



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

**APLIKACE FTIR METOD PRO STANOVENÍ
MIKROPLASTŮ V PŮDÁCH**

APPLICATION OF FTIR METHODS FOR THE DETERMINATION OF MICROPLASTICS IN SOILS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ulyana Vishneuskaya

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1876/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Ulyana Vishneuskaya**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová**
Weissmannová, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Aplikace FTIR metod pro stanovení mikroplastů v půdách

Zadání bakalářské práce:

1. Analýza současného stavu poznání aplikace FTIR metody pro analýzu půdy s obsahem mikroplastů.
2. Příprava vzorků půd s mikroplasty.
3. FTIR analýza a interpretace výsledků.
4. Aplikace statistických metod pro zhodnocení půd s obsahem mikroplastů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Ulyana Vishneuskaya
studentka

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

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá aplikací metod infračervené spektroskopie (ATR-FTIR) a termické analýzy (py-GC/MS) pro stanovení mikroplastů v půdě. Součástí práce je analýza současného stavu poznání v oblasti výskytu mikroplastů v terestrickém prostředí, jejich přenosu v půdě a potenciálních rizik. Experimentální část zahrnuje přípravu vzorků směsi modelové půdy a PET o různých koncentracích a jejich analýzu pomocí ATR-FTIR a následnou izolaci PET ze vzorků směsi pomocí hustotní separace a analýzu metodou py-GC/MS. Na základě korelačních koeficientů, které ukazují míru korelace mezi naměřenými a skutečnými hodnotami, bylo posouzeno, že ATR-FTIR je vhodnější pro kvalitativní a kvantitativní analýzu mikroplastů v půdě, a proto tato metoda byla použita pro vyhodnocení reálných vzorků půd s obsahem PET.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the application of methods of infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and thermal analysis (py-GC/MS) for the determination of microplastics in soil. Part of the thesis is an analysis of the current state of knowledge in the field of occurrence of microplastics in the terrestrial environment, their transmission in the soil and potential risks. The experimental part includes the preparation of samples of a mixture of model soil and PET of different concentrations and their analysis using ATR-FTIR and further isolation of PET from the samples by density separation and analysis by the py-GC/MS method. Based on the correlation coefficients, which show the ratio between the measured and actual values, it was considered that ATR-FTIR is more suitable for qualitative and quantitative analysis of microplastics in soil, and therefore this method was used to evaluate real soil samples with PET.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mikroplasty, půda, FTIR, ATR, py-GC/MS, PET

KEYWORDS

Microplastics, soil, FTIR, ATR, py-GC/MS, PET

VISHNEUSKAYA, Ulyana. *Aplikace FTIR metod pro stanovení mikroplastů v půdách*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148706>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Ulyana Vishneuskaya

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vidoucí mé bakalářské práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmanové, Ph.D. za její čas, trpělivost, odborné rady a pomoc při psaní mé práce. Dále bych chtěla poděkovat prof. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za pomoc při měření a zpracování experimentální části.

OBSAH

1.	ÚVOD	7
2.	TEORITICKÁ ČÁST.....	8
2.1.	Půda	8
2.1.1.	Organická hmota půdy.....	9
2.2.	Plasty	9
2.2.1.	Typy plastů	10
2.2.2.	PET (polyethylentereftalát)	11
2.3.	Mikroplasty.....	11
2.3.1.	Primární a sekundární mikroplasty.....	12
2.3.2.	Tvar mikroplastů.....	13
2.3.3.	Velikost mikroplastů.....	13
2.4.	Zdroje a přenos mikroplastů	13
2.4.1.	Plastové mulčování.....	13
2.4.2.	Skládkování a skládky	13
2.4.3.	Čistírenský kal	13
2.4.4.	Kompost.....	14
2.4.5.	Zavlažování	14
2.4.6.	Doprava	14
2.5.	Přenos mikroplastů v půdě	15
2.6.	Vliv a potenciální rizika mikroplastů v půdních ekosystémech	15
2.7.	Analýza mikroplastů.....	16
2.7.1.	Separace mikroplastů.....	16
2.7.1.1.	Mikroplastová flotace.	16
2.7.1.2.	Hustotní separace	17
2.7.2.	Identifikace a charakterizace	19
2.7.2.1.	Mikroskopie	20
2.7.2.2.	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	20
2.7.2.3.	Ramanova spektrometrie	21
2.7.2.4.	Termická analýza	22
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1.	Vzorky	24
3.2.	Analýza mikroplastů pomocí ATR-FTIR.....	26
3.3.	Analýza mikroplastů pomocí py-GC/MS	27
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	30

4.1.	Vyhodnocení spekter metodou ATR-FTIR	30
4.1.1.	PET a modelová půda.....	33
4.2.	Py-GC/MS	38
4.3.	Výsledky měření reálních půd	45
5.	ZÁVĚR	50
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	51
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	62

1. ÚVOD

Plast je všudypřítomný materiál v různých aspektech každodenního života. Jeho jedinečné vlastnosti, jako je poměr pevnosti a hmotnosti a odolnosti proti rozkladu a cenová dostupnost, vedly k jeho širokému použití v mnoha průmyslových odvětvích. Rozsáhlá výroba a spotřeba plastových materiálů však přivedly k rostoucímu hromadění plastového odpadu v ekosystémech po celém světě.

Plastový odpad, zejména ve formě mikroplastů, se v posledních letech ukázal jako významný problém v oblasti životního prostředí. Mikroplasty, definované jako plastové částice o velikosti menší než 5 mm, mohou pocházet z různých zdrojů. Tyto drobné částice pronikly do ekosystémů, včetně vodních systémů, sedimentů, půd a dokonce i vzduchu.

Zatímco dopad mikroplastové kontaminace v mořském prostředí byl rozsáhle studován, přítomnost a důsledky mikroplastů v terestrických ekosystémech, zejména v půdách, si získává menší pozornost. Půda je domovem mnoho organismů a hraje zásadní roli v koloběhu živin. Infiltrace mikroplastů do půd vyvolává obavy z možných nepříznivých účinků celý půdní systém.

Pro řešení problémů spojených s kontaminací mikroplastů v půdách se stal nezbytným vývoj spolehlivých a účinných analytických technik pro detekci a kvantifikaci mikroplastů. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) se ukázala jako slibná metoda pro detekci a identifikaci mikroplastů a umožňuje rychlou a nedestruktivní analýzu složitých vzorků, což dává přehled o typech a množství mikroplastů přítomných v půdách. Další možností detekce a kvantifikace mikroplastů je termická analýza.

Cílem této bakalářské práce je příprava a analýza vzorků směsí PET a modelových a reálných půd a interpretace výsledků.

2. TEORITICKÁ ČÁST

2.1. Půda

Půda je tenká povrchová vrstva Země, která se průběžně tvoří půdotvornými procesy.

Půda je heterogenní směsí vzduchu, vody, anorganických a organických pevných látek a mikroorganismů (rostlinné i živočišné povahy). Půdu nelze považovat za obnovitelný přírodní zdroj. Vytvoření 1 cm půdy může trvat od 200 až 400 let a to za vhodných environmentálních a klimatických podmínek [1].

Půda tvoří svrchní část pevného zemského povrchu – pedosféru. Na půdu je třeba pohlížet jako na dynamický přírodní útvar, který se tvoří, vyvíjí a udržuje pod vlivem okolního prostředí [2].

Nejdůležitější vlastností půdy pro člověka je však její úrodnost, tedy schopnost zabezpečovat nezbytnými podmínkami existence a reprodukci rostlin a v závislosti na nich i živočichů a lidí [2]. Současné demografické výzkumy naznačují, že do roku 2100 lidská populace na Zemi dosáhne 9,6 až 12,3 miliard lidí a že tento růst bude pokračovat až po 22.století [3]. Je zřejmé, že všechny tyto miliardy lidí se budou spoléhat na potraviny vyrobené na zemědělských půdách [4]. Odhaduje se, že jedna až šest miliard hektarů (až 30%) půdy ve světě bylo degradováno, a proto je nezbytné tento zdroj respektovat a chránit [5].

Půda vzniká působením půdotvorných činitelů, které dělíme do dvou hlavních skupin. Jsou to půdotvorné faktory a podmínky půdotvorného procesu. Faktory působí při vzniku půd přímo, podmínky přes svůj vliv na půdotvorné faktory. Za půdotvorné faktory považujeme půdotvorný substrát (matečnou horninu), podnebí, biologický faktor, podzemní vodu a vliv člověka. K podmínkám půdotvorného procesu řadíme utváření terénu (reliéf) a čas (stáří půdy) [2].

Půdy jsou domovem více než 25 % veškeré biodiverzity země a podporují život na zemi a ve vodě, koloběh a zadržování živin, výrobu potravin, eliminaci znečištění a regulaci klimatu.

Půda hraje ústřední roli při udržování přírodních systémů a blahobytu člověka, nicméně k dnešnímu dni je biodiverzita půdy stále do značné míry ignorována v globálních agendách. Například, termín "biodiverzita půdy" není uvedena v žádné dokumentaci OSN, zatímco lesům, mokřadům a řekám je věnována větší pozornost [6]. Organismy žijící v půdě, včetně bakterií, hub, nematod, žížal, krtků a dokonce i kořenů rostlin tvoří většinu živé biomasy na Zemi [7]. Aktivita a komplexní interakce půdních organismů poskytují základ pro mnoho funkcí ekosystémů, včetně koloběhu živin, boje proti patogenům, průniku vody, základů potravinových sítí a podpory agroekosystémů [6]. Kromě toho půdní fauna a mikroorganismy rozkládají mrtvý rostlinný a živočišný materiál a přeměňují ho do forem snadno využitelných a dostupných pro živé organismy [8].

Stejně jako většina zdrojů, na které člověk spoléhá, jsou půdy a půdní biodiverzita ohroženy kvůli degradačním procesům, klimatickým změnám, znečištění, urbanizaci a nadměrnému využívání [9].

2.1.1. Organická hmota půdy

Organická hmota půdy (SOM) je jakýkoli materiál původně produkovaný živými organismy (rostlinami nebo zvířaty), který se vrací do půdy a prochází procesem rozkladu. V každém okamžiku se skládá z řady materiálů, od nepoškozených původních tkání rostlin a zvířat až po podstatně rozloženou směs látek známou jako humus.

Většina organické hmoty půdy pochází z rostlinných tkání. Rostlinné zbytky obsahují 60 až 90 % vlhkosti. Zbývající suchý podíl se skládá z uhlíku (C), kyslíku (O), vodíku (H) a malých množství síry (S), dusíku (N), fosforu (P), draslíku (K), vápníku (Ca) a hořčíku (Mg). Zatímco tyto živiny jsou přítomny v malých množstvích, jsou velmi důležité z hlediska řízení úrodnosti půdy.

Organická hmota v půdě plní několik funkcí, ovlivňuje jak chemické, tak fyzikální vlastnosti půdy, stejně jako její celkový stav. Vlastnosti, které jsou ovlivněny organickou hmotou půdy, zahrnují: půdní strukturu, schopnost zadržovat vlhkost, rozmanitost a aktivitu půdních organismů a dostupnost živin. Určitý vliv mají mimo jiné chemické přísady, hnojiva, pesticidy, herbicidy a jiné antropogenní látky, jako jsou např. plasty a mikroplasty [10].

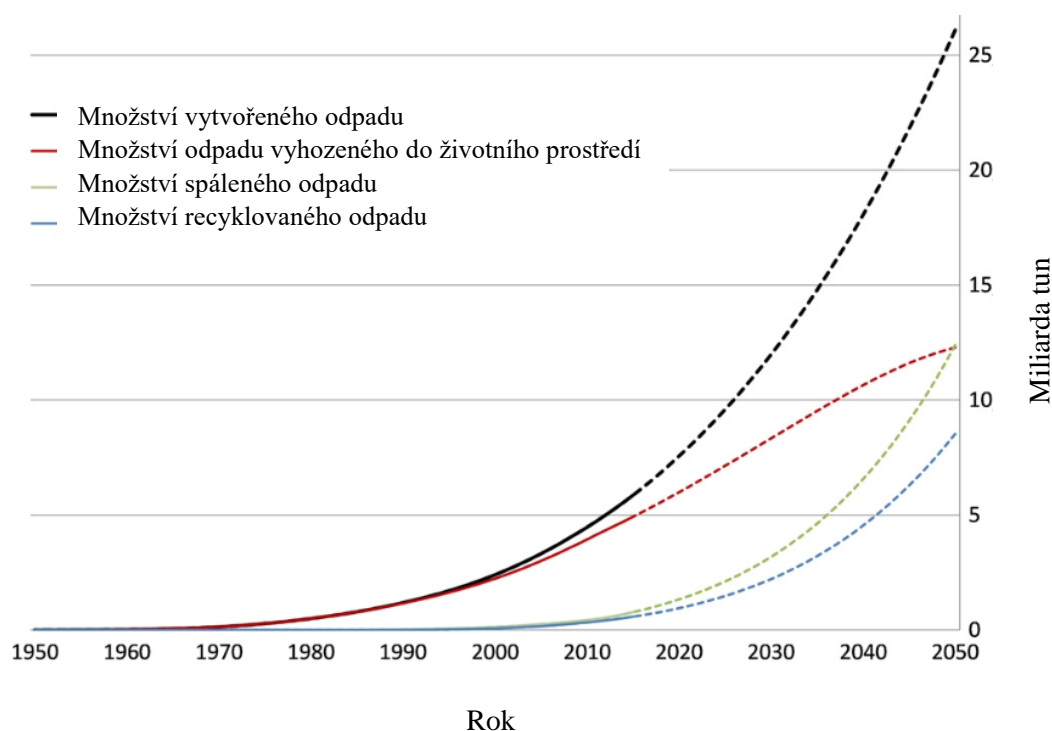
Na základě toho můžeme dospět k závěru, že půda je nenahraditelnou součástí prostředí, která poskytuje podmínky pro existenci velkého množství živých organismů. Proto je tak důležité sledovat a zkoumat znečištění a kontaminace půdy.

2.2. Plasty

Polymer je látka s velkými molekulami, které obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. V určitém stádiu zpracování se nachází v kapalném stavu, který umožňuje udělit tvar budoucímu výrobku, jenž slouží v prakticky tuhém stavu.

Plast je polymer, který za běžných podmínek je většinou tvrdý, často křehký, jeho deformace nebývá vratná [11].

Díky své všestrannosti, relativní nízké ceně, poměru pevnosti a hmotnosti a odolnosti proti rozkladu se plasty široce využívají v nejrůznějších průmyslových odvětvích, například ve výrobě obalů, textilu, vozidel, stavebních materiálů a spotřebitelského zboží pro domácnost [12]. Pouze kategorie obalů a kontejnerů tvoří 14 milionů tun z 35,4 milionu tun plastů vyrobených ve Spojených státech v roce 2018 [13], přičemž celosvětová výroba plastů v roce 2020 činila 367 milionů tun [14]. Podle současné výroby plastů a manipulace s odpady se odhaduje, že do roku 2050 akumulace plastového odpadu do životního prostředí přiblíží zhruba 12 miliardám tun [15].



Obrázek 1: Souhrnná tvorba a likvidace plastového odpadu. Plné čáry ukazují historická data od roku 1950 do roku 2015; přerušované čáry ukazují projekce historických trendů do roku 2050 [15].

Vysoká produkce plastů a jejich relativně dlouhý poločas rozpadu způsobily skutečnost, že se plasty staly všudypřítomnými v životním prostředí [16]. Zdá se, že na Zemi neexistuje ekosystém, který by nebyl kontaminován plasty, výjimkou nejsou ani nejhlubší oceány, nejvyšší hory a póly [17]. Například Talukdar a kol. (2023) popsal výskyt plastů v Himálajských ledovcích [18].

2.2.1. Typy plastů

Identifikace plastů má velký význam pro sledování zdrojů znečištění. Mezi běžné typy polymerů nacházející se v půdě patří polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyamid (PA), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC) a polyethyltereftalát (PET). PE a PP jsou typy polymerů, které se nejčastěji vyskytují v půdě [19]. PE, PET a PVC jsou zastoupeny v půdě, jako průhledné, zelené a černé fólie, které se tvoří z takzvaných mulčovacích plastových fólií používaných v zemědělství [20].

Tabulka 1: Nejpoužívanější typy plastů a jejich strukturní vzorce [11; 19].

Typ plastu	Strukturní vzorec
Polyethyltereftalát (PET)	$\left[\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \right]_n$
Polyethylen (PE)	$\left[\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \right]_n$

Polypropylen (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---} \end{array} \right]_n$
Polyvinylchlorid (PVC)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ \text{---C---} & \text{---C---} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
Polystyren (PS)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$

2.2.2. PET (polyethylentereftalát)

Polyethylentereftalát byl původně surovinou hlavně k výrobě vláken a v menším rozsahu k výrobě fólií. Vlákná se zpracovávají na spotřební textilie, technické tkaniny a lana, používají se i k oplétání vodičů elektrického proudu a jako jiné výztuže polymerních materiálů. Dnes se s polyethylentereftalátem setkáváme opticky nejčastěji ve formě lahví, vyráběných vstřikovacím vyfukováním, sloužících k balení kapalného zboží, především nápojů, kde se již dokonce vžil pojem „PET lahev“.

Výroba polyethylentereftalátu z polykondenzátu kyseliny tereftalové a ethylenglykolu je většinou dvoufázová. V první fázi se dimethyltereftalát transesterifikuje ethylenglykolem za uvolnění methylalkoholu. Ve druhé pak teprve vzniká polymer za vydestilování přebytečného ethylenglykolu. Teplota při transesterifikaci dimethyltereftalátu ethylenglykolem se pohybuje mezi 190 °C až 195 °C, protože pod 180 °C probíhá reakce velmi pomalu a při 197 °C ethylenglykol vře [11].

2.3. Mikroplasty

Hromadná výroba a rozsáhlé využití plastů a jejich derivátů vedou k uvolnění velkého množství vyhozených plastových výrobků do životního prostředí, kde se nadále hromadí kvůli jejich nízké míře recyklace a dlouhé životnosti. Omezená a nevhodná likvidace plastového odpadu však vedla k nápadnému nahromadění zbytků polymerů v prostředí, kde jsou vystaveny systematické fragmentaci způsobené především ultrafialovým zářením (UV) a mechanickým opotřebením z otěru [20]. Velké kusy plastů se postupně rozpadají na mikroplasty (<5 mm), které jsou velmi odolnými organickými znečišťujícími látkami a přitahují pozornost celého světa kvůli jejich malé velikosti částic a potenciálním hrozbám pro ekosystém. Takže pojem mikroplasty lze definovat jako plastové částice o velikosti menší než 5 mm [21].

V posledních 5-10 letech je znečištění ekosystémů mikroplasty více zkoumáno, přičemž se zaměřuje ve větší míře na aquatické ekosystémy, zejména moře a oceány [22]. Osud mikroplastů a jejich dopad na terestrické ekosystémy získává mnohem méně pozornosti [23].

Půdní ekosystémy poskytují řadu důležitých ekosystémových funkcí, jako jsou rozklad a koloběh organické hmoty, výroba potravin, tvorba půdy, udržování půdní struktury, výměna plynu a vazba uhlíku [24]. V důsledku tohoto je třeba vyhodnocovat potenciální riziko mikroplastů pro půdní ekosystémy pomocí objevujících se údajů o dopadu mikroplastů na půdní ekosystémy a na půdní biotu [12].

Vzhledem k tomu, že většina plastových odpadů je tvořena a vypouštěna na Zemi, je však velmi překvapující, že se výzkum mikroplastů právě nedávno začal zabývat terestrickými systémy [25]. Jakmile se mikroplasty akumulují v půdě, mohou být uvolněny rostlinami a přenášeny přes potravní řetězec až k člověku. Původ a potenciální způsoby, jak se mikroplasty dostanou do půdy, jsou však rozmanité, včetně použití kalu z čištění odpadních vod a kompostu, zavlažování, plastového mulčování a atmosférického srážení. Zejména městské a zemědělské půdy jsou považovány za náchylné ke kontaminaci mikroplasty, protože jsou nejčastěji vystaveny antropogenním aktivitám [26].

