľkosti častíc spolu s ich distribúciou je závislá reflektančná a spekulárna časť. V porovnaní s transmisným spektrom disponuje reflektančné spektrum intenzívnejšími pásmi, avšak rozdiely medzi intenzitami žiarenia sú malé [56; 48].



Obr. 3: a) Dopad žiarenia na vzorku pôdy v metóde DRIFT, b) znázornenie dopadu žiarenia na pôdne častice [54].

Za posledné roky sa zvyšoval záujem o používanie DRIFT na analýzu pôdy. Za krátky čas je prístroj schopný stanoviť jej vlastnosti. Technika taktiež umožňuje flexibilnú konfiguráciu merania (in situ, laboratórne merania). Spôsob prieniku žiarenia vzorkou pôdy je znázornený na Obr. 3. Účinnosť kvantitatívneho vyhodnotenia môže byť ovplyvnený kontaktom medzi sensorom a vzorkou pôdy, polohou uhla dopadu, svetelnými dráhami žiarenia a pod. Reflektancia pôdy je ovplyvnená fyzikálnymi vlastnosťami týkajúcimi sa ich rozmerov a povrchovej štruktúry analytu. Analýza poskytuje informácie o organickom aj anorganickom obsahu, chemických či biologických vlastnostiach, konkrétne o obsahu ílovitých minerálov a organickej pôdnej hmoty [60; 61].

### 2.5.2 Prínos FTIR v analýze mikroplastov

Prvá zmienka o využití FTIR spektroskopie na analýzu mikroplastov bola už v roku 2004. Odvtedy sa vo veľkej miere používa na ich identifikáciu a charakterizáciu, sledovanie transportu, ekotoxikológie, zvetrávania, degradácie, a iné. FTIR dokáže identifikovať molekulové a funkčné skupiny prítomné v polyméroch. Spolu s Ramanovou spektroskopiou patria medzi najspoľahlivejšie metódy. Získané spektrum môže byť porovnané so spektrami z knižnice spektier známych polymérov, čo pomôže k identifikácii neznámej vzorky. Väčšinou sa technika používa na stanovenie častíc do veľkosti 300–500  $\mu\text{m}$ , menšie častice sa stanovujú pomocou  $\mu$ -FTIR za použitia detektoru s vysokým rozlíšením (FPA detektor, z angl. *focal plane array*). FPA metóda je síce efektívna, ale časovo náročná a môže dôjsť ku kontaminácii alebo až k strate vzorku. Použitie techniky  $\mu$ -FTIR závisí na druhu stanovovaného mikroplastu (veľkosť, farba). V režime ATR sa stanovujú farebné a menšie mikroplasty, kdežto za pomoci transmisnej techniky dochádza k úplnej absorpcii pre veľké a hrubé častice [62]. Limitáciou FTIR je neschopnosť stanoviť častice menšie ako 10 – 20  $\mu\text{m}$  [3].

FTIR metóda je používaná aj na sledovanie zmien štruktúry chemických väzieb po degradácii. Pomocou absorpcie karbonylovej skupiny je možno stanoviť zmeny po fotooxdácii. Nedávno publikovaný článok, ktorý navrhuje použitie FTIR techniky pre stanovenie starnutia mikroplastov (v tomto prípade PS, PET, PA) v moriach.  $\mu$ -FTIR metóda umožnila identifikovať mikroplasty v živých bunkách a umožnila potvrdiť súvis veľkosti mikroplastov s toxicitou [62].

### 3 SÚČASNÝ STAV ANALÝZY MIKROPLASTOV V PÔDE

Na analýzu plastov a mikroplastov v pôde neexistuje univerzálny štandardný protokol. Dôležité je určiť vhodnú analytickú metódu. Všeobecne by mala byť rýchla, spoľahlivá, jednoduchá na operáciu a najideálnejšie aj nedeštruktívna. Medzi najviac využívané a spoľahlivé metódy na kvantitatívne a kvalitatívne stanovenie plastov sa zaraďujú vibračné spektroskopické metódy. Používaná je Ramanova spektroskopia a FTIR. Ďalšími metódami sú mikroskopická analýza, chromatografia, termická analýza v spojení s plynovou chromatografiou (GC) alebo hmotnosťou spektrometriou (MS). Každá z metód ma svoje výhody a limitácie či už v cene, v detekčných limitoch alebo sa líšia dobou merania [63].

#### 3.1 Odber a laboratórna príprava vzoriek pôdy

Pre dosiahnutie čo najlepších výsledkov stanovenia mikroplastov väčšina literárnych zdrojov odporúča aplikovanie určitých postupov pri spracovaní vzorky reálnej pôdy (Obr. 4). Najmä pri kvantitatívnej analýze by sa mala zohľadniť príprava vzorky. Odber je považovaný za dôležitý krok v analýze, ktorá môže znížiť presnosť meranie. Pre vzorkovanie pôdy za účelom stanovenia a identifikácie mikroplastov neexistuje jednotný postup. Spôsob odberu sa môže líšiť podľa rozmeru mikroplastu a podľa účelu analýzy. Distribúcia plastových častíc je v rôznych častiach pôdy odlišná. Löder a kol. vo svojej štúdií navrhli vzorkovacia plochu rozmerovo na 10 x 10 cm. Odber by mal byť vykonaný do hĺbky 1 cm. Potrebné množstvo pôdy na odobratie je v rôznych zdrojoch uvádzané odlišne, v rozmedzí od 500 g–10 kg [64]. Lokalita pre vzorkovanie by mala byť vybraná podľa toho, kde sa môže prítomnosť mikroplastov predpokladať. Na odber vzorky sa neodporúča využívanie plastového materiálu, preferuje sa kovový, hliníkový poprípade sklenený, aby nedošlo ku kontaminácii vzorky [46; 63].

Po odbere požadovaného množstva vzorky pôdy sa odporúča zredukovať jeho objem sušením. Ďalší krok by mal byť zahrňovať extrakciu. Tá zabezpečí separovanie nežiadúcich látok. Nasleduje odstránenie anorganického a biologického materiálu. Tieto kontaminanty by mohli narušiť výsledné spektrum. Aby sa zachovalo celé spektrum analytu a nedošlo k porušeniu štruktúry mikroplastov, silné kyseliny a zásady by mali byť v procese purifikácie nahradené menej radikálnou alternatívou [46; 63].





Obr. 4: Postupné kroky vedúce k identifikácii mikroplastov v pôde [65].

### 3.1.1 Extrakcia

Na separáciu mikročastíc podľa veľkosti sa použije kovové sito s požadovanou veľkosťou ôk. Pre získanie mikroplastov rôznych frakcií sa sítá zoradia zostupne. Potenciálne syntetické častice sa môžu tiež odobrať pomocou pinzety. Pre mikročastice väčšie ako 500  $\mu\text{m}$  je možná aj manuálna separácia pod stereomikroskopom [27].

U mikročastíc menších ako 500  $\mu\text{m}$  sa ako prvé po odbere vykonáva separácia podľa hustoty. Po dekantácii dochádza k vyplaveniu plastových častíc na povrch roztoku a hustejšie materiály zostávajú na dne. Často je nutné tento krok zopakovať niekoľkokrát. Extrakciou sa izoluje požadovaný mikroplast. Hustota jednotlivých extrakčných činidiel sa môže líšiť v závislosti od typu polyméru a od výrobného procesu. Rozsah hustôt komerčných plastov sa pohybuje medzi 0,8–1,4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , čomu sú prispôbené aj hustoty použitých roztokov. Na delenie na základe hustoty sa využívajú najmä solné roztoky o známej hustote [64].

Pokiaľ sa nepotvrdili jeho nedostatky, v minulosti bol často na extrakciu využívaný roztok NaCl. Roztok síce patrí medzi environmentálne neškodnú a lacnú variantu, avšak polyméry o vyššej hustote ( $>1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) nebolo možné týmto spôsobom extrahovať (napr. PE, PVC, PC). Vzorka bola zmiešaná s roztokom NaCl, vytrepávaná po dobu 1 min a následne bola trikrát vykonaná dekantácia. Ako ďalší spôsob extrakcie bolo navrhované ultrazvukové ošetrovanie, ktoré umožnilo použitie NaCl a predĺžilo tým aj dobu flotácie. Metóda sa osvedčila pri meraní tých najviac využívaným typov polymérov (hlavne PET, PVC, PE, PC, PS) [63].

Nedávne štúdiá vyvinuli metódu extrakcie ľahkých plastov (PE a PP), z pôdy pomocou destilovanej vody. Veľkou výhodou je cena a dostupnosť. Ďalšími príkladmi roztokov

aplikovateľných v extrakcii sú roztok polytungstátu sodného,  $ZnCl_2$  či NaI. Je možné ich použiť na extrakciu majoritnej väčšiny plastov. Pre izolovanie PVC a PET sa osvedčil roztok polytungstátu, avšak z hľadiska ceny nákladov a škodlivosti roztoku voči životnému prostrediu, je lepšou alternatívou roztok  $ZnCl_2$  [64]. Použitými boli aj NaOH, KOH,  $H_2O_2$ , Fentov reagent (zmes  $H_2O_2$  a  $Fe^{2+}$ ) alebo  $CaCl_2$ . Extrakcia pomocou  $CaCl_2$ , ukázala lepšie výsledky, ako pri použití NaCl. Ionty  $Ca^{2+}$  spôsobili zhlukovanie organickej časti, čo mohlo ovplyvniť výsledky počas ďalšieho merania [3; 66]. V štúdií Crichton a kol. navrhli extrakciu na základe oleofilných vlastností plastov. Extrakcia pomocou oleja dosiahla 90% úspešnosť [67].

### 3.1.2 Purifikácia organickej zložky

Dôležitou časťou je odstránenie organických, respektíve biologických častí. Mnoho polymérov má hydrofóbne vlastnosti, spôsobujúce sústredenie organickej hmoty na povrchu. Tiež je potrebné prípadné anorganické zložky, ktoré by mohli narušiť analýzu [68]. Je niekoľko možností ako ich zo vzorky odstrániť:

- Prvým a najjednoduchším spôsobom je miešanie a vymývanie vodou [63].
- Ďalšou možnosťou je ultrazvukové čistenie, ktoré však môže narušiť staršie plasty so sklonom k lámaniu. Môžu tak plast degradovať na menšie častice – sekundárne mikroplasty [63].
- Jedným zo spôsobov je oxidácia použitím peroxidu vodíka alebo minerálnych kyselín. Ich použitie môže spôsobiť narušenie štruktúry plastu [63].
- Fentonova reakcia je alternatívou k odstraňovaniu organickej hmoty pomocou peroxidu vodíka. Vyžaduje si nižší reakčný čas. Fentonove činidlo je tvorené zmesou  $H_2O_2$  a iónu  $Fe^{2+}$ . Dochádza k oxidačnej reakcii, kedy železnatý ión iniciuje a katalyzuje rozklad peroxidu [69].
- Väčšie časti prírodného materiálu organického pôvodu sú mikroplasty schopné odstrániť svojpomocne [63].
- Na odstránenie mäkkých tkanív boli aplikované kyseliny, zásady alebo oxidačné činidlá. Výskum označil vriacu kyselinu dusičnú ako najspoľahlivejšiu [63].
- Enzymatický rozklad sa ukázal ako sľubná metóda pre odstránenie najmä biologického materiálu. Pomocou enzýmov (lipáza, amyláza, proteáza, chitináza alebo celuláza) je možné zredukovať obsah organických látok na minimum [63].

## 3.2 Identifikácia mikroplastov vo vzorke pôdy

### 3.2.1 Vizúálne stanovenie

Tento spôsobom identifikácie vedie najmä k sledovaniu vlastnosti ako sú farba, tvar, typ a štádium degradácie. Stanovenie prebieha voľným okom alebo pomocou mikroskopu. Čím je menší rozmer stanovených častíc, tým náročnejšia je ich vizuálna identifikácia. Metóda patrí k najmenej spoľahlivým. Identifikácia využíva schopnosti priepustnosti svetla polymérov. Ak je stanovovaná látka číra a transparentná, pravdepodobne sa bude jednať o amorfný plast (PS, PC, PET) alebo PVC. Ako transparentné sa môžu vyskytovať aj semikryštalické polyméry, ako je PP, kedy priepustnosť svetla závisí na kryštalite a prítomnosti aditív. Prítomnosť halogénov v plastoch je možné dokázať Beilsteinovou plameňovou skúškou. V ich prítomnosti sa plameň sfarbí nazeleno. Vizuálna identifikácia je subjektívnou metódou, záleží na schopnostiach človeka, či rozlíšeniu mikroskopu. Považuje sa ale za jednoduchú a časovo nenáročnú metódu.

Aby došlo k presnému stanoveniu polymérov prítomných vo vzorke, vhodné je výsledky overiť jednou zo spektroskopických metód. Limitáciou stanovenia je časová náročnosť a neschopnosť stanoviť tmavé vzorky [46; 64].

### **3.2.2 Termická analýza**

Zahrňuje skupinu analytických metód založených na stanovení polyméru prostredníctvom ich degradačných produktov. Vybrané boli metódy, ktoré sú najviac využívané na analýzu mikroplastov v pôde [70].

#### **Termogravimetrická analýza (TGA)**

Táto technika je založená na meraní straty hmotnosti vzorky počas ohrievania v kontrolovanom plynnom prostredí. Používa sa najčastejšie v spojení techník ako sú FTIR, kalorimetria s diferenčným skenovaním (DSC, z angl. *Differential Scanning Calorimetry*) alebo s hmotnostnou spektroskopiou (MS, z angl. *Mass Spectroscopy*), či plynovou chromatografiou (GC, z angl. *Gas Chromatography*). Kombinácie metód umožňujú stanoviť termálne (pyrolýzne) vlastnosti analytu, ako aj jeho plynných rozkladných produktov. TGA-FTIR sa využíva za účelom stanovenia termálnej degradácie biomasy alebo materiálov [71]. Analýza mikroplastov pomocou TGA je úspešná najmä pri kvantitatívnom stanovení PET vo vzorkách pôdy. Aby sa mohla bežne využívať na analýzu akýchkoľvek mikroplastov, vyžaduje sa ešte jej ďalší rozvoj [3].

#### **Pyrolýza GC/MS**

Metóda sa skladá sa z pyrolýzy v kombinácii s plynovou chromatografiou s využitím hmotnostnej spektrometrie. Meranie prebieha v niekoľkých krokoch. Analyzovaná látka sa rozkladá vplyvom vysokej teploty v inertnom prostredí alebo vákuu. Tepelnou degradáciou vzniknú molekuly, ktoré sú separované plynovou chromatografiou za použitia MS k ich následnej detekcii. Stanovenie zloženia mikroplastov sa prebieha analýzou produktov ich termálnej degradácie. Analýze môže predchádzať predúprava vzorky – sušenie, extrakcia či vizuálna separácia [63]. Nedávne štúdie preukázali, že automatizáciou metódy nie je potrebné použitie rozpúšťadiel, čo by mohlo urýchliť meranie. Hlavnou nevýhodou metódy je nedostatok informácií o limitácií vo veľkosti častíc, a preto sa niekedy používa ako komplementárna metóda k FTIR alebo mikroskopickej analýze [70]. Často je táto metóda používaná na stanovenie polymérov a zložených organických látok (možné stanoviť naraz) a mohla by byť potenciálnou univerzálnou metódou pre stanovenie mikroplastov v pôdnom prostredí [63].

#### **Tepelná desorpcia pri GC-MS (TED-GC-MS)**

V prvom kroku dochádza k rozloženiu vzorky v TGA a zachyteniu vzniknutých plynných fragmentov na adsorbéri. V ďalšom kroku je adsorbent pevnej fáze analyzovaný pomocou tepelného desorpčného systému v spojení s GC-MS. Metóda je schopná identifikovať a kvantifikovať komerčné plasty ako sú PE, PET, PS, PA, PP. Prínosom tejto metódy je jej flexibilita vďaka automatizácii, ktorá umožňuje rýchle a reprodukovateľné meranie. Osvedčila sa ako v identifikácii mikroplastov v neznámej vzorke a pri sledovaní stupňa degradácie vybraného plastu [72].

### 3.2.3 Vibračná spektroskopia

Metódy vibračnej spektroskopie sú založené na detekcii molekulových vibrácií, ktoré nastávajú po excitácii vzorky. Na základe chemickej štruktúry látky je možné charakterizovať jednotlivé polyméry a porovnať získané spektrá s referenčnými spektrami, ktoré poskytuje knihovňa spektier. Metódy sú veľmi spoľahlivé a oproti termogravimetrickým metódam, patria spektroskopické medzi cenovo dostupnejšie. Doba prípravy vzorky je tiež pomerne krátka, avšak čas analýzy je pri rôznych použitých technikách odlišný [46].

#### Ramanova spektroskopia

Meranie je iniciované pôsobením monochromatického žiarenia v blízkej infračervenej oblasti na neznámu vzorku. Časť energie je absorbovaná molekulami analytu a časť žiarenia ním prechádza. Výsledkom sú informácie o molekulových vibráciách funkčných skupín. Zdrojom žiarenia je obvykle laser. Po interakcii žiarenia s molekulami vzorky dochádza k vzájomnej výmene energie, spôsobujúcej zmenu hodnoty vlnočtu rozptýleného žiarenia. Výsledkom sú charakteristické Ramanove spektrá, ktoré sú porovnávané s referenčnými spektrami. Súčasťou prístroja v Ramanovej spektroskopii sú iluminátor (systém zrkadiel ožarujúcich vzorku) a polarizátor. Stanovovaná vzorka je umiestnená v sklenenej alebo kremennej (nefluoreskujúcej) kyvete. Žiarenie dopadá pod uhlom  $90^\circ$  alebo  $180^\circ$ . Rozklad žiarenie prebieha pomocou mriežkových monochromátorov. Ako detektory sa v súčasnosti používajú fotonásobiče. Analyt môže byť privádzaný v plynnom alebo pevnom skupenskom stave [46; 63].

Pri menšej vlnovej dĺžke (vlnočte) je intenzita a energia žiarenia vyššia, avšak zvyšovaním dochádza ak nárastu fluorescencie. Fluorescencia poskytuje intenzívnejší signál, ktorý môže rušiť Ramanove pásy. Jedným zo spôsobov zamedzenia vzniku fluorescencie je odstránenie nečistôt pred meraním. Ďalším rušivým elementom je rozptyl svetla na nehomogénnych časticiach [48; 63].

Medzi hlavné výhody Ramanovej spektrometrie patrí možnosť súbežného stanovenia organických aj anorganických látok. Ramanova spektrometria je schopná na rozdiel od FTIR poskytnúť informácie o pôvode a type používaného aditíva. Metóda nie je citlivá na prítomnosť  $\text{CO}_2$  a vody vo vzorke [3]. Podobne ako v FTIR, je poloha Ramanových pásov určená počtom a hmotnosťou vibrujúcich atómov, silovými konštantami a geometriou molekuly. Od FTIR sa odlišuje aktivitou vibrácií, ku ktorej dochádza zmenou polarizovateľnosti molekuly. Ramanova spektroskopia závisí na zmene polarizovateľnosti chemickej väzby, zatiaľ čo u FTIR ide o závislosť zmeny permanentného dipólu väzby. Týmto zmenám podliehajú najmä nepolárne časti molekuly (molekuly kyslíka, dusíka), prejavujúce sa intenzívnejšími pásmi. Intenzitu pásov ovplyvňuje hlavne symetria molekúl a jednotlivých vibrácií. Z toho vyplýva, že presnejšie informácie o nepolárnych väzbách medzi molekulami poskytuje Ramanove spektrum, zatiaľ, čo informáciu o funkčných polárnych skupinách zaznamenáva presnejšie FTIR [73].

#### Infračervená spektroskopia (FTIR)

Princíp tejto metódy a možné techniky sú špecifikované v kapitole 2.5. Vo väčšine výskumov sa v súvislosti analýzy mikroplastov využíva metóda ATR-FTIR. Technika DRIFT je používaná menej, najmä kvôli komplexnejšiemu spektru, ktoré nie je tak ľahko

interpretovateľné ako spektrum ATR. ATR-FTIR sa pokladá za presnú, priamu a rýchlu metódu identifikácie mikroplastov [38].

FTIR je spoľahlivou metódou v kvantitatívnom, ale aj kvalitatívnom stanovovaní všetkých polymérov. Meranie poskytuje dobré výsledky najmä pri analýze polyesterov a PE, vďaka vysokej citlivosti metódy na karbonylovú skupinu Naopak stanovenie PVC, PC a PS v štúdií Käßpler a kol. ukázalo nižšie detekčné limity. V porovnaní s ostatnými spomínanými metódami je FTIR-ATR analýza najrýchlejšia. Prípadným problémom pri meraní pomocou ATR je znečistenie hranolu (meriacej doštičky) a nutnosť zaručenia blízkeho kontaktu vzorky. Tieto nedostatky možno jednoducho napraviť pred analýzou a preto sa nepovažujú za významnú nevýhodu. jediným negatívom metódy je jej neschopnosť stanoviť častice menšie ako 10 µm [23; 46].

Porovnanie všetkých diskutovaných metód stanovenia mikroplastov je obsiahnuté v

Tab. 4.

Tab. 4: Porovnanie analytických metód pre analýzu mikroplastov v pôde [38].

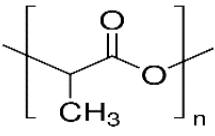
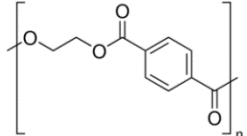
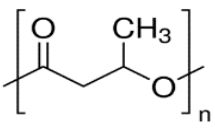
Analytická metóda	Výhody	Nevýhody
<b>Vizuálne stanovenie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nízka cena</li> <li>• jednoduché ovládanie,</li> <li>• poskytuje morfologické informácie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• časovo náročné</li> <li>• riziko nesprávnej identifikácie</li> <li>• nemožné identifikovať zloženie mikroplastov</li> </ul>
<b>TGA-MS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• jednoduchá príprava vzorky</li> <li>• vhodné aj pre heterogénne zmesi</li> <li>• lacnejšie ako Pyr-GC-MS a TED GC-MS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vyššie kvantifikačné limity</li> <li>• nevhodná na vzorky s vysokým obsahom organických látok</li> <li>• neposkytuje informácie o morfológií ani o počte</li> </ul>
<b>Pyr-GC-MS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• v jednom meraní možnosť analyzovať polyméry aj aditíva</li> <li>• meranie nie je ovplyvnené kontamináciou</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• deštruktívna</li> <li>• neposkytuje informácie o morfológií ani o počte</li> </ul>
<b>TED-GC-MS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nie je nutná príprava vzorky</li> <li>• rýchlejšie než pyrolýza</li> <li>• vhodné pre zložité matrice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• deštruktívna,</li> <li>• neposkytuje informácie o počte a veľkosti častíc</li> <li>• aplikovateľné len na niektoré druhy polymérov</li> </ul>
<b>Rmanova spektroskopia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nenáročná príprava vzorky</li> <li>• nedeštruktívna</li> <li>• bezkontaktná metóda</li> <li>• rušenie prítomnosti vody vo výslednom spektre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• časovo náročnejšia</li> <li>• aplikovateľné len na niektoré druhy polymérov</li> <li>• citlivá na fluorescenciu z farbív, pigmentov</li> </ul>
<b>FTIR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rýchla</li> <li>• spoľahlivá</li> <li>• nedeštruktívna</li> <li>• jednoduchá príprava vzorky</li> <li>• nie je potrebné veľké množstvo vzorky</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vysoká cena</li> <li>• citlivá na prítomnosť vody a organických nečistôt</li> <li>• neschopnosť stanoviť častice menšie ako 10 µm</li> </ul>

## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 4.1 Príprava vzoriek analyzovanej zmesi mikroplastov a modelových pôd

Analyzovanými plastami boli PET a bioplasty PLA a PHB. Plasty boli dodané ústavmi *Chemie a technologic materiálu* a *chemie a technologic ochrany životního prostředí*. Polyméry PET a PHB boli už predom namleté, biopolymér PLA bol použitý v semikryštalickej forme (Tab. 5). Ako referenčný pôdny materiál boli použité pôdy – ľahko piesočnatá pôda s označením Metranal 31 (M31), ílovité s označením Metranal 33 (M33) a hlinité pôdy s označením Metranal 34 (M34). Zloženie referenčnej pôdy je obsiahnuté v Tab. 6.

Tab. 5: Základné informácie o použitých plastoch.

Polymér	Kyselina polymliečna	Polyetyléntereftalát	Poly-3-hydroxybutyrát
Skratka	PLA [74]	PET [75]	PHB [76]
Štruktúrny vzorec			
Sumárny vzorec	$C_{11}H_{20}O_5$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_4H_6O_2$
Molekulová hmotnosť [g/mol] <sup>2</sup>	296,4	222,24	86,09

Tab. 6: Zloženie použitých referenčných pôdnych materiálov [77; 78; 79].

Označenie pôdy	M31	M33	M34
<b>Oxidy</b>	<b>% podiel oxidov</b>		
SiO <sub>2</sub>	65,06	68,80	64,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,41	12,30	13,10
CaO	1,50	1,38	2,07
MgO	1,27	1,02	1,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	4,15	5,82
K <sub>2</sub> O	3,16	2,21	2,55
Na <sub>2</sub> O	2,35	0,74	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	0,16	0,45
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,68	1,32

Vzorky plastov PET, PHB a PLA boli zmiešané s tromi druhmi modelových (referenčných) pôd o rôznej koncentrácii. Vzorky boli pripravené v šiestich sériách pre každý druh pôdy, v približných pomeroch 1:0,2 ; 1:0,5 ; 1:0,8 ; 1:1 ; 1:1,2 ; 1:1,5 (vid' Tab. 7–9).

<sup>2</sup> hodnota molekulovej hmotnosti odpovedá jednej monomérskej jednotke polyméru

Tab. 7: Pripravené vzorky zmesi modelovej pôdy a PET.

Polymér	Typ pôdy	Vzorka	$m_{\text{pôda}}$ [g]	$m_{\text{polymér}}$ [g]
PET	M31 Ílovitá	1	0,1066	0,0214
		2	0,1015	0,048
		3	0,0963	0,0793
		4	0,1027	0,1016
		5	0,1023	0,1205
		6	0,1015	0,1484
PET	M33 Ľahká piesočnatá	1	0,0963	0,0200
		2	0,1028	0,0487
		3	0,0941	0,0792
		4	0,0985	0,0977
		5	0,1048	0,1190
		6	0,102	0,1512
PET	M34 Hlinitá	1	0,1015	0,0195
		2	0,1016	0,0486
		3	0,1018	0,0776
		4	0,1006	0,0996
		5	0,1019	0,1204
		6	0,1011	0,1508

Tab. 8: Pripravené vzorky zmesi modelovej pôdy a PHB.

Polymér	Typ pôdy	Vzorka	$m_{\text{pôda}}$ [g]	$m_{\text{polymér}}$ [g]
PHB	M31 Ílovitá	1	0,1021	0,0206
		2	0,1025	0,0489
		3	0,0991	0,0795
		4	0,0999	0,1016
		5	0,1034	0,1205
		6	0,1023	0,1501
PHB	M33 Ľahká piesočnatá	1	0,1035	0,0192
		2	0,1046	0,0528
		3	0,1022	0,0805
		4	0,1050	0,0998
		5	0,0977	0,1218
		6	0,1013	0,1517
PHB	M34 Hlinitá	1	0,1000	0,0196
		2	0,1002	0,0491
		3	0,1012	0,0753
		4	0,0995	0,0998
		5	0,1014	0,1237
		6	0,0999	0,1515

Tab. 9: Pripravené vzorky zmesi modelovej pôdy a PLA.