Mikroplasty byly objeveny v půdě v celosvětovém měřítku, včetně Asie, Evropy, Severní Ameriky, Afriky a Oceánie. Obsah mikroplastů se v různých vzorcích pohybuje od téměř nuly do desítek tisíc na kilogram [27].

Korelace mezi typy a výskytem zjištěných mikroplastů a regionální činností člověka umožňují zkoumat původ mikroplastů v půdě [28]. Navíc dopad mikroplastů na půdní systémy záleží na jejich typu [29]. Například zemědělská půda může být silně ovlivněna plastovými fóliemi [30]. Kromě toho mohou různé charakteristiky mikroplastů ovlivnit jejich přesun a další osud [31].

2.3.1. Primární a sekundární mikroplasty

Rozlišují se dvě kategorie mikroplastů - primární a sekundární. Primární mikroplasty jsou speciálně vyráběny v rozsahu velikostí < 5 mm, například ty, které se používají v průmyslových brusivech pro pískování, nebo v produktech osobní péče, jako jsou exfoliační částice v kosmetických přípravcích a čisticích prostředcích obsahujících polyethylenové "mikrokuličky" [32]. Vzhledem k jejich nepříznivým účinkům na životní prostředí byl prodej kosmetických přípravků obsahujících mikroplasty zakázán v několika zemích, například v Kanadě a Spojených státech [33].

Sekundární mikroplasty vznikají v důsledku fragmentace větších plastů [32]. Plasty jsou citlivé na účinky UV záření a vysoké teploty, které mohou způsobit chemické změny, díky nimž jsou plasty křehké a tím náchylnější k fragmentaci. Fragmentace zvyšuje povrchovou plochu a počet částic na jednotku hmotnosti. Jak vystavení slunečnímu záření, tak působení vln jsou primárními příčinami fragmentace v mořských vodách. Na souši, zejména na povrchu půdy, se předpokládá, že k fragmentaci plastů dochází v důsledku přímého vystavení UV záření, podporovaného také teplotními výkyvy, které budou obecně větší než výkyvy v mořské vodě [22]. Další zdroj sekundárních mikroplastů je ze syntetických tkanin, které mohou během praní zbavit až 1900 vláken z oděvů [34]. Přestože patří mikrovlákna mezi sekundární částice, budou uvolňována do životního prostředí spolu s primárními mikroplasty prostřednictvím odpadních vod a aplikací kalů. Proto v tomto ohledu může být osud a transport těchto vláken těsněji spojen s osudem primárních mikroplastů na základě podobných cest uvolňování [32].

2.3.2. Tvar mikroplastů

Tvary pozorovaných mikroplastů se obecně dělí na pelety/sférule, fragment/list, pěnu, vlákno a film [35]. Fragmenty a vlákna tvoří drtivý podíl ve většině studií vlivu mikroplastů na životní prostředí. Fragmenty mikroplastů obvykle pochází z plastových obalů a plastového odpadu [19]. To znamená, že velké plastové kusy mohou být rozděleny a rozloženy na mikroplastové fragmenty působením síly mechanického otěru, ultrafialového záření a biodegradace [36]. Vlákna jsou také dominantní formou, což pravděpodobně úzce souvisí se zvýšenou produkcí syntetických vláken (oblečení, čalounění nábytku nebo koberce, a jiné) [37]. Částice pelet se vztahují k výrobkům osobní péče, včetně kosmetiky a čisticích prostředků [35].

2.3.3. Velikost mikroplastů

Velikost mikroplastů se v různých studiích značně liší. Mikroplasty s malými rozměry částic (méně než 1 mm) se široce vyskytují v půdním prostředí [38]. Tyto mikroplasty malé velikosti jsou pro organismy škodlivější, protože mají velkou plochu pro absorpci toxických sloučenin a chemikálií a jsou pravděpodobněji konzumovány živočichy [35].

2.4. Zdroje a přenos mikroplastů

2.4.1. Plastové mulčování

Mulčovací fólie, která se skládá z polyvinylchloridu (PVC) a polyethylenu (PE), se stala široce používanou technologií ve světové zemědělské výrobě díky svým ekonomickým výhodám, jako jsou například zvýšení sklizně, zlepšení kvality ovoce a zvýšení efektivity používání vody. Světový trh zemědělských plastových fólií v roce 2016 činil 4 miliony tun a očekává se, že do roku 2030 bude růst o 5,6 % ročně. Přibližně 20 milionů hektarů zemědělské půdy po celém světě je pokryto plastovými mulčovacími foliemi, jehož největší podíl připadá na Čínu (přibližně 90 %). Odstranění všech mulčovacích fólií ze zemědělské půdy je časově náročné, takže mulčovací fólie nebo jejich části často úmyslně nebo neúmyslně zůstávají na zemědělské půdě. Velké kusy plastového mulče, které zůstávají na povrchu zemědělské půdy, jsou vystaveny přímému působení ultrafialového světla, což způsobuje fotodegradaci. Kromě toho jsou plastové fragmenty pohřbené v terénu vystaveny dalšímu mechanickému rozkladu kvůli cyklu zmrazení a rozmrazování, tlaku a interakce s půdními organismy [39].

2.4.2. Skládkování a skládky

Mikroplasty mohou být také tvořeny velkým množstvím plastového odpadu [40]. Odhaduje se, že v letech 1950 až 2015 ve světě bylo vyrobeno přibližně 6,3 miliardy tun plastového odpadu, z toho 4,97 miliardy tun se nahromadilo na skládkách a v přírodním prostředí [15]. Špatně spravované plastové odpadky jsou obvykle rozptýleny v blízkosti silnic, v půdě nebo na nelegálních skládkách [41].

2.4.3. Čistírenský kal

Použití kalu z procesu čištění odpadních vod vede ke zvýšení kontaminace mikroplasty [42]. Do čistírny odpadních vod se mikroplasty dostávají několika způsoby. Mikroplasty z čisticích,

pracích prostředků a prostředků osobní péče spolu s polymerními vlákny, které se uvolňují při praní textilních tkanin, stejně jako mikroplasty, které se uvolňují z pneumatik automobilů a dopravy, se pak dostávají do odpadních vod. Tyto mikroplasty proudí a usazují se v procesu čištění odpadních vod a dostávají do čistírenského kalu [43]. Jako konečný produkt čistírny odpadních vod je kal bohatý na organické látky a mikroelementy, takže se obvykle používá jako hnojivo a aplikuje se na zemědělskou půdu [40]. Kromě toho se část kalu nesprávně vypouští, což může také zhoršit znečištění půdy mikroplasty. Přestože se množství mikroplastů, které jsou hlášeny, liší, je nepochybným faktem, že použití kalu způsobí kontaminaci půd mikroplasty [19].

2.4.4. Kompost

Aplikace kompostu do půdy může také poskytnout cestu k tomu, aby se mikroplasty dostaly do půdy. Obecně platí, že se organický odpad po kompostování a fermentaci se aplikuje na zemědělskou půdu jako hnojivo, aby se zajistilo opakované použití živin, mikroelementů a humusu. V zásadě jde o ekologicky šetrnou metodu zemědělské výroby. Bylo však uvedeno, že komposty z biologického odpadu obsahují plasty v důsledku nesprávné recyklace a nedostatečné klasifikace odpadů. V továrně na výrobu kompostu v Bonnu je obsah plastových fragmentů viditelných pouhým okem byl naměřen na 2,38-180 mg/kg, což potvrzuje existenci mikroplastů v organickém kompostu [40].

2.4.5. Zavlažování

Přítomnost mikroplastů ve vodních zdrojích používaných pro zemědělské zavlažování už je potvrzená některými studii [44]. Po celém světě jsou řeky, jezera, vodní nádrže a podzemní vody hlavními vodními zdroji pro zavlažování a v některých oblastech, kde je nedostatek vody, se odpadní voda také používá k zavlažování [40]. I když v procesu čištění odpadních vod může být odstraněno velké množství mikroplastů, jsou v ní stejně stále vysoké koncentrace mikroplastů [45]. Dosud potvrdily rozsáhlé a podrobné studie přítomnost vysokých hladin mikroplastů ve vodních zdrojích [46]. Mikroplasty skryté v nich jsou přenášeny do půdy zavlažováním, čímž se vytvoří zdroj mikroplastů v půdě [19].

Kromě záměrného zavlažování lze zařadit městské odtoky a záplavy mezi výrazné způsoby přenosu a akumulace jak makroplastů, tak mikroplastů v půdě [40].

2.4.6. Doprava

Globální mikroplastové emise z opotřebení pneumatik silničních vozidel se odhadují na 0,81 kg na obyvatele za rok a je to hlavně syntetický kaučuk. Kromě silničního provozu produkuje opotřebení pneumatik letadel a jiných vozidel také některé mikroplastové částice [47]. Kim a kol. (2022) uvádí, že částice pneumatik mohou ovlivnit půdní prostředí změnou vlastností půdy a vyluhováním chemikálií, což způsobuje nepříznivé účinky na půdní organismy [48].

2.5. Přenos mikroplastů v půdě

Migrace je velmi důležitý faktor při rozšiřování vlivu mikroplastů v půdě, zahrnuje horizontální a vertikální migraci, biologický a nebiologický transport [35]. Mikroplasty v povrchové vrstvě půdy mohou být přenášeny povrchovým odtokem nebo větrem [49]. Přítomnost mikroplastů v hlubokých vrstvách půdy naznačuje vertikální migraci mikroplastů [50]. Porézní povaha půdy umožňuje mikroplastům v rozmezí mikronů se transportovat vyluhováním. Kromě toho výskyt trhlin v půdě způsobený suchým klimatem poskytuje mikroplastům přístup do hlubokých vrstev půdy [49]. Pokud jde o větší mikroplasty, způsobují jejich migraci do půdy i vnější faktory, jako například zemědělská činnost. Současně bioturbace kořenů rostlin v půdě může také ovlivnit tento proces. Půdní fauna také může podporovat vertikální a horizontální přenos mikroplastů v půdě [42]. Bylo zjištěno, že žížaly a druhy kolembolů přenášejí a dispergují mikroplasty buď adhezí nebo vylučováním [29]. Carlin a kol. (2020) zkoumal akumulaci mikroplastů v gastrointestinálním traktu dravých ptáků, kteří se mohou živit malými savci, obojživelníky, červy a hmyzem, a ukázal, že velcí predátoři s více úrovněmi nutriční struktury mají vyšší úroveň mikroplastů [51].

2.6. Vliv a potenciální rizika mikroplastů v půdních ekosystémech

Mikroplasty mohou ovlivnit biofyzikální vlastnosti půdy tím, že ovlivňují pH, strukturu půdy a její úrodnost.

V současné době není příliš mnoho informací o tom, jak rostliny reagují na existenci mikroplastů. Nedávno provedená studie potvrzuje, že přidání mikroplastu změní fyzikální parametry půdy, čímž ovlivní hydrodynamiku a mikrobiální aktivitu v půdách. Kromě toho dopad mikroplastů na půdu závisí na tvaru a velikosti mikroplastických částic [29]. Také bylo zjištěno, že mikroplasty mohou urychlit odpařování půdní vody tím, že vytvářejí kanály pro pohyb vody a účinek se zvyšuje se zvýšenou koncentrací mikroplastů [52]. Mikroplasty mohou proniknout hluboko do půdy a kontaminovat podzemní vody [53].

Mikroplasty v půdě mohou být komplexními znečišťujícími látkami, protože často obsahují jiné chemické polutanty, včetně těžkých kovů, dioxinů a perzistentních organických látek [25]. Studie prokázaly, že čím jsou mikroplasty hydrofobnější, tím více jsou schopny adsorbovat většinu znečišťujících látek [54]. Těžké kovy jsou spojeny s mikroplasty dvěma hlavními cestami: tím, že jsou používány jako pigmenty a stabilizátory v plastových výrobcích, a tím, že mohou být adsorbovány na mikroplasty [38]. Bylo zjištěno, že se těžké kovy adsorbované na mikroplastech hromadí v půdních rostlinách a zvířatech, což vede k jejich migraci. Nepříznivé účinky na rostliny však mohou být také spojeny s přísadami polymerů [53; 55]. Několik často používaných přísad, jako jsou zpomalovače hoření, změkčovadla, termostatické stabilizátory a antioxidanty, jsou definovány jako látky s velkým environmentálním rizikem [19].

Environmentální a zdravotní rizika způsobená expozicí mikroplastů jsou důležitými otázkami při výzkumu mikroplastů v půdě. Simulace potravinového řetězce a terénní výzkum potvrzují hypotézu, že mikroplasty mohou být přenášeny v potravinovém řetězci [26].

2.7. Analýza mikroplastů

Analýza mikroplastů má dva zásadní kroky: extrakce/purifikace a identifikace/kvantifikace [56].

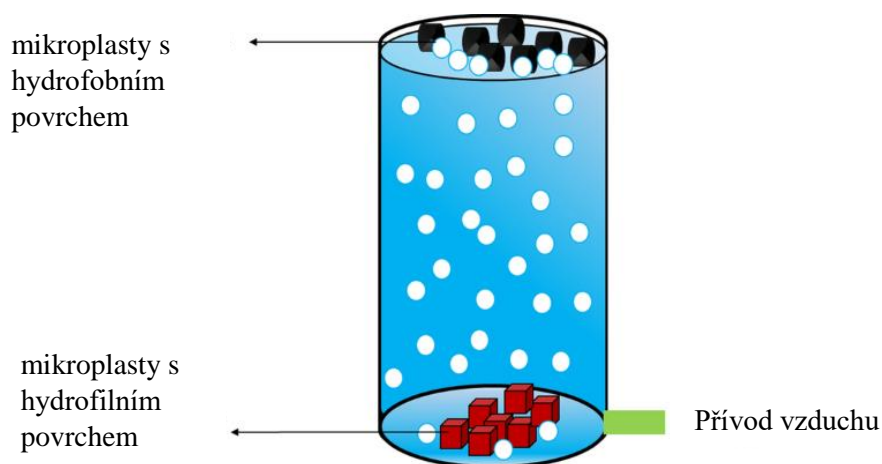
Avšak studie je prozatím nedostačující k vytvoření standardizované metodiky předběžného zpracování a analýzy mikroplastů v půdních ekosystémech [19].

Je třeba poznamenat, že výsledky analýzy mikroplastů jsou snadno ovlivněny technikami odběru jejich vzorků [57]. Odběr vzorků je tedy důležitým základem pro analýzu mikroplastů. V současné době metody běžně používané k extrakci mikroplastů z prostředí zahrnují vizuální kontrolu (ruční třídění), rozdělení podle hustoty, flotaci, prosévání nebo filtraci, chemické zpracování atd [58].

2.7.1. Separace mikroplastů

2.7.1.1. Mikroplastová flotace.

Flotační metoda umožňuje separaci mikroplastů na základě rozdílu jejich smáčivosti. Hlavním principem flotační metody je, že hydrofilnost a hydrofobnost mikroplastového povrchu lze regulovat různými metodami. Při flotačním procesu klesají mikroplasty s hydrofilním povrchem ke dnu flotační kolony, zatímco mikroplasty s hydrofobním povrchem jsou z flotační kolony odebírány bublinami, čímž dochází k flotační separaci různých typů mikroplastů. Flotační metodu lze použít jako separační metodu pro mikroplasty s podobnou hustotou a vlastnostmi. Výhodami této metody jsou vysoká separační účinnost, vysoká separační čistota, jednoduchá struktura zařízení, silná separační selektivita a nízké náklady [59].



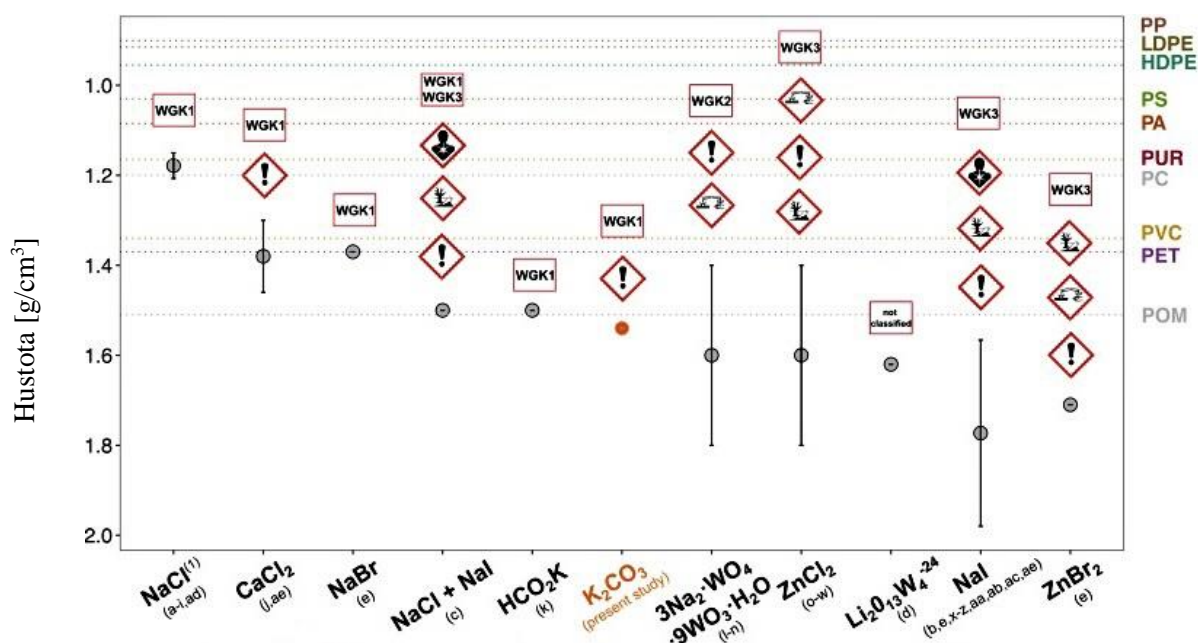
Obrázek 2: Mikroplastová flotace [59]

Purifikace se provádí dvěma způsoby: chemická degradace nebo enzymatická degradace. Po purifikaci obvykle následuje identifikace nebo detekce. Metody čištění pomáhají lépe aplikovat analytické techniky pro detekci plastů [56]. Nejvíce využívanou chemickou látkou pro chemickou degradaci je 30% roztok peroxidu vodíku [60].

2.7.1.2. Hustotní separace

Nejběžnější technikou předkoncentrace nebo izolace mikroplastů z půdy je separace podle hustoty [61].

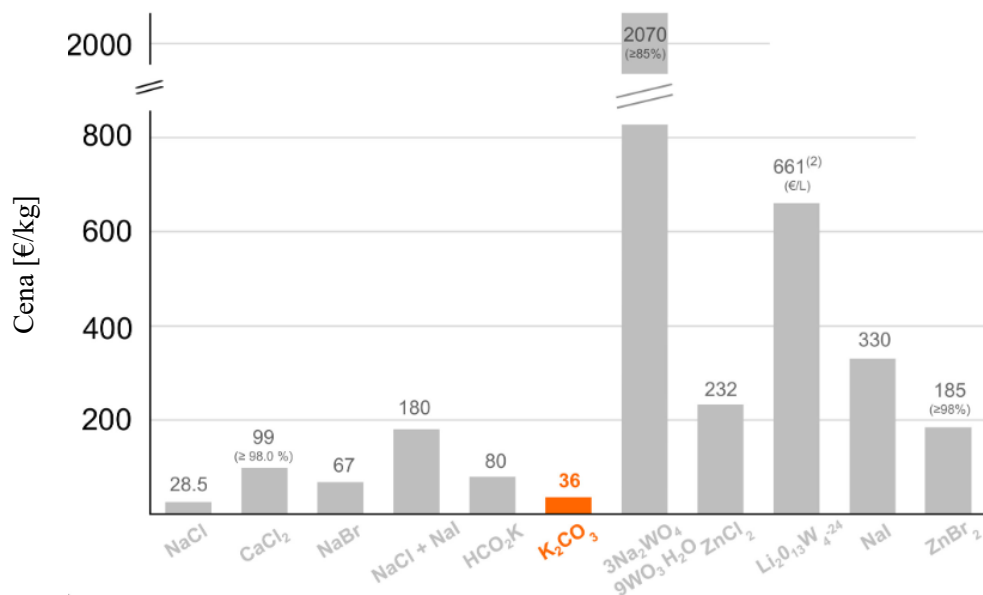
Střední fyzikální hustoty nejběžnějších plastových polymerů se pohybují mezi 0,9 a 1,5 g/cm³. Použití mnoha dostupných flotačních médií je však spojeno s mnoha komplikacemi například s ohledem na jejich účinnost, toxicitu a finanční nákladnost. Aby bylo možné správně kvantifikovat množství mikroplastových částic ve vzorcích, jsou zapotřebí používat flotační média, která pokrývají celý rozsah hustoty v současnosti používaných plastových polymerů a nerozkládají ani nemění molekulární nebo fyzikální strukturu polymerů [62].



Obrázek 3: Hustoty nejpoužívanějších flotačních médií a plastů [62]

Netoxickým a levným flotačním médiem je nasycený roztok chloridu sodného (NaCl) [63]. Polymery s hustotou vyšší než 1,2 g/cm³, jako je polyvinylchlorid (PVC) nebo polyethylentereftalát (PET), však nelze pomocí tohoto média extrahovat [62]. Naproti tomu flotační média s vysokou hustotou, jako je chlorid zinečnatý (ZnCl₂) [64], jodid sodný (NaI) [65] nebo polytungstát sodný (3Na₂WO₄·9WO₃·H₂O) [33; 66] jsou schopny extrahovat PVC nebo PET [62].

ZnCl₂ je však zmíněn jako "velmi toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky" (věta o nebezpečnosti GHS: H410), NaI je prohlášen za "velmi toxický pro vodní organismy" (H400), polytungstát sodný je a "škodlivý pro vodní organismy s dlouhodobými účinky" (H412) a bromid zinečnatý je "toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky" (H411). To vše spolu s vysokými finančními náklady dělá aplikaci těchto médií nepraktickou a docela komplikovanou pro rozsáhlé studie nebo průzkumy bez přístupu k chemickým laboratořím [62].



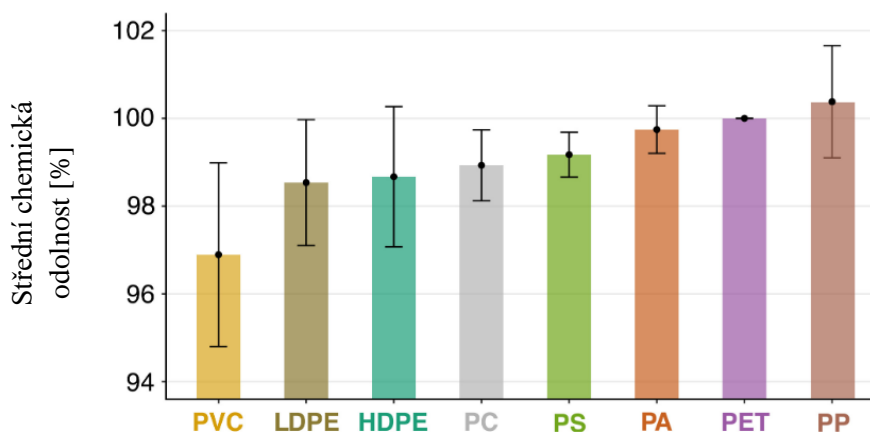
Obrázek 4: Relativní náklady [€/kg] různých flotačních medií (Čistota 99%) [62]

Uhličitan draselný (K₂CO₃) je nové, levné, netoxické flotační médium s vysokou hustotou pro izolaci mikroplastů. Uhličitan draselný má oproti aktuálně používaným médiím několik výhod, zejména pokud jde o jeho udržitelnost pro životní prostředí, toxicitu, fyzikální a chemické vlastnosti a finanční náklady.

Podle globálně harmonizovaného systému klasifikace a označování chemikálií (GHS) je uhličitan draselný méně nebezpečný a škodlivý pro životní prostředí než nejčastěji používaná flotační média. Například ve srovnání s chloridem zinečnatým, což je roztok těžkého kovu, který musí být po použití shromažďován a likvidován s velkými finančními a materiálovými náklady, může být K₂CO₃ likvidován ředěním v odpadních vodách bez ohrožení životního prostředí. Především je uhličitan draselný ve srovnání s jinými flotačními médii levný a snadno přístupný, což je předpoklad pro provádění studií s vysokým množstvím vzorků, zejména ve veřejných vědeckých projektech.

Roztoky uhličitanu draselného dosahují hustot dostatečně vysokých, aby umožnily suspenzi téměř všech běžných druhů plastů (v této studii byla použita hustota 1,54 g/cm³, ale lze také dosáhnout 1,8 g/cm³ při 20 °C)

Vizuální vyšetřování mikroplastických částic po ošetření K₂CO₃ neproказuje žádné optické změny struktury a tvaru [62].



Obrázek 5: Střední chemická odolnost a standardní chyba v [%] různých typech plastů po 60 minutách zpracování K_2CO_3 ($\sim 3 \times$ tak dlouho, jak je nutné pro extrakci) získané z pěti replikovaných experimentů [62]

Manipulace, příprava a skladování připraveného uhličitanu draselného je jednoduchá a rychlá. Prášek K_2CO_3 by měl být skladován v suchém, uzavřeném místě při pokojové teplotě. Pro získání roztoku $1,54 \text{ g/cm}^3$ (dostatečné hustoty pro většinu polymerů) se $770 \text{ g } K_2CO_3$ (v malých dávkách) rozpustí za stálého míchání magnetickým míchadlem v $500\text{--}600 \text{ ml dH}_2\text{O}$ a doplní se na 1 l . Před použitím musí být roztok ochlazen na laboratorní teplotu a konečná hustota by měla být změřena vážením definovaného objemu roztoku. Roztok připravený k použití lze skladovat v lahvích z tónovaného skla při pokojové teplotě po celé měsíce. Čerstvý roztok má někdy tendenci se krystalizovat jako dihydrát, který lze snadno převést zpět do kapalného stavu intenzivním protřepáním nebo použitím magnetického míchadla. Použitý uhličitan draselný lze snadno recyklovat, sbírat a filtrovat pomocí vakuové pumpy a filtračního papíru, aby se odstranily zbytky částic. Recyklovaný roztok uhličitanu draselného mění svou barvu z původně bezbarvé na žlutou, ale zůstává průhledný. Po 24 hodinách začne recyklovaný roztok na dně nádoby vytvářet pruhy, které lze znovu vyřešit protřepáním nebo magnetickým mícháním [62]. Podobně jako jiná studie, která se zabývala recyklací jejich příslušných flotačních médií [37; 66], v experimentech nebyl pozorován žádný dopad na účinnost extrakce nebo kontaminaci. Nakonec může být K_2CO_3 zlikvidován ředěním v odpadních vodách, avšak by z bezpečnostních důvodů měla být větší množství (několik litrů) před tím neutralizována kyselinou [62].

2.7.2. Identifikace a charakterizace

V současné době metody identifikace půdních mikroplastů zahrnují především vizuální, spektroskopické a termoanalytické technologie. Je obtížné plně a spolehlivě identifikovat mikroplasty různých velikostí, tvarů a typů polymerů z komplexních environmentálních matic pomocí jedné analytické metody. Proto je široce používána kombinace více než dvou analytických metod. Analýza mikroplastů se obvykle skládá ze dvou částí: stanovení fyzikálních charakteristik potenciálních mikroplastů (např. mikroskopie) s následnou chemickou charakteristikou (např. spektroskopie) k potvrzení přítomnosti plastů. Každá metoda a jejich různé kombinace mají své výhody a omezení [56].

2.7.2.1. Mikroskopie

Mikroskopie je nejčastěji používanou technikou pro jakýkoliv detekční účel [56].

Běžně používané mikroskopické techniky pro detekci mikroplastů jsou světelná mikroskopie [67], stereomikroskopie [68], fluorescenční mikroskopie [69] a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) [70].

Mikroskopie je vhodnější pro charakterizaci mikroplastů větších frakcí. Zjištění množství, velikosti a morfologii velkých mikroplastů se obvykle provádí pomocí mikroskopii, protože zařízení je relativně levné a metoda je spolehlivá a široce dostupná [71]. Následné další metody pro určení typu polymeru mohou být důležité pro potvrzení, že částice jsou skutečně plastové [72]. Vizuální hodnocení částic pomocí mikroskopie může také informovat o potenciálních zdrojových materiálech, například černé fragmenty podobné gumě pravděpodobně souvisejí s otěrem pneumatik [73], mikroplastová vlákna se pravděpodobně oddělují od textilií, které se mohou dostat do životního prostředí prostřednictvím odpadních vod [74]. Kvalita dat získaných při vizuálním třídění silně závisí na počítající osobě, kvalitě a zvětšení mikroskopu a matici vzorku. Další zásadní nevýhodou mikroskopie je omezení velikosti, tj. částice pod určitou velikost nelze vizuálně odlišit od jiného materiálu nebo třídít. Vizuální třídění je navíc extrémně časově náročné [75]. Četnost chyb se při vizuálním stanovení hlášených v literatuře pohybuje od 20% až po 70% a zvyšuje se zmenšením velikosti částic [76; 77].

2.7.2.2. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než záření ultrafialové a viditelné. Pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000 μm . V infračervené spektrometrii se běžně místo vlnové délky používá vlnčet. Nejdůležitější oblast pro infračervenou spektrometrii je 4000-670 cm^{-1} . Infračervenou oblast spektra rozdělujeme na tři části:

- Blízká infračervená oblast
(0,78-2,5 μm , tj. 12800-4000 cm^{-1});
- Střední infračervená oblast
(2,5-50 μm , tj. 4000-200 cm^{-1});
- Vzdálená infračervená oblast
(50-1000 μm , tj. 200-10 cm^{-1}).

Energie infračerveného záření způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto infračervená absorpční spektra jsou vibračně-rotační [78].

Infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR) poskytují vysokou citlivost, rozlišení a rychlost sběru dat.

FTIR pomáhá při kvalitativní a kvantitativní analýze plastových polymerů. Detekce mikroplastů je problémem již mnoho desetiletí. FTIR vytváří jedinečná spektra, která odlišují

plasty od jiných organických a anorganických částic a poskytují konkrétní informace o chemických vazbách a složení polymeru [56].

FTIR je oblíbená technologie pro analýzu struktury sloučenin. Metoda oslabeného úplného odrazu (ATR) aplikovaná v FTIR usnadňuje měření vzorků [79]. Některé z výhod, které tato metoda nabízí, jsou následující:

- 1) Neexistují žádná další kritéria pro velikost vzorku, obsah vody, formu, přitom příprava vzorku je jednoduchá a nedestruktivní.
- 2) Spolehlivý detektor je dostatečně citlivý.
- 3) Velká databáze infračervených spekter různých látek (ATR-FTIR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1}) [80].

Spektrum FTIR komplexního molekulárního systému, jako je polymer, však často vykazuje několik píků a vzhledem k vysoké chemické heterogenitě jejich vizuální interpretace obvykle vyžaduje kvalifikovaného operátora [81].

Podporou pro přesnou identifikaci plasty je srovnání neznámého spektra FTIR se spektry FTIR známých vzorků přítomných v konkrétních spektrálních knihovnách. Toto srovnání umožňuje posoudit strukturální podobnost neznámého spektra se spektry přítomnými v knihovně a zároveň provést jejich identifikaci. Toto srovnání je založeno na definici korelačního koeficientu r , který se stává přímou mírou strukturální podobnosti mezi neznámými a dobře známými spektry [82].

Technika FTIR má obecně několik nevýhod. Obvykle nedokáže detekovat plasty pod 20 μm a vytváří falešná spektra pro vysoce zvětralé plasty [56].

2.7.2.3. Ramanova spektrometrie

Principem metody je měření rozptýleného záření, které vzniká interakcí monochromatického záření z oblasti viditelné až blízké infračervené s molekulami vzorku za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů [78].

Ramanova spektroskopie umožňuje bezkontaktní měření vzorků. Díky použití laserového paprsku, který je nasměrován na vzorek, má tato metoda za následek vytvoření jedinečného spektra založeného na složení vzorku. Protože tato technika používá laserový paprsek s malým průměrem, dokáže detekovat i mikroplasty menších velikostí. V kombinaci s mikroskopií je tato technika stejně dobrá jako FTIR díky své nedestruktivní povaze [56].

Jedním z hlavních omezení analýzy Ramanových spekter je degradace vzorku působením UV záření. Analýza spekter degradovaných polymerů v různých fázích by proto měla být zahrnuta do referenčních databází, aby se dosáhlo správnější identifikace polymerů v mikroplastech. Ve srovnání s FTIR poskytuje Ramanova spektroskopie lepší odezvu nepolárních symetrických vazeb, zatímco FTIR umožňuje jasnější identifikaci polárních skupin, čímž se tyto techniky navzájem doplňují. Kromě toho poskytuje tato metoda širší spektrální pokrytí, lepší rozlišení a nižší rušení přítomnosti molekul vody ve vzorku ve srovnání s FTIR [83]. Kromě analýzy

mikroplastových částic je Ramanova spektroskopie aplikovatelná pro diferenciaci syntetických a přírodních vláken [84].

Hlavní nevýhodou Ramanovy spektroskopie, zejména při analýze mikroplastů ve vzorcích prostředí, je interference fluorescencí, která může být indukována anorganickými (např. jílovými minerály, prachovými částicemi), organickými (např. huminovými látkami) a (mikro)biologickými nečistotami v matrici a také některými přísadami (pigmenty) [85]. Proto je před Ramanovou analýzou často vyžadováno odstranění anorganických a organických neplastových částic (hustotní separace, chemické nebo enzymatické procesy). Odstranění matrice také významně zvýší poměr plastových / neplastových částic, a tím zlepší reprezentativnost a statistickou jistotu analýzy mikroplastů. Kromě toho lze minimalizovat aglomeraci a překrývání mikroplastů s přírodními částicemi, což vede k nesprávné kvantifikaci [86]. Také je výběr vhodných parametrů měření důležitý pro minimalizaci nebo zamezení interferencí způsobených silnou fluorescencí [87].

2.7.2.4. Termická analýza

Metoda tepelné analýzy obvykle detekuje jakékoli změny chemických a fyzikálních vlastností látek v závislosti na jejich tepelné stabilitě a je považována za alternativu k spektroskopickým metodám. Termická analýza může určit informace o složení polymerů analýzou jejich tepelné stability nebo tepelného rozkladu [88].

Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza je založena na změně hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Pokud se složení vzorku nemění, je závislost přímková. Jakmile začne nastávat úbytek hmotnosti, dochází ke změnám složení. Na křivce se objeví sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti.

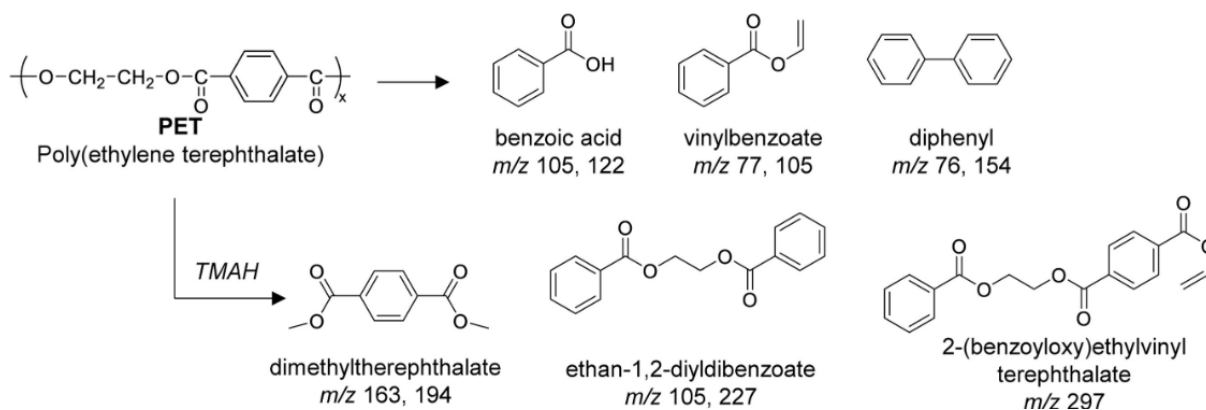
Na rozlišovací schopnost zařízení má vliv velikost vzorku, rychlost zahřívání nebo chlazení a inertní plyn. Obecně platí, že čím menší je velikost vzorku, nižší rychlost ohřevu (chlazení) a vyšší tepelná vodivost inertní atmosféry, tím je rozlišovací schopnost lepší [78].

Mikroplastové částice lze identifikovat a kvantifikovat ve vzorcích prostředí kombinací tepelné extrakce s termogravimetrickou analýzou (TGA) na adsorbérech na pevné fázi a následnou analýzou těchto adsorbérů hmotnostní spektrometrií termální desorpční plynové chromatografie (TDS-GC/MS). Tato kombinace (TGA-extrakce v pevné fázi, TDS-GC/MS) se nazývá TED-GC/MS [89]. Celý vzorek se pyrolyzuje v TGA při teplotách do 600 °C. Polymerově specifické charakteristické degradační produkty, které se musí lišit od degradačních produktů environmentální matrice, jsou zachyceny na adsorbérech v pevné fázi. Analýza pomocí systému GC-MS umožňuje identifikaci a dokonce kvantifikaci [90].

Pyrolýza s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (Py-GC/MS)

Py-GC/MS je považována za perspektivní techniku pro analýzu mikroplastů v životním prostředí a může být použita pro různé matice prostředí. V Py-GC/MS se velké molekuly s vysokou molekulovou hmotností tepelně rozkládají v inertní atmosféře, aby se vytvořila

reprodukovatelná sada menších produktů s nízkou molekulovou hmotností. Charakteristické produkty jsou odděleny plynovou chromatografií a identifikovány hmotnostní spektrometrií, což poskytuje informace o původním polymerním složení vzorku [91]. Vysoká citlivost přístrojů Py-GC/MS umožňuje použití velmi malého množství vzorků. Zpracování dat může být výzvou, zejména při analýze polymerních směsí, protože koeluce produktů pyrolýzy se stává zásadním problémem a také je to časově náročné [92].



Obrázek 6: Molekulární struktura PET a jeho hlavních pyrolýzních produktů s odpovídajícím m/z (TMAH: pyrolýzní produkty vyrobené v přítomnosti tetramethylamoniumhydroxydu) [107]

Existují i další metody stanovení mikroplastů, ale tyto analytické techniky jsou zásadními pro detekci mikroplastů. Při individuálním použití prokázaly určitý úspěch v identifikaci mikroplastů, ale jejich kombinace nepochybně zlepšuje účinnost detekce [56].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část bakalářské práce spočívá v kvalitativní a kvantitativní analýze mikroplastů PET v půdě s využitím FTIR spektrometru ALPHA II německé společnosti BRUKER s modulem ATR a pyrolýzy s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií společnosti Thermo (USA).

3.1. Vzorčky

Pro přípravu kalibračních směsí byl použit namletý polyethyltereftalát (PET) (dodaný firmou Petka cz a.s.), který byl přesítován na velikost pod 63 μm a standardní půdní materiál Metranal M31 (lehká písčité půda) a Metranal M33 (jílovito-hlinitá půda).

Tabulka 2: Složení standardního půdního materiálu

Oxidy		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
%hm.	M31	65,06	15,41	1,50	1,27	4,73	3,16	2,35	0,34	0,52
	M33	68,08	12,30	1,38	1,02	4,15	2,21	0,74	0,16	0,68

Směsi byly připraveny z modelové půdy a PET v poměrech přibližně 1:0,25; 1:0,1; 1:0,05; 1:0,025; 1:0,015.

Tabulka 3: Hmotnost PET a M31 (lehká písčité půda) ve směsích

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
5.1	0,5003	0,1249
5.2	0,4996	0,1248
4.1	0,5007	0,0496
4.2	0,5003	0,0498
3.1	0,5000	0,0248
3.2	0,5005	0,0246
2.1	0,5006	0,0124
2.2	0,4998	0,0126
1.1	0,5004	0,0074
1.2	0,5003	0,0074

Tabulka 4: Hmotnost PET a M33 (jílovito-hlinitá půda) ve směsích

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
5.3	0,4999	0,1247
5.4	0,5001	0,1248
4.3	0,4996	0,0500
4.4	0,5001	0,0495
3.3	0,4998	0,0249
3.4	0,500	0,0247
2.3	0,5006	0,0125
2.4	0,5005	0,0124
1.3	0,5003	0,0077
1.4	0,5003	0,0076

Také byly připraveny směsi reálné půdy a PET v poměrech přibližně 1:0,25; 1:0,05; 1:0,015. Reálná půda byla odebrána z lokality Valašského Meziříčí v různé vzdálenosti od areálu společnosti DEZA, a.s.