Polymér	Typ pôdy	Vzorka	$m_{\text{pôda}}$ [g]	$m_{\text{polymér}}$ [g]
PLA	M31	1	0,1022	0,0218
		2	0,1019	0,0496
		3	0,0992	0,0816
	Ílovitá	4	0,0990	0,1008
		5	0,1010	0,1206
		6	0,0994	0,1492
PLA	M33	1	0,0969	0,0193
		2	0,1025	0,0525
		3	0,1013	0,0804
	Ľahká piesočnatá	4	0,1022	0,1002
		5	0,1005	0,1202
		6	0,0980	0,1513
PLA	M34	1	0,1002	0,0204
		2	0,1008	0,0479
		3	0,1014	0,0782
	Hlinitá	4	0,0993	0,1003
		5	0,0993	0,1173
		6	0,1032	0,1223

#### 4.2 Použité prístroje, postup merania

Analýza a identifikácia mikroplastov bola realizovaná pomocou prístroja značky Bruker ALPHA II FTIR spektrometer s modulmi Platinum ATR (Obr. 5) a DRIFT (Obr. 6). Ako prvé bolo pred meraním pri oboch technikách zmerané pozadie prístroja. Predišlo sa tak nežiadúcim interferenciám. V prípade merania na ATR module, bolo malé množstvo vzorky nanesené na kryštálovú doštičku s integrovaným ATR kryštálom (diamantom). U techniky DRIFT bolo potrebné väčšie množstvo analytu, ktorý sa nadávkoval do špeciálnej vzorkovacej nádoby. Vzorky nebolo nutné pred meraním upravovať, len zhomogenizovať. Pre zamedzenie chýb a následné štatistické vyhodnotenie, bola každá vzorka meraná trikrát. Výstupom merania bolo infračervené spektrum. Ose  $x$  tvorí veličina zvaná vlnôčet ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ), na ose  $y$  sa nachádza absorpcia. Na zobrazenie a vyhodnocovanie získaných spektier bol použitý program *OPUS 8.1*. Nastavenia prístroja a čas merania sa medzi modulmi líšil, hlavné parametre sú obsiahnuté v Tab. 10.

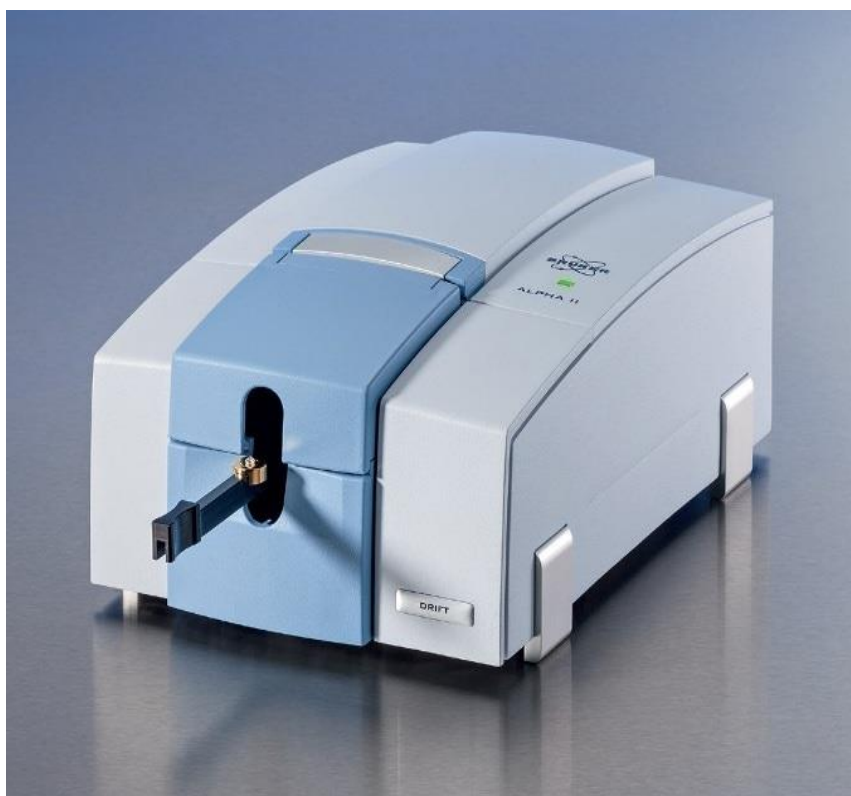
Tab. 10: Parametre prístroja pre ATR a DRIFT meranie.

Typ modulu	ATR	DRIFT
Rozlíšenie [ $\text{s}^{-1}$ ]	4	8
Frekvencia [ $\text{cm}^{-1}$ ]	4000–400	8000–350
Počet snímok	32	24
Doba skenovania [s]	40	22





*Obr. 5: Použitý FTIR spektrometer Bruker ALPHA II s modulom ATR.*



*Obr. 6: Použitý FTIR spektrometer Bruker ALPHA II s modulom DRIFT [80].*

### 4.3 Spracovanie dát

Namerané dáta boli vyhodnotené pomocou rôznych funkcií programu *Opus 8.1*. Zo spektier FTIR a DRIFT boli viditeľné viaceré píky, z ktorých bolo nutné vybrať tie, charakteristické pre polyméry. V niektorých oblastiach došlo k prekrytiu spektier pôdy a plastu, čo nie je vyhovujúce pre analýzu. Pre lepšie vizuálne rozlíšenie boli počas vyhodnocovania porovnávané spektrá zmesí so spektrom čistej modelovej pôdy alebo čistého plastu. Vybrané charakteristické pásy mali rôznu intenzitu absorpcie, a podľa Tab. 11 im boli priradené odpovedajúce funkčné skupiny. Pre väčšinu oblastí, bolo nutné nájsť ďalší charakteristický pás, ktorý skutočne potvrdil prítomnosť danej funkčnej skupiny. Získané rozpätia absorpčných pásov boli napokon použité v ďalšom spracovaní výsledkov – na validáciu modelov, vytvorenie kalibrácie a korelácie medzi dátami.

Metódou kalibrácie boli v programe vytvorené závislosti reálnych nameraných hodnôt vybranej komponenty jednotlivých plastov, k predikovaným hodnotám (FIT vs. TRUE). Použitá bola funkcia *Setup Quant Method*, kde pre vyhodnotenie dát bolo nutné vybrať charakteristické absorpčné pásy, resp. vymedziť rozpätie vlnočtu, ktoré bude poskytovať najlepšie korelačné koeficienty. Ako stanovovaný komponent bola zvolená hmotnosť plastu. Vybrané boli tie pásy, kde bola viditeľná zmena absorpcie v závislosti na koncentrácii plastu. Pásy bolo možné vybrať interaktívne alebo manuálne. Presné intervaly vlnočtov budú diskutované a zobrazené v nasledujúcej kapitole. Získaný korelačný koeficient, vyjadruje závislosť medzi dvoma premennými. Čím viac sa jeho jednota blíži k jednej, tým je lineárna závislosť medzi sledovanými veličinami silnejšia.

Ďalšou využitou štatistickou analýzou pre vyhodnotenie merania bola validácia modelu (cross validation). Pomocou nej, je možné potvrdiť vhodnosť použitej metódy pre danú analýzu. Zadaná a sledovaná zložka bol obsah uhlíku v monomérovej jednotke polyméru V programe *Opus 8.1* bola na vygenerovanie závislosti použitá funkcia *Setup Quant 2 Method*. Opäť bol vybraný charakteristický pás pre každú sériu vzoriek. Výstupom bol graf závislosti vypočítaného obsahu uhlíka v plaste, ku teoretickým hodnotám stanovených programom na základe výsledkov merania. Vzniknutá lineárna závislosť poskytla parametre určujúce presnosť metódy a vhodnosť použitia modelu. Konkrétne sa jedná o koeficient determinácie  $R^2$ , ktorý posudzuje, ako dobre údaje zodpovedajú regresnému modelu. Rozsah parametra je od 0–1, poprípade v % od 0 do 100. Čím je táto hodnota vyššia, tým je model vhodnejší. Ďalším parametrom je RMSECV, čo je stredná kvadratická chyba krížového overovania modelu (z angl. *Root Mean Square Error of Cross Validation*). Jeho hodnota uvádza presnosť analytickej metódy pre stanovovaný komponent. Posledným štatistickým údajom je RPD (z angl. *Residual Prediction Deviation*). Do úvahy berie chybu predikcie, rovnako ako aj zmenu sledovaných hodnôt. Čím je táto hodnota vyššia, tým lepšia je prediktívna kapacita modelu. Pre zhrnutie, cieľom je získať čo najvyššie hodnoty  $R^2$ , nízke hodnoty RMSECV blížiac sa nule, korelačný koeficient čo najvyšší a hodnota RPD by mala byť čo najvyšší (najlepšie nad 2,7) [81].

Počas vyhodnocovania validácie, kalibrácie a korelácie dát, boli odľahlé body z grafov odstránené. Potrebné bolo nájsť skupinu vzoriek, ktorou sa dosiahne uspokojivá predikcia. Pre potvrdenie správnosti výsledkov bola vytvorená závislosť absorpcie na koncentrácii plastu v programe *Excel*. Vybrané boli také hodnoty absorpcie, ktoré vykazovali najlepšie výsledky pri validáciách a kalibráciách.

Tab. 11: Vlnočty charakteristických vibrácií vybraných väzieb a funkčných skupín [82].

Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie <sup>3</sup>	Funkčná skupina	Ďalší charakteristický pás [cm <sup>-1</sup> ]
3590–3400	v(OH)	–OH, H-väzba	1440–1300
3550–3200	v(OH)	–OH, dimérna a polymérna	1440–1290
3050–2995	v(CH)	=CH–	izolované: 1685–1620
2995–2940	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	–(C)–CH <sub>3</sub> , –(O)–CH <sub>3</sub>	2895–2840
2745–2650	v(CH) <sup>+</sup>	–CHO	1740–1685
1800–1740	v(C=O)	–COOH, monomérna	1380–1280
1750–1720	v(C=O)	–CO–O–, nasýtené estery	1300–1150
1750–1690	v(C=O)	R–CO–R, nasýtené ketóny	1325–1175
1745–1650	v(C=O)	–CHO	1440–1320
1740–1705	v(C=O)	–CO–O–, α,β-nenas. estery	1345–1250
1730–1705	v(C=O)	Ar–CO–O–R	1330–1250
1725–1720	v(C=O)	H–CO–O–R	1195–1180
1480–1440	δ <sub>d</sub> (CH <sub>3</sub> )	–(C)–CH <sub>3</sub> , –(O)–CH <sub>3</sub>	1395–1345
1440–1395	δ(OH) <sup>+</sup>	COOH, dimérna forma	1320–1210
1440–1325	δ(CH)	–CHO	975–780
1440–1390	δ(CH <sub>2</sub> )	–HC=CH <sub>2</sub>	1300–1290
1415–1350	δ(CH)	–CH=CH–, cis	1000–665
1395–1345	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> –(C)–, CH <sub>3</sub> –(O)–,	1255–1125
cca 1340	δ(CH)	–C–H, nasyt.	-
1325–1175	v(CC)	R–CO–R'	1100
1300–1150	v <sub>as</sub> (COC)	R–CO–O–R, nasyt.	1160–1050
1275–1230	v <sub>as</sub> (COC)	=C–O–C	1120–1020
1190–1075	v(CO)	–COOH, monomér	-
1160–1050	v <sub>s</sub> (COC)	R–CO–O–R', nasyt.	-
1130–1065	v(CO)	R <sub>2</sub> CH–OH, (sekund.)	-
okolo 1100	v(CCC)	R–CO–R	-
1085–1020	v(CO)	R–OH, (primar.)	-
995–980	γ(CH)	–CH=CH <sub>2</sub>	915–905
1375–1225	δ(CH)	–C≡C–H	695–575
840–790	γ(CH)	Ar	-
735–720	ρ(CH <sub>2</sub> )	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> –(C)–, n>3	-

Vibrácie po prechode žiarenia sa z fyzikálneho hľadiska považujú za zmeny dĺžok alebo uhlov jednotlivých väzieb. Vibrácie sa delia na:

- válenčné – vibráciou sa mení dĺžka väzby (symetrické/antisymetrické)
- deformačné – dochádza k zmene uhlov (rovinné/mimorovinné). Rovinné vibrácie sa ďalej rozdeľujú na kyvadlové a nožnicové; mimorovinné môžu byť vibrácie vejárovité a krúživé. Frekvencie valenčných vibrácií funkčných skupín bývajú vyššie, ako frekvencie deformačných [83].

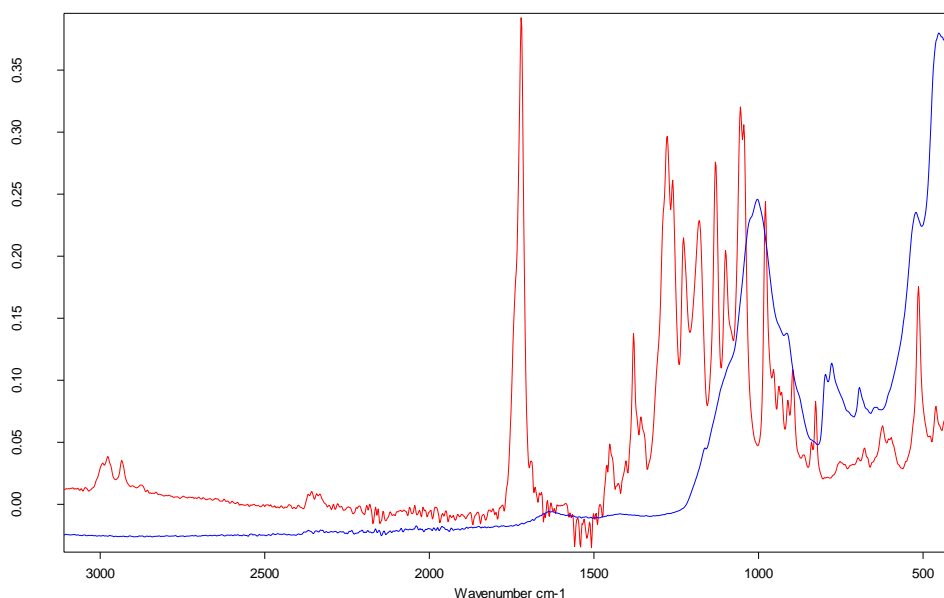
<sup>3</sup> Popis vibračných kmitov: v – valenčný, δ – deformačný, γ – mimorovinný, ω – kývavý, ρ – kvadlový, as – antisymetrický, s – symetrický, d – degenerovaný.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

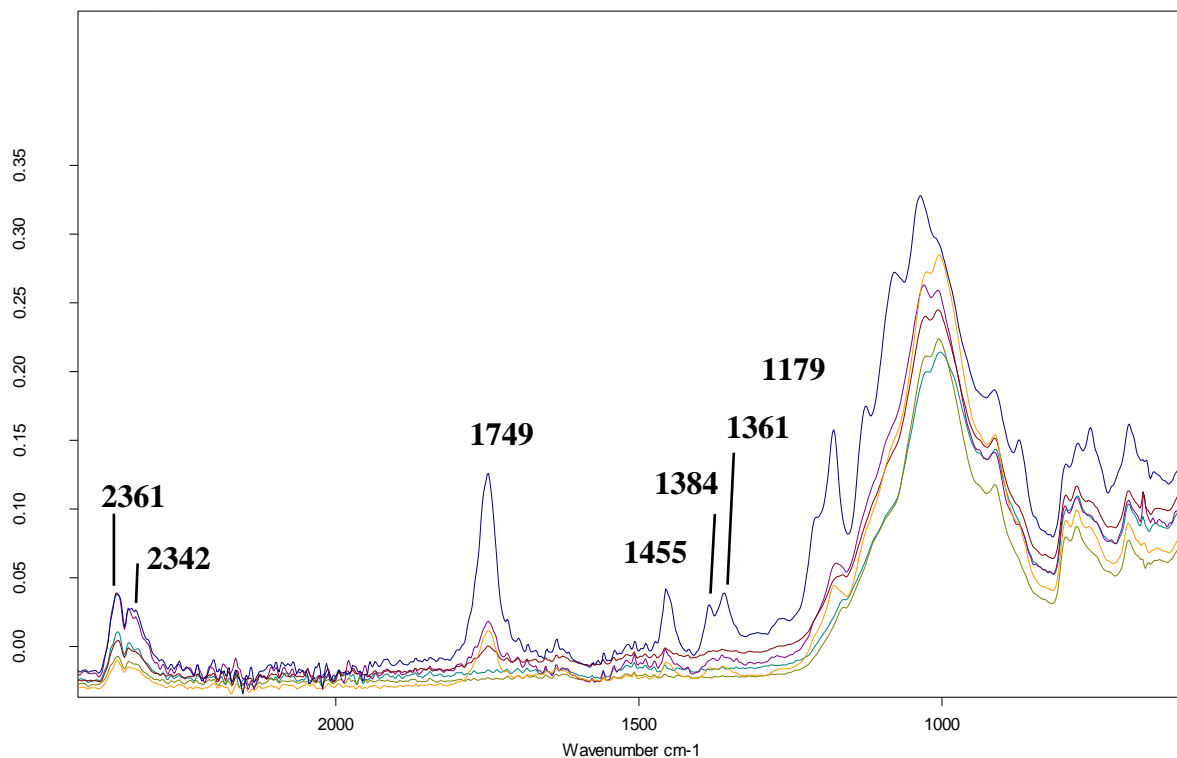
### 5.1 Vyhodnotenie spektier pomocou metódy ATR-FTIR

Metódou boli najprv merané modelové pôdy, samotné plast a následne zmesi PLA, PET, PHB s pôdami. Výstupom infračervenej spektroskopie je spektrum závislosti absorpcie látky (pôda a plast) na vlnočte. Spektrum bolo vytvorené programom *Opus 8.1*. Už z merania bolo možné potvrdiť zvyšujúcu sa absorpciu žiarenia materiálom, pri narastajúcej koncentrácii plastu. Až na bioplast PLA, bola táto skutočnosť potvrdená u PET a PHB (viď Obr. 11 a Obr. 12). V tejto kapitole budú zobrazené len vzorové spektrá pre každý plast, ostatné spektrá modelových pôd, plastov a ich zmesí sú obsiahnuté v sekcii ZOZNAM PRÍLOH.

Na ukážku výsledkov analýzy PLA metódou ATR bolo vybrané spektrum zmesi s modelovou pôdou M34 (Obr. 8). Pre porovnanie je na zobrazené spektrum čistého PLA s modelovou pôdou (Obr. 7). Na týchto dvoch spektrách sa najlepšie demonštruje nedostatočná schopnosť stanovenia tohto polyméru pomocou ATR. Zároveň sa potvrdzuje, že technika môže byť na identifikáciu PLA použiteľná, v prípade ak sa látka upraví na menšie častice. Ostatné spektrá z analýzy sú obsiahnuté v PRÍLOHÁCH (kapitola 9). Ani v jednom spektre nie je možné potvrdiť nárast absorpcie so vzrastajúcou koncentráciou plastu. Pre nedostatok vhodných bodov pre vyhotovenie kalibračnej závislosti a korelačnej analýzy sa s týmto analytom ďalej nepracovalo. Predpokladaným dôvodom neschopnosti detekcie plastu prístrojom, je nedostatočná homogenita vzorky. Kyselina polymliečna má semikryštalickú podobu, ktorá neumožňuje odobrať k analýze také množstvo vzorky, ktoré by odpovedalo reálnej koncentrácii plastu. ATR metóda sa v prípade PLA ukázala ako nevhodná, a to aj kvôli tlaku, ktorý bol aplikovaný na analyt na začiatku merania. Častice plastu pod tlakom odleteli z meriacej doštičky a došlo tak k stratám.

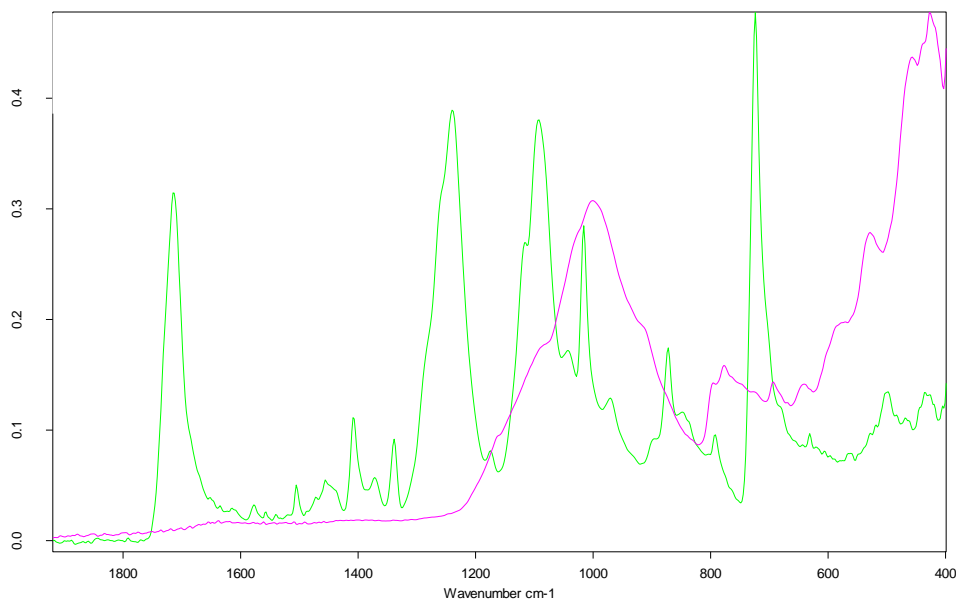


Obr. 7: ATR-FTIR spektrá modelovej pôdy M34 (modré) a čistého PLA (červené).

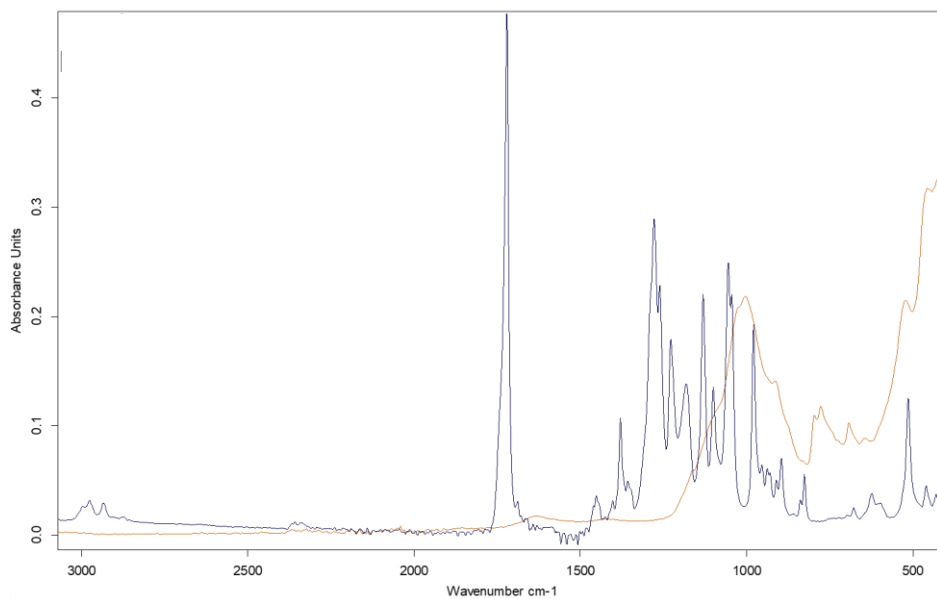


Obr. 8: ATR-FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PLA s vyznačenými píkmi.

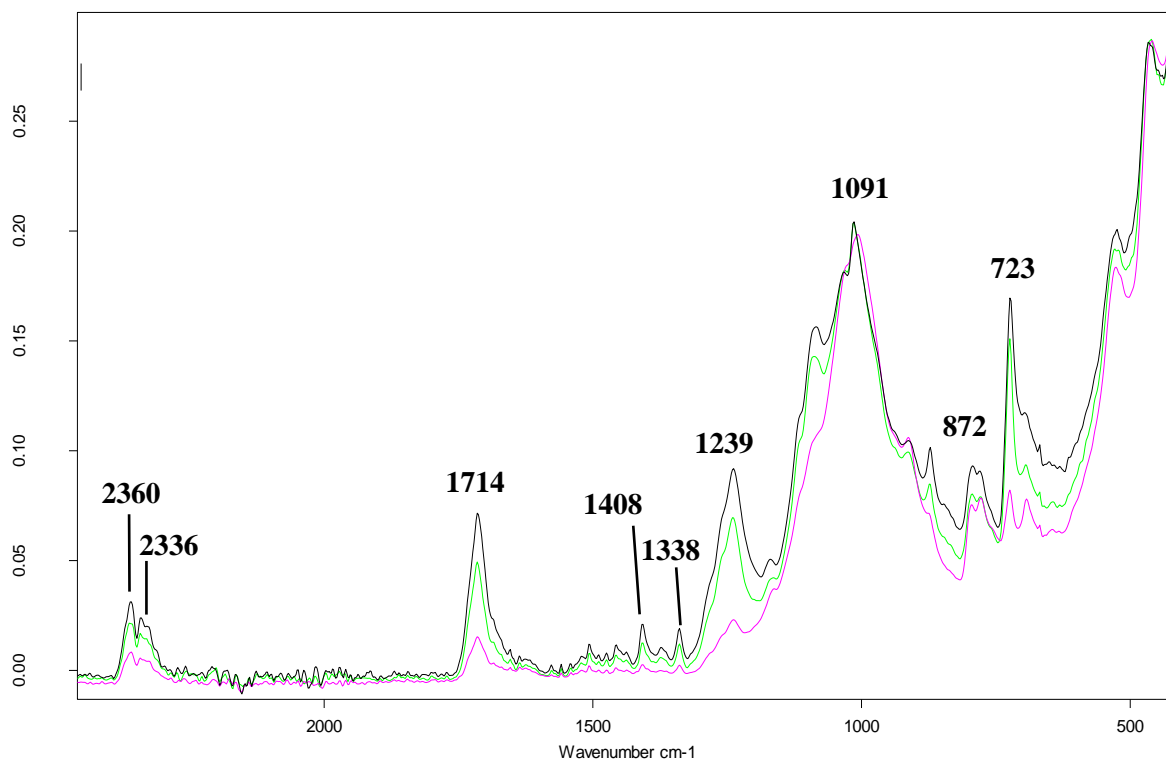
Na spektre analyzovanej zmesi (pôda M34 a plast) je možné len pri niektorých vzorkách zo série pozorovať píky odpovedajúce funkčným skupinám PLA (nad 0,8 g plastu). Vyznačené boli píky, ktoré skutočne odpovedajú plastu a nie absorpcii funkčných skupín patriacich pôde. Absorpcia nastala v oblastiach píkov  $1749\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{C}=\text{O}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}-\text{O}$ ),  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $1382\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ),  $1361\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHO}$ ,  $-\text{OH}$ ) a v  $1179\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ). Slabšie absorpčné pásy sú v oblasti píkov  $2361$  a  $2342\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).



Obr. 9: ATR-FTIR spektrá modelovej pôdy M34 (ružové) a čistého PET (zelené).