Daleko od areálu DEZA

Tabulka 5: Hmotnost PET a vzorku půdy č.34 (Podlesí rybník)

Číslo vzorku	m _{půdy} [g]	m _{PET} [g]
r.34.1	0,4998	0,1250
r.34.2	0,5002	0,1248
r.34.3	0,5000	0,0250
r.34.4	0,5004	0,0248
r.34.5	0,4998	0,0075
r.34.6	0,5002	0,0075

Tabulka 6: Hmotnost PET a vzorku půdy č.22 (Štěpánov ZOO)

Číslo vzorku	m _{půdy} [g]	m _{PET} [g]
r.22.1	0,5003	0,1247
r.22.2	0,5001	0,1250
r.22.3	0,4998	0,0250
r.22.4	0,5002	0,0250
r.22.5	0,4999	0,0076
r.22.6	0,4999	0,0075

Tabulka 7: Hmotnost PET a vzorku půdy č.13 (Jasenice LOM)

Číslo vzorku	m _{půdy} [g]	m _{PET} [g]
r.13.1	0,4997	0,1248
r.13.2	0,4996	0,1252
r.13.3	0,5002	0,0250
r.13.4	0,4999	0,0247
r.13.5	0,4995	0,0073
r.13.6	0,4996	0,0076

Blízko areálu DEZA

Tabulka 8: Hmotnost PET a vzorku půdy č.5 (Juřinka-Most)

Číslo vzorku	m _{půdy} [g]	m _{PET} [g]
r.15.1	0,5003	0,1247
r.15.2	0,4999	0,1249
r.15.3	0,5002	0,0248
r.15.4	0,4999	0,0251
r.15.5	0,4999	0,0077
r.15.6	0,4997	0,0076

Tabulka 9: Hmotnost PET a vzorku půdy č.3 (Mštěnovice zahrada)

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
r.43.1	0,5000	0,1255
r.43.2	0,5001	0,1250
r.43.3	0,4998	0,0248
r.43.4	0,5001	0,0246
r.43.5	0,4999	0,0074
r.43.6	0,4999	0,0079

Tabulka 10: Hmotnost PET a vzorku půdy č.4 (Světla-Janča začátek byniny)

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
r.34.1	0,5001	0,1249
r.34.2	0,4997	0,1248
r.34.3	0,4999	0,0249
r.34.4	0,4996	0,0249
r.34.5	0,5001	0,0076
r.34.6	0,4998	0,0073

Tabulka 11: Hmotnost PET a vzorku půdy č.2 (DEZA provoz benzol)

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
r.12.1	0,5003	0,1247
r.12.2	0,5001	0,1251
r.12.3	0,5000	0,0248
r.12.4	0,5002	0,0252
r.12.5	0,4998	0,0073
r.12.6	0,5001	0,0076

Tabulka 12: Hmotnost PET a vzorku půdy č.1 (DEZA dehtové sklady)

Číslo vzorku	$m_{\text{půdy}}$ [g]	m_{PET} [g]
r.11.1	0,4996	0,1250
r.11.2	0,4996	0,1249
r.11.3	0,5001	0,0253
r.11.4	0,4998	0,0248
r.11.5	0,5000	0,0075
r.11.6	0,5001	0,0077

3.2. Analýza mikroplastů pomocí ATR-FTIR

Měření IČ spekter probíhalo na přístroji ALPHA II společnosti Bruker. FTIR spektrometr byl vybaven modulem ATR (viz obrázek 7). Před samotným měřením vzorku vždy bylo nutné spuštěný přístroj vytemperovat na laboratorní teplotu a změřit pozadí, aby se předešlo nežádoucím interferencím. Malé množství vzorku vždy bylo nanášeno na plochu krystalu ATR (umělý diamant). Každý vzorek byl změřen třikrát. Pro každý vzorek bylo uděláno 32 snímků

(doba skenování 40 s), z nichž byly automaticky vytvořeny spektra závislosti absorpce na vlnočtu v oblasti $4000-400\text{ cm}^{-1}$ při rozlišení 4 cm^{-1} .



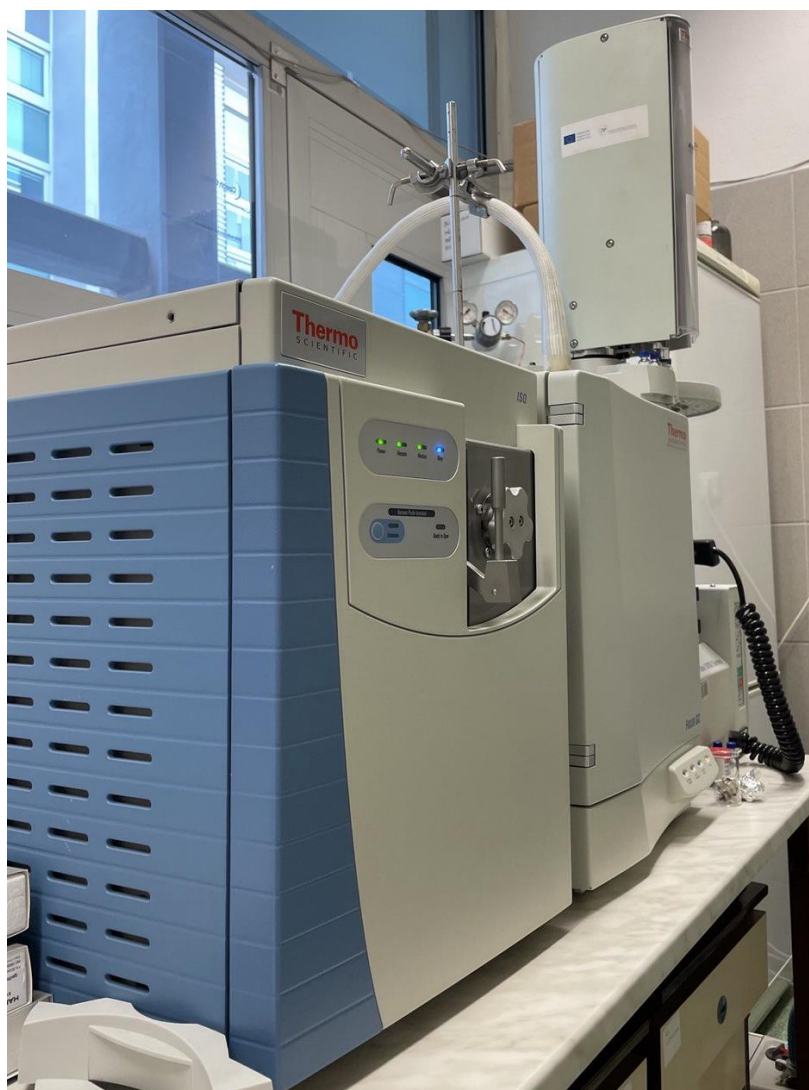
Obrázek 7: FTIR spektrometr ALPHA II (Bruker) s modulem ATR

Pro zobrazení a vyhodnocování spekter byl použit program OPUS 8.1. Po zobrazení absorpčních spekter modelových půd a čistého PET byly vizuálně identifikovány absorpční pásy, které jsou charakteristické pro PET a ve kterých zároveň neabsorbují půdy. Tyto absorpční pásy, které odpovídají charakteristickým píkům PET a příslušným funkčním skupinám, byly použity na sestavení kalibrací. Kalibrační závislosti byly vytvořeny v programu OPUS 8.1. Závislost absorpce na koncentraci PET v půdě byla vygenerována pomocí funkce Setup Quant Method z naměřených dat použitých směsí plastu a modelové půdy. Také byly vygenerovány kalibrační rovnice a příslušnými korelačními koeficienty, které posuzují jak dobře údaje odpovídají regresnímu modelu. Během vyhodnocení validace, kalibrace a korelace byly odlehle body z grafů odstraněny.

Nakonec byly pomocí FTIR spektrometru s modulem ATR změřeny vzorky reálných půd. Pro každý poměr PET a půdy (1:0,25; 1:0,05; 1:0,015) byly připraveny 2 vzorky a celkem každý vzorek byl změřen třikrát. Pro zobrazení a vyhodnocování dat byl použit program OPUS 8.1 a Excel.

3.3. Analýza mikroplastů pomocí py-GC/MS

Vzorky směsi PET a modelové půdy M31 a M33 byly také analyzovány pomocí metody pyrolýzy s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií. Byl použit pyrolyzátor CDS 5200 společnosti CDS Analytical (USA) a plynový chromatograf Focus s hmotnostním spektrometrem ISQ (elektronová ionizace, analyzátor typu kvadrupól) společnosti Thermo (USA).



Obrázek 8: Pyrolyzér CDS 5200 (CDS Analytical, USA) a plynový chromatograf Focus s hmotnostním spektrometrem ISQ (Thermo, USA).

Podrobné parametry měření jsou uvedeny v Tabulce 13.

Tabulka 13: Přehled parametrů měření

Teplotní program pyrolýzy	
Pyroprobe	initial 100 °C 0 s, gradient 10 °/ms, final 750 °C po dobu 15 s
Accessory	Rest 50 °C, Initial 100 °C po 2 min, gradient 100 °/min, Final 250 °C po 5 minut
Isothermal zones	Transfer Line 300 °C, Valve Oven 250 °C
Spojení s plynovým chromatografem	Přímé
GC/MS	
Kolona	Zebtron ZB-5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Phenomenex)
Nosný plyn	He 5.0 (SIAD), průtok 1,3 ml/min (konstantní průtok)
Teplota kolony	40 °C 2 minuty, gradient 10°/min, finální teplota 300 °C po dobu 12 minut

Dávkování vzorku	S děličem toku, dělicí poměr 1:50, teplota injektoru 300 °C
Teplota interface	280 °C
Ionizace	elektronová, energie ionizujících elektronů 70 eV
Teplota iontového zdroje	250 °C
Snímání spekter	v rozsahu m/z 50–550, 10 skenů/s

Před samotnou analýzou byl PET ze vzorků směsí modelových půd a mikroplastů vyextrahován metodou hustotní separace pomocí roztoku K_2CO_3 . Dále filtrace za sníženého tlaku s využitím membránových filtrů byla získána frakce PET v rozsahu mezi 0,47 μm a 63 μm (obrázek 9). Následně byl plast (přibližně 1 až 1,5 mg) převeden do speciálních skleněných trubiček a s obou stran zafixován křemennou vatou.



Obrázek 9: Příprava vzorků pro analýzu

Tabulka 14: Hmotnost vyseparovaného PET použitého pro py-GC/MS

Číslo vzorku	m_{PET} [mg]
PET_01	1,5
2-1-a	0,7
2-1-b	0,6
3-1-a	1,8
3-1-b	1,8
4-1-a	1,7
4-1-b	1,7
2-3-a	0,7
2-3-b	0,8

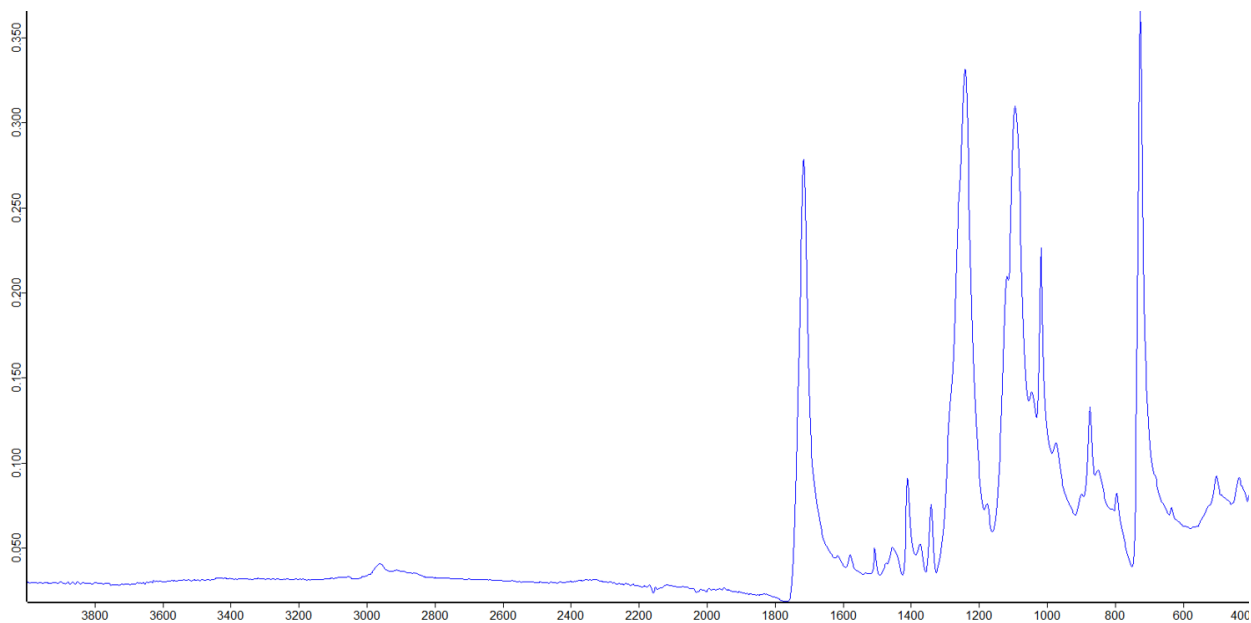
Každý vzorek byl změřen dvakrát. Doba trvání analýzy jednoho vzorku je přibližně 40 minut.

Výsledná data byla analyzována pomocí programu Thermo Xcalibur verze 2.2. a programu Excel.

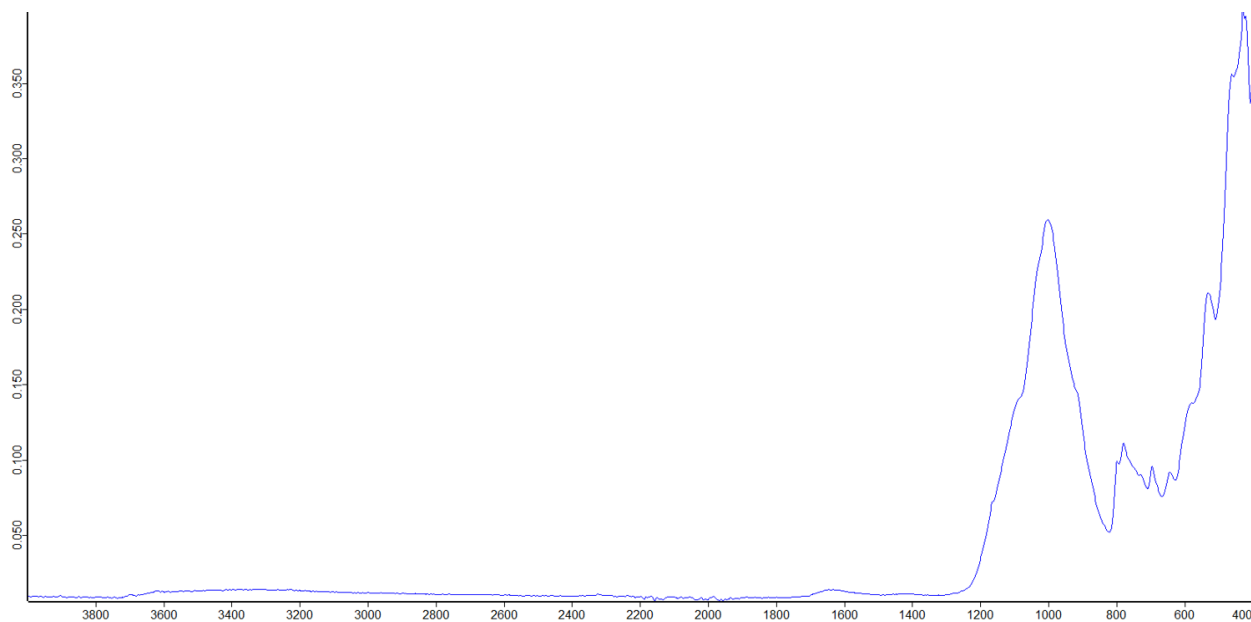
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Vyhodnocení spekter metodou ATR-FTIR

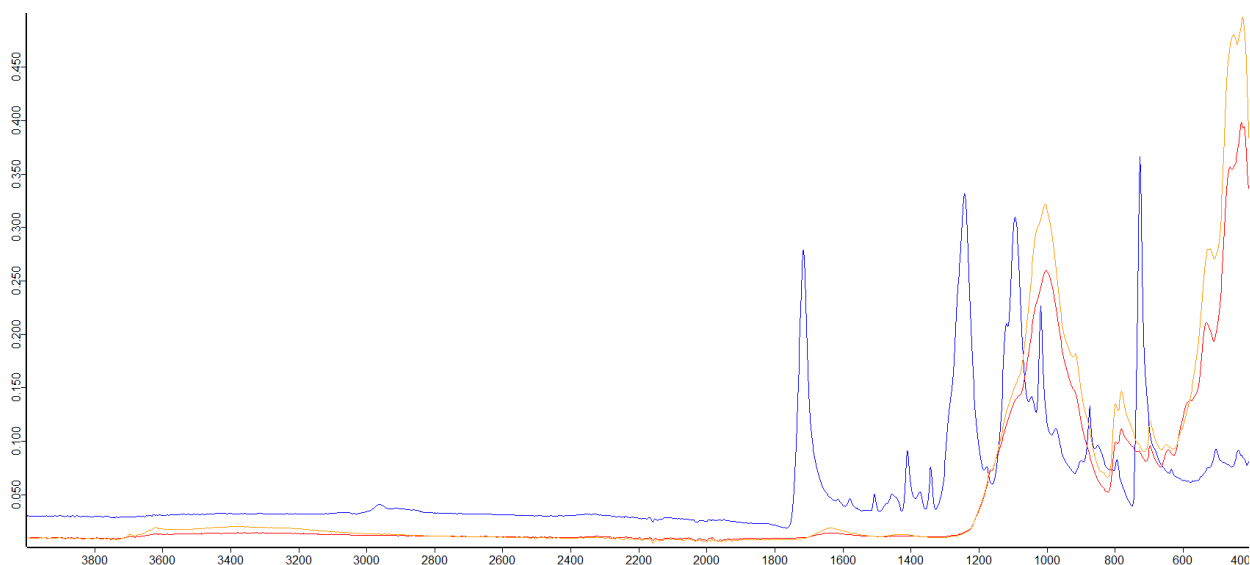
Pomocí infračervené spektrometrie metodou ATR-FTIR byly změřeny absorpční spektra modelových půd, samotného PET, jejich směsi a následně i reálné vzorky půd.



Obrázek 10: ATR-FTIR spektrum čistého PET



Obrázek 11: ATR-FTIR spektrum modelové půdy M31



Obrázek 12: ATR-FTIR spektra modelové půdy M31 (červená), M33 (oranžová) a PET (modrá)

Z výše uvedených ATR spekter lze identifikovat 8 charakteristických píků pro PET a 4 pro modelové půdy. Oblast infračerveného spektra s vlnočtem cca pod 1300 cm^{-1} se nazývá oblast otisku prstu. V této oblasti nalezneme pásy, které nelze přiřadit dílčím funkčním skupinám, ale jsou charakteristické pro molekulu jako celek [93].

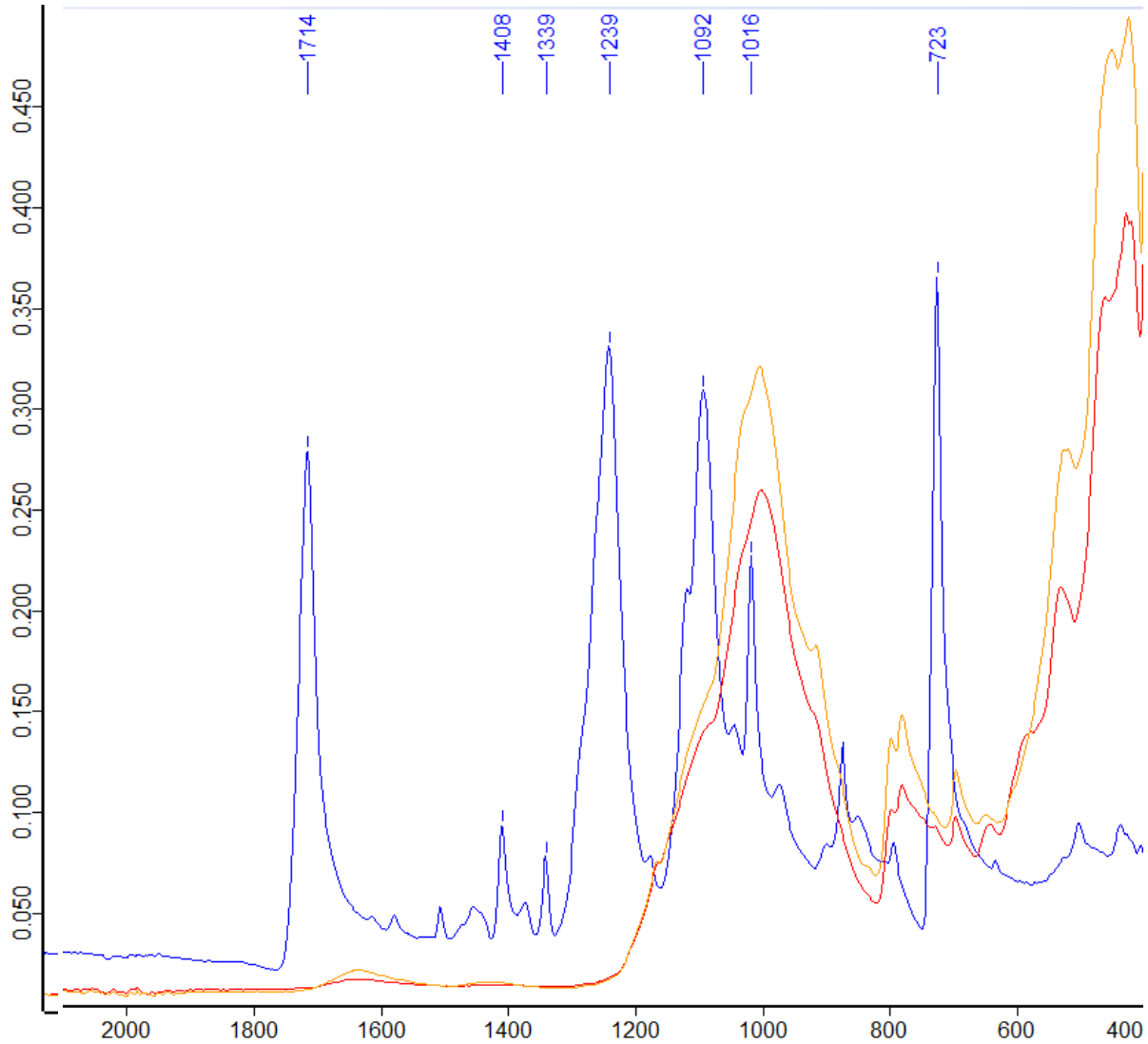
Pro modelovou půdu M31 byly vygenerovány funkcí Peak Picking píky při vlnočtu 1000 cm^{-1} , 777 cm^{-1} , 693 cm^{-1} a 425 cm^{-1} . Pro půdu M33 – 1003 cm^{-1} , 777 cm^{-1} , 693 cm^{-1} a 422 cm^{-1} .

Charakteristické píky a možné typy vazeb jim odpovídající pro PET jsou uvedeny v Tabulce 15.

Tabulka 15: Charakteristické píky vygenerované funkcí Peak Picking a možné funkční skupiny jim odpovídající pro PET

Pík [cm^{-1}]	Funkční skupiny
1714	C=O -CHO -CO-O -COOH
1408	-HC=CH ₂ -CH ₂ -CHO
1339	-CH
1239	=C-O-C
1092	-O- -COOH -CO-O
1016	-O- =C-O-C
723	-CH ₂

Pro kalibrace byly vybrány oblasti v okolí píků 1714 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} a 1239 cm^{-1} , protože v těchto oblastech silně absorbují PET a zároveň se nekryje s oblastmi ve kterých silně absorbují půda.

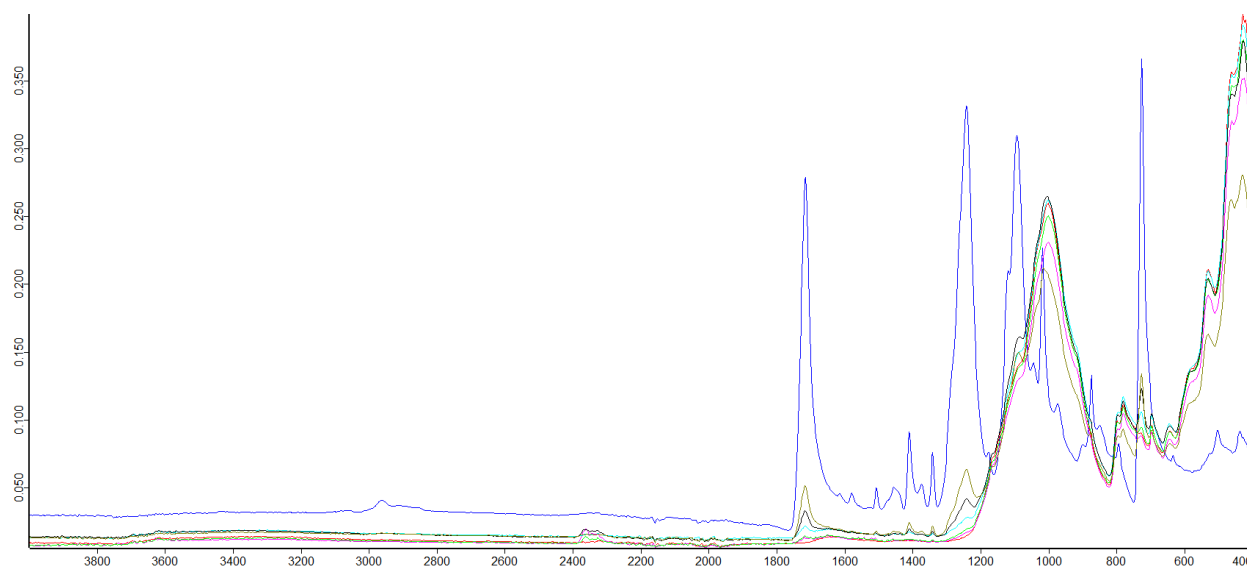


Obrázek 13: Charakteristické absorpční píky PET

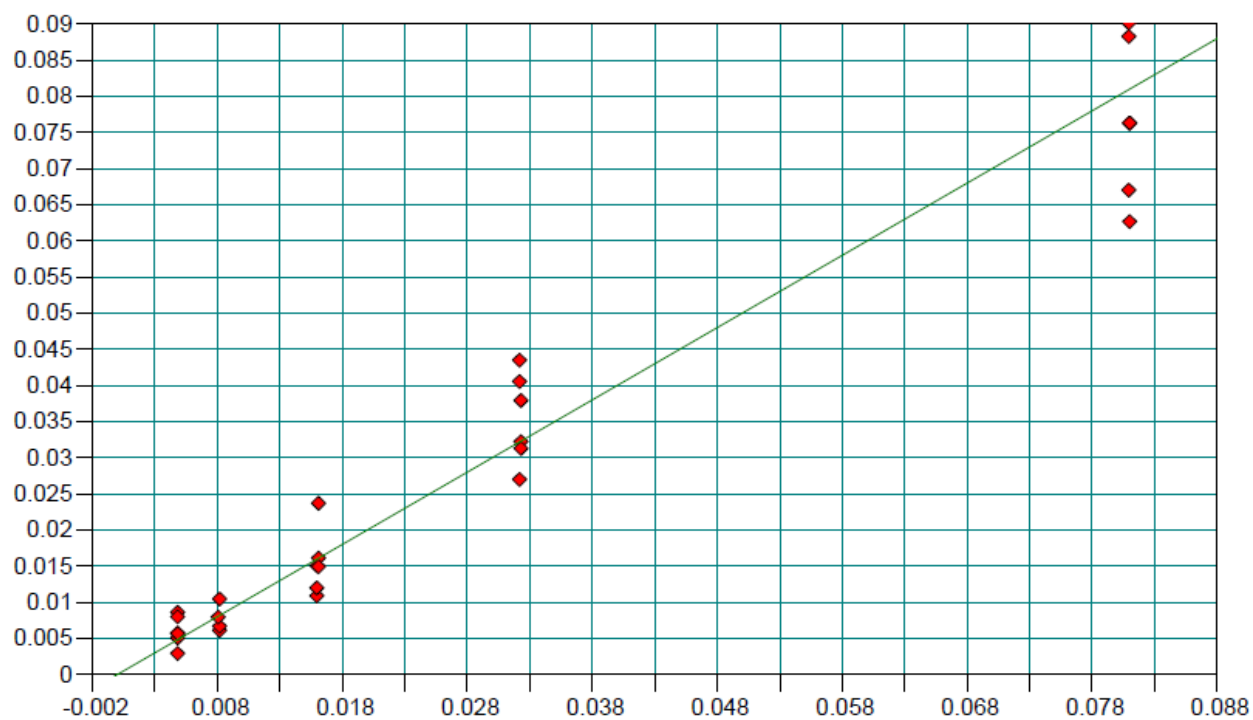
Kalibrace ATR

Pro vytvoření kalibrační závislosti byly použity změřená spektra směsi PET a modelové půdy M31 a M33. Každý vzorek byl změřen třikrát. V okolí charakteristických píků PET je vidět, že se stoupající koncentraci PET ve vzorku lineárně stoupá i celková absorpce. Kalibrační přímky závislosti absorpance na koncentrace plastu ve vzorku byly sestrojeny pomocí funkce Setup Quant Method v programu OPUS 8.1.

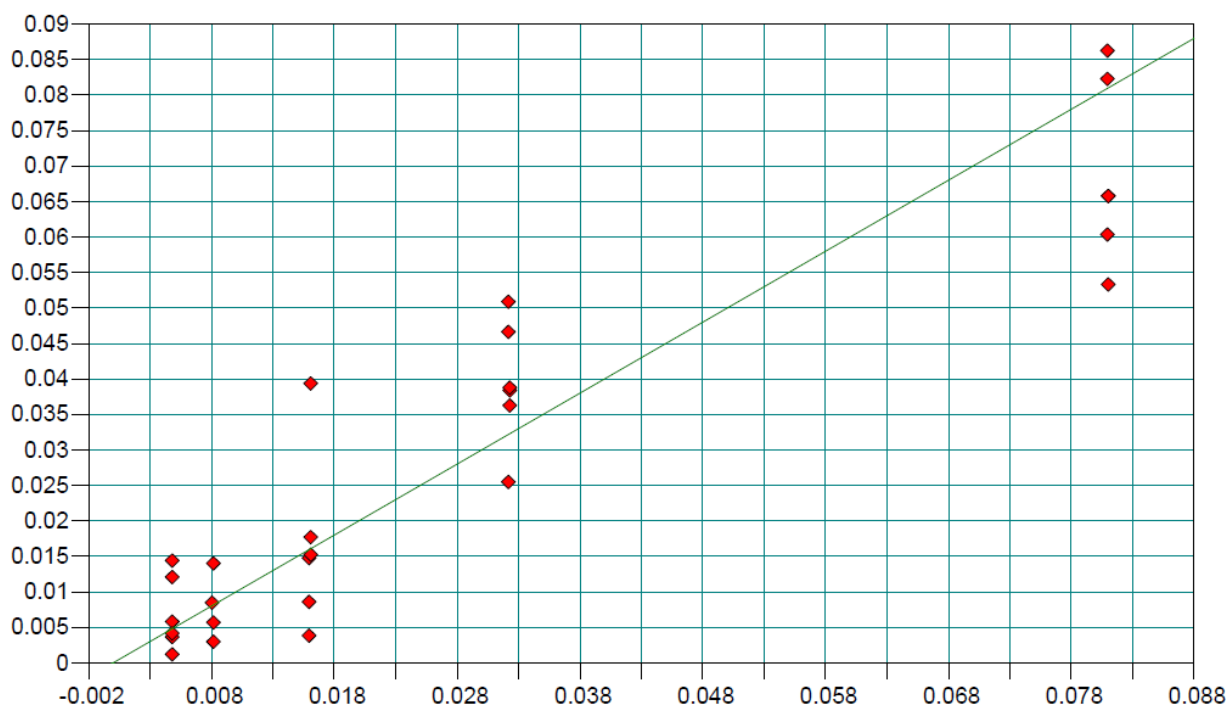
4.1.1. PET a modelová půda



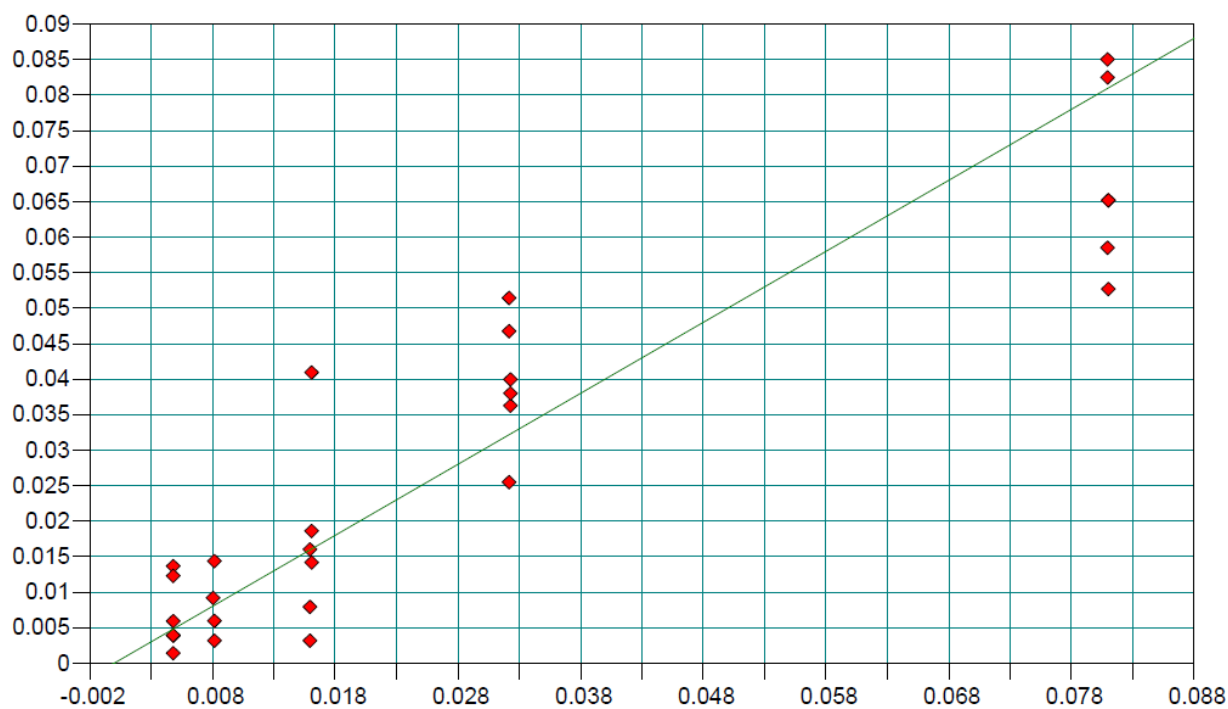
Obrázek 14: Znáornění kalibrační závislosti mezi různým obsahem PET ve směsi s půdou M31 (PET modrá, M31 červená)



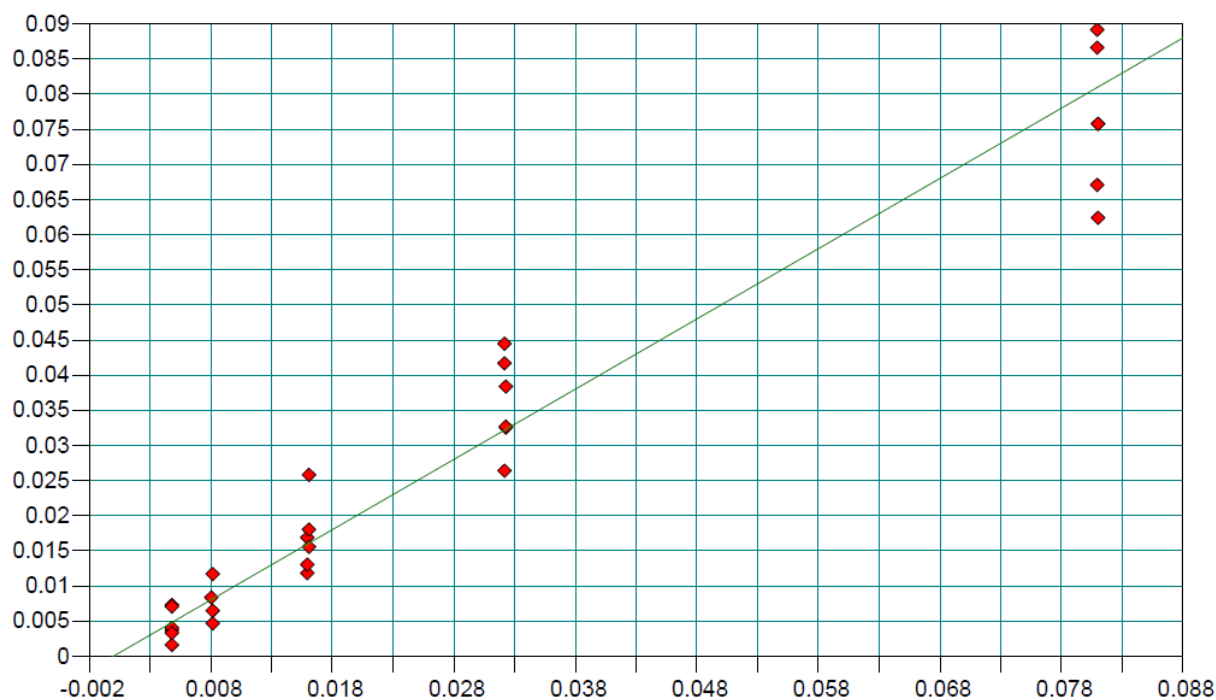
Obrázek 15: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M31 v oblasti $1735\text{-}1697\text{ cm}^{-1}$



Obrázek 16: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M31 v oblasti 1412-1389 cm^{-1}



Obrázek 17: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M31 v oblasti 1346-1329 cm^{-1}