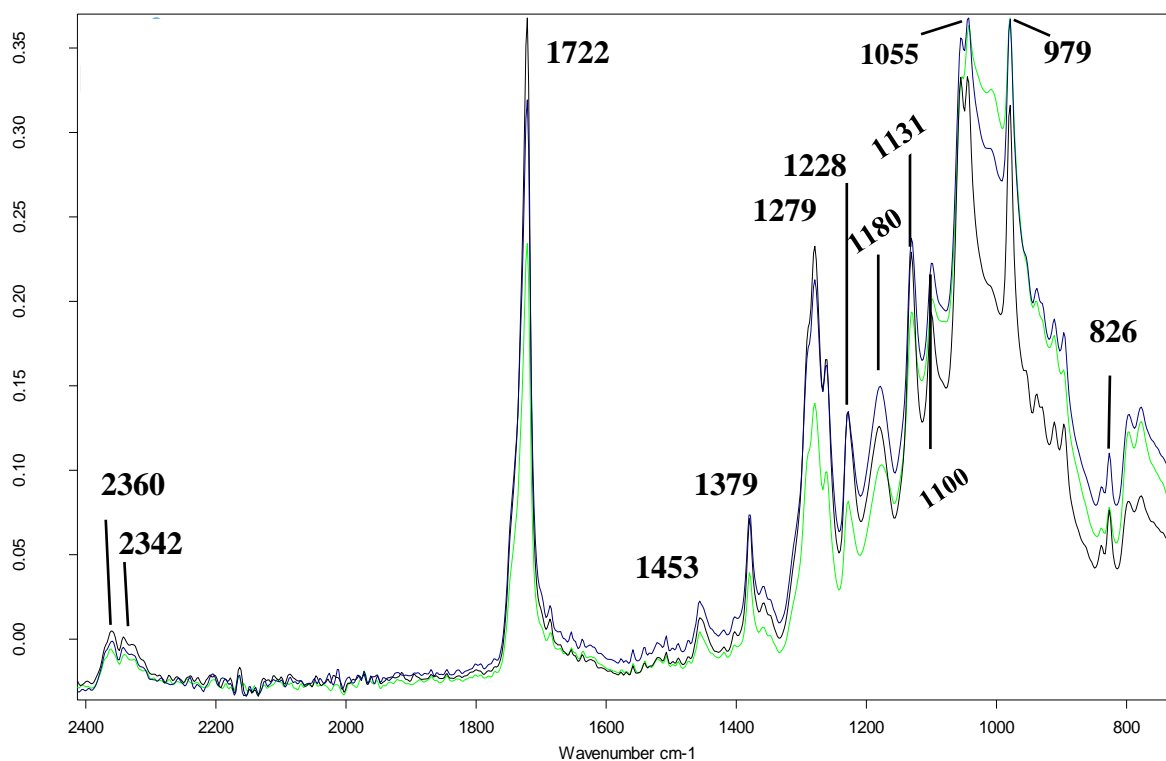


Obr. 10: ATR-FTIR spektrá modelovej pôdy M33 (čierne) a čistého PHB (hnedé).



Obr. 11: ATR-FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PET s vyznačenými píkmi; obsah PET 0,2 g (ružové), 1,0 g (zelené), 1,5 g (čierne).

Výrazný a silný absorpčný pás PET nachádzajúci sa pri vlnočte  $1714 \text{ cm}^{-1}$  sa pripisuje vibráciám karbonylovej skupiny esterov (C=O). Ďalšie píky sú v oblasti  $1408 \text{ cm}^{-1}$  (C=O, -OH, -CH=CH<sub>2</sub>, -CHO);  $1091 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O-O-, -O-; C-H, -COOH, -OH),  $1239 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O-O-, =C-O-C),  $723 \text{ cm}^{-1}$  (=CH, -CH<sub>2</sub>). Mierne boli píky v okolí  $872 \text{ cm}^{-1}$  (=CH, -CHO),  $1338 \text{ cm}^{-1}$  (-CH) a slabší je pás v  $2360$  a  $2336 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). Regióny v okolí pík 1714, 1239, 1091 a  $723 \text{ cm}^{-1}$  boli použité na ďalšie vyhodnocovanie – kalibrácia, validácia, korelácia.

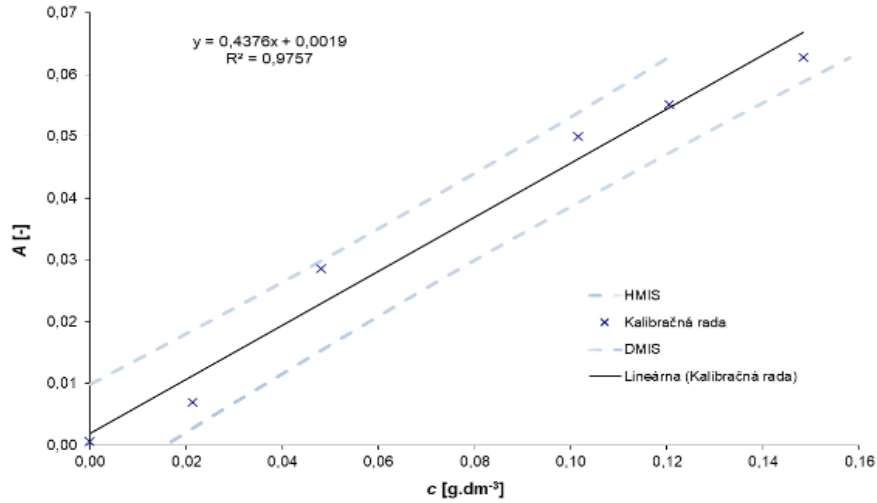


Obr. 12: ATR-FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M33 a PHB s vyznačenými píkmi; obsah PHB : 0,5 g (zelené), 1,0 g (modré), 1,5 g (čierne)

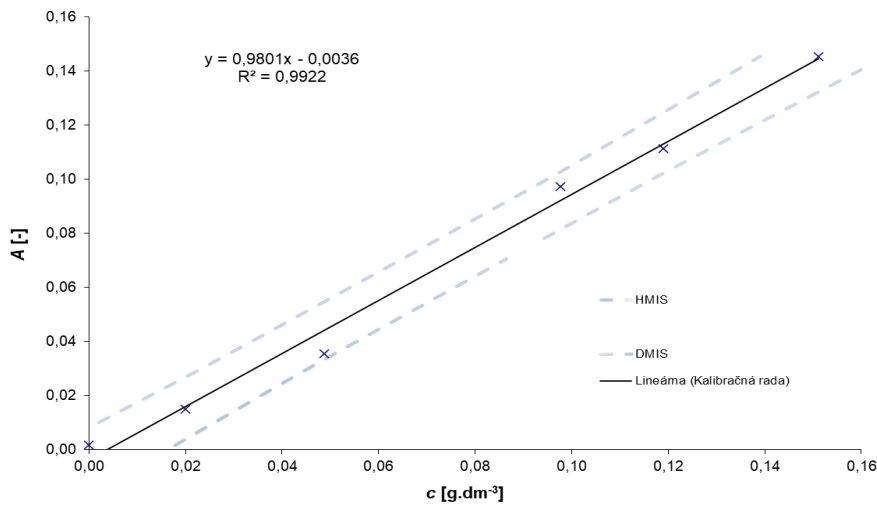
Výrazný a silný absorpčný pás PHB je pri vlnócte  $1722\text{ cm}^{-1}$  sa pripisuje vibráciám  $\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{C}=\text{O}-$ ,  $-\text{CHO}-$ ,  $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$  a  $\text{H}-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ . Karbonylová skupina esterovej väzby je potvrdená aj v páse s píkmi v  $1279\text{ cm}^{-1}$ . Tieto dva pásy sú označujú ako markeri PHB. Ďalšie silné absorpčné pásy sú v oblasti:  $1228\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ). Pomerné silný je absorpčný pás v  $979\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), Mierna absorpcia je pozorovaná v okolí píkmi  $1131\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{O}-$ ;  $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ;  $-\text{COOH}$ ,  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $-\text{OH}$ ),  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}-$ ),  $1055\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ),  $1379\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ) a slabé sú pásy v  $1453\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{CH}_3$ ),  $826\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2360$  a  $2342\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHO}$ ).

### 5.1.1 Kalibrácia

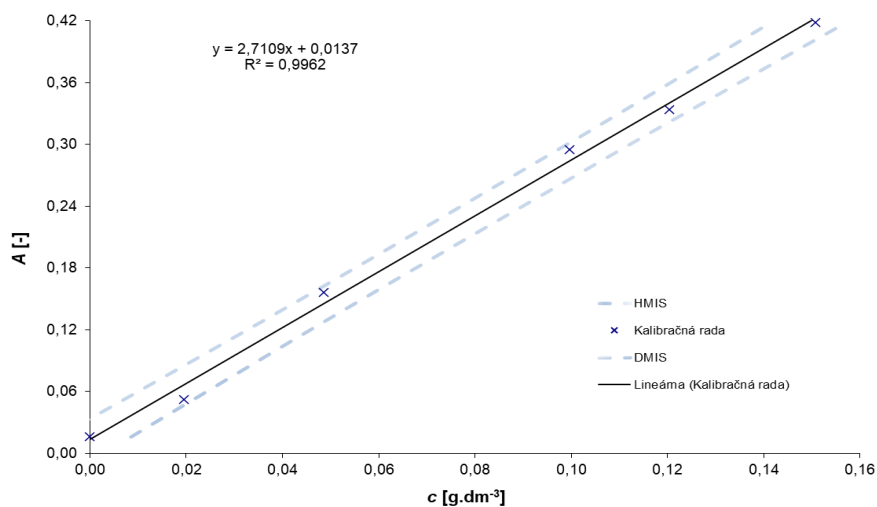
Kalibračná metóda vyjadruje závislosť absorpcie na koncentrácií polymérov PET (Obr. 13–Obr. 15) a PHB (Obr. 16–Obr. 18). Pri vytváraní závislosti boli použité údaje ako sú: počet meraní – každá vzorka bola spektrometrom trikrát premeraná a počet stanovovaných vzoriek – dokopy 7, 6 vzoriek zmesi a vzorka modelovej pôdy. Ako už bolo spomínané, s kyselinou polymliečnou sa po analýze ďalej nepracovalo. Výsledky kalibračnej závislosti potvrdili trend nárastu absorpcie s koncentráciou u oboch plastov. Hodnoty  $R^2$ , získanej z regresnej rovnice, sa pohybujú v rozpätí od 0,976–0,996 pre PET a 0,979–0,997 pre PHB.



Obr. 13: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PET a modelovej pôdy M31.

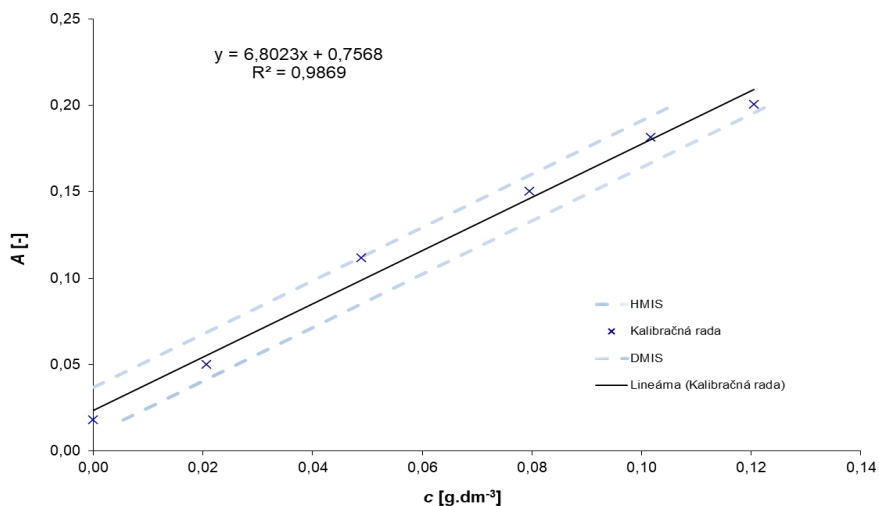


Obr. 14: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PET a modelovej pôdy M33.

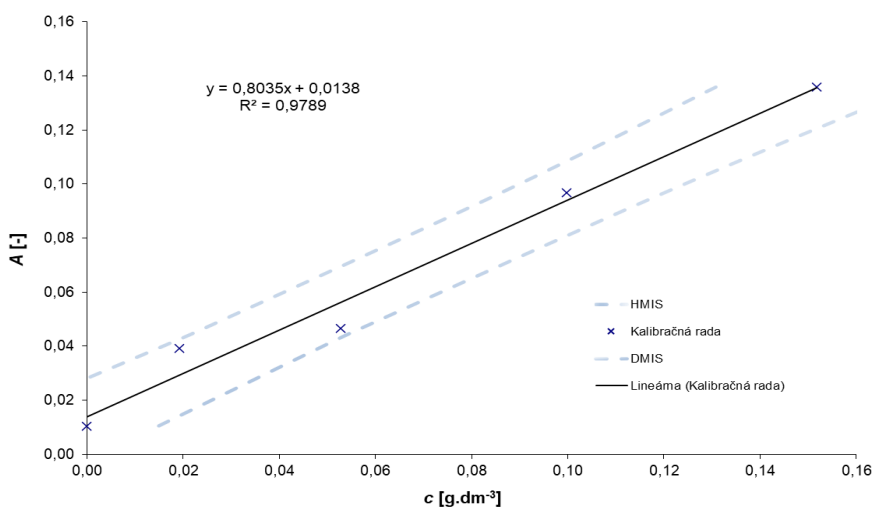


Obr. 15: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PET a modelovej pôdy M34.

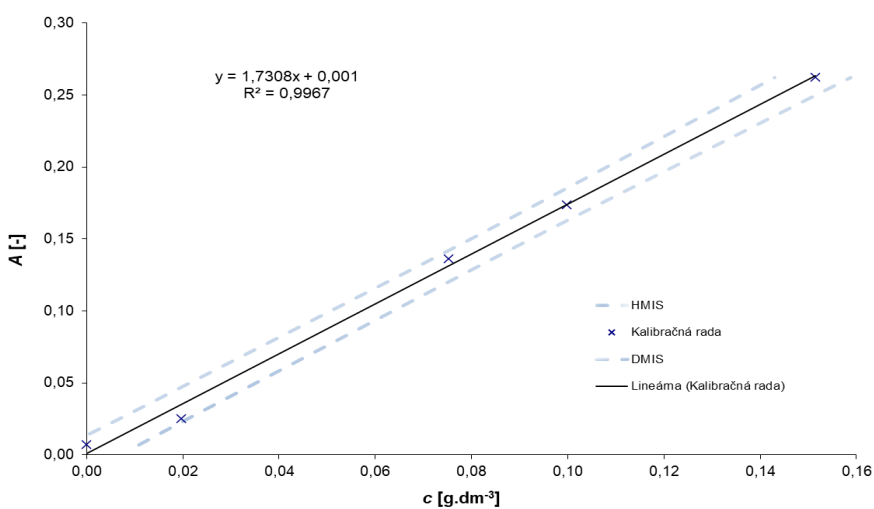




Obr. 16: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PHB a modelovej pôdy M31.



Obr. 17: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PHB a modelovej pôdy M33.



Obr. 18: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii zmesi PHB a modelovej pôdy M34.

### 5.1.2 Korelácia medzi reálnymi a teoretickými dátami (FIT vs. TRUE)

Korelačná analýza poskytuje výsledky, ktoré hovoria o tom, ako veľmi sa namerané hodnoty líšia od hodnôt teoretických. Vybrané boli opäť pásy, v ktorých bola preukázaná absorpcia funkčných skupín odpovedajúcich PET alebo PHB. Výstupom analýzy, je okrem grafu závislosti korelačný koeficient. Súhrnné parametre a regresné rovnice všetkých vzoriek sú zaznamenané v tabuľkách. Pre PET v Tab. 12–14, pre PHB Tab. 15–17). Väčšina vzoriek dosiahla korelačný koeficient nad 0,9, čo sa považuje za výborný predikčný model. Z toho vyplýva, že sa zadané a teoretické dáta sú takmer zhodné.

Tab. 12: Regresne rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PET a modelovej pôdy M31.

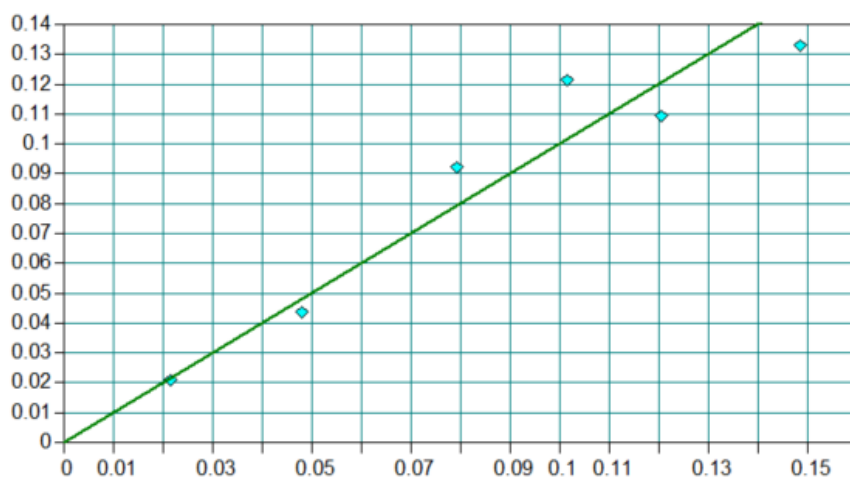
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1412,8–1339,3	$y = 0,10271 + 0,077362 \cdot x$	0,981
2	1725,2–1706,8	$y = 0,032132 + 0,10796 \cdot x$	0,973
3	1261,2–1219,8	$y = 0,018457 + 0,043182 \cdot x$	0,957

Tab. 13: Regresne rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PET a modelovej pôdy M33.

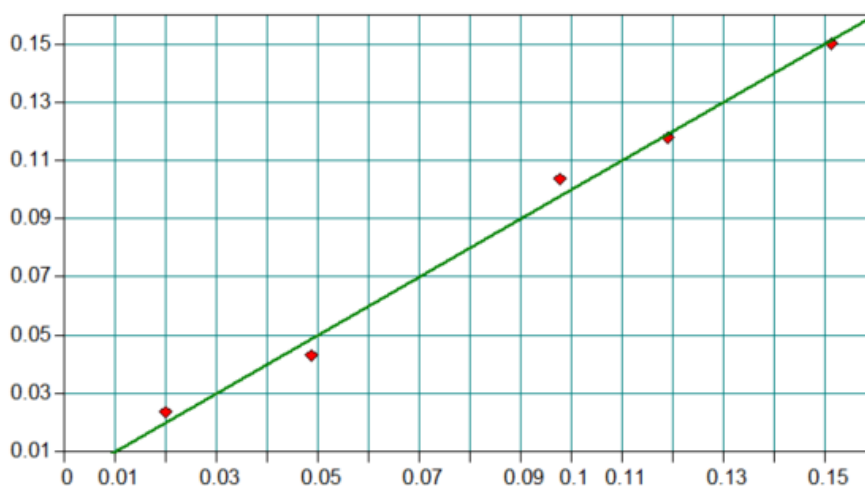
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1729,8–1702,2	$y = 0,010394 + 0,036975 \cdot x$	0,996
2	1256,6–1224,4	$y = -0,002253 + 0,031084 \cdot x$	0,996
3	737,4–709,9	$y = -0,097429 + 0,051096 \cdot x$	0,986

Tab. 14: Regresne rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PET a modelovej pôdy M34.

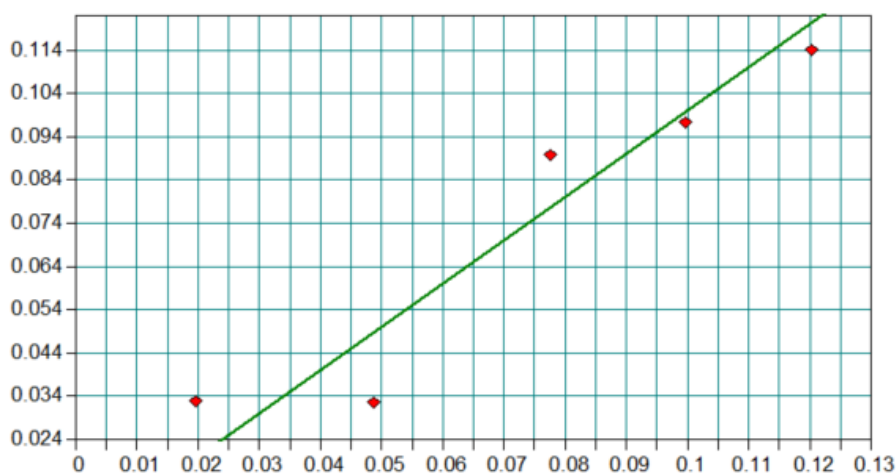
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	889,0–861,5	$y = 0,16721 - 0,055095 \cdot x$	0,951
2	1426,6–1325,5	$y = 0,052838 - 0,08124 \cdot x$	0,912
3	2400,0–2285,7	$y = 0,055231 - 0,041049 \cdot x$	0,846



Obr. 19: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PET a pôdy M31 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 20: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PET a pôdy M33 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 21: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PET a pôdy M34 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.

Tab. 15: Regresne rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PHB a modelovej pôdy M31.

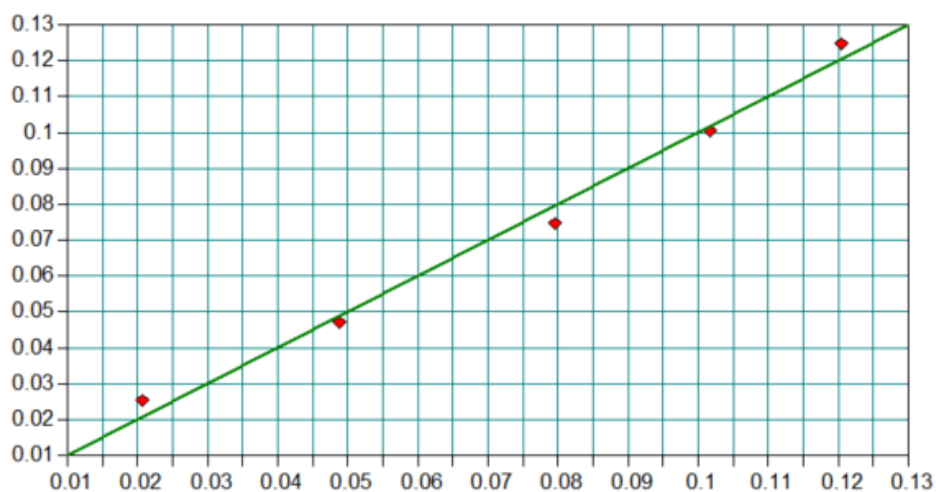
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1743,6–1711,4	$y = -0,02159 + 0,04399 \cdot x$	0,995
2	1297,9–1265,8	$y = -0,02913 + 0,05125 \cdot x$	0,991
3	1311,0–1261,0	$y = -0,03032 + 0,04050 \cdot x$	0,980

Tab. 16: Regresné rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PHB a modelovej pôdy M33.

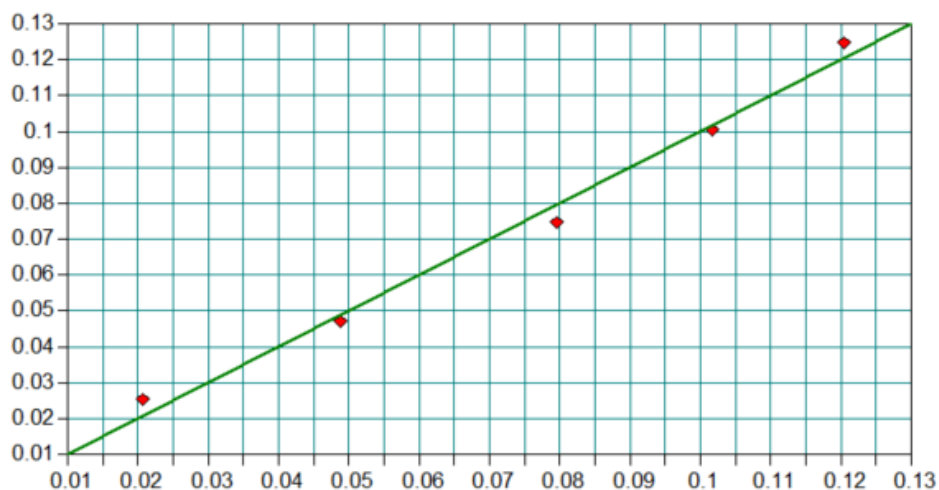
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1311,7–1261,2	$y = -0,00504 + 0,02800 \cdot x$	0,986
2	1394,4–1366,9	$y = 0,02856 + 0,16267 \cdot x$	0,985
3	1743,6–1706,8	$y = -0,00071 + 0,03106 \cdot x$	0,962

Tab. 17: Regresne rovnice a korelačné koeficienty vo vybraných oblastiach ATR spektra pre zmes PHB a modelovej pôdy M34.

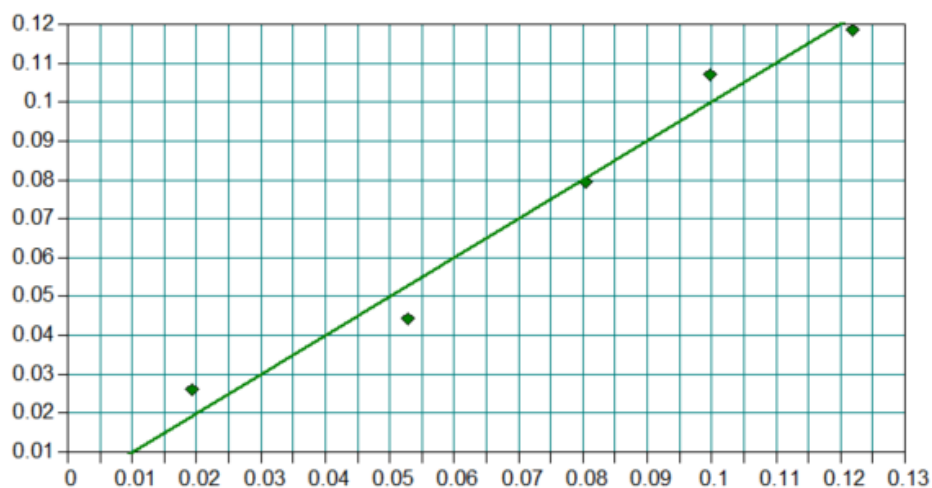
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1729,8–1725,2	$y = -0,01924 + 0,22703 \cdot x$	0,998
2	1288,7–1274,9	$y = -0,01964 + 0,09660 \cdot x$	0,993
3	1311,7–1261,2	$y = -0,01725 + 0,03477 \cdot x$	0,979



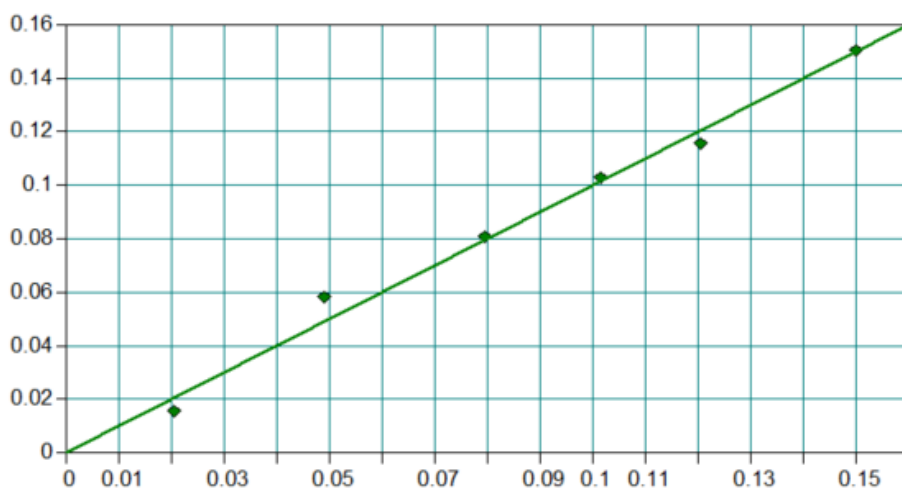
Obr. 22: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PHB a pôdy M31 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 23: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PHB a pôdy M31 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 24: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PHB a pôdy M33 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 25: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi PHB a pôdy M34 z ATR spektier s využitím funkcie Setup Quant method.

### 5.1.3 Validácia modelu pre teoreticky vypočítaný obsah organického uhlíka v monomérskej jednotke polyméru

Pre validáciu boli použité rovnaké charakteristické pásy vlnočtov ako pri korelačnej analýze. Nebolo pravidlom, že pás poskytujúci najvyšší korelačný koeficient bude dosahovať vysoké hodnoty  $R^2$ , RMSECV či RPD. Ich význam v analýze bol už opísaný v časti Spracovanie dát. Program *Opus* sám vybral najvhodnejší pás, ktorý dosahoval najvyššiu závislosť hodnôt medzi množstvom vypočítaného obsahu uhlíka obsiahnutého v plaste a množstvom uhlíku stanoveného teoreticky.

Absorpčné pásy pre PET boli zadávané v oblastiach vlnočtu: 1731–1711  $\text{cm}^{-1}$ , 1258–1231  $\text{cm}^{-1}$ , 1010–1075  $\text{cm}^{-1}$ , 738–713  $\text{cm}^{-1}$  a 1427–1334  $\text{cm}^{-1}$ .

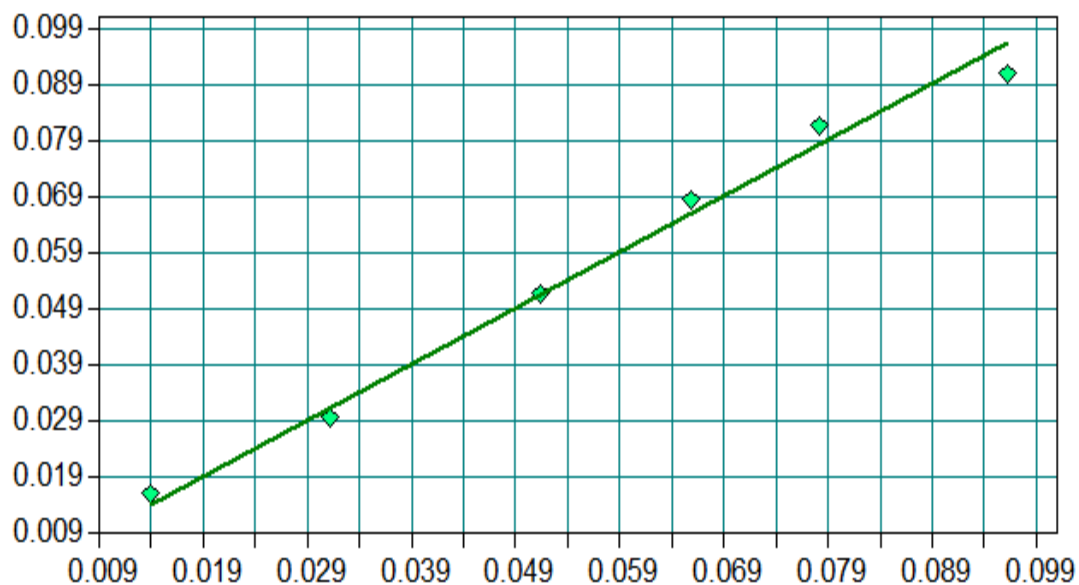
Pre PHB boli vymedzené pásy: 1731–1715  $\text{cm}^{-1}$ , 1394–1366  $\text{cm}^{-1}$ , 1293–1272  $\text{cm}^{-1}$ , 1460–1449  $\text{cm}^{-1}$ , 1192–1168  $\text{cm}^{-1}$  a 2379–2330  $\text{cm}^{-1}$ . Nie vždy boli zadané všetky regióny. Vlnočtet vo vybraných oblastiach sa medzi druhmi pôdy líšil  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Ako ukázkové grafy boli vybrané tie, poskytujúce najlepšie výsledky (Obr. 26–Obr. 27). Zvyšné grafy validácie modelu sú obsiahnuté v PRÍLOHÁCH (kapitola 9). V Tab. 18 sa nachádzajú výsledky pre všetky vzorky získané pomocou validačnej metódy.

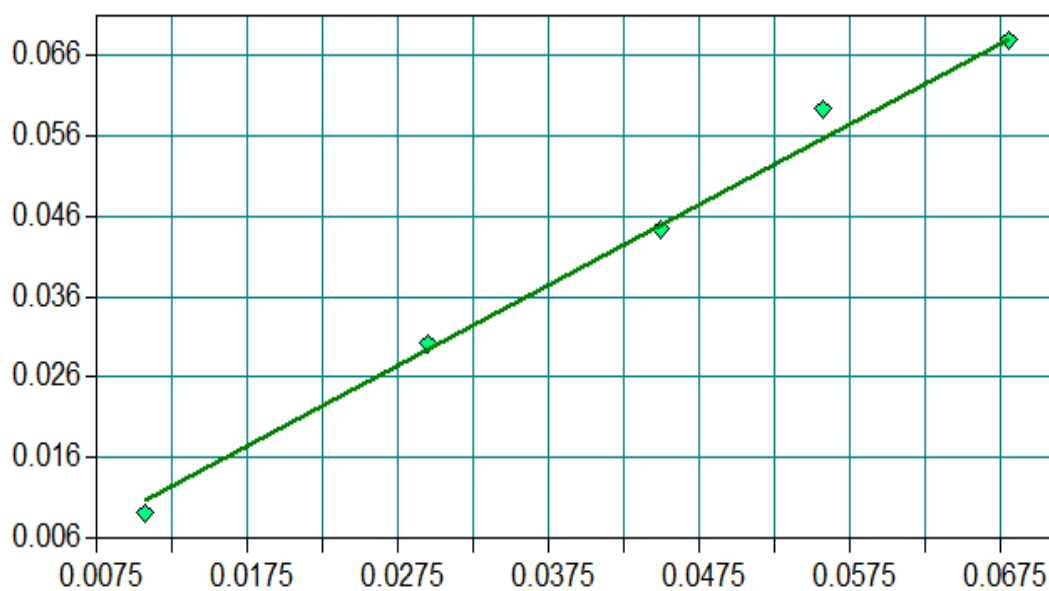
Tab. 18: Parametre získané z validácie modelu pre obsah uhlíka, z dát metódy ATR.

Polymér	Pôda	Rovnica	$R^2$	RMSECV	RPD
PET	M31	$y = 1,0609 \cdot x - 0,0033$	98,86	0,00296	9,38
	M33	$y = 1,0609 \cdot x - 0,0033$	97,82	0,00415	6,78
	M34	$y = 0,8990 \cdot x + 0,0054$	92,43	0,00852	3,64
PHB	M31	$y = 0,9663 \cdot x + 0,0017$	99,61	0,00125	16,10
	M33	$y = 0,8711 \cdot x + 0,0056$	98,40	0,00307	8,05
	M34	$y = 0,8602 \cdot x + 0,0094$	86,71	0,00979	2,87

Ako je možné vidieť v tabuľke, hodnoty  $R^2$  sú všetky nad 90 (okrem vzorky PHB + M34). Parameter RMSECV je blízky nule, čo značí vysokú presnosť metódy. Hodnoty RPD sú v rozsahu od 2,87–16,10. Parametre značia, že pomocou dát získaných z ATR analýzy sa dá dobre predikovať obsah uhlíka v polyméri.



Obr. 26: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M31 a polyméru PET.

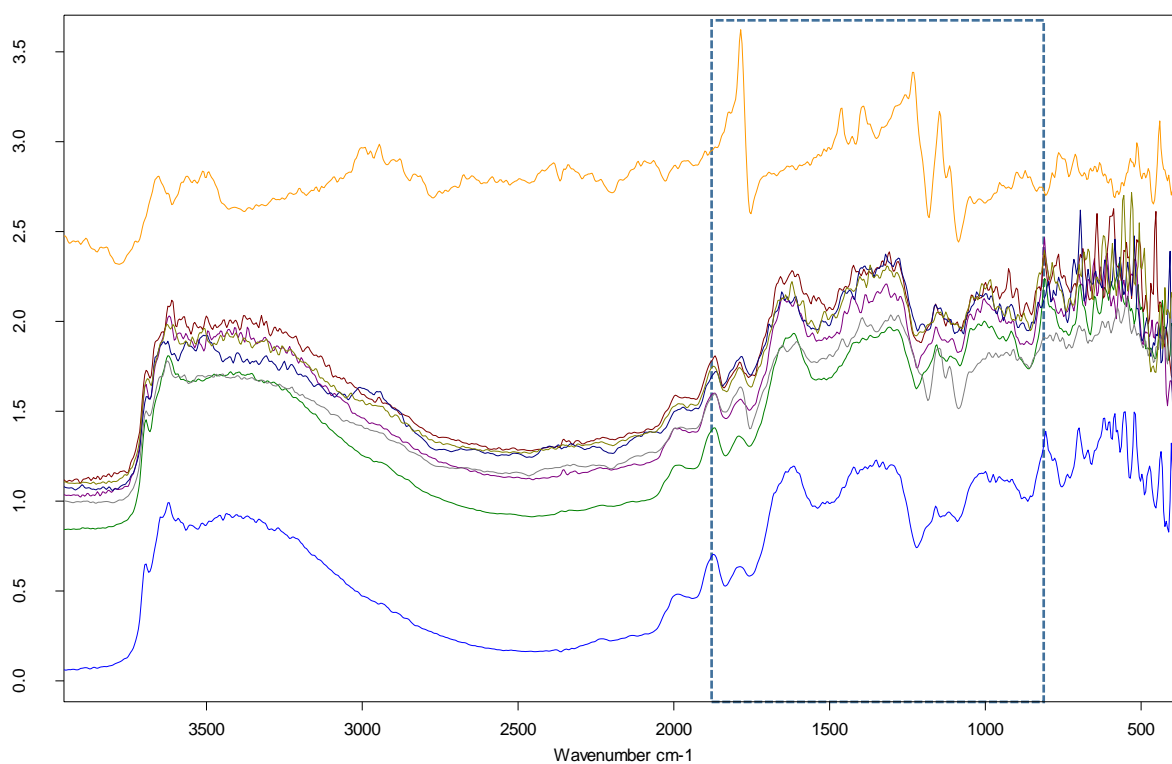


Obr. 27: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M33 a polyméru PHB.

## 5.2 Vyhodnotenie spektier pomocou DRIFT metódy

Pri vyhodnocovaní výsledkov sa postupovalo rovnako ako u metódy. DRIFT spektrá však obsahujú väčší počet pík a vyhodnocovanie je časovo náročnejšie. Na všetkých spektrách možno pozorovať široký pás približne v oblasti od  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Značí to absorpciu vody, resp. hydroxylovej skupiny prítomnej v pôde. Aj preto, že dôležité pôdu pred analyzovať správne vysušiť a zbaviť sa všetkých rušivých elementov.

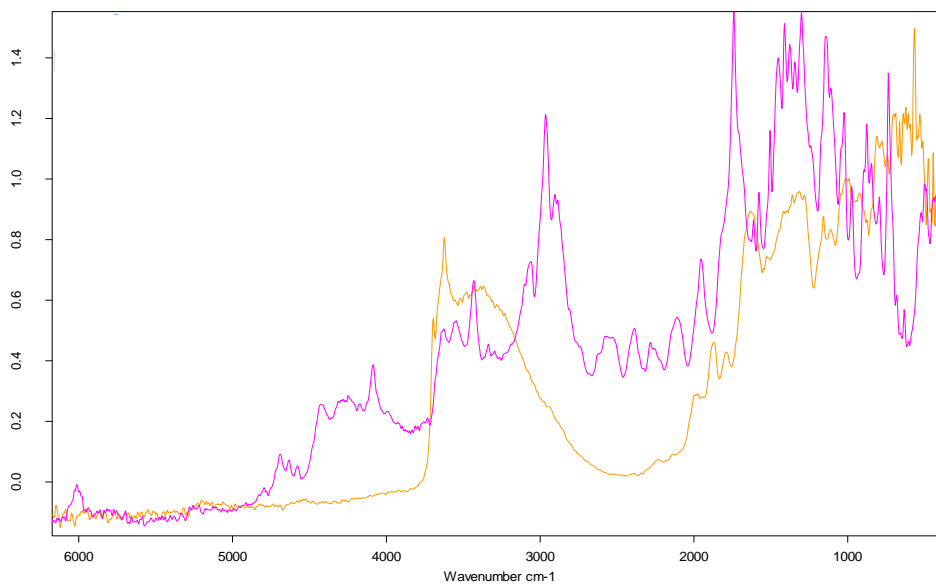
Spektrá odpovedajúce zmesi modelovej pôdy a kyseliny polymliečnej neobsahujú žiadny charakteristický pík pre PLA. Na ukážku je uvedený Obr. 28. Spektrum pozostáva zo samotnej modelovej pôdy, čistého plastu a vzorky (PLA a M33). Príčina výsledkov bola už opísaná v kapitole 5.1, pri vyhodnocovaní dát z ATR.



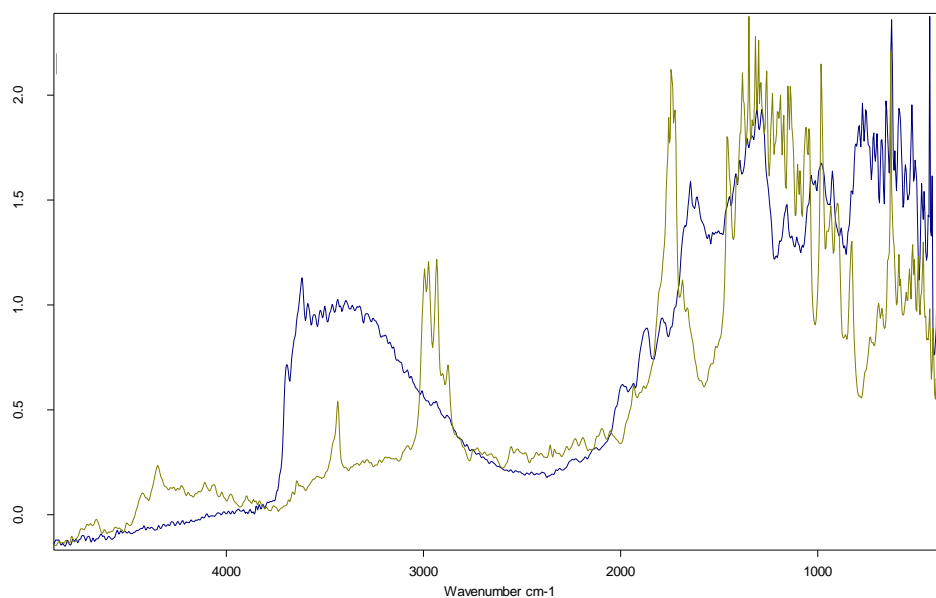
Obr. 28: DRIFT spektrá zmesi M33 a PLA (v strede), modelovej pôdy M33 (modré), čistého PLA (oranžové).



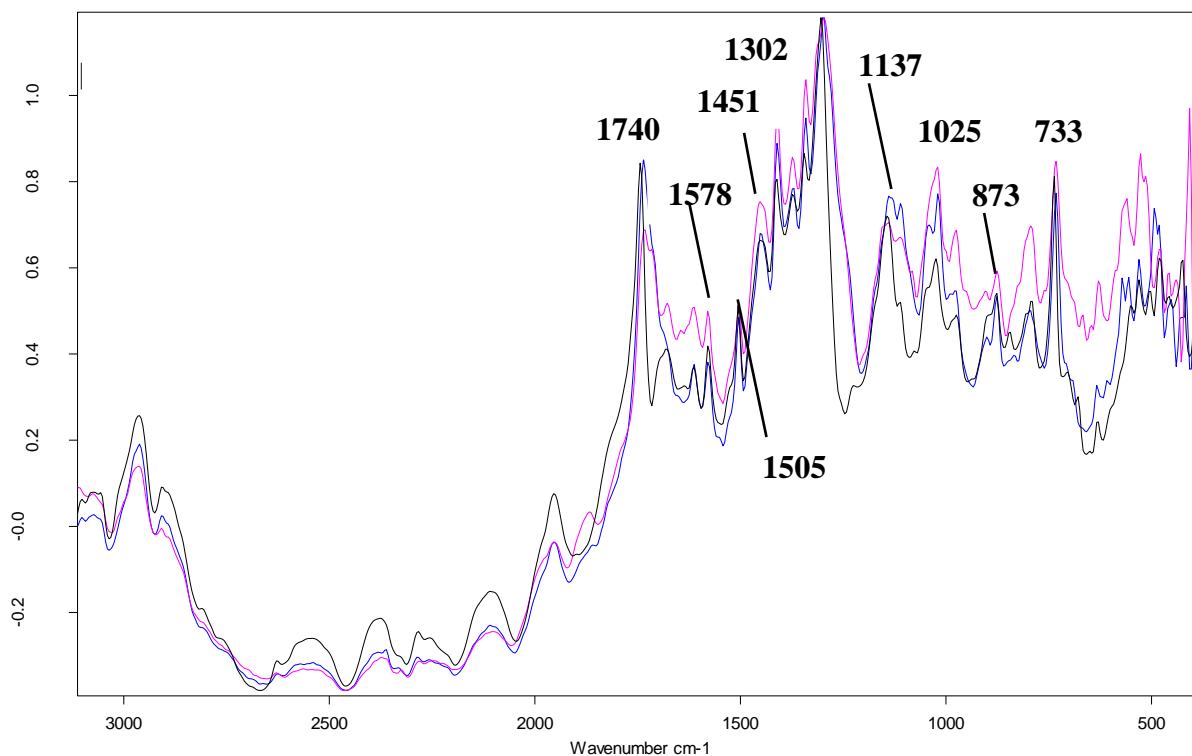
Na ukážku boli vybrané len spektrá zmesi PET v modelovej pôde M34 (Obr. 29) a PHB v pôde M31 (Obr. 30), spektrum čistého plastu a spektrum modelovej pôdy. Ostatné výstupy merania sú obsiahnuté v kapitole ZOZNAM PRÍLOH.



Obr. 29: DRIFT spektrum modelovej pôdy M34 (oranžové) a čistého PET (ružové).

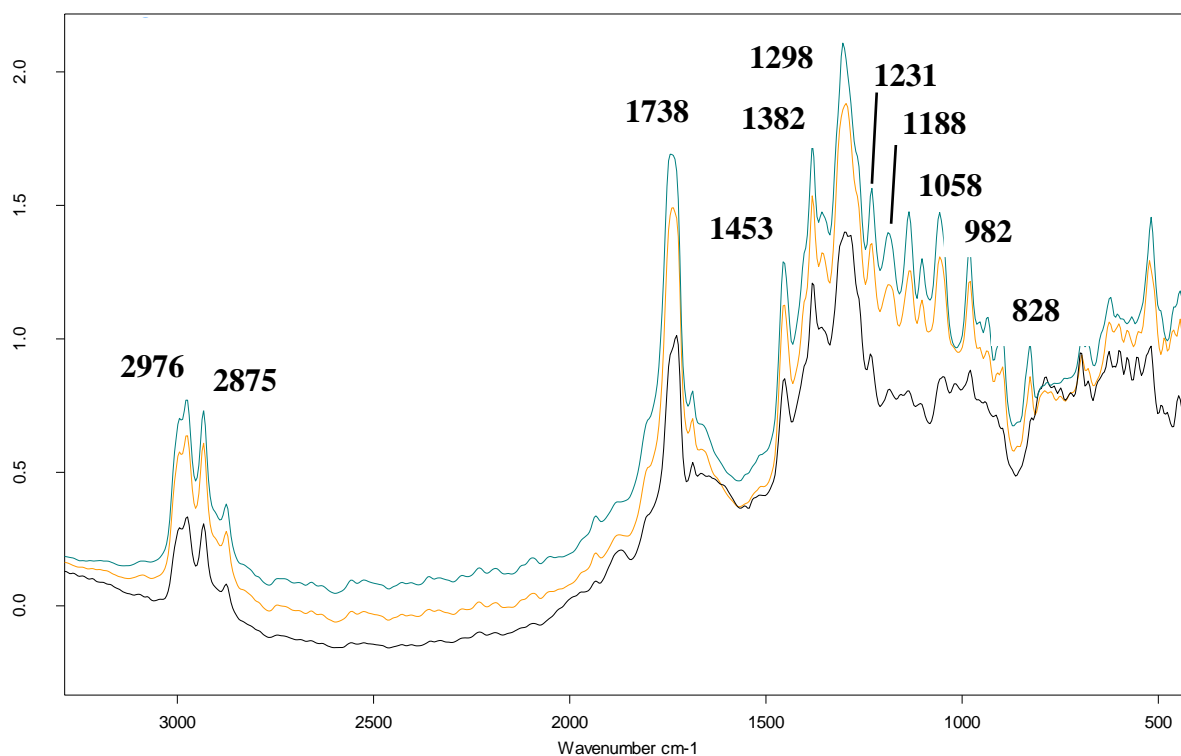


Obr. 30: DRIFT spektrum modelovej pôdy M31 (modré) a čistého PHB (zelené).



Obr. 31: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PET; obsah PET: 0,5 g (ružové), 1,0 g (modré), 1,5 g (čierne).

Spektrum merania PET pomocou DRIFT (Obr. 31) poskytuje široký absorpčný pás v približnej v oblasti od  $3730\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ . Odpovedá hydroxylovej skupine ( $-\text{OH}$ ), ktorej pôvodcom by mohla byť voda prítomná v pôde. V ATR tento pás viditeľný nebol. Charakteristickou oblasťou pre PET je Pre PET je pík pri vlnočte  $1740\text{ cm}^{-1}$ , ktorý sa pripisuje vibráciám karbonylovej skupiny ( $\text{C}=\text{O}$ ), tiež je charakteristický pre skupiny  $\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$  a  $-\text{CHO}$ . Ďalšie píky sú prítomné v oblasti  $1451\text{ cm}^{-1}$ ,  $1413\text{--}1405\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{COOR}$ ). K miernej absorpcii dochádza v  $1578\text{ cm}^{-1}$ , ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1302\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ,  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{OH}$ ),  $1137\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-$ , alifatické étery,  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ),  $1025\text{ cm}^{-1}$ ,  $733\text{ cm}^{-1}$  ( $-(\text{CH}_3)_n-(\text{C})-n>3$ ),  $652\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Ďalšie absorpčné pásy sú v okolí píkov  $873\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ ,  $-\text{CHO}$ ),  $1338\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$ ). Slabá absorpcia nastáva v oblasti píku  $3433\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ) a  $2968\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ). Ako aj pri ATR, aj tu boli vybrané oblasti v okolí píkov použité na ďalšie vyhodnocovacie analýzy.

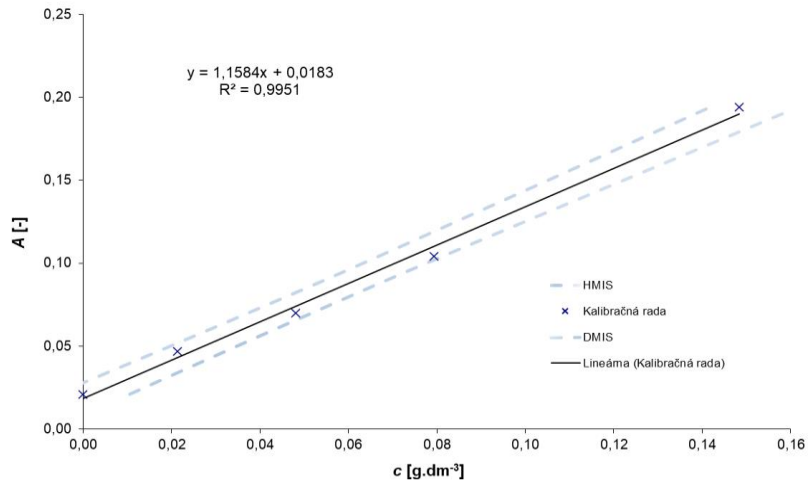


Obr. 32: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M31 a PHB; obsah PHB: 0,5 g (čierne), 1,0 g (oranžové), 1,5 g (zelené).

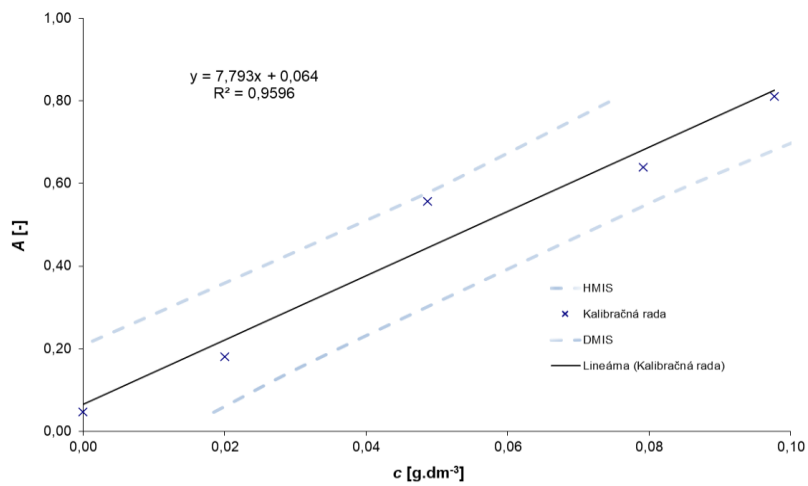
Spektrum PHB (Obr. 32) obsahuje tiež široký absorpčný pás približne v oblasti od 3730–2700  $\text{cm}^{-1}$ . Pre PHB je v spektre prítomný výrazný absorpčný pás pri vlnočte **1738  $\text{cm}^{-1}$**  ktorý sa pripisuje vibráciám C=O u esterov, ďalej sú to skupiny –COOH, –CO–O– a –CHO. Ďalší pík má vrchol v **1453  $\text{cm}^{-1}$**  (–CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>–, C–O, C=C v Ar), **1382  $\text{cm}^{-1}$**  (CH<sub>3</sub>– (C) –; =C=H–; –COOH;), **1298  $\text{cm}^{-1}$**  (–C=O–O–), **1058  $\text{cm}^{-1}$**  (–OH, –C=O–O–, –O–). Slabšie boli pásy v oblastiach **1231  $\text{cm}^{-1}$**  (–C=O–O–, =C–O–C), **1188  $\text{cm}^{-1}$**  (–COOH, –C=O–O–, –OH) a v absorpčnej oblasti píku **982  $\text{cm}^{-1}$**  (CH=CH<sub>2</sub>), **828  $\text{cm}^{-1}$**  (–CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), **2976–2875  $\text{cm}^{-1}$**  (–CH<sub>3</sub>).

### 5.2.1 Kalibrácia

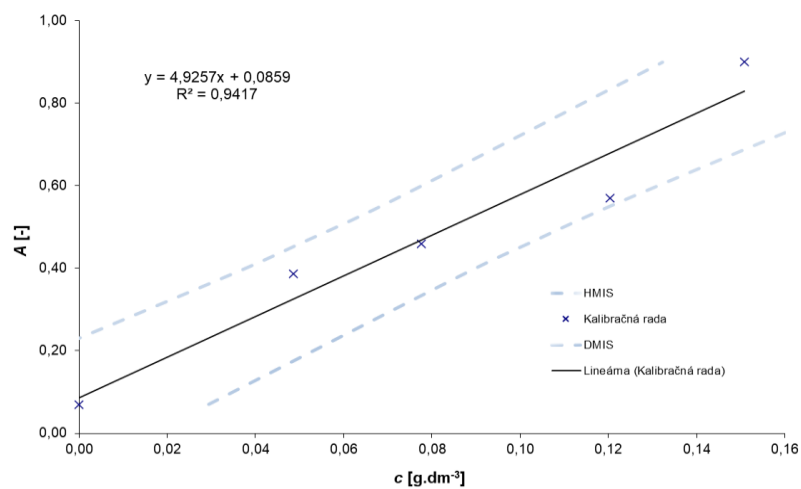
Kalibračná metóda vyjadruje závislosť absorpcie na koncentrácií polyméru – PET (Obr. 33Obr. 35) a PHB (Obr. 36–Obr. 38). Hodnoty absorpcie boli vybrané z nameraných dát metódou DRIFT. Odľahlé body boli z grafu odstránené. Aj v tejto metóde kalibračná závislosť potvrdila lineárny nárast absorpcie so zvyšujúcou sa koncentráciou. Z korelácie dát boli znova získané hodnoty  $R^2$ , pohybujú v rozpätí od 0,942–0,995 pre PET a 0,907–0,981 u PHB. Tieto hodnoty sú o mierne nižšie v porovnaní s ATR výsledkami.