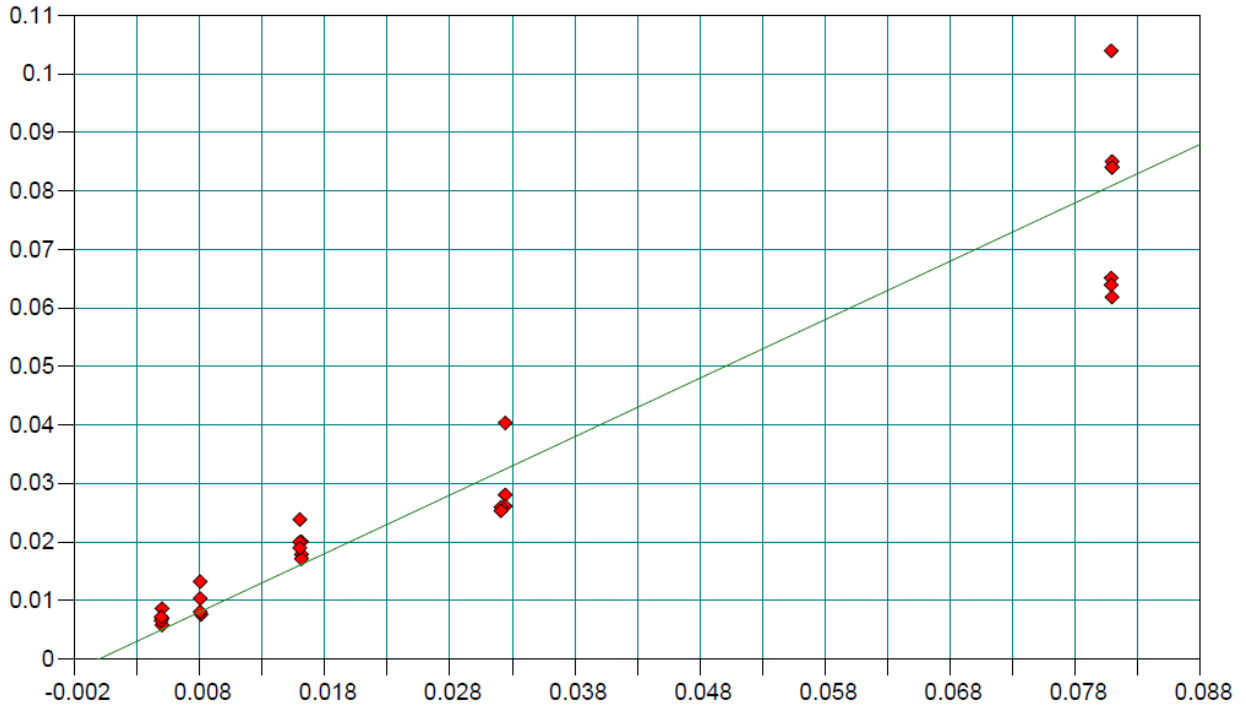


Obrázek 18: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M31 v oblasti 1312-1206 cm^{-1}

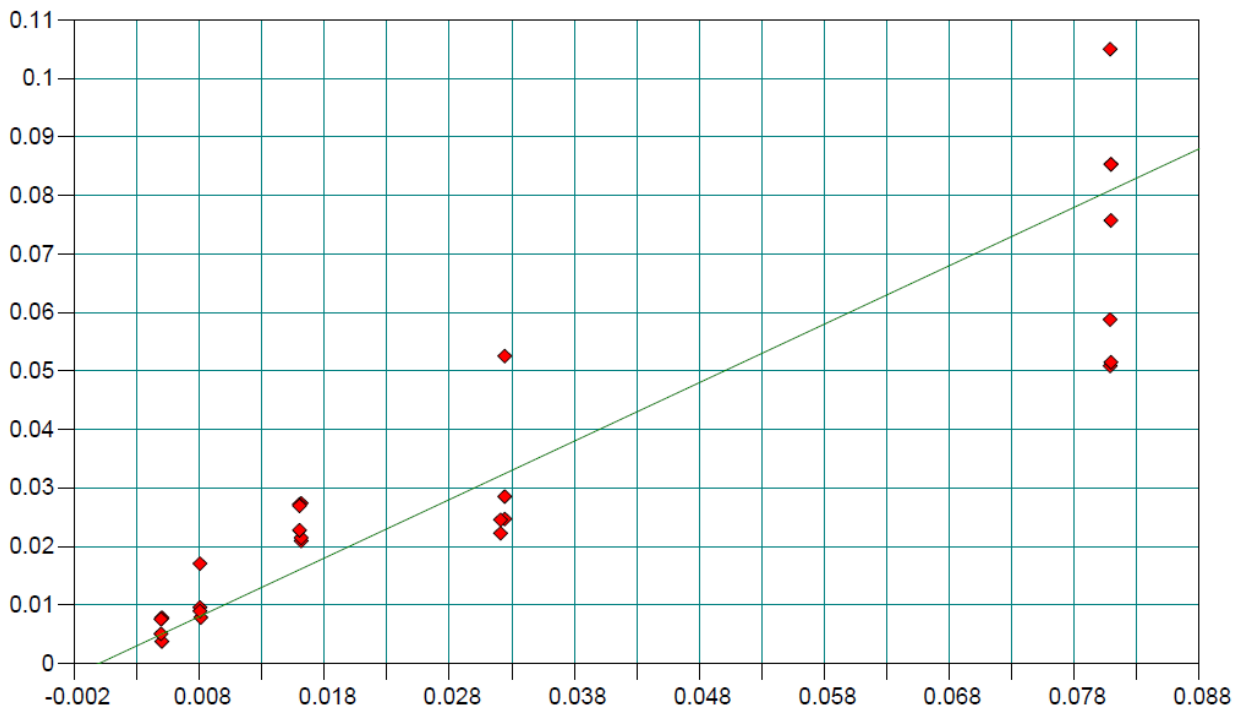
Tabulka 16: Vybrané pásy, regresní rovnice a korelační koeficienty pro M31+PET

Oblast pro kalibrace [cm^{-1}]	Regresní rovnice	Korelační koeficient
1735-1697	$Y = -0,024163 + 0,065083 * X$	0,972
1412-1389	$Y = -0,067034 + 0,28155 * X$	0,918
1346-1329	$Y = -0,065223 + 0,40622 * X$	0,911
1312-1206	$Y = -0,036533 + 0,025365 * X$	0,970

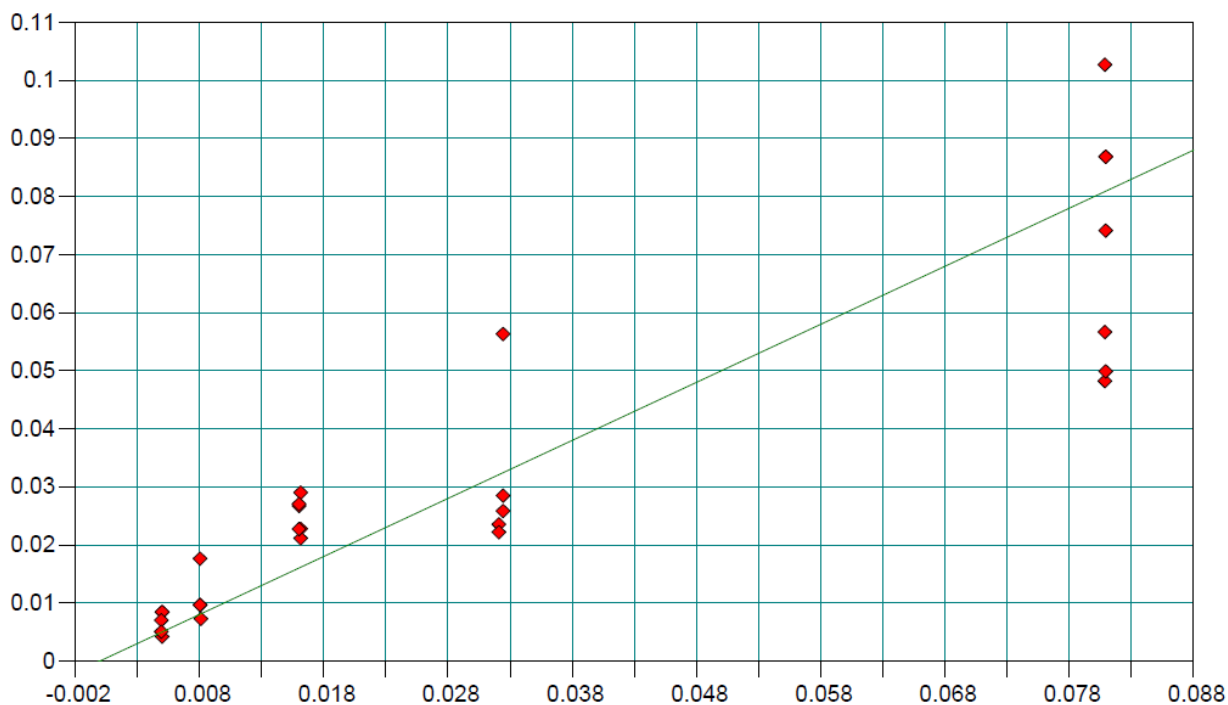
Pro vyhodnocení kalibrační závislosti byl použit korelační koeficient r , který dosáhl hodnot nad 0,9, což se považuje za výborný predikční model.



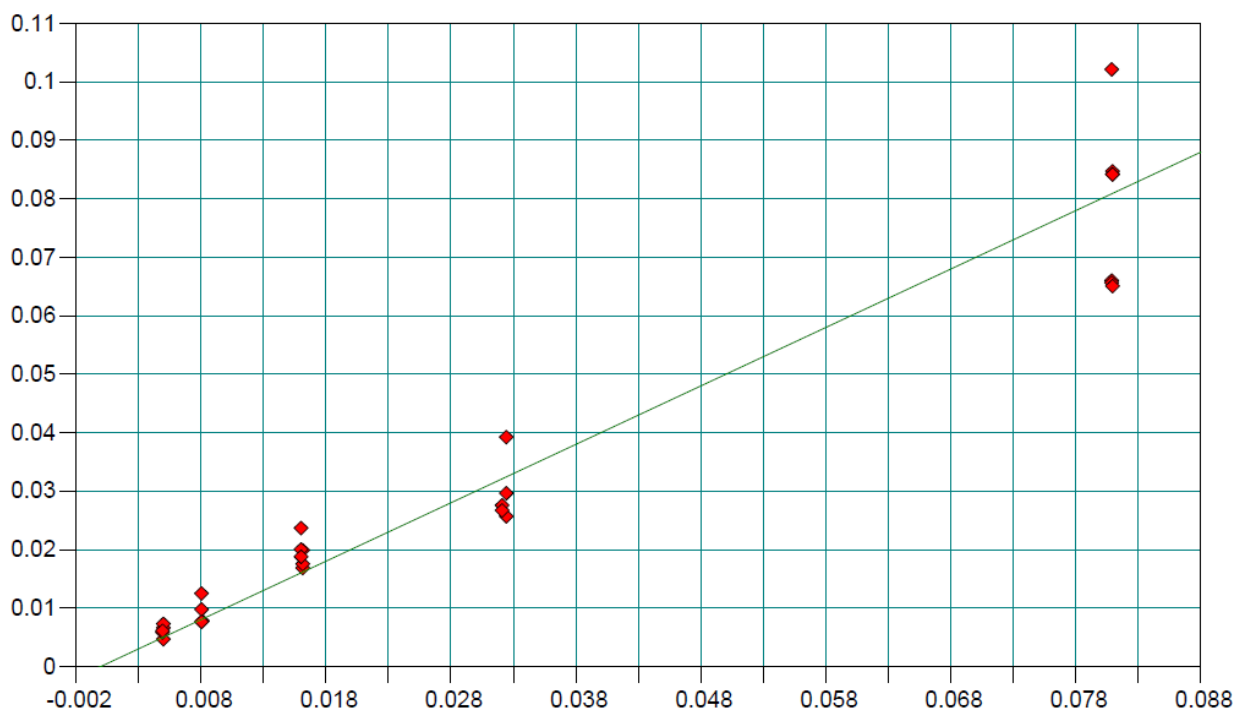
Obrázek 19: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M33 v oblasti 1741-1697 cm^{-1}



Obrázek 20: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M33 v oblasti 1413-1400 cm^{-1}



Obrázek 21: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M33 v oblasti 1346-1333 cm^{-1}



Obrázek 22: Korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a M33 v oblasti 1275-1211 cm^{-1}

Tabulka 17: Vybrané pásy, regresní rovnice a korelační koeficienty pro M33+PET

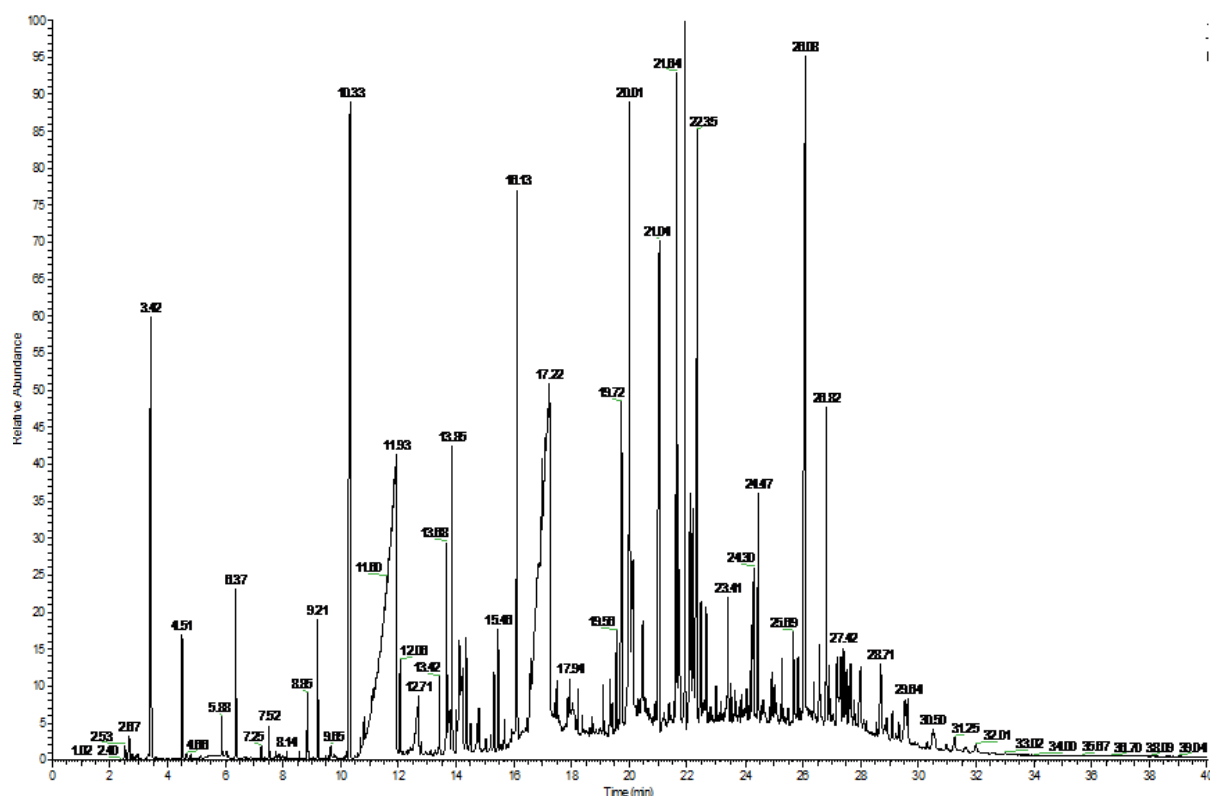
Oblast pro kalibrace [cm^{-1}]	Regresní rovnice	Korelační koeficient
1741-1697	$Y = -0,019971 + 0,044834 * X$	0,957
1413-1400	$Y = -0,059926 + 0,34451 * X$	0,901

Oblast pro kalibrace [cm ⁻¹]	Regresní rovnice	Korelační koeficient
1346-1333	$Y = -0,056364 + 0,39631 * X$	0,888
1275-1211	$Y = -0,022511 + 0,023677 * X$	0,966

Pro vyhodnocení kalibrační závislosti byl použit korelační koeficient r, který dosáhl hodnot skoro nad 0,9, což se považuje za výborný predikční model.

4.2. Py-GC/MS

Výsledky měření byly zobrazeny v programu Thermo Xcalibur 2.2 v podobě pyrogramů. Jednotlivé píky představují produkty pyrolýzy PET, které lze identifikovat pomocí databáze NIST MS Search 2.0.



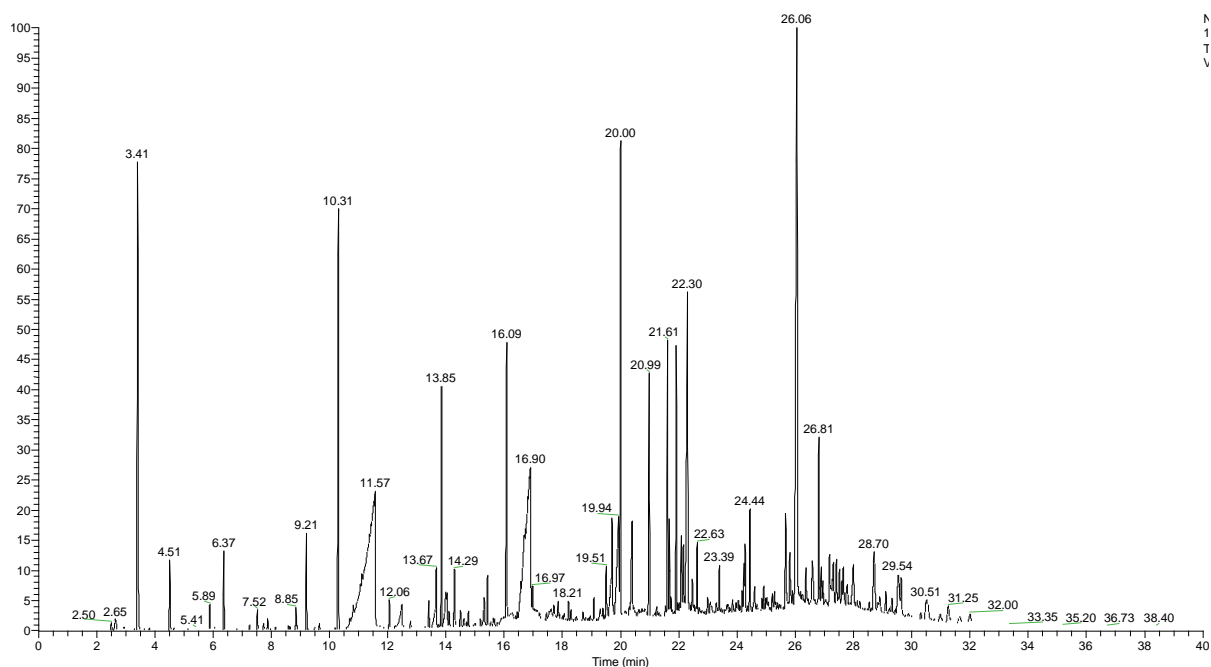
Obrázek 23: Pyrogram čistého PET

Tabulka 18: Produkty pyrolýzy čistého PET

RT	Compound
2.53	Chloroethylene
3.42	Benzene
4.51	Toluene
5.88	Ethylbenzene
6.37	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
7.25	Benzene, 2-propenyl-
7.52	Benzaldehyde
8.85	Benzeneacetaldehyde
9.21	Acetophenone
9.65	Benzoic acid, methyl ester

RT	Compound
10.33	Diphenylethanedione
11.93	Benzoic Acid
12.06	Ethandione, bis(p-tolyl)-
12.71	Benzoic acid, 4-methyl-
13.42	4-Ethylbenzoic acid, phenyl ester
13.68	Vinyl trans-cinnamate
13.75 (hrb)	4-Ethylbenzoic acid
13.85	Biphenyl
14.20 (hrb)	4-Vinylbenzoic acid
14.34	1,2-Ethandiol, monobenzoate (Benzoic acid, 2-hydroxyethyl ester)
14.78	Diethylene glycol dibenzoate
15.46	Propiophenone, 2,2',4',6'-tetramethyl-
16.13	Divinyl terephthalate
17.22 (hrb)	Benzoic acid, 2-(1-oxopropyl)-
18.23	9H-Fluoren-9-one
19.10	Ethanone, 1-[1,1'-biphenyl]-3-yl-
19.56	Ethanol, 2-[4-(1,1-dimethylethyl)-2-methylphenoxy]-
20.01	Hexadecanoic acid, methyl ester
20.13	Biphenyl-4-carboxylic acid
21.04	2-Naphthaleneacetic acid, 6-methoxy-à-methyl-, methyl ester, (+)-
21.64	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
21.69	10-Octadecenoic acid, methyl ester
21.94	Octadecanoic acid, methyl ester
22.10	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester
22.19	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
22.35	1,2-Ethandiol, dibenzoate
22.66	p-Terphenyl
23.41	Ethanedione, (4-methylphenyl)phenyl-
24.47	1-Penten-3-one, 4-methyl-1-phenyl-
25.69	1-Butanone, 2-hydroxy-1-phenyl-
26.82	Stearic acid, 2-(1-octadecenyloxy)ethyl ester, (Z)-
28.71	17-Pentatriacontene
29.64	Stigmast-5-en-3-ol, oleate

Následně byl změřen PET vyseparovaný ze směsi s modelovou půdou. Jednotlivé pyrogramy a tabulky s popisem produktů pyrolýzy jsou uvedeny dole.