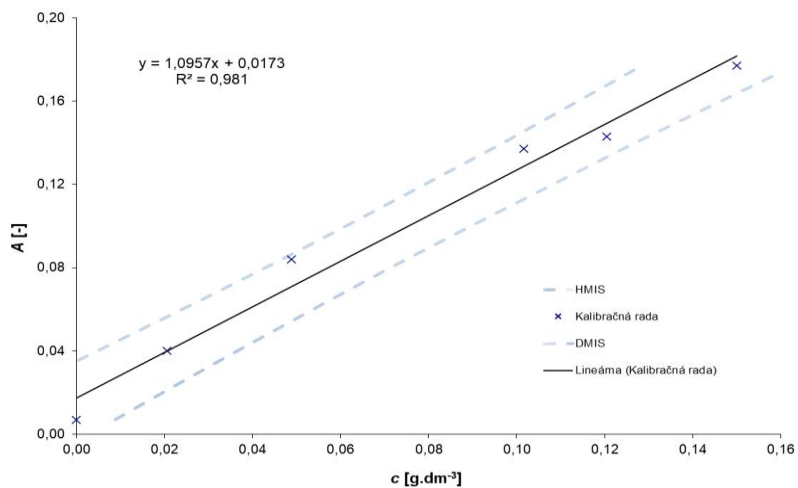
Obr. 33: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentracii PET u modelovej pôdy M31 u DRIFT metódy.



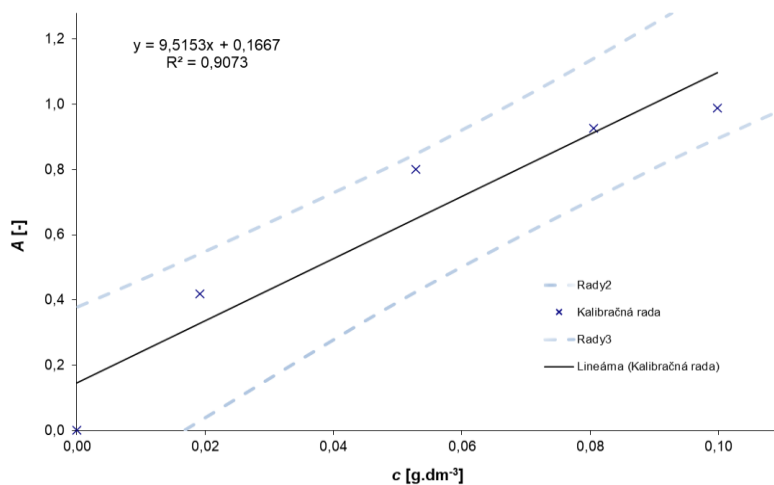
Obr. 34: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentracii PET u modelovej pôdy M33 u DRIFT metódy



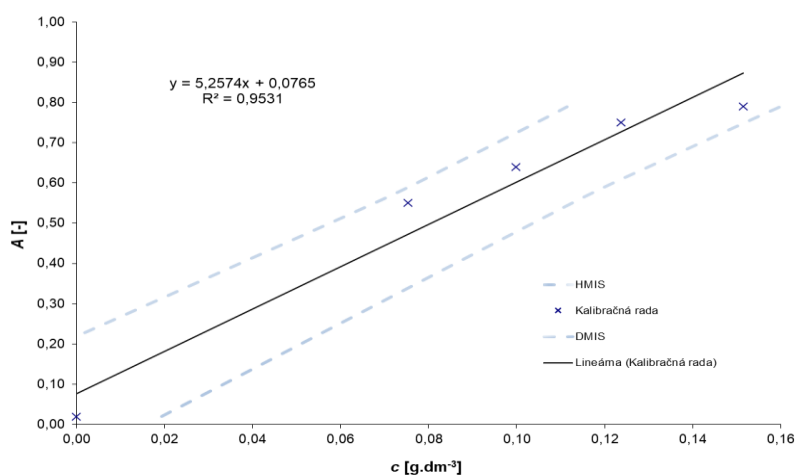
Obr. 35: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentracii PET u modelovej pôdy M34 u DRIFT metódy.



Obr. 36: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii PHB u modelovej pôdy M31 u DRIFT metódy.



Obr. 37: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii PHB u modelovej pôdy M33 u DRIFT metódy.



Obr. 38: Kalibračná závislosť absorpcie na koncentrácii PHB u modelovej pôdy M34 u DRIFT metódy.

## 5.2.2 Korelácia medzi reálnymi a teoretickými dátami (FIT vs. TRUE)

Korelačná analýza poskytuje výsledky, ktoré hovoria o tom, ako veľmi sa namerané hodnoty líšia od hodnôt predikovaných (teoretických). Postupovalo sa rovnako ako pri meraní pomocou techniky ATR. Ako komponent bola určená hmotnosť plastu u jednotlivých vzoriek zmesí (modelová pôda + PET/PHB). Odľahlé body neboli pre vytvorenie závislosti použité. Vybrané absorpčné pásy pre analýzu a tiež výsledné korelačné koeficienty a regresné rovnice všetkých vzoriek sú zaznamenané v tabuľkách (Tab. 19–Tab. 21).

U PET dosahoval korelačný koeficient hodnoty od 0,939–0,992. Najmä u pôdy M34 sa dosiahli výborné výsledky a dáta získané analýzou boli takmer zhodné s výsledkami stanovenými programom. Výsledné grafy korelácie dát sú nachádzajú na Obr. 39–Obr. 41.

Tab. 19: Regresne rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M31 a PET.

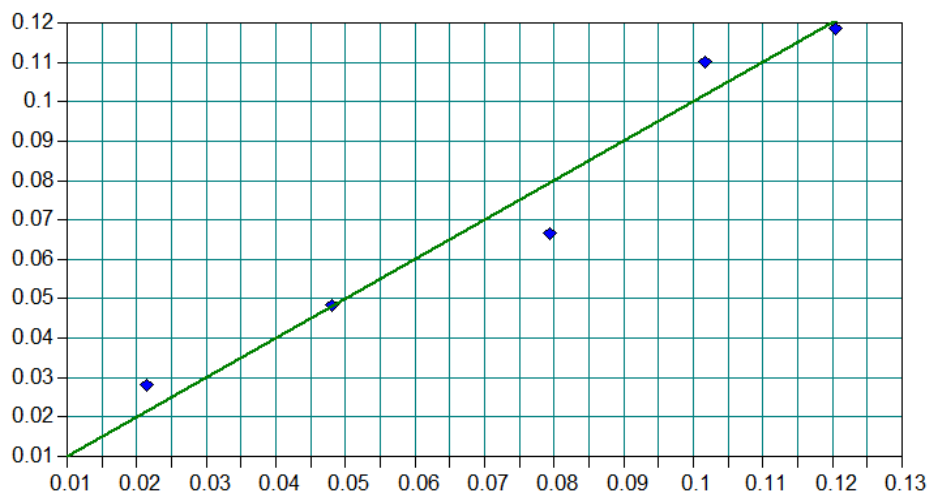
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1759,4–1694,5	$y = -0,10840 + 0,00272 \cdot x$	0,978
2	4115,3–4064,9	$y = 0,01252 + 0,01249 \cdot x$	0,956
3	2984,2–2962,5	$y = -0,03299 + 0,00804 \cdot x$	0,939

Tab. 20: Regresne rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M33 a PET.

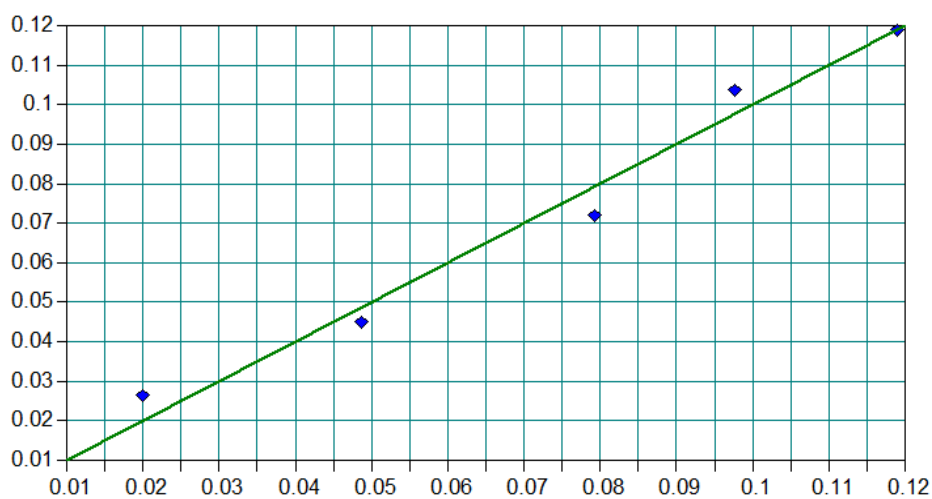
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1759,4–1723,3	$y = -0,74766 + 0,00814 \cdot x$	0,988
2	1766,6–1708,9	$y = -0,84466 + 0,00575 \cdot x$	0,984
3	685,9–649,8	$y = 1,09970 - 0,01118 \cdot x$	0,939

Tab. 21: Regresne rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M34 a PET.

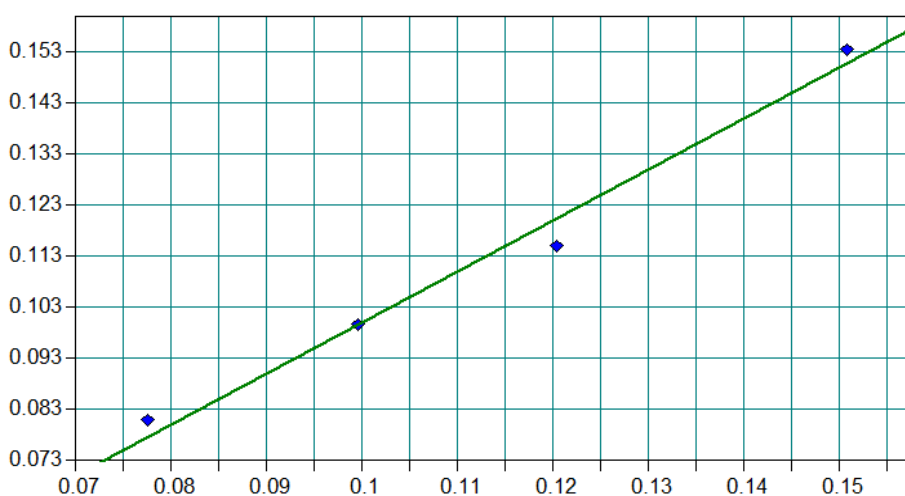
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	3029,5–2922,2	$y = -0,01799 + 0,00053 \cdot x$	0,992
2	1351,3–1253,8	$y = -0,09315 + 0,00069 \cdot x$	0,992
3	4132,0–4053,9	$y = -0,00899 + 0,00084 \cdot x$	0,991



Obr. 39: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M31 a PET z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 40: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M33 a PET z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 41: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M34 a PET z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.

Vyhodnocovaním dát z analýzy PHB boli získané uspokojivé výsledky (Tab. 22–Tab. 24). Hodnoty korelačných koeficientov sa pohybujú v rozmedzí 0,892–0,983. Vyhodnotenie dát z analýzy PHB poskytlo uspokojivé výsledky. Výsledné grafy korelácie sú nachádzajú na Obr. 42–Obr. 44. V porovnaní s PET, boli o niečo nižšie, avšak stále sú považované za vysoké.

Tab. 22: Regresne rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M31 a PHB.

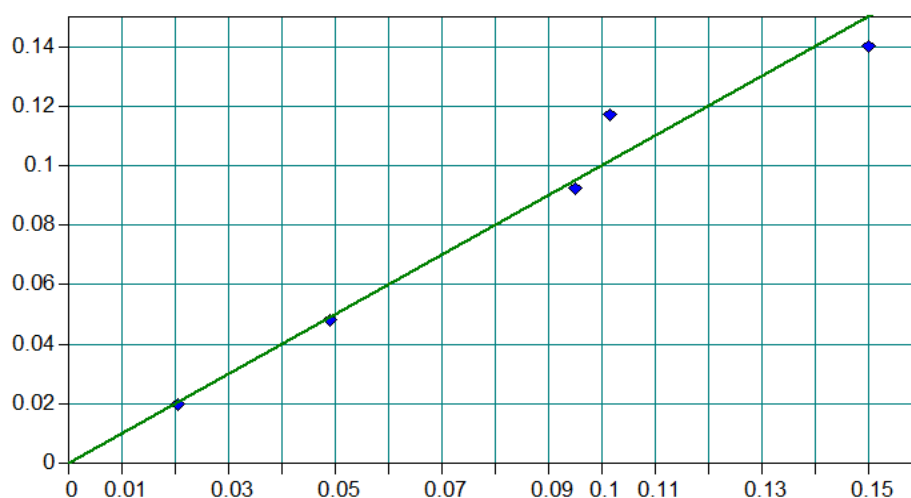
Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	3458,8–3429,5	$y = 0,63879 - 0,01007 \cdot x$	0,983
2	4395,5–4297,9	$y = 0,87602 - 0,00540 \cdot x$	0,973
3	1624,5–1536,7	$y = 0,60245 - 0,00284 \cdot x$	0,940

Tab. 23: Regresné rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M33 a PHB.

Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	1598,6–1519,6	$y = 0,10145 - 0,00162 \cdot x$	0,972
2	3032,8–2888,1	$y = 0,36812 - 0,00148 \cdot x$	0,954
3	4401,3–4309,2	$y = 0,42161 - 0,00208 \cdot x$	0,934

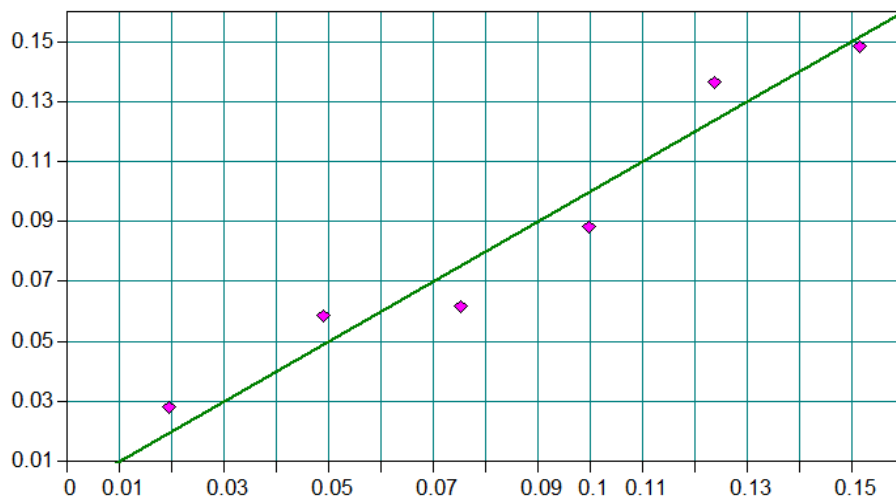
Tab. 24: Regresné rovnice a korelačné koeficienty korelácie vo vybraných oblastiach DRIFT spektra pre zmes modelovej pôdy M34 a PHB

Kalibrácia	Vymedzený pás [cm <sup>-1</sup> ]	Regresná rovnica	Korelačný koeficient
1	795,2–717,2	$y = 0,69401 - 0,00283 \cdot x$	0,967
2	1595,3–1527,0	$y = 0,60506 - 0,00326 \cdot x$	0,961
3	4395,5–4307,6	$y = 0,67912 - 0,00388 \cdot x$	0,892

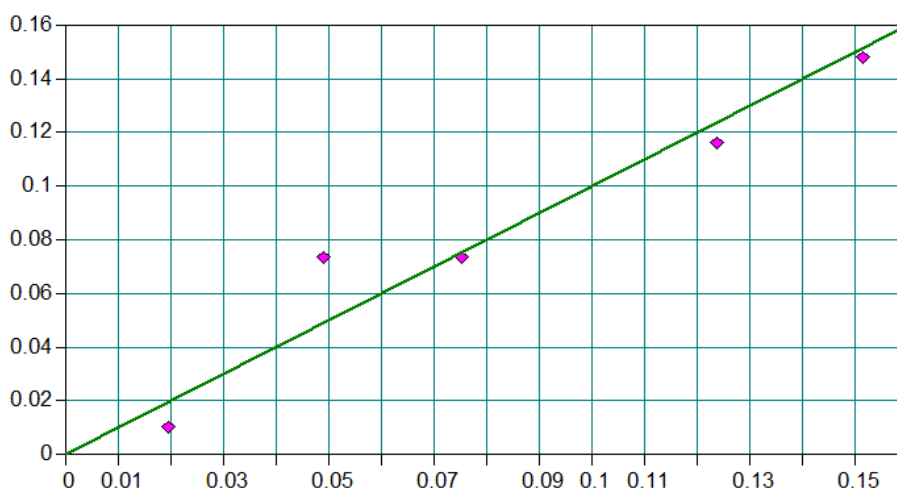


Obr. 42: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M31 a PHB z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.





Obr. 43: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M33 a PHB z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.



Obr. 44: Korelácia medzi reálnymi hodnotami koncentrácie a teoretickými vypočítanými hodnotami zmesi modelovej pôdy M34 a PHB z DRIFT spektier s využitím funkcie Setup Quant method.

Väčšina vzoriek PET a PHB dosiahla korelačný koeficient nad 0,9, čo sa považuje za výborný predikčný model. Medzi nameranými dátami a predikčnými došlo k vysokej korelácii pri oboch technikách FTIR.

### 5.2.3 Validácia modelu pre teoreticky vypočítaný obsah organického uhlíka v monomérskej jednotke polyméru

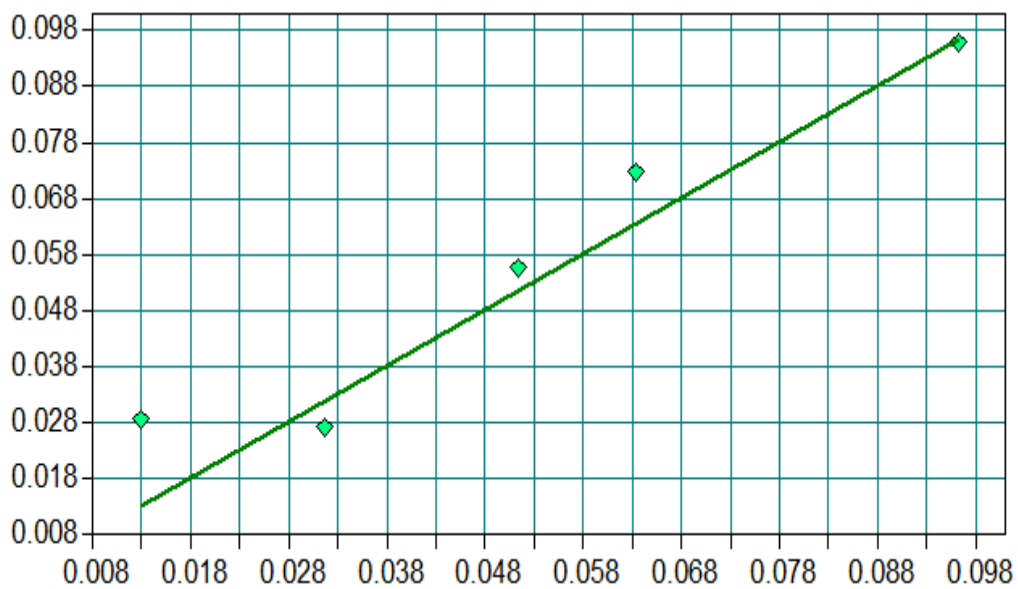
Ako vybraná zložka pri vytvorení závislosti sa opäť použil obsah uhlíku v monomérskej jednotke polyméru. Absorpčné pásy pre PET boli zadávané v oblastiach vlnočtu: 1731–1711  $\text{cm}^{-1}$ , 1258–1231  $\text{cm}^{-1}$ , 1010–1075  $\text{cm}^{-1}$ , 738–713  $\text{cm}^{-1}$  a 1427–1334  $\text{cm}^{-1}$ . Pre PHB boli vymedzené pásy: 1731–1715  $\text{cm}^{-1}$ , 1394–1366  $\text{cm}^{-1}$ , 1293–1272  $\text{cm}^{-1}$ , 1460–1449  $\text{cm}^{-1}$ , 1192–1168  $\text{cm}^{-1}$  a 2379–2330  $\text{cm}^{-1}$ . Nie vždy boli použité všetky regióny, výber sa prispôboval výslednému grafu. Vlnočty vo vybraných oblastiach sa medzi druhmi pôdy líšili  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Predikčné modely z merania DRIFT technikou dosahujú vysoké koeficienty, ale pre toto stanovenie bola presnejšia validácia dát získaných ATR meraním. Ako ukázkové grafy boli vybrané tie, poskytujúce najlepšie výsledky závislostí (Obr. 45 pre PET, Obr. 46 pre PHB). V tomto prípade sú to zmesi plastov v modelovej pôde M33. Zvyšné grafy validácie modelu sú obsiahnuté v PRÍLOHÁCH (kapitola 9).

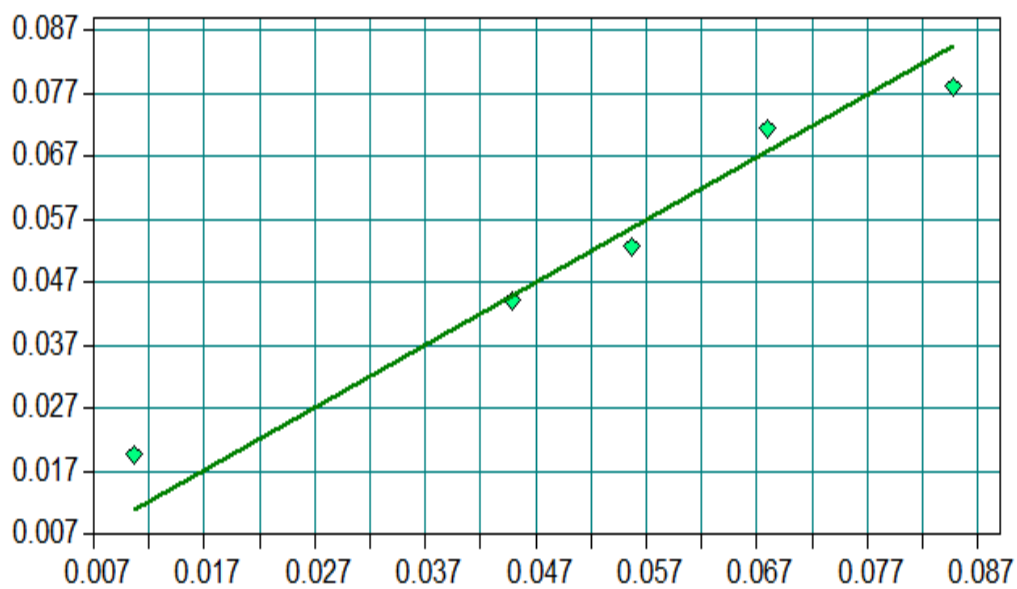
Tab. 25: Parametre získané z validácie modelu pre obsah uhlíka, z dát metódy DRIFT.

Polymér	Pôda	Rovnica	R <sup>2</sup>	RMSECV	RPD
PET	M31	$y = 0,8891x + 0,0060$	85,90	0,00874	2,67
	M33	$y = 0,9172x + 0,0066$	93,72	0,00730	4,57
	M34	$y = 0,9886x - 0,0030$	88,63	0,00956	3,01
PHB	M31	$y = 0,9522x + 0,0013$	91,58	0,00765	3,48
	M33	$y = 0,8253x + 0,0094$	95,25	0,00572	4,59
	M34	$y = 0,8300x + 0,0084$	90,28	0,00638	3,30

Ako je možné vidieť v tabuľke (Tab. 25), hodnoty R<sup>2</sup> sa pohybujú od 85,90–95,25. Parameter RMSECV je takmer nulový, čo značí vysokú presnosť metódy. Hodnoty RPD sú v rozsahu od 2,67 do 4,59. Tieto hodnoty sú nižšie ako u ATR, ale stále sa považujú za dobré. Parametre značia, že pomocou dát získaných z DRIFT analýzy sa dá dobre predikovať obsah uhlíka v polyméri.



Obr. 45: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M33 a polyméru PET.



Obr. 46: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M33 a polyméru PHB.

### Porovnanie ATR a DRIFT techniky

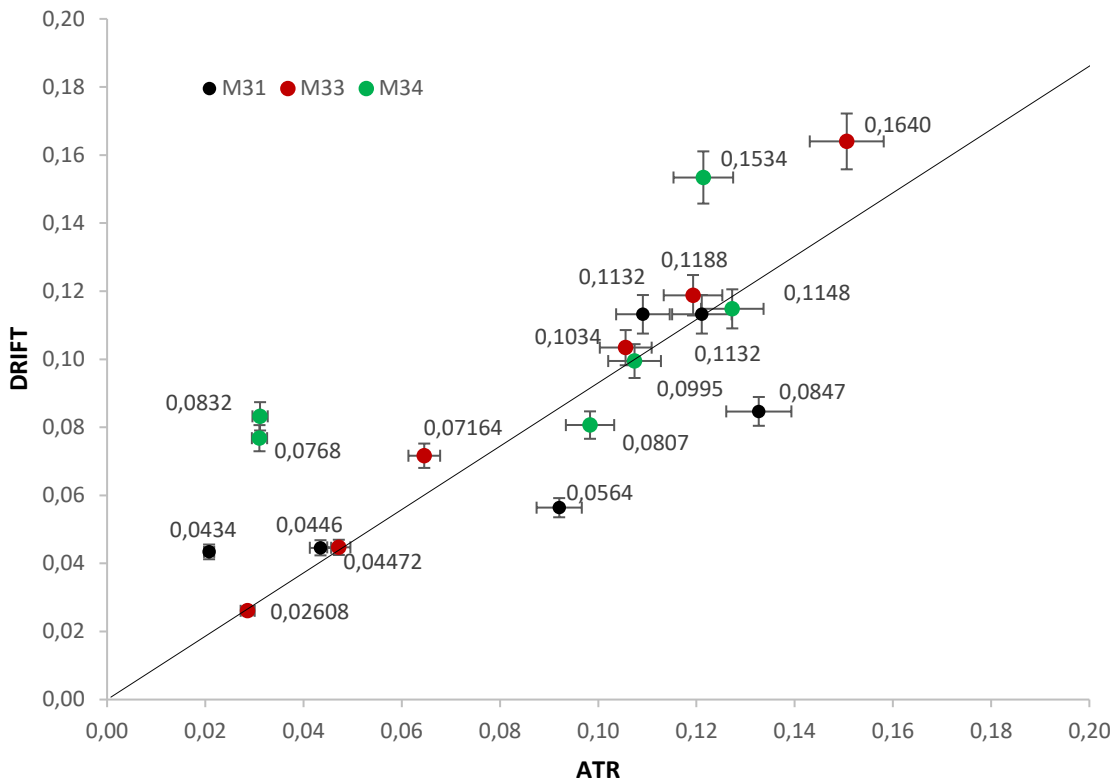
Súčasťou vyhodnocovania výsledkov boli stanovené medze detekcie (LOD, z angl. *the limit of detection*) pre jednotlivé vzorky (viď Tab. 26). Až na odchýlku vzorky zmesi M33 a PHB, je možné pozorovať totožnú hranicu detekcie oboch plastov pri rovnakom druhu pôdy. Ukazuje sa však, že DRIFT metóda umožnila stanoviť analyt o nižšej koncentrácii. Najnižšia detegovateľné množstvo plastu vo vzorke bolo 0,0084 g u vzorky PET v modelovej pôde M34 z dát meraných pomocou metódy DRIFT-FTIR. U dát meraných pomocou ATR v rovnakej pôde, boli naopak určené vyššie limity detekcie u oboch plastov. Nižšiu detekcia bola zrejmá aj zo spektier, kedy pri nízkej hmotnosti (okolo 0,02 g) plastu, nedošlo k absorpcii. Rovnako sa to preukázalo aj pri vytváraní validácie a kalibrácie, bolo nutné vzorky s nižšou koncentraciou zanedbať.

Tab. 26: Medze detekcie pre jednotlivé vzorky.

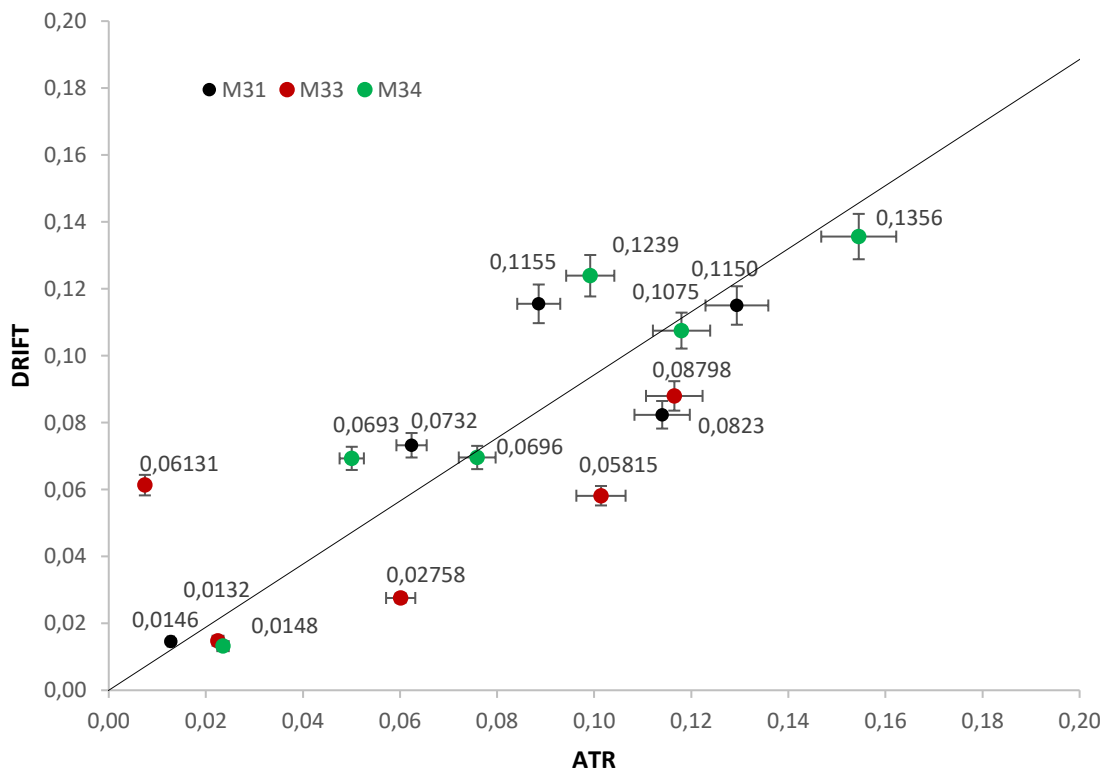
Pôda	Polymér	LOD [g]	
		DRIFT	ATR
M31	PET	0,0215	0,0096
	PHB	0,0124	0,0191
M33	PET	0,0120	0,0217
	PHB	0,0347	0,0210
M34	PET	0,0084	0,0412
	PHB	0,0089	0,0399

Z dát získaných z kalibrácie zmesi vzoriek (FIT vs. TRUE) v programe *Opus 8.1*. bola vytvorená korelácie medzi predikčnými dátami získanými metódou ATR a DRIFT (PET na Obr. 47, PHB na Obr. 48). Z grafu možno vyhodnotiť, že metódy sú zastupiteľné a výrazné rozdiely vo výsledkoch tam nie sú.

Obe sú vhodné na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu mikroplastov v pôde. Dáta získané DRIFT technikou obsahovali viac odľahlých bodov ako ATR, až po ich odstránení táto metóda poskytovala lepšie výsledky. Meranie pomocou prístroja ALPHA II ATR-FTIR bolo rýchlejšie a dáta výsledné spektrum bolo jednoduchšie (obsahuje menej pík) na interpretáciu. Obsahovalo menej pík, resp. absorpčných pásov, vyhodnocovanie bolo tak menej časovo náročné a v spektre bolo možné sa lepšie orientovať. Pri porovnaní absorpčných pásov oboch metód boli rozdiely intenzít žiarenia minimálne. Experimentálna časť zameraná na analýzu mikroplastov v modelovej pôde potvrdila presnosť a spoľahlivosť merania.



Obr. 47 Korelácia predikovaných hodnôt z ATR A DRIFT pre vzorky s obsahom PET.



Obr. 48: Korelácia predikovaných hodnôt z ATR A DRIFT pre vzorky s obsahom PHB.

### 5.3 Vyhodnotenie analýzy reálnych vzoriek

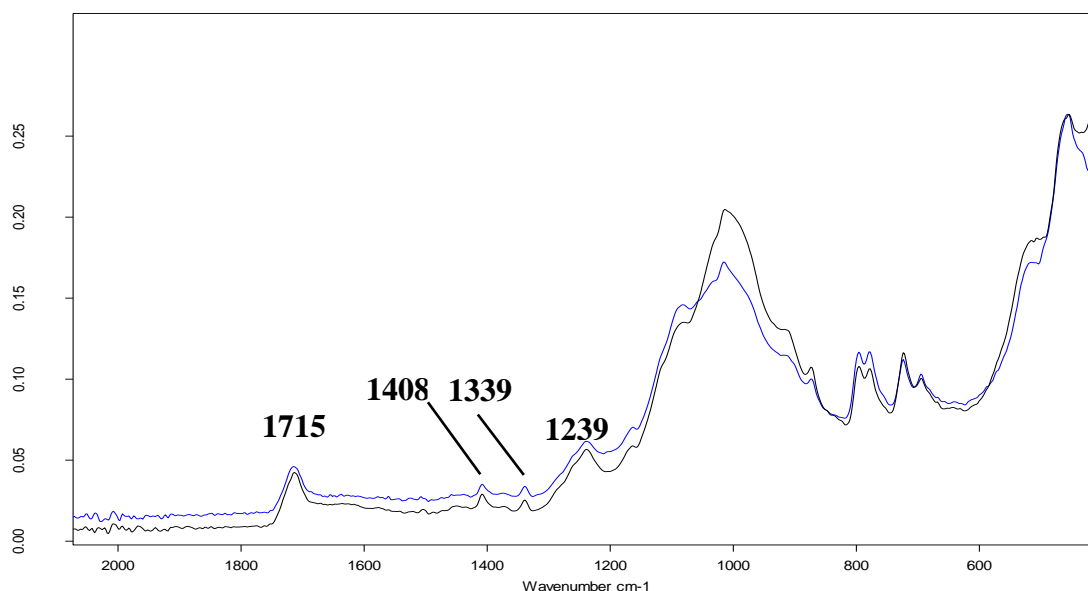
V rámci experimentálnej časti práce bola sledovaná degradácia plastu u vzoriek zmesi reálnej pôdy s pridaným PET. Vzorky určené pre analýzu boli dodané Bc. Kameníkovou, ktorá s nimi pracovali pri svojej záverečnej práci [84]. Pre analýzu boli využité dve série vzoriek, ktoré sa lišili koncentráciou plastu a rozdielnou lokalitou odberu pôdy. Použité vzorky boli pred meraním vystavené po dobu 1 mesiaca degradačným podmienkam – vlhkosti a vyššej teplote (Tab. 27).

Tab. 27: Označenie vzoriek reálnej pôdy.

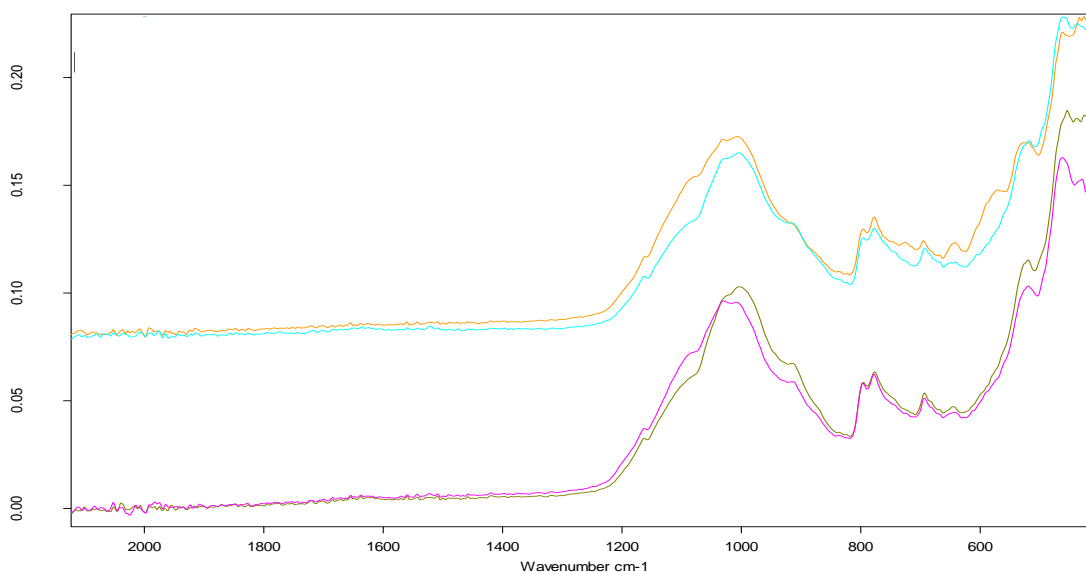
Označenie vzorky	Degradácia	Plast
55.3.P.0	pred	áno
55.3.P.1	po	áno
84.0.0	pred	nie
84.0.1	po	nie
84.01.P.0	pred	áno
84.01.P.1	po	áno

#### 5.3.1 ATR technika

Pomocou metódy FTIR ATR boli merané vzorky zmesi reálnej pôdy a PET s označením 55.3.P.0 (pred degradáciou) a 55.3.P.1 (po degradácii). Pôda bola zmiešaná s 3% plastom. Modré spektrum zobrazuje rovnakú vzorku po vystavení degradačným podmienkam. Spektrum (Obr. 49) obsahuje píky v oblastiach  $1714\text{ cm}^{-1}$ ,  $1408\text{ cm}^{-1}$ ,  $1339\text{ cm}^{-1}$  a  $1239\text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú charakteristické pre PET. Porovnať to možno so vzorkami s PET alebo s modelovou pôdou (napr. Obr. 9), kde práve funkčné skupiny v týchto oblastiach, absorbovali žiarenie najvýraznejšie. Pokles absorpcie či výrazné zmeny v absorpčných pásoch nie sú pozorované. S určitosťou nemožno degradáciu zo spektra potvrdiť.



Obr. 49: ATR spektrá vzorky reálnej pôdy a PET, označenie vzoriek – 55.3.P.0 (modré), 55.3.P.1 (čierne).



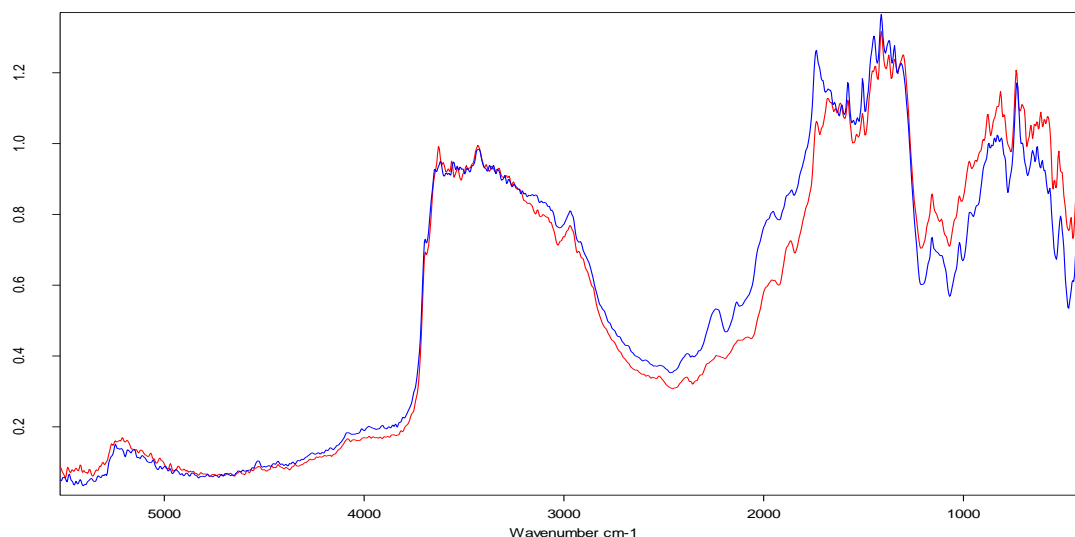
Obr. 50: ATR spektrá vzorky zmesi reálnej pôdy a PET, označenie vzoriek zdola – 84.0.0 (ružové), 84.0.1 (šedé), 84.01.P.0 (tyrkysové), 84.01.P.1 (oranžové).

Ďalším analyzovaným vzorkom bola samotná reálna pôda s označením 84.0.0 (pred degradáciou) a 84.0.1 (po degradácií). Ako je možné pozorovať na Obr. 50, degradáciu nedošlo k zmenám v tvare spektier a ani k zníženiu absorpcie. Môže sa konštatovať, že spektrá sú takmer totožné. V ďalšej sérii meraní bola sledovaná degradácia vzorky pôdy 84.0.0, ktorá bola zmiešaná s 0,1% plastom. Vzorka pred degradáciou bola označená ako 84.01.P.0 a vzorka po degradácií 84.01.P. Oproti predchádzajúcim spektrám čistej reálnej pôdy, sa spektrum po pridaní plastu neodlišuje. Nie sú zaznamenané žiadne píky, ktoré by odpovedali PET. Znamená to, že absorpcia pôdy bola tak výrazná, že prekryla absorpciu funkčných skupín charakteristických pre PET. Môže to byť spôsobené nižšou koncentráciou plastu, oproti vzorke 55.3.P.0 alebo samotnou pôdou, ktorá sa odlišuje zložením (odobraná z inej lokality). Ani v tomto prípade nie je možné potvrdiť degradáciu a nie je ani možné identifikovať prítomný plast.

Pri prvej sérii vzoriek (55.3.P.0) bolo možné potvrdiť, že pridaný plast bol skutočne PET. Na potvrdenie degradácie vyplývajúcej z merania by bolo potrebné premerať viac vzoriek o vyššom obsahu plastu. Taktiež by bolo vhodnejšie sledovať proces degradácie po dlhšiu dobu.

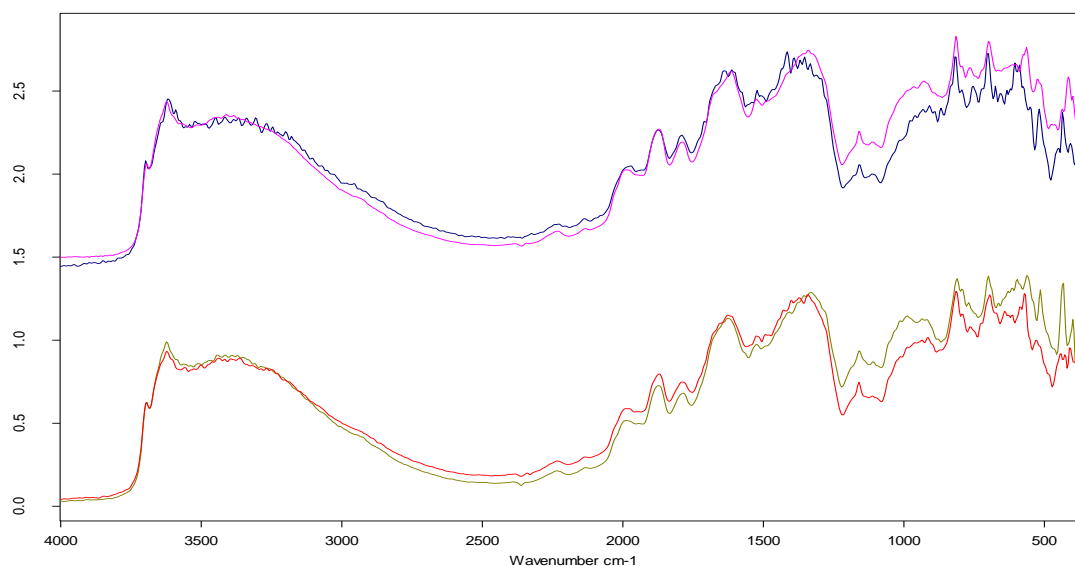
### 5.3.2 DRIFT technika

Rovnaké vzorky s rovnakými podmienkami pre boli analyzované aj pomocou techniky DRIFT. Na spektrách je možné pozorovať väčší počet píkoch ako v spektre ATR. DRIFT spektrum obsahuje navyše široký pás, odpovedajúci hydroxylovej skupine.



Obr. 51: DRIFT spektrá vzorky zmesi reálnej pôdy a PET, označenie vzoriek – 55.3.P.0 (modré), 55.3.P.1 (červené).

Modré spektrum (na Obr. 51) predstavuje vzorku reálnej pôdy pred vystavením degradačným podmienkam, naopak červené spektrum patrí vzorke mesiac po degradácii (vlhko, zvýšená teplota). Pozorovateľný je mierny pokles absorpcie, avšak tieto zmeny, ale nemusia naznačovať degradáciu. Po porovnaní spektier s referenčným spektrom PET, nie je možné detegovať jednoznačne žiadne píky predstavujúce absorpciu funkčných skupín pre druh plastu. V oblastiach, kde by sa absorpcia očakávala, dochádza pravdepodobne k prekryvaniu absorpčných pásov PET s pásmi pôdy.



Obr. 52: DRIFT spektrá vzorky zmesi reálnej pôdy a PET, označenie vzoriek zhora – 84.0.0 (ružové), 84.0.1 (tmavomodré), 84.01.P.0 (červené), 84.01.P.1 (zelené).

Ako je možné vidieť z Obr. 52, spektrá pôdy bez pridaného plastu (vzorka 84.0.0) a spektrá s plastom, (vzorka 84.01.P.0) sú identické. Významné zmeny v spektre po 1 mesiaci degradácie nenastali. Ako aj v ATR metóde, ani za použitia metódy DRIFT nemožno s určitosťou potvrdiť degradáciu polyméru vo vzorkách reálnej pôdy.



## 6 ZÁVER

Cieľom práce bolo posúdiť vhodnosť použitia infračervenej spektroskopie na analýzu mikroplastov v modelovej a v reálnej pôde. Na meranie boli použité vzorky troch druhov modelových pôd, ktoré boli zmiešané s tromi typmi plastov – PET, PHB a PLA. Použité boli dve rôzne techniky FTIR – ATR a DRIFT, ktorých výstupom bolo infračervené spektrum. Získané dáta boli vyhodnotené štatistickými metódami – kalibrácia (pôda+plast), korelácia medzi teoretickými a predikovanými dátami obsahu plastu vo vzorke (FIT vs. TRUE), a tiež validácia modelu pre vybranú zložku analytu – v tomto prípade vypočítaný obsah uhlíku v monoménernej jednotke polyméru.

Analýza PLA nebola úspešná, a to kvôli štruktúre plastu, ktorá neumožňovala vytvorenie homogénnej zmesi. Len niektoré koncentrácie PLA vykazovali absorpčné pásy charakteristické pre funkčné skupiny plastu. Oproti tomu, na analýzu a identifikáciu mikroplastov PET a PHB v modelových pôdach sa FTIR ukázala ako účinná metóda, čo potvrdilo vplyv veľkosti častíc na analýzu. Čo sa interpretácie spektier týka, oproti DRIFT, je ATR spektrum prehľadnejšie a jednoduchšie sa jednotlivé píky charakterizujú. Na DRIFT spektre je naopak možné stanoviť väčší počet funkčných skupín, avšak časovo je táto interpretácia spektra náročnejšia. Ďalej boli stanovené detekčné limity, ktoré sa odlišovali v závislosti na druhu pôdy. Najnižšia medza bola stanovená pomocou techniky DRIFT na hmotnosť 0,0084 g. Výsledky z kalibrácie potvrdili lineárnu závislosť koncentrácie na absorpcii u oboch techník. So zvyšujúcou sa koncentráciou plastu došlo k nárastu absorpcie žiarenia vzorkou. Korelačné koeficienty sa pohybovali u oboch techník okolo 0,850–0,998. Validácia modelov bola vykonaná v programe OPUS. Stanovené boli koeficienty RMSECV,  $R^2$  a RPD. Hodnoty RMSECV sa pohybovali rádovo v tisícoch, a teda boli blízke nule. Koeficienty determinácie  $R^2$  bol v rozmedzí 85,90–99,61 a RPD 2,67–16,01. Tieto výsledky potvrdili vhodnosť a presnosť metódy. U výsledkov z ATR merania dosahovali vybrané parametre o niečo lepšie hodnoty. Aj napriek tomu získané údaje z oboch techník potvrdzujú, že zvolená analytická metóda je presná, namerané dáta pre vybraný predikčný model boli takmer identické s hodnotami referenčnými. Na identifikáciu kyseliny polymliečnej v pôde sa odporúča využiť inú analytickú metódu alebo zvoliť nejakú formu predúpravy vzorku, najlepšie zmenšením veľkosti jeho častíc.

Pri posudzovaní vzoriek reálnej pôdy bola sledovaná degradácia v spektre. U prvej sérii vzoriek pôdy a 3% PET (označenie 55.3.P.1) bolo možné identifikovať funkčné skupiny odpovedajúce PET, avšak degradáciu nebolo možné jednoznačne potvrdiť. U vzorky s čistou reálnou pôdou nebola degradácia viditeľná a spektrá boli takmer totožné. Následne bola meraná vzorka pôdy s pridaním plastu (0,1%), ktorý bol obsiahnutý v nižšej koncentrácii ako vo vzorke 55.3.P.1. Charakteristické pásy pre plast neboli vôbec viditeľné, a to pravdepodobne kvôli príliš nízkej koncentrácii a silnej absorpcii žiarenia samotnou pôdou. Ani v tomto prípade nebola degradácia plastu dokázateľná a spektrá boli tvarom porovnateľné so spektrami čistej pôdy. Keďže boli vzorky vystavené degradačným podmienkam len po dobu jedného mesiaca, zmena štruktúry či väzieb v molekule sa nemusela výrazne prejaviť. Na potvrdenie degradácie by bolo do budúcnosti nutné rozsiahlejšie meranie väčšieho počtu vzoriek o vyššej koncentrácii plastu.

## 7 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Plastics - the Facts 2019. In: *PlasticsEurope* [online]. 2020 [cit. 2020-10-04]. Dostupné z: [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)
- [2] THOMPSON, Richard C. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. *Marine Anthropogenic Litter* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, s. 185-200 [cit. 2020-11-16]. ISBN 978-3-319-16509-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-16510-3\_7
- [3] MÖLLER, Julia, Martin LÖDER a Christian LAFORSCH. *Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods* [online]. 2020, **54**(4), 2078-2090 [cit. 2021-05-03]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b04618
- [4] KNIEWALD, Dušan,. *Náuka o plastoch*. Košice: TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2007, s. 45-89. ISBN 9788080738150.
- [5] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. Code Creator, 2016 [cit. 2020-10-29]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [6] HAHLADAKIS, John, Costas VELIS, Roland WEBER, Eleni IACOVIDOU a Phil PURNELL. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, **344**, 179-199 [cit. 2020-10-29]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.014
- [7] DUCHÁČEK. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, s. 62-104. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [8] KNIEWALD, Dušan. *Náuka o plastoch*. Košice: TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2007, s. 209-223. ISBN 9788080738150.
- [9] HEUDORF, Ursel, Volker MERSCH-SUNDERMANN a Jürgen ANGERER. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2007, **210**(5), 623-634 [cit. 2020-11-20]. ISSN 14384639. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheh.2007.07.011
- [10] MOHAN, Sneha, Oluwatobi OLUWAFEMI, Nandakumar KALARIKKAL, Sabu THOMAS a Sandile SONGCA. Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology. *Recent Advances in Biopolymers* [online]. InTech, 2016 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-953-51-4613-1. Dostupné z: doi:10.5772/62225
- [11] MEEREBOER, Kjeld, Manjusri MISRA a Amar MOHANTY. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their

- composites. *Green Chemistry* [online]. 2020, **22**(17), 5519-5558 [cit. 2021-05-30]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D0GC01647K
- [12] VROMAN, Isabelle a Lan TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials* [online]. 2009, **2**(2), 307-344 [cit. 2021-07-06]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2020307
- [13] HAGEN, R. Polylactic Acid. *Polymer Science: A Comprehensive Reference* [online]. Berlin, Germany: Elsevier, 2012, , s. 231-236 [cit. 2021-04-02]. ISBN 9780080878621. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00269-7
- [14] LUO, Fuhong, Alexander FORTENBERRY, Jie REN a Zhe QIANG. Recent Progress in Enhancing Poly(Lactic Acid) Stereocomplex Formation for Material Property Improvement. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, **8** [cit. 2021-07-01]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.00688
- [15] AURAS, Rafael, Loong-Tak LIM, Susan SELKE a Hideto TSUJI. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010, s. 141-153. ISBN 978-0470293669.
- [16] MCADAM, Blaithín, Margaret BRENNAN FOURNET, Paul MCDONALD a Marija MOJICEVIC. Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics. *Polymers* [online]. 2020, **12**(12) [cit. 2021-06-01]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12122908
- [17] SN, Bharti a Swetha G. *Need for Bioplastics and Role of Biopolymer PHB: A Short Review* [online]. 2016, **07**(02) [cit. 2021-05-30]. ISSN 21577463. Dostupné z: doi:10.4172/2157-7463.1000272
- [18] POLICASTRO, Grazia, Antonio PANICO a Massimiliano FABBRICINO. Improving biological production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymer: a critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* [online]. 2021, **20**(2), 479-513 [cit. 2021-05-30]. ISSN 1569-1705. Dostupné z: doi:10.1007/s11157-021-09575-z
- [19] ZHU, Fengxiao, Changyin ZHU, Chao WANG a Cheng GU. Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2019, **102**(6), 741-749 [cit. 2021-10-15]. ISSN 0007-4861. Dostupné z: doi:10.1007/s00128-019-02623-z
- [20] RUDNIK, E. a D. BRIASSOULIS. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Industrial Crops and Products* [online]. 2011, **33**(3), 648-658 [cit. 2021-07-06]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.031

- [21] SELKE, Susan, Rafael AURAS, Tuan NGUYEN, Edgar CASTRO AGUIRRE, Rijosh CHERUVATHUR a Yan LIU. Evaluation of Biodegradation-Promoting Additives for Plastics. *Environmental Science & Technology* [online]. 2015, **49**(6), 3769-3777 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es504258u
- [22] ROY, Prasun, Minna HAKKARAINEN, Indra VARMA a Ann-Christine ALBERTSSON. *Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality* [online]. 2011, **45**(10), 4217-4227 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es104042f
- [23] HE, Defu, Yongming LUO, Shibo LU, Mengting LIU, Yang SONG a Lili LEI. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2018, **109**, 163-172 [cit. 2020-11-01]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2018.10.006
- [24] KRUEGER, Martin, Hauke HARMS a Dietmar SCHLOSSER. Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2015, **99**(21), 8857-8874 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-015-6879-4
- [25] ARKATKAR, Ambika, J. ARUTCHELVI, Sumit BHADURI, Parasu UPPARA a Mukesh DOBLE. *Degradation of untreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia* [online]. 2009, **63**(1), 106-111 [cit. 2020-11-05]. ISSN 09648305. Dostupné z: doi:10.1016/j.ibiod.2008.06.005
- [26] THOMPSON, R. C. Lost at Sea: Where Is All the Plastic?. *Science* [online]. 2004, **304**(5672), 838-838 [cit. 2020-11-06]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1094559
- [27] SONG, Young, Sang HONG, Mi JANG, Gi HAN, Manviri RANI, Jongmyoung LEE a Won SHIM. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2015, **93**(1-2), 202-209 [cit. 2020-11-14]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
- [28] KOELMANS, Albert, Nur MOHAMED NOR, Enya HERMSEN, Merel KOOI, Svenja MINTENIG a Jennifer DE FRANCE. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research* [online]. 2019, **155**, 410-422 [cit. 2021-05-03]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2019.02.054
- [29] COLE, Matthew, Pennie LINDEQUE, Claudia HALSBAND a Tamara GALLOWAY. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2011, **62**(12), 2588-2597 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2011.09.025