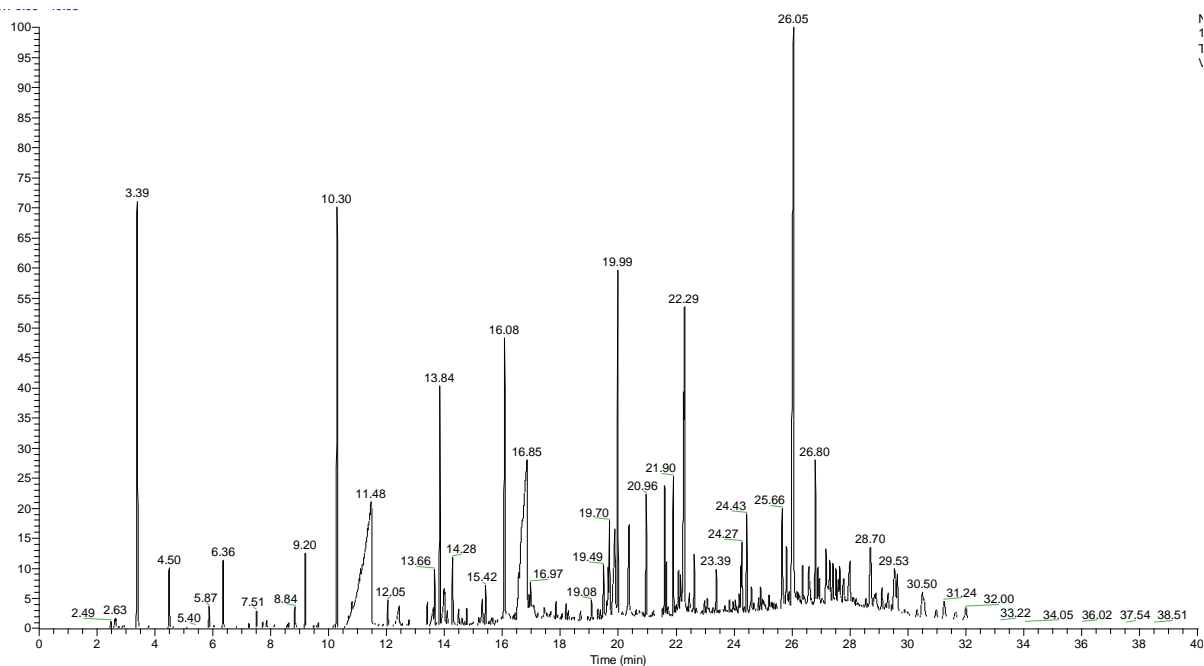


Obrázek 24: Pyrogram vzorku 2-1-a

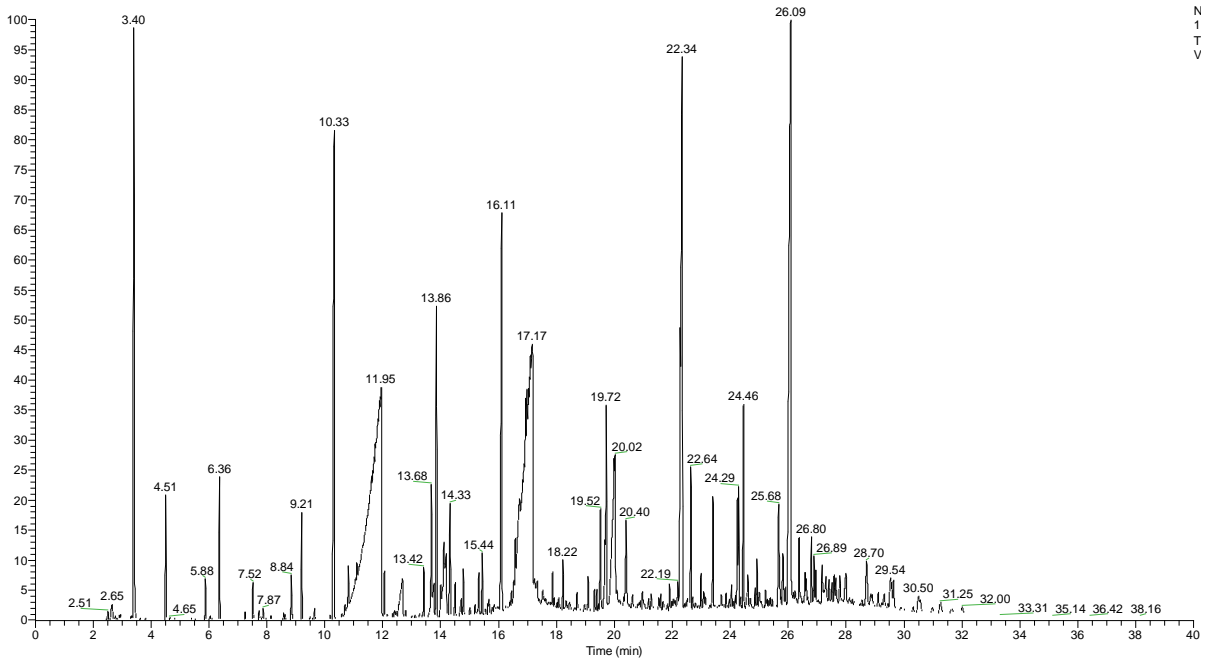
Tabulka 19: Produkty pyrolýzy vzorku 2-1-a

RT	Compound
3.41	Benzene
4.51	Toluene
5.89	Ethylbenzene
6.37	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
7.52	Benzaldehyde
8.85	Benzeneacetaldehyde
9.21	Acetophenone
10.31	Diphenylethanedione
11.57	Benzoic acid
12.06	2-Methylbenzoic acid, 4-chloro-2-methylphenyl ester
12.48	Benzoic acid, 3-methyl-
13.42	4-Ethylbenzoic acid, phenyl ester
13.67	Vinyl trans-cinnamate
13.85	Biphenyl
14.05	4-Vinylbenzoic acid
14.11	2-Chloroethyl benzoate
14.29	1,2-Ethanediol, monobenzoate
14.50	Diphenylmethane
14.77	Diethylene glycol dibenzoate
15.31	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-
15.43	Propiophenone, 2,2',4',6'-tetramethyl-
16.09	Divinyl terephthalate
16.90 (hrb)	4-Acetylbenzoic acid
18.21	1H-Phenalen-1-one
19.51	Ethanol, 2-[4-(1,1-dimethylethyl)-2-methylphenoxy]-

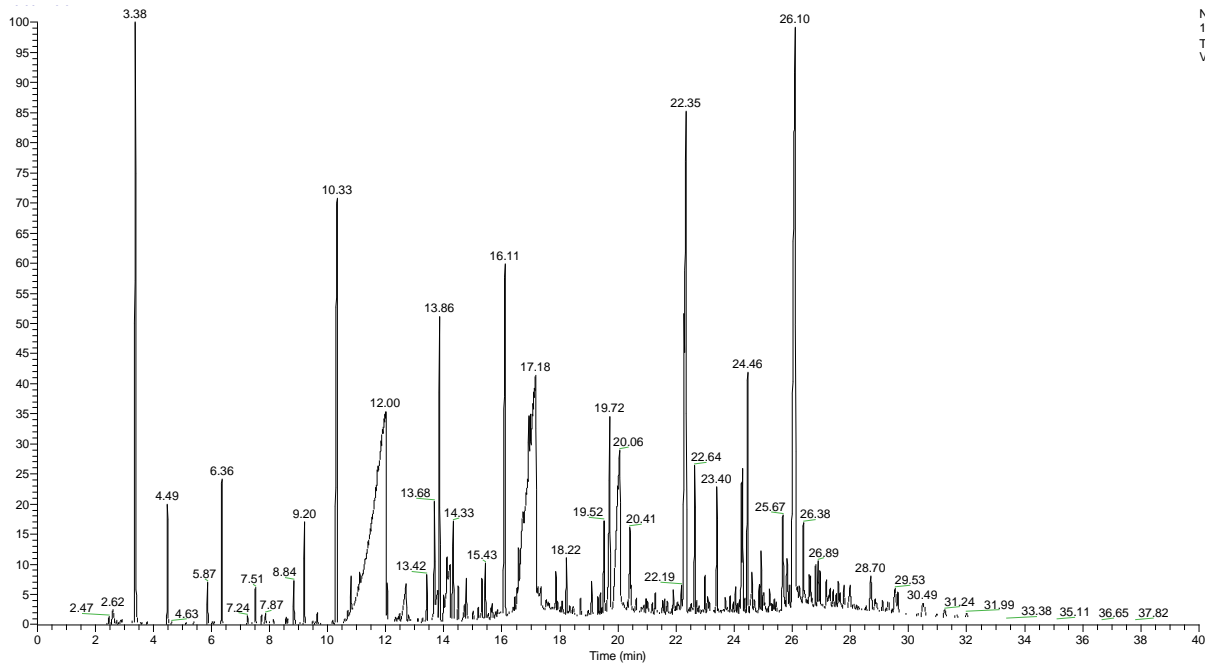
RT	Compound
19.71	(1,1'-Biphenyl)-2,2'-dicarboxaldehyde
19.94	Biphenyl-4-carboxylic acid
20.00	Hexadecanoic acid, methyl ester
20.39	n-Hexadecanoic acid
20.99	Naproxen methyl ester
21.61	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
21.67	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
21.91	Methyl stearate
22.09	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester
22.15	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-
22.30	1,2-Ethanediol, dibenzoate
22.63	p-Terphenyl
24.24	1,2-Benzenediol, o-(4-ethylbenzoyl)-
26.59	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-
26.81	Tetracosanoic acid, methyl ester
26.89	Stearic acid, 2-(1-octadecenyloxy)ethyl ester, (Z)-
26.95	Hexadecanoic acid, octadecyl ester
27.52	Pentacosanoic acid, methyl ester
27.78	Oleic acid, 3-(octadecyloxy)propyl ester
27.98	17-Pentatriacontene
28.55	Ethyl iso-allocholate
28.70	17-Pentatriacontene
29.11	Stigmasterol
29.64	Stigmastan-3,5-diene
30.98	Campesterol
32.00	γ -Sitosterol