- [30] RYAN, Peter G. A Brief History of Marine Litter Research. *Marine Anthropogenic Litter* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, , 1-25 [cit. 2020-11-06]. ISBN 978-3-319-16509-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-16510-3\_1
- [31] EERKES-MEDRANO, Dafne, Heather LESLIE a Brian QUINN. *Microplastics in drinking water: A review and assessment* [online]. 2019, **7**, 69-75 [cit. 2021-07-18]. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2018.12.001
- [32] DUIS, Karen a Anja COORS. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe* [online]. 2016, **28**(1) [cit. 2021-06-25]. ISSN 2190-4707. Dostupné z: doi:10.1186/s12302-015-0069-y
- [33] ZUBRIS, Kimberly a Brian RICHARDS. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution* [online]. 2005, **138**(2), 201-211 [cit. 2020-11-02]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2005.04.013
- [34] BLÄSING, Melanie a Wulf AMELUNG. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **612**, 422-435 [cit. 2020-11-01]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.086
- [35] LI, Jia, Yang SONG a Yongbing CAI. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. *Environmental Pollution* [online]. 2020, **2020**(257), 1-12 [cit. 2021-01-08]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113570
- [36] QI, Ruimin, Davey JONES, Zhen LI, Qin LIU a Changrong YAN. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **703** [cit. 2020-11-17]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134722
- [37] RILLIG, Matthias, Lisa ZIERSCH a Stefan HEMPEL. Microplastic transport in soil by earthworms. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2020-11-02]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-01594-7
- [38] WANG, Wenfeng, Jing GE, Xiangyang YU a Hui LI. Environmental fate and impacts of microplastics in soil ecosystems: Progress and perspective. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **708** [cit. 2021-10-29]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134841
- [39] HURLEY, Rachel a Luca NIZZETTO. Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health* [online]. 2018, **1**, 6-11 [cit. 2020-11-02]. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2017.10.006

- [40] BRENNECKE, Dennis, Bernardo DUARTE, Filipa PAIVA, Isabel CAÇADOR a João CANNING-CLODE. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [online]. 2016, **178**, 189-195 [cit. 2020-11-01]. ISSN 02727714. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecss.2015.12.003
- [41] MUNIER, B., L. BENDELL a Amitava MUKHERJEE. Macro and micro plastics sorb and desorb metals and act as a point source of trace metals to coastal ecosystems. *PLOS ONE* [online]. 2018, **13**(2) [cit. 2020-11-01]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0191759
- [42] CHAE, Yooeun a Youn-Joo AN. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **240**, 387-395 [cit. 2020-11-04]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.05.008
- [43] GUO, Jing-Jie, Xian-Pei HUANG, Lei XIANG et al. Source, migration and toxicology of microplastics in soil. *Environment International* [online]. 2020, **137** [cit. 2021-07-12]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2019.105263
- [44] LI, G., G.-X. SUN, Y. REN, X.-S. LUO a Y.-G. ZHU. Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science* [online]. 2018, **69**(1), 196-215 [cit. 2020-11-18]. ISSN 13510754. Dostupné z: doi:10.1111/ejss.12518
- [45] PRATA, Joana, João DA COSTA, Isabel LOPES, Anthony ANDRADY, Armando DUARTE a Teresa ROCHA-SANTOS. A One Health perspective of the impacts of microplastics on animal, human and environmental health. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **777** [cit. 2021-07-06]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146094
- [46] KÄPPLER, Andrea, Dieter FISCHER, Sonja OBERBECKMANN, Gerald SCHERNEWSKI, Matthias LABRENZ, Klaus-Jochen EICHHORN a Brigitte VOIT. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2016, **408**(29), 8377-8391 [cit. 2020-10-01]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9956-3
- [47] XU, Jun-Li, Kevin THOMAS, Zisheng LUO a Aoife GOWEN. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2019, **119** [cit. 2020-10-01]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2019.115629
- [48] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [49] Industrial and Environmental Applications. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc., 2004, s. 167-186. Analytical

Techniques in the Sciences. ISBN 9780470011140. Dostupné z:  
doi:10.1002/0470011149.ch8

- [50] ALPHA II. In: *Optik Instruments* [online]. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z:  
<https://www.optikinstruments.eu/products/ftir-spectrometers/alpha-ii/>
- [51] KÖNIG, Jack L. *Spectroscopy of Polymers*. 2nd Ed. Amsterdam: Elsevier, 1999, 491 s. ISBN 0-444-10031-8.
- [52] KOENIG, Jack L. Experimental IR spectroscopy of polymers. *Spectroscopy of Polymers*. Elsevier, 1999, s. 77-145. ISBN 9780444100313. Dostupné z:  
doi:10.1016/B978-044410031-3/50003-7
- [53] The FT-IR Transmission Technique for Measuring Polymers. In: *Thermo Fisher Scientific* [online]. [cit. 2021-06-26]. Dostupné z:  
<https://www.thermofisher.com/blog/materials/the-ft-ir-transmission-technique-for-measuring-polymers/>
- [54] DVOŘÁKOVÁ, Alena. *Mikroplasty v půdě* [online]. Brno, 2020 [cit. 2021-05-15]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/194852>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.
- [55] LARKIN, Peter. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation* [online]. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2018 [cit. 2020-11-15]. ISBN 978-0-12-804162-8. Dostupné z:  
[http://www.chemistry.uoc.gr/larkin/Infrared\\_and\\_Raman\\_Spectroscopy\\_\\_Principles\\_and\\_Spectral\\_Interpretation.pdf](http://www.chemistry.uoc.gr/larkin/Infrared_and_Raman_Spectroscopy__Principles_and_Spectral_Interpretation.pdf)
- [56] YANG, Haiqing a Abdul M. Vis/Near- and Mid- Infrared Spectroscopy for Predicting Soil N and C at a Farm Scale. *Infrared Spectroscopy - Life and Biomedical Sciences* [online]. InTech, 2012, s. 185-210 [cit. 2020-11-15]. ISBN 978-953-51-0538-1. Dostupné z: doi:10.5772/36393
- [57] SHIM, Won, Sang HONG a Soeun EO. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical Methods* [online]. 2017, **9**(9), 1384-1391 [cit. 2020-11-14]. ISSN 1759-9660. Dostupné z: doi:10.1039/C6AY02558G
- [58] FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR). In: *Thermo Fisher Scientific* [online]. [cit. 2020-11-15]. Dostupné z:  
<https://www.thermofisher.com/sk/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>

- [59] KOPLÍK. *Infračervená spektrometrie* [prednáška]. Praha: VŠCHT [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: [https://web.vscht.cz/~koplíkr/IR\\_4.pdf](https://web.vscht.cz/~koplíkr/IR_4.pdf)
- [60] WETTERLIND, Johanna, Bo STENBERG a Raphael ROSSEL. Soil Analysis Using Visible and Near Infrared Spectroscopy. *Plant Mineral Nutrients* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2013, , 95-107 [cit. 2020-11-23]. ISBN 978-1-62703-151-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-62703-152-3\_6
- [61] VISCARRA ROSSEL, R.A., D.J.J. WALVOORT, A.B. MCBRATNEY, L.J. JANIK a J.O. SKJEMSTAD. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* [online]. 2006, **131**(1-2), 59-75 [cit. 2020-11-23]. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2005.03.007
- [62] VEERASINGAM, S., M. RANJANI, R. VENKATACHALAPATHY et al. Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. , 1-63 [cit. 2021-06-25]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2020.1807450
- [63] LÖDER, Martin a Gunnar GERDTS. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine Anthropogenic Litter* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, , 201-227 [cit. 2020-10-02]. ISBN 978-3-319-16509-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-16510-3\_8
- [64] HIDALGO-RUZ, Valeria, Lars GUTOW, Richard THOMPSON a Martin THIEL. *Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification* [online]. 2012, **46**(6), 3060-3075 [cit. 2020-11-14]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es2031505
- [65] OKOFFO, Elvis, Stacey O'BRIEN, Francisca RIBEIRO et al. *Plastic particles in soil: state of the knowledge on sources, occurrence and distribution, analytical methods and ecological impacts* [online]. 2021, **23**(2), 240-274 [cit. 2021-05-03]. ISSN 2050-7887. Dostupné z: doi:10.1039/D0EM00312C
- [66] HURLEY, Rachel, Amy LUSHER, Marianne OLSEN a Luca NIZZETTO. *Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices* [online]. 2018, **52**(13), 7409-7417 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b01517
- [67] CRICHTON, Ellika, Marie NOËL, Esther GIES a Peter ROSS. A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. *Analytical Methods* [online]. 2017, **9**(9), 1419-1428 [cit. 2020-11-05]. ISSN 1759-9660. Dostupné z: doi:10.1039/C6AY02733D



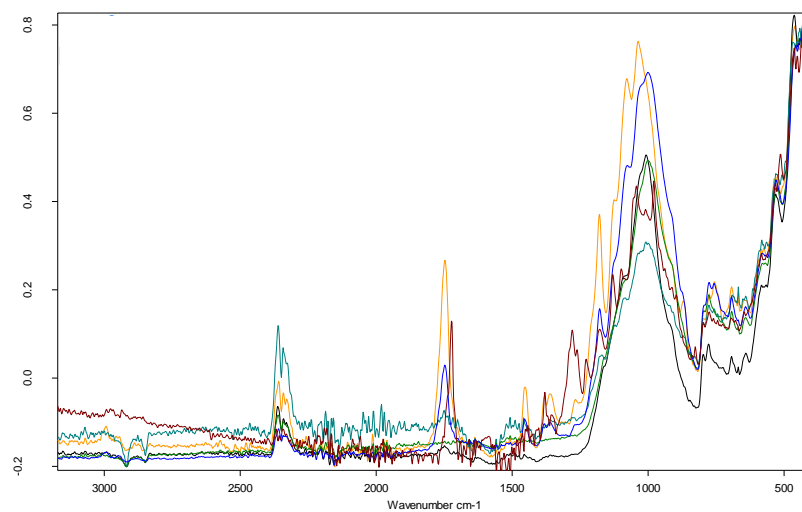
- [68] OLESEN, Kristina a Nikki VAN ALST. Analysis of Microplastics using FTIR Imaging. In: *Agilent* [online]. USA: Agilent Technologies, Inc., 2018 [cit. 2020-10-18]. Dostupné z: [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-8271EN\\_microplastics\\_ftir\\_application.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-8271EN_microplastics_ftir_application.pdf)
- [69] TAGG, A., J. HARRISON, Y. JU-NAM, M. SAPP, E. BRADLEY, C. SINCLAIR a J. OJEDA. Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chemical Communications* [online]. 2017, **53**(2), 372-375 [cit. 2021-07-01]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C6CC08798A
- [70] PEÑALVER, Rosa, Natalia ARROYO-MANZANARES, Ignacio LÓPEZ-GARCÍA a Manuel HERNÁNDEZ-CÓRDOBA. An overview of microplastics characterization by thermal analysis. *Chemosphere* [online]. 2020, **242** [cit. 2021-07-06]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125170
- [71] YU, Jianping, Pingya WANG, Fengli NI, James CIZDZIEL, Dongxu WU, Qiaoling ZHAO a Ying ZHOU. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2019, **145**, 153-160 [cit. 2021-07-06]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2019.05.037
- [72] DUEMICHEN, E., P. EISENTRAUT, M. CELINA a U. BRAUN. Automated thermal extraction-desorption gas chromatography mass spectrometry: A multifunctional tool for comprehensive characterization of polymers and their degradation products. *Journal of Chromatography A* [online]. 2019, **1592**, 133-142 [cit. 2021-07-06]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2019.01.033
- [73] SALZER, Reiner a Heinz SIESLER. *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. ISBN 978-3-527-31993-0.
- [74] Polylactic acid-polylipoic acid. In: *PubChem* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polylactic-acid-polylipoic-acid#section=MeSH-Entry-Terms>
- [75] Polyethylene terephthalate. In: *PubChem* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Polyethylene-terephthalate>
- [76] Polyhydroxybutyrate. In: *Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymers/poly3-hydroxybutyrate.html>
- [77] Hlinitá půda (kovy), zvýšený obsah rizikových prvků 80g. In: *Analytika* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://www.analytika.net/referencni-materialy/referencni-materialy-analytika/matricove-referencni-materialy/hlinita-puda-kovy-zvyseny-obsah-rizikovych-prvku-80g/>

- [78] Jílovito-hlinitá půda (kovy - normální úroveň) 80g. In: *Analytika* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://www.analytika.net/referencni-materialy/referencni-materialy-analytika/matricove-referencni-materialy/jilovito-hlinita-puda-kovy-normalni-uroven-80g-cs/>
- [79] Lehká písčité půda (kovy - normální úroveň) 80g. In: *Analytika* [online]. [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://www.analytika.net/referencni-materialy/referencni-materialy-analytika/matricove-referencni-materialy/jilovito-hlinita-puda-kovy-normalni-uroven-80g/>
- [80] COMPACT FT-IR SPECTROMETER ALPHA II. In: *Bruker* [online]. [cit. 2021-07-12]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>
- [81] ZHAO, Na, Zhi-sheng WU, Qiao ZHANG, Xin-yuan SHI, Qun MA a Yan-jiang QIAO. Optimization of Parameter Selection for Partial Least Squares Model Development. *Scientific Reports* [online]. 2015, 5(1) [cit. 2021-07-12]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep11647
- [82] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. *VŠCHT PRAHA* [online]. [cit. 2021-06-09]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [83] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE* [online]. In: . [cit. 2020-11-25]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [84] KAMENÍKOVÁ, Eliška. *Detekce PET mikroplastů v půdách* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-07-10]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115338>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

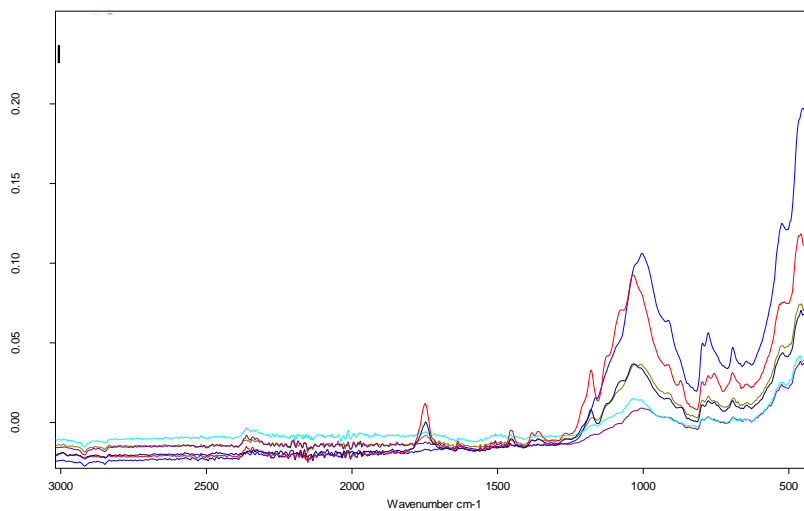
## 8 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

<b>FTIR</b>	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
<b>ATR</b>	Zoslabený úplný odraz (Attenuated total reflectance)
<b>DRIFT</b>	Difúzna odrazová infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
<b>IR</b>	Infračervené žiarenie
<b>PE</b>	polyetylén
<b>HDPE</b>	polyetylén s vysokou hustotou
<b>LDPE</b>	polyetylén s nízkou hustotou
<b>PET</b>	polyetyléntereftalát
<b>PP</b>	polypropylén
<b>PVC</b>	polyvinylchlorid
<b>PS</b>	polystyrén
<b>PU</b>	polyuretan
<b>PA</b>	polyamidy
<b>PLA</b>	polylactic acid
<b>PLLA</b>	poly(L-lactide)
<b>PDLA</b>	poly(D-lactide)
<b>ROP</b>	ring-opening polymerization
<b>PHB</b>	polyhydroxybutyrát
<b>PAHs</b>	polycyklické aromatické uhľovodíky
<b>VOCs</b>	tekavé organické zlúčeniny
<b>PCBs</b>	polychlórované bifenyly
<b>DDT</b>	dichlórdifenyltrichlóretán
<b>GC</b>	plynová chromatografia
<b>MS</b>	hmotnostná spektrometria
<b>TGA</b>	termogravimetrická analýza
<b>TD</b>	termálna desorpcia

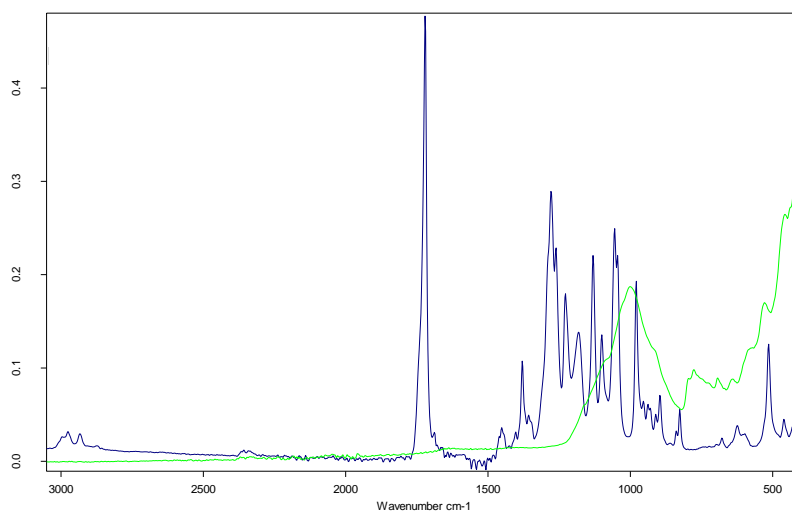
## 9 ZOZNAM PRÍLOH



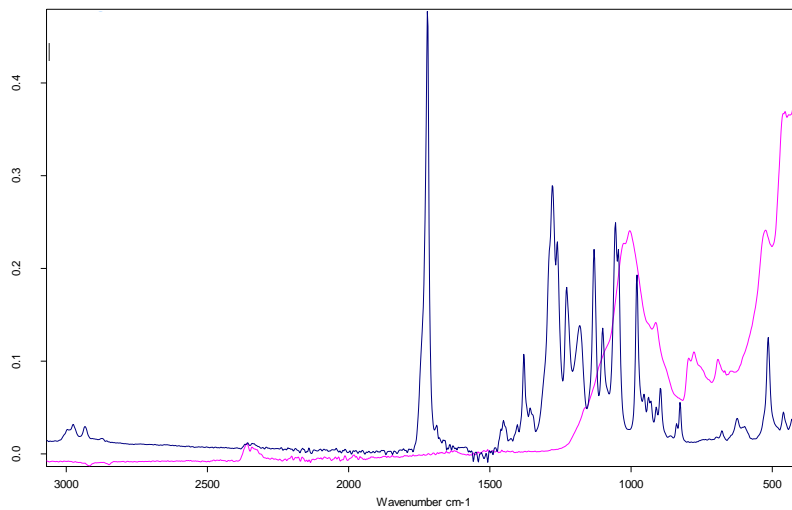
*Obr. 53: ATR-FTIR spektrum zmesi PLA a modelovej pôdy M31.*



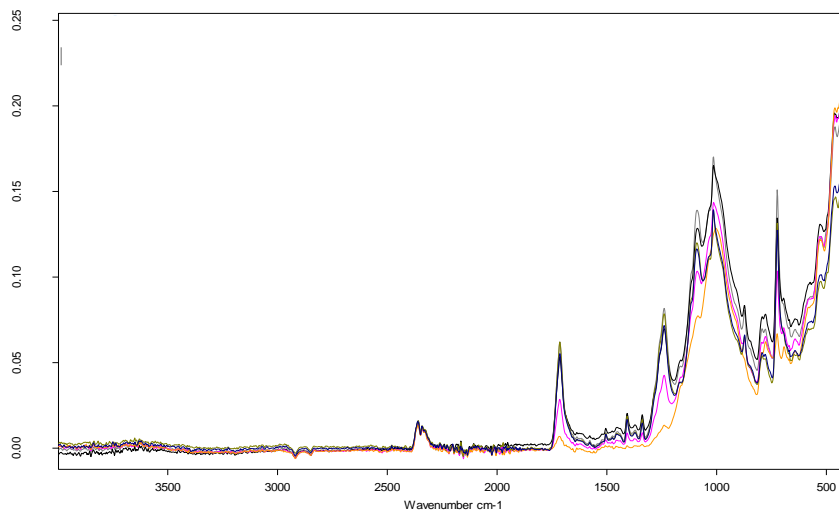
*Obr. 54: ATR-FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M33 a PLA.*



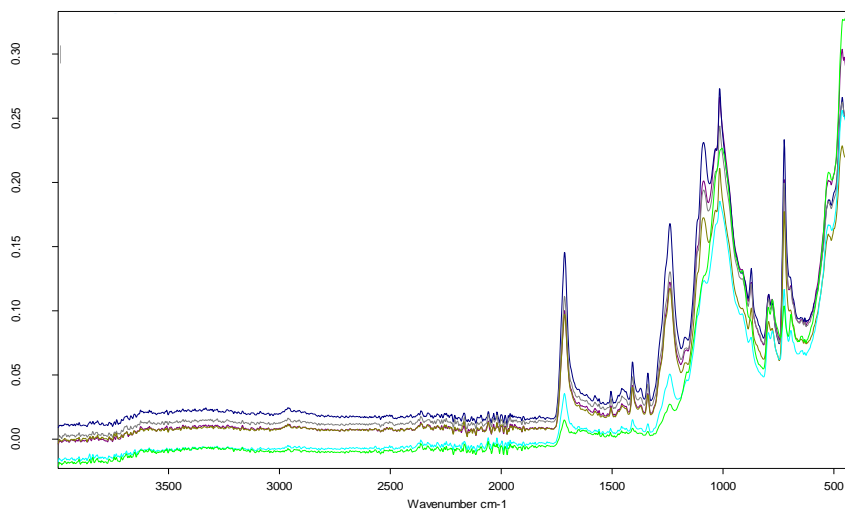
*Obr. 55: ATR-FTIR spektrá modelovej pôdy M31 a čistého PHB.*



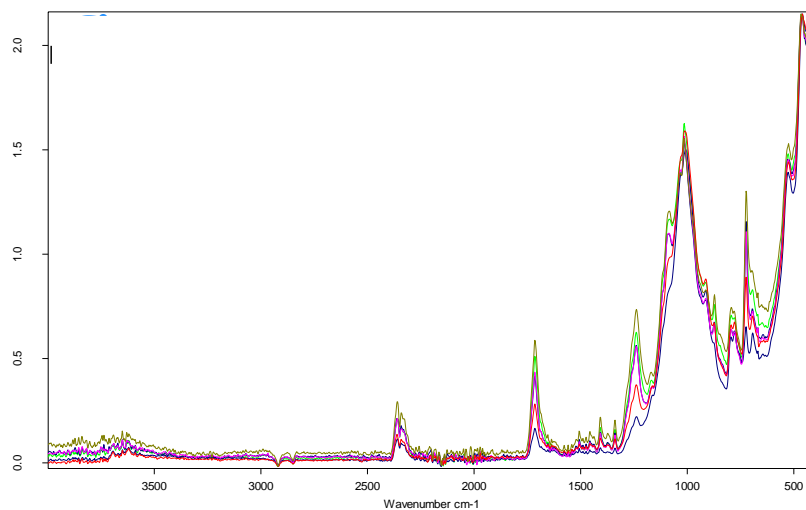
Obr. 56: ATR-FTIR spektrá modelovej pôdy M34 a čistého PHB.



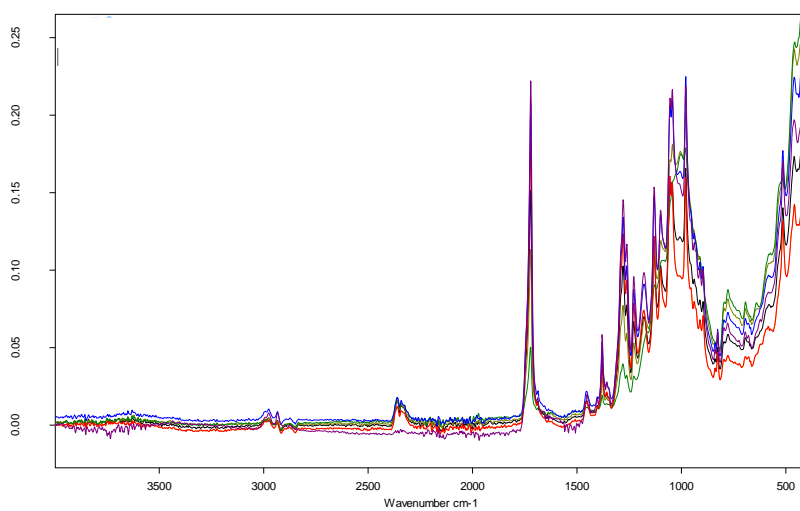
Obr. 57: ATR-FTIR spektrum zmesi PET a modelovej pôdy M31.



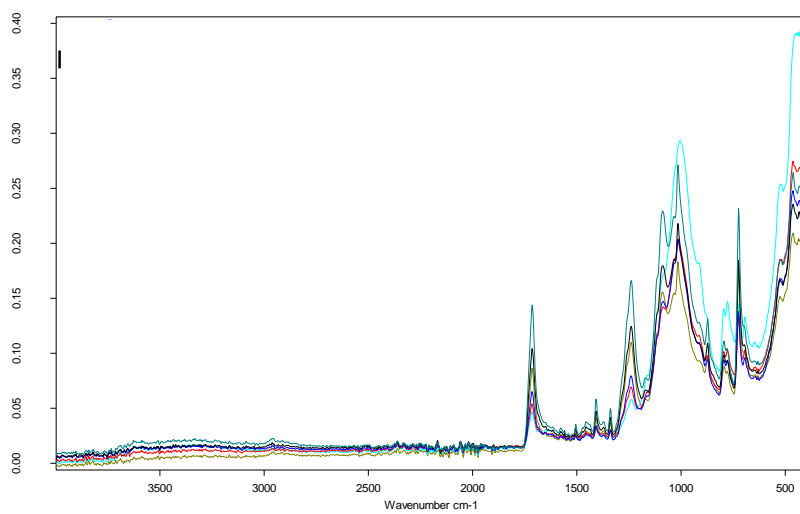
Obr. 58: ATR-FTIR spektrum zmesi PET a modelovej pôdy M33.



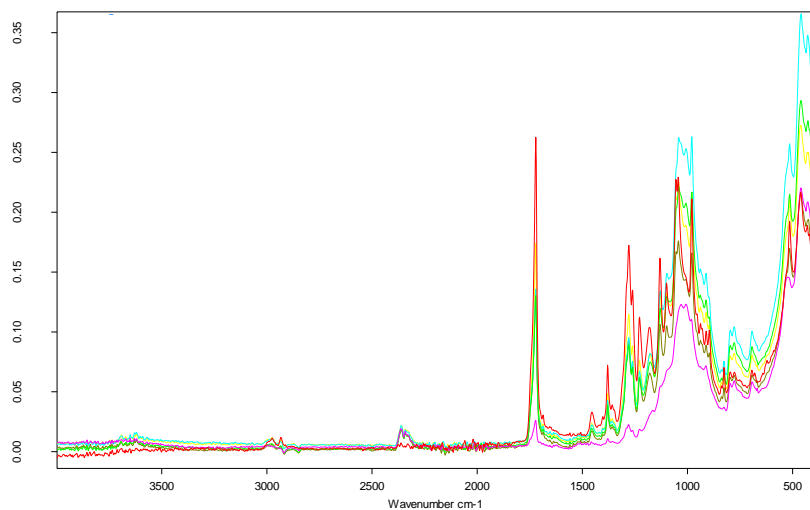
*Obr. 59: ATR-FTIR spektrum zmesi PET a modelovej pôdy M34.*



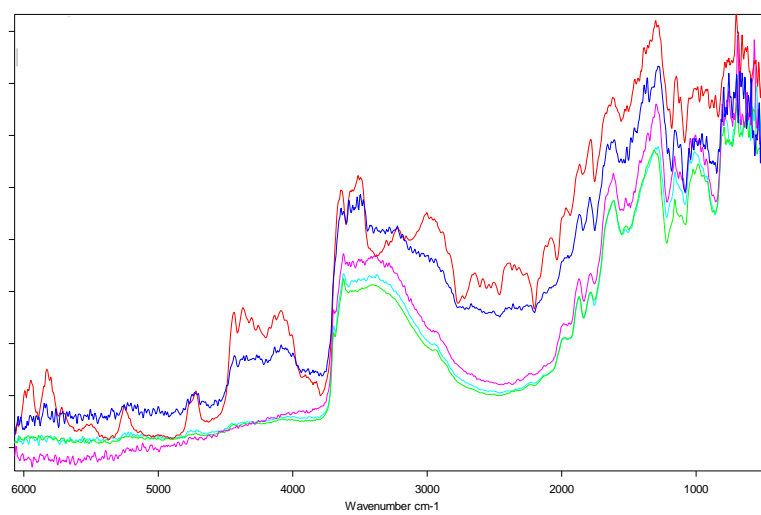
*Obr. 60: ATR-FTIR spektrum zmesi modelovej pôdy M31 a PHB.*



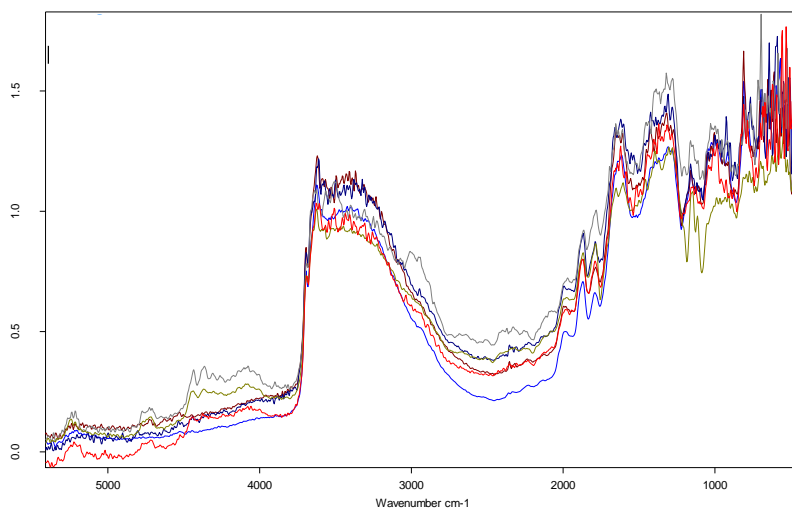
*Obr. 61: ATR-FTIR spektrum zmesi modelovej pôdy M33 a PHB.*



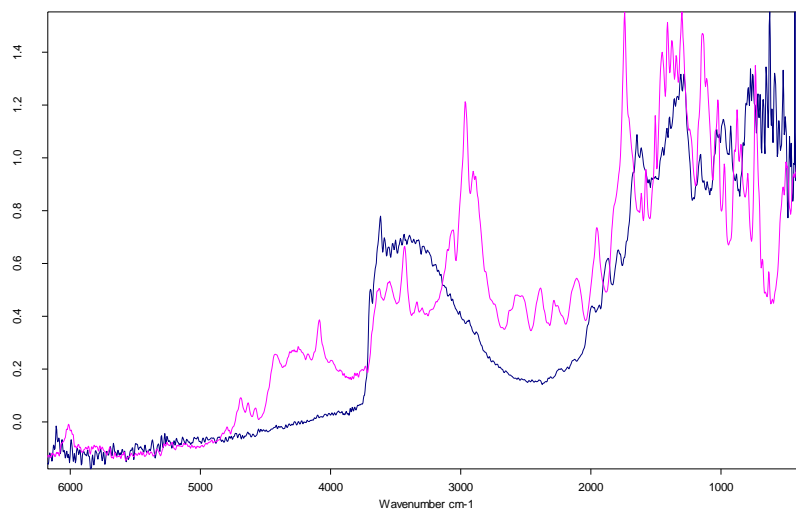
*Obr. 62: ATR-FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PHB.*



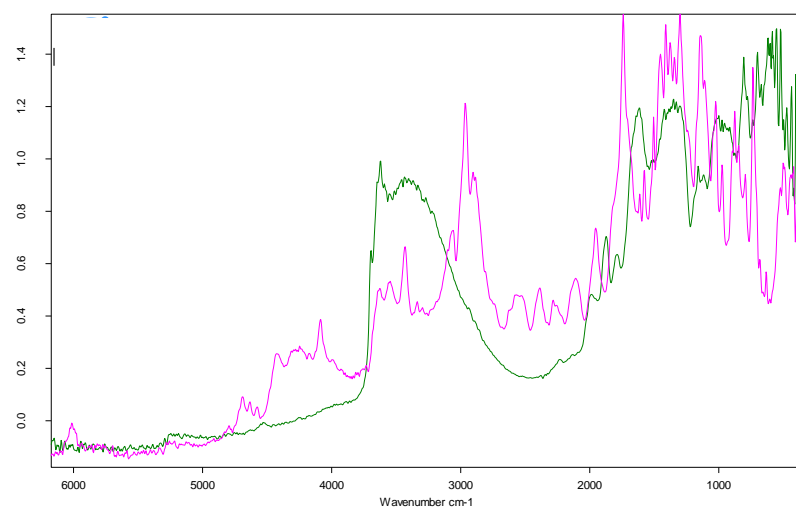
*Obr. 63: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M31 a PLA.*



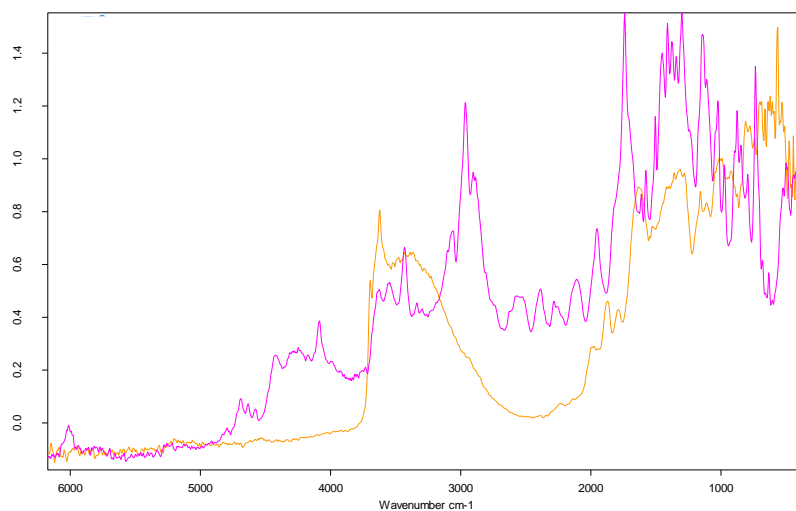
*Obr. 64: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M33 a PLA.*



Obr. 65: DRIFT spektrum modelovej pôdy M31 (modré) a čistého PET (ružové).

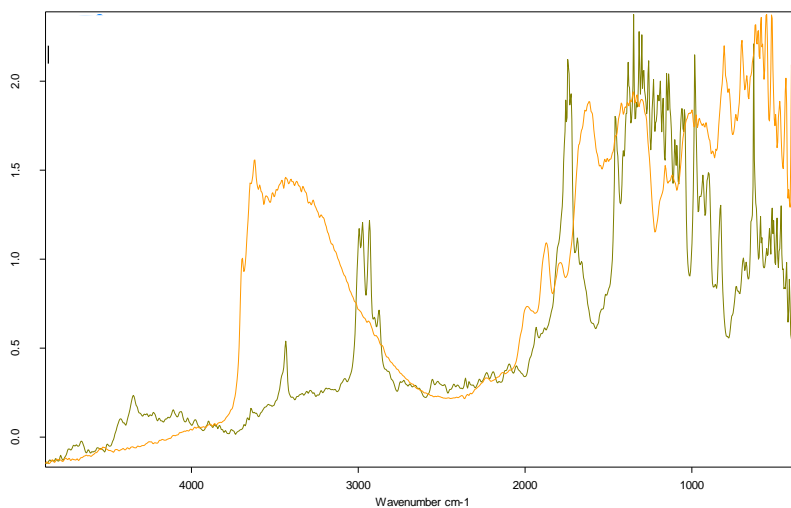


Obr. 66: DRIFT spektrum modelovej pôdy M33 (zelené) a čistého PET (ružové).

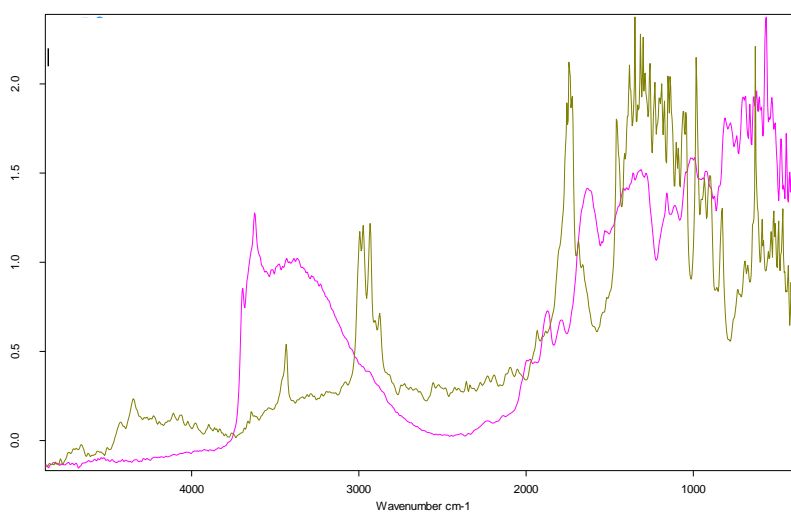


Obr. 67: DRIFT spektrum modelovej pôdy M34 (oranžové) a čistého PET (ružové).

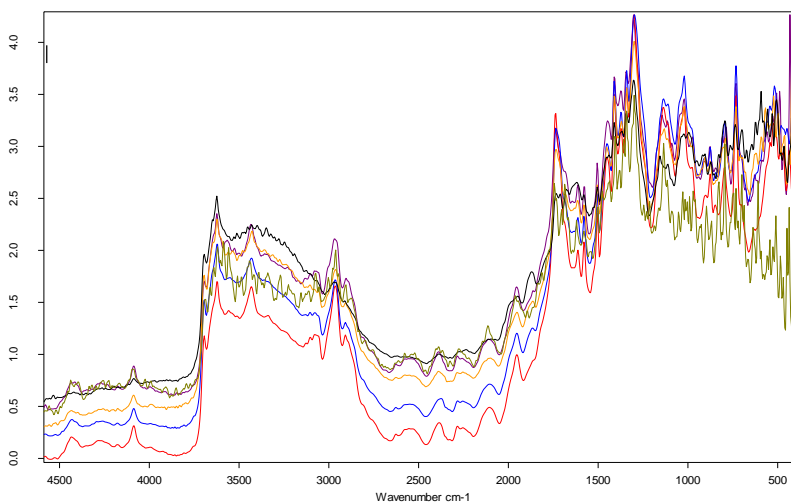




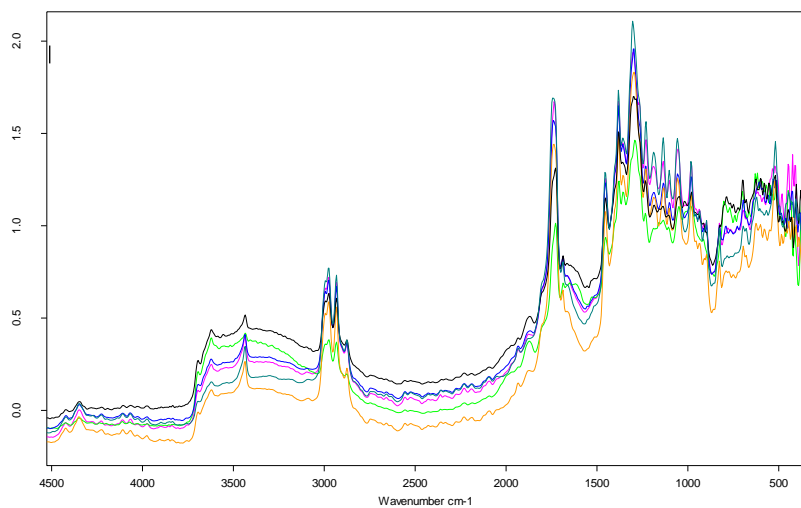
Obr. 68: DRIFT spektrum modelovej pôdy M33 (oranžové) a čistého PHB (zelené).



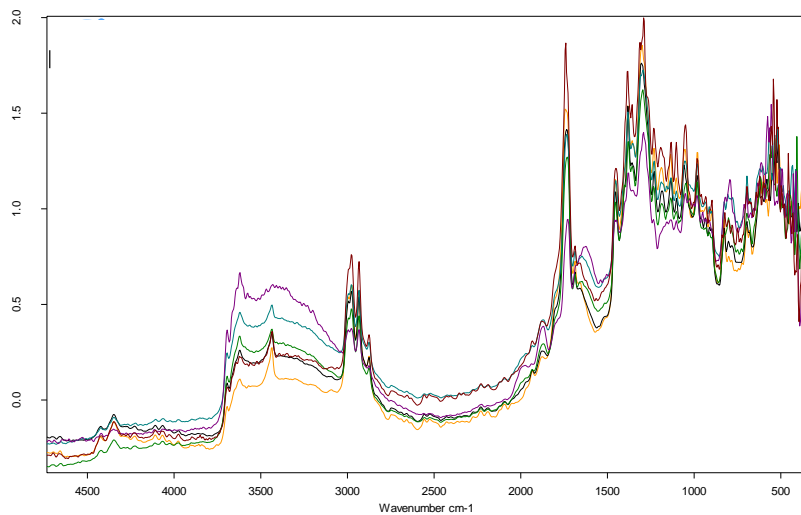
Obr. 69: DRIFT spektrum modelovej pôdy M34 (ružové) a čistého PHB (zelené).



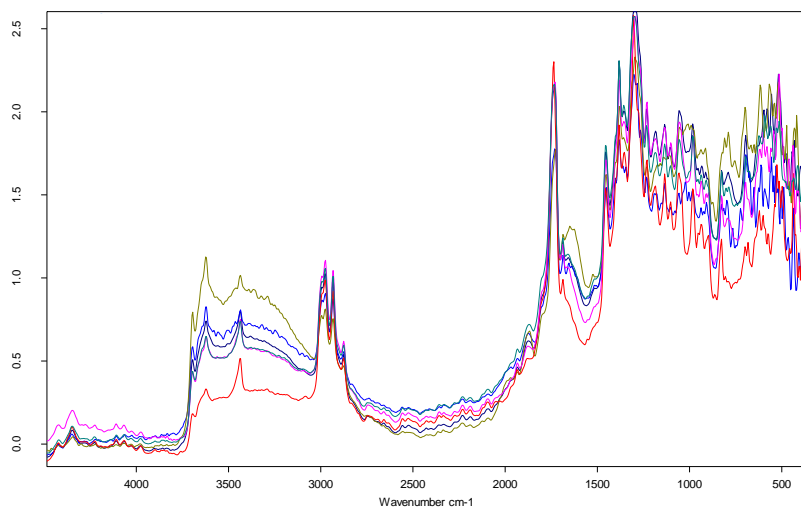
Obr. 70: DRIFT FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PET.



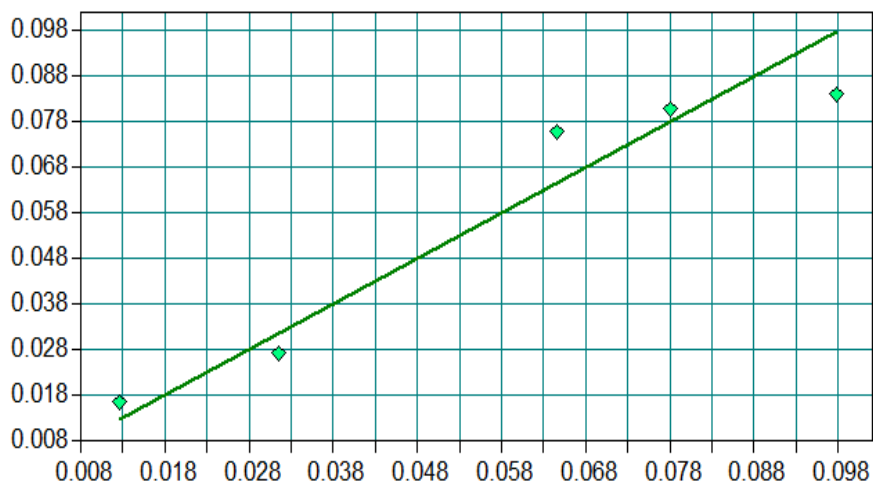
*Obr. 71: DRIFT FTIR spektrá zmesi modelovej pôdy M31 a PHB.*



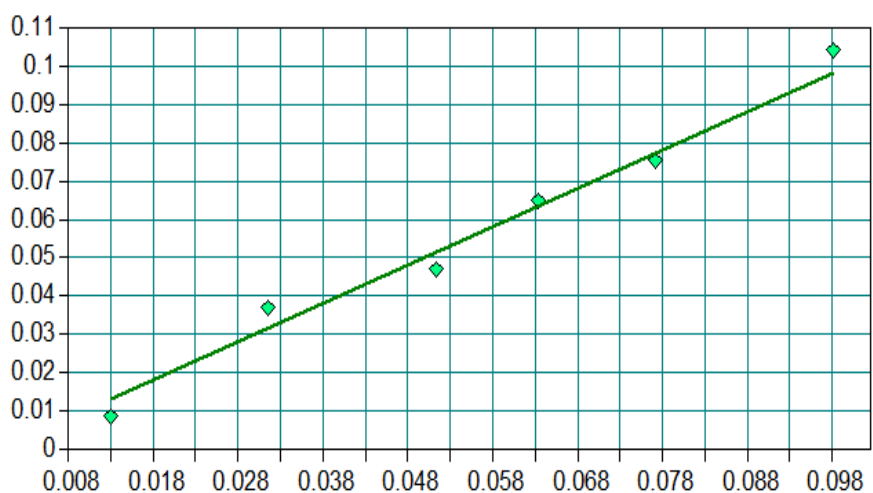
*Obr. 72: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M33 a PHB.*



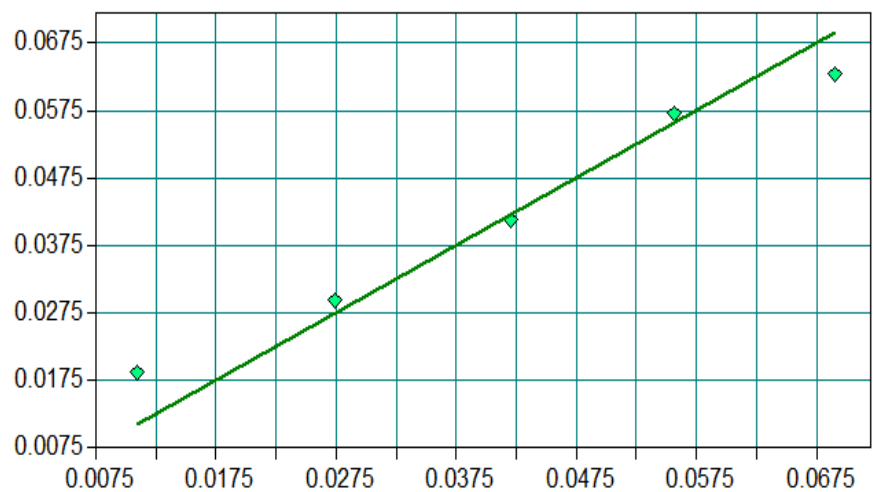
*Obr. 73: DRIFT spektrá zmesi modelovej pôdy M34 a PHB.*



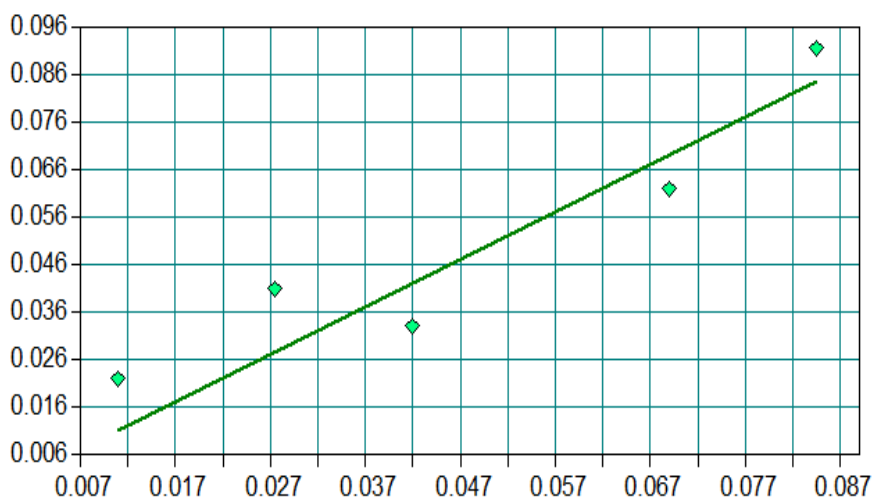
Obr. 74: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M34 a polyméru PET.



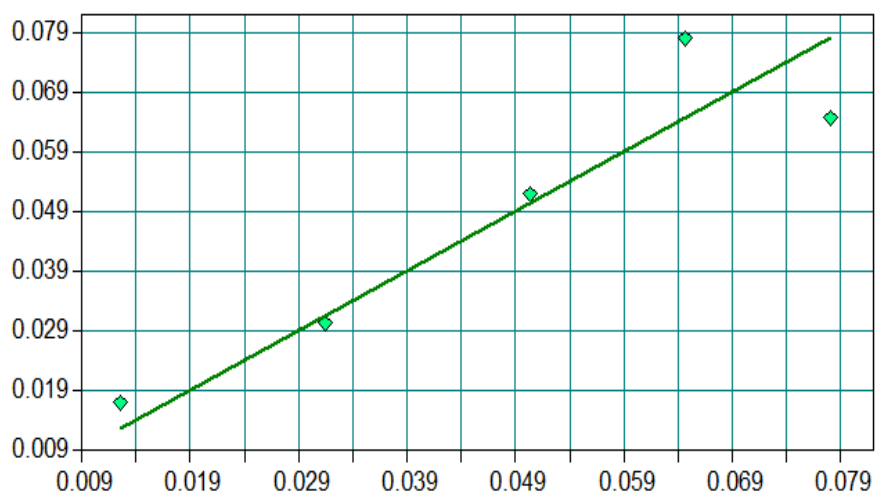
Obr. 75: Validácia modelu pre stanovenie teoretického obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M33 a polyméru PET.



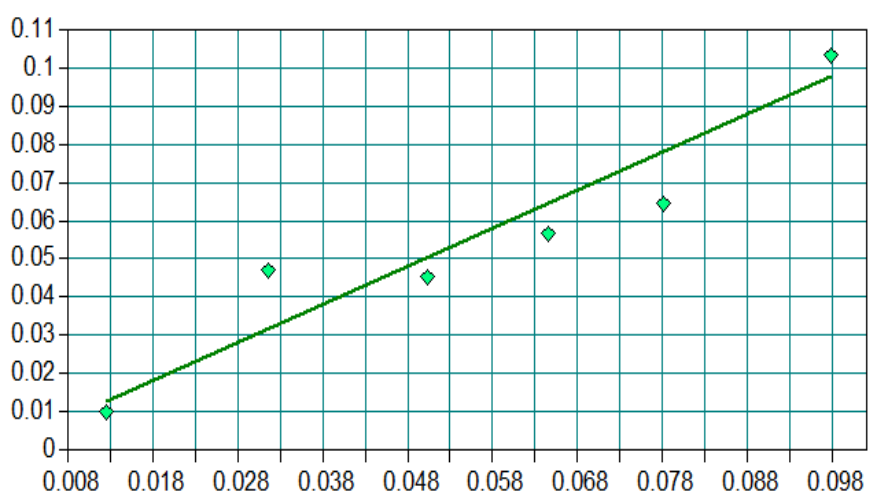
Obr. 76: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M31 a polyméru PHB.



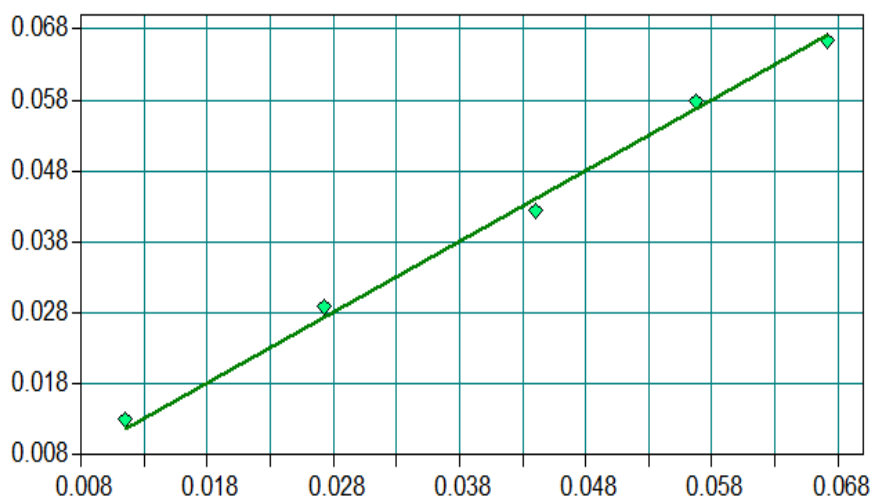
Obr. 77: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z ATR merania modelovej pôdy M34 a polyméru PHB.



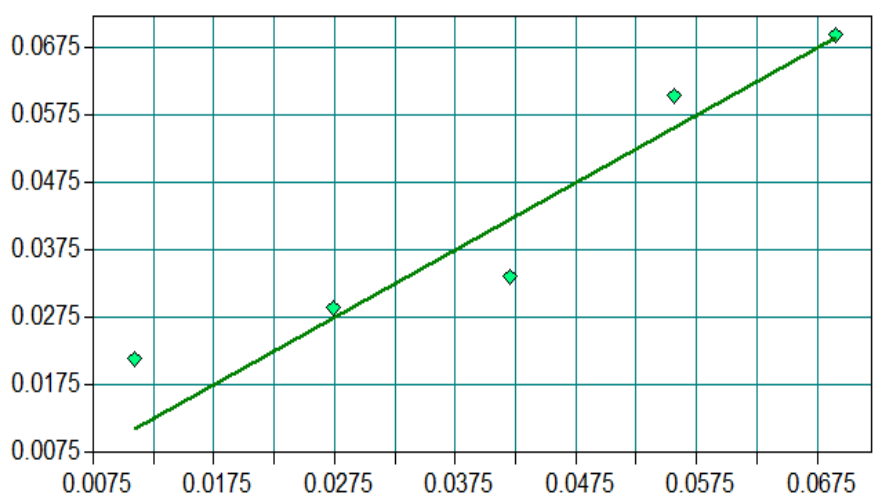
Obr. 78: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M31 a polyméru PET.



Obr. 79: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M34 a polyméru PET.



Obr. 80: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M31 a polyméru PHB.



Obr. 81: Validácia modelu pre stanovenie obsahu uhlíka v polyméri z dát z DRIFT merania modelovej pôdy M34 a polyméru PHB.