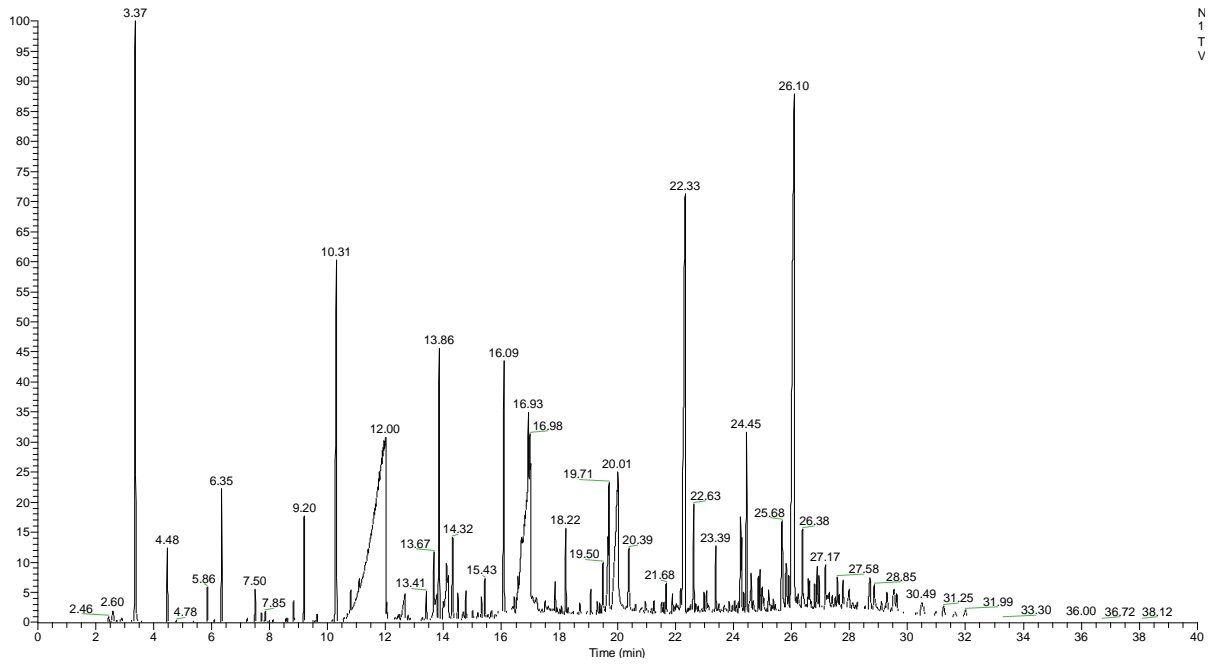
Obrázek 25: Pyrogram vzorku 2-1-b



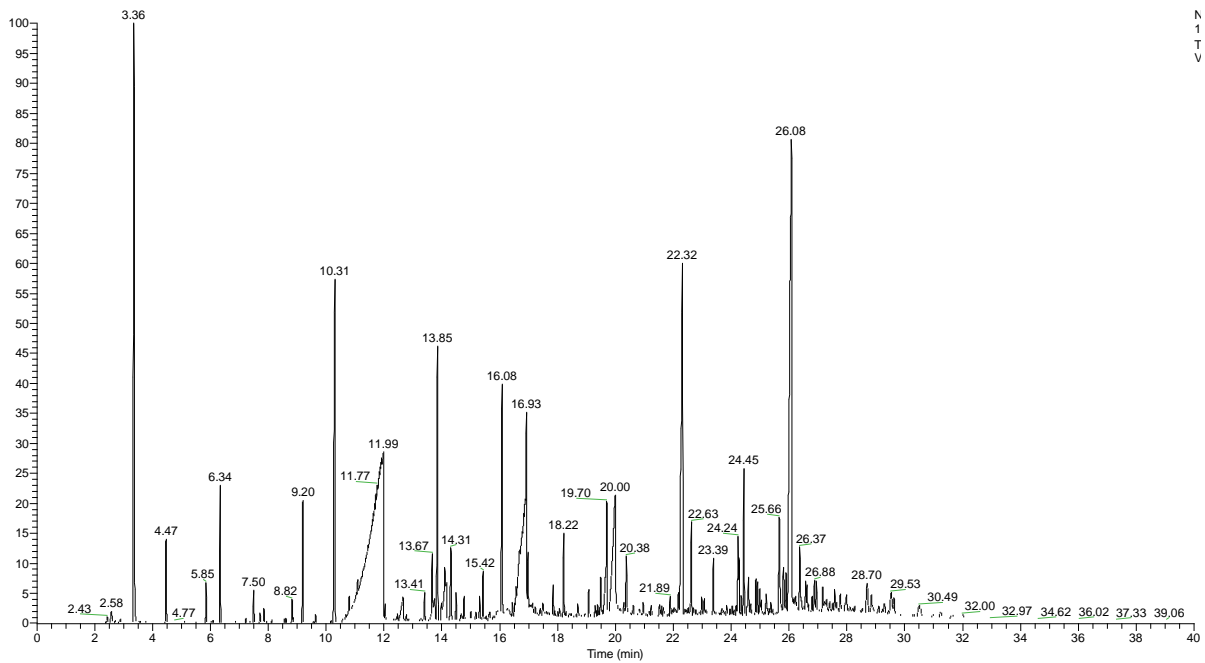
Obrázek 26: Pyrogram vzorku 3-1-a



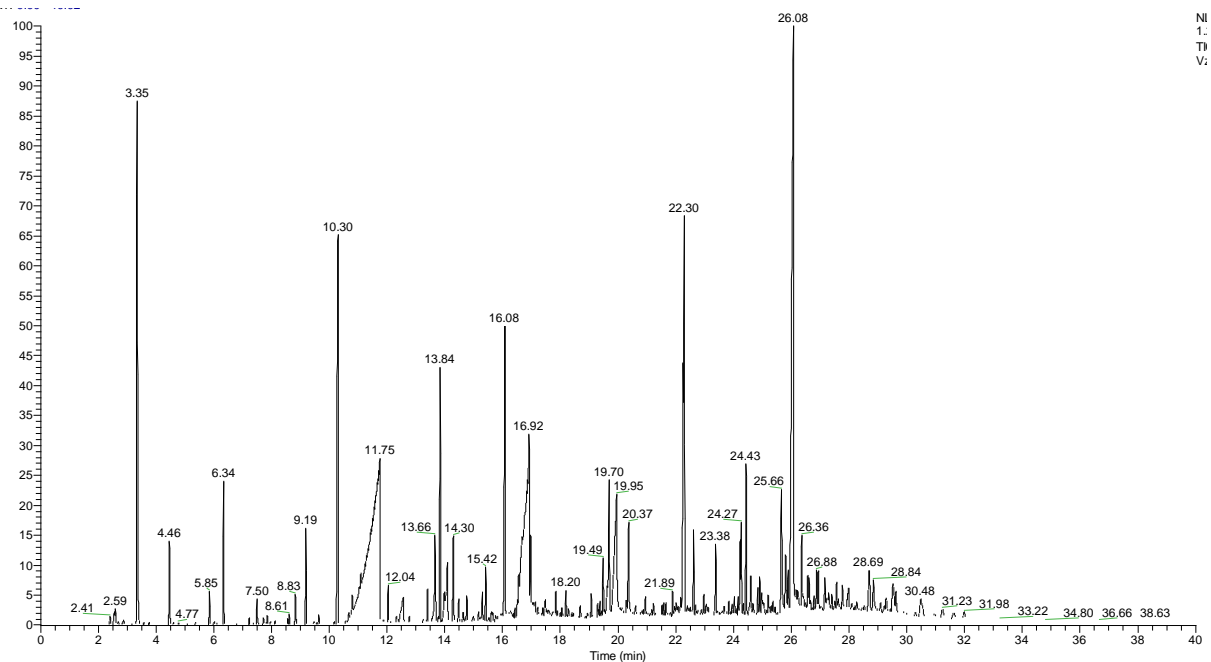
Obrázek 27: Pyrogram vzorku 3-1-b



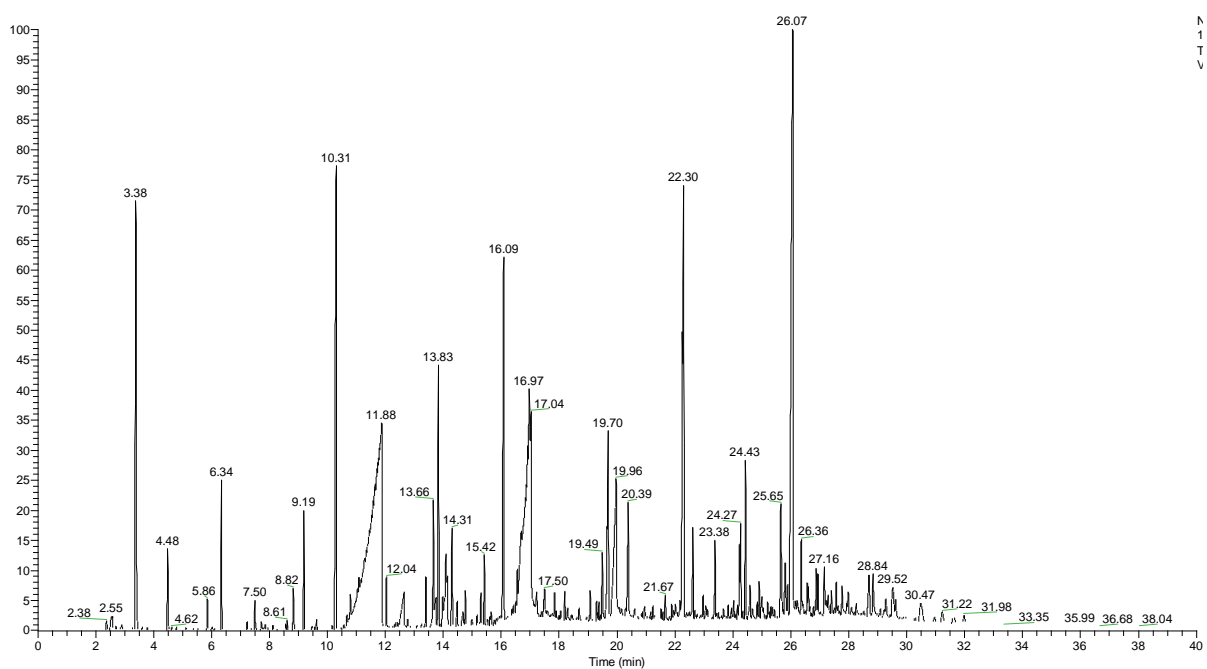
Obrázek 28: Pyrogram vzorku 4-1-a



Obrázek 29: Pyrogram vzorku 4-1-b



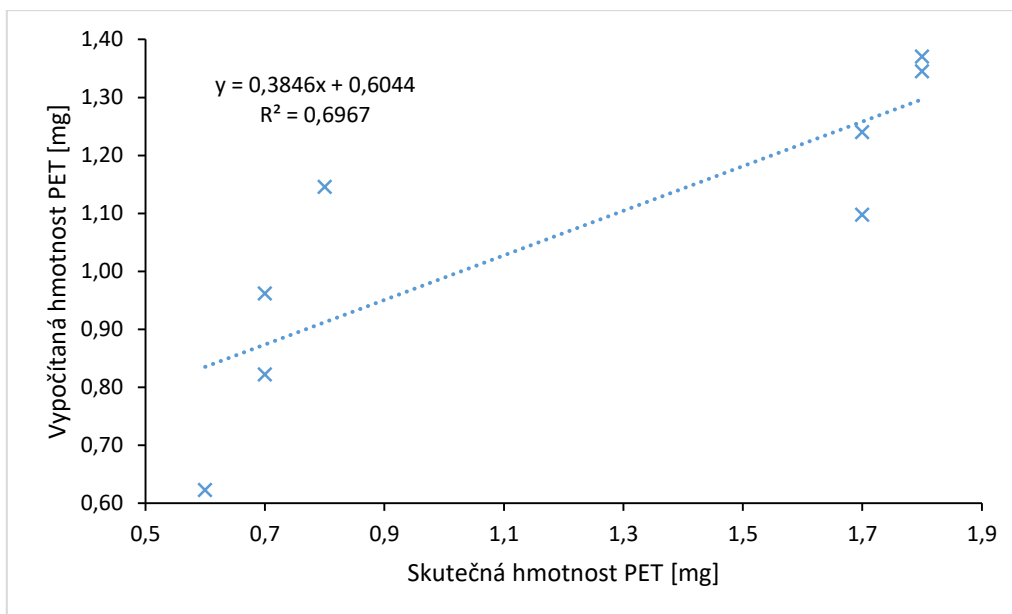
Obrázek 30: Pyrogram vzorku 2-3-a



Obrázek 31: Pyrogram vzorku 2-3-b

Pro všechny změřené vzorky byly popsány produkty pyrolýzy. Pro vyhodnocení hmotnosti PET ve vzorcích byly použity plochy píků následujících sloučenin: toluen, acetofenon, 1,2-difenylethan-1,2-dion a divinyl tereftalát. Vzorky č. 3-3-a, 3-3-b, 4-3-a, 4-4-b se nepodařilo změřit kvůli technickým důvodům.

Plochy píků vyseparovaného PET byly porovnaný s plochami čistého PET, který se používal jako standard. Korelace mezi reálnými a skutečnými hodnotami je uvedena na grafu dole.

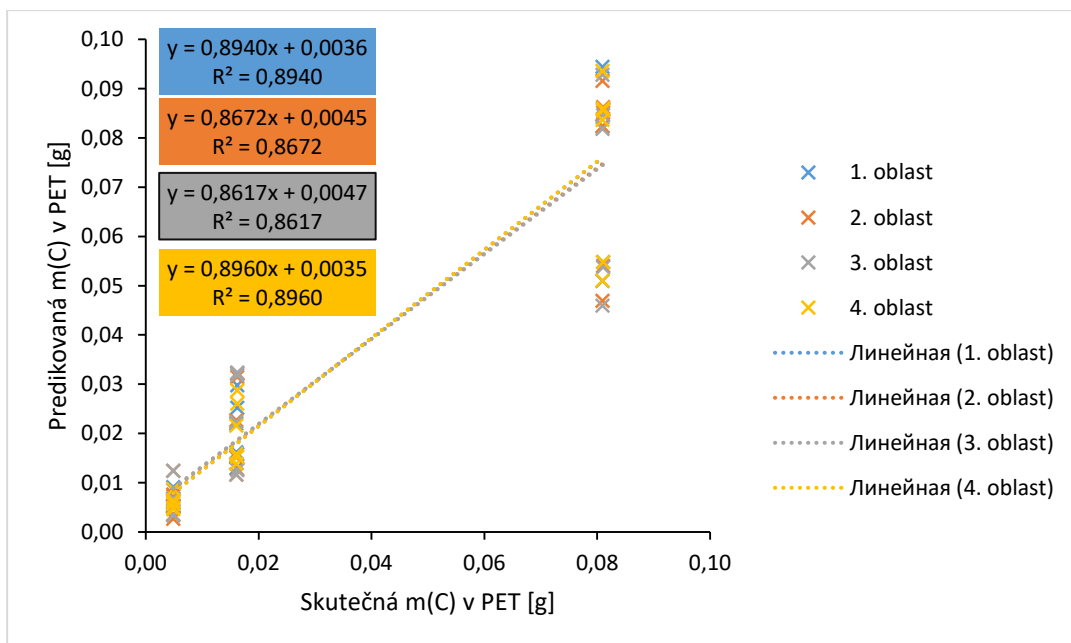


Obrázek 32: Korelace mezi skutečnou hmotností PET a vypočítanou

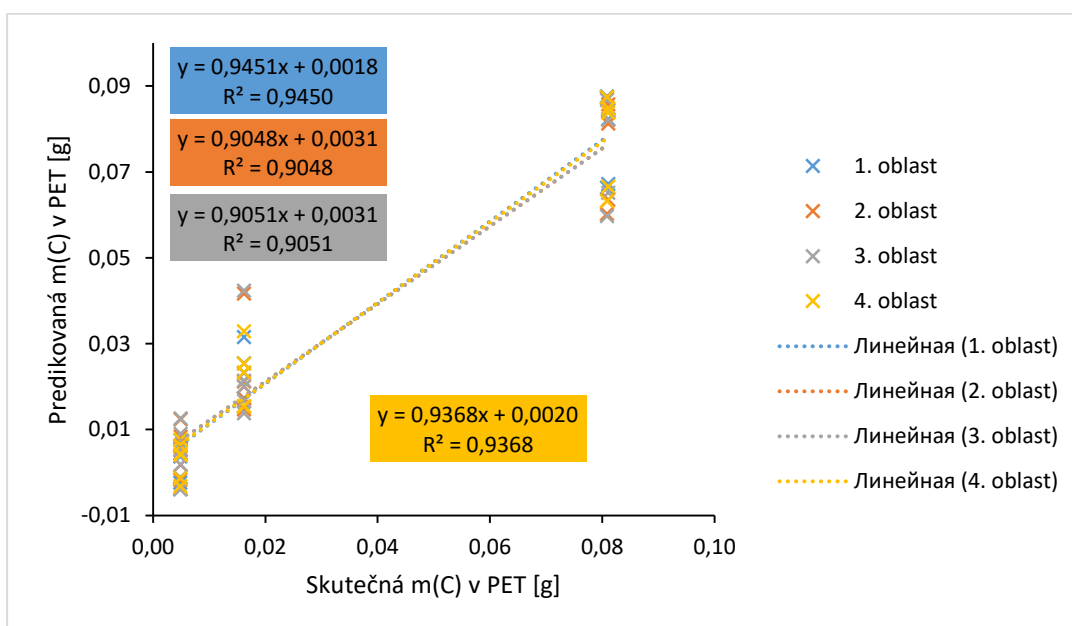
Z hodnot korelačního koeficientu r je vidět, že analýza vzorku pomocí metody ATR-FTIR je přesnější, a proto pro vyhodnocení plastu v reálných půdách byla použita metoda ATR-FTIR.

4.3. Výsledky měření reálných půd

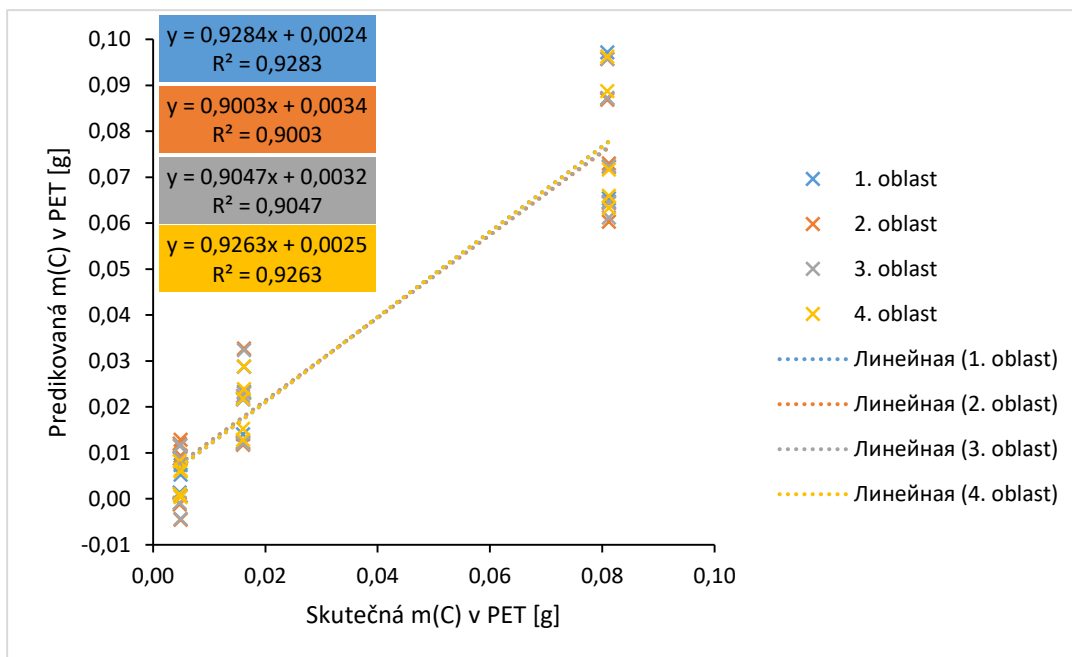
Pro vyhodnocení obsahu mikroplastů ve vzorcích reálné půdy byl také použit korelační koeficient r . Každý vzorek byl změřen třikrát a získaná spektra byla analyzována v programu OPUS 8.1. Pro každou reálnou půdu byly udělaný korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítanými na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy. Byly vybrány oblasti stejných píků jako při měření modelových půd (1714 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1339 cm^{-1} a 1239 cm^{-1}). Hodnoty predikované a skutečné hmotnosti uhlíku v PET byly zadány do programu Excel a následně z nich sestrojeny grafy závislosti mezi reálnými hodnotami koncentrace a teoretickými a také vygenerovány příslušné regresní rovnice a korelační koeficienty. Takhle byly vyhodnocovány 8 různých reálných půd a grafy s výsledky jsou uvedené dále.



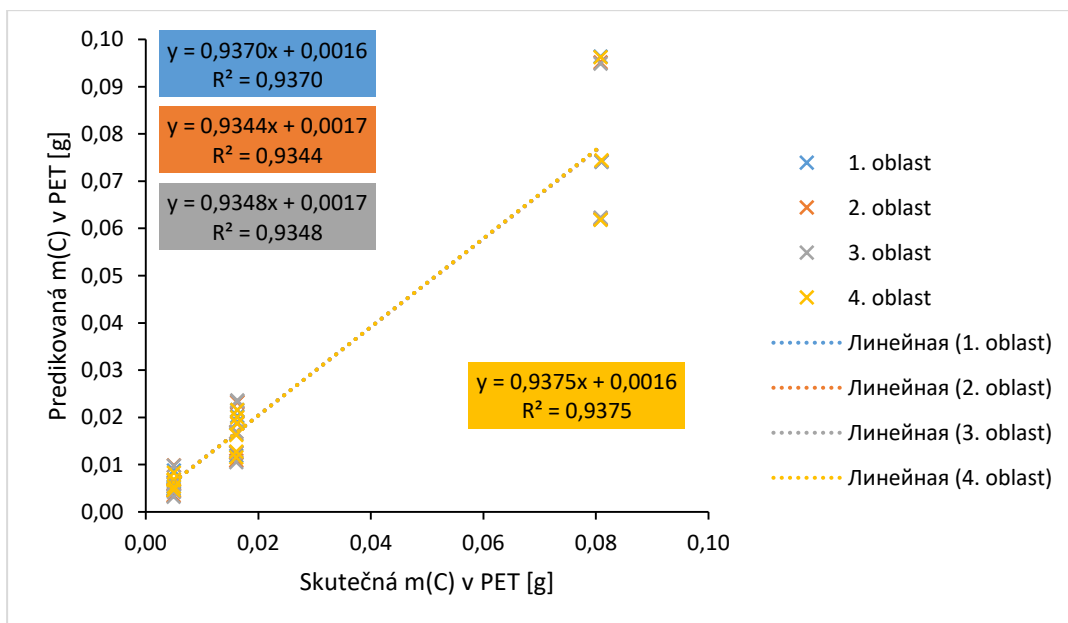
Obrázek 33: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.34



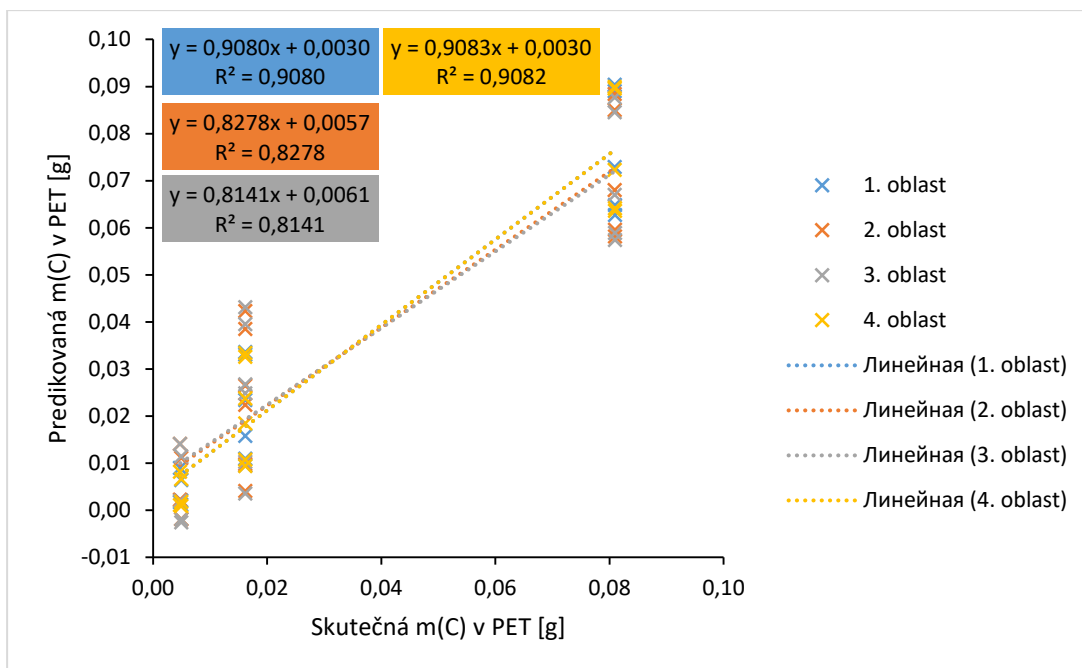
Obrázek 34: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.22



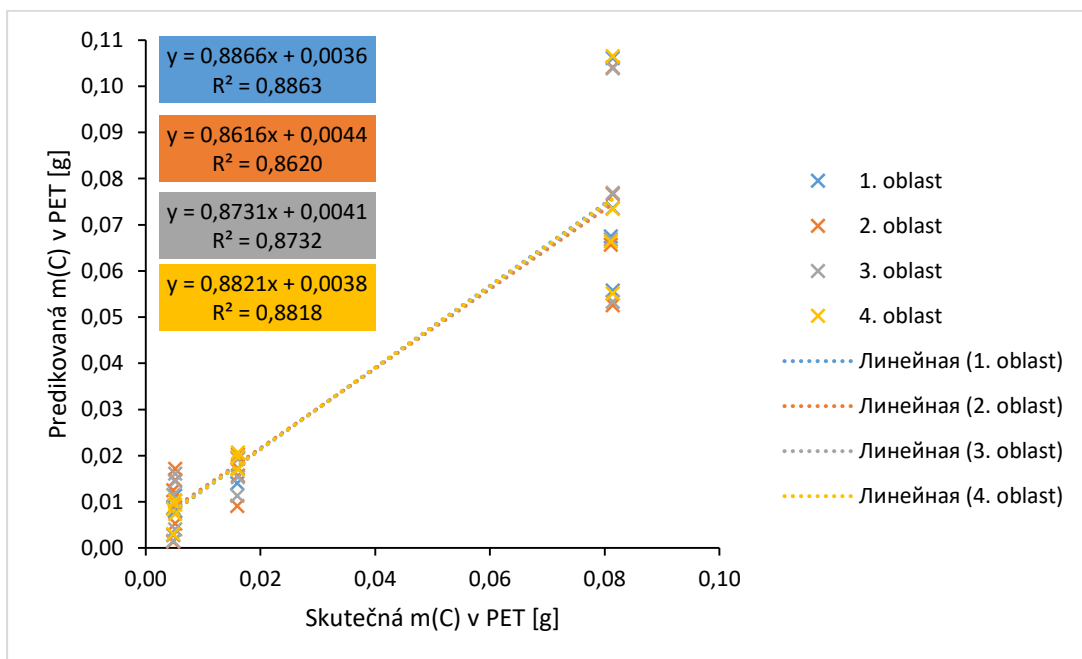
Obrázek 35: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.13



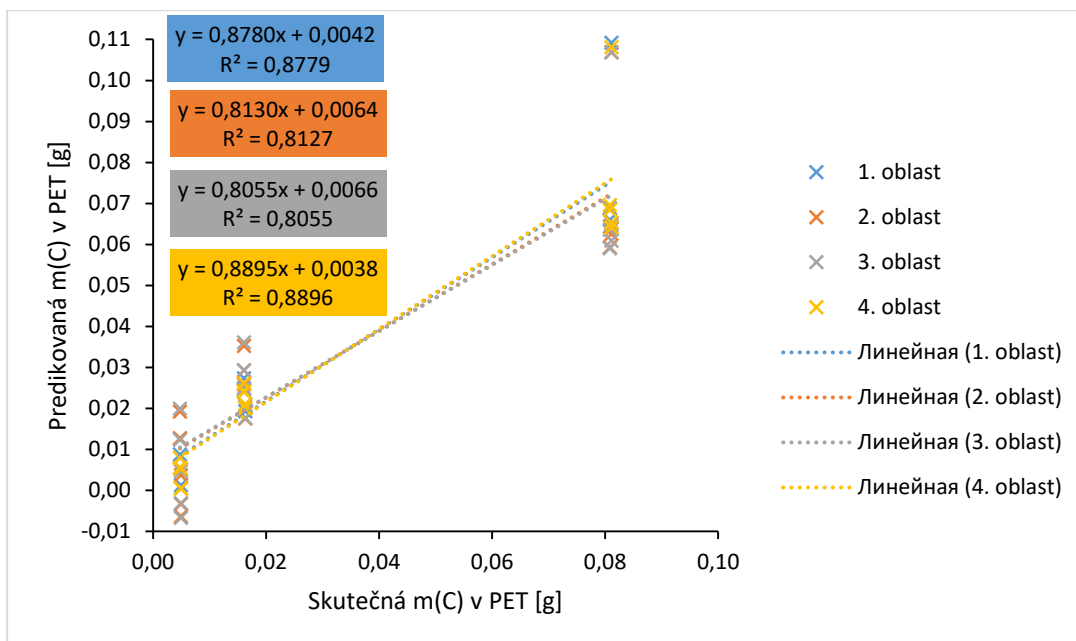
Obrázek 36: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.5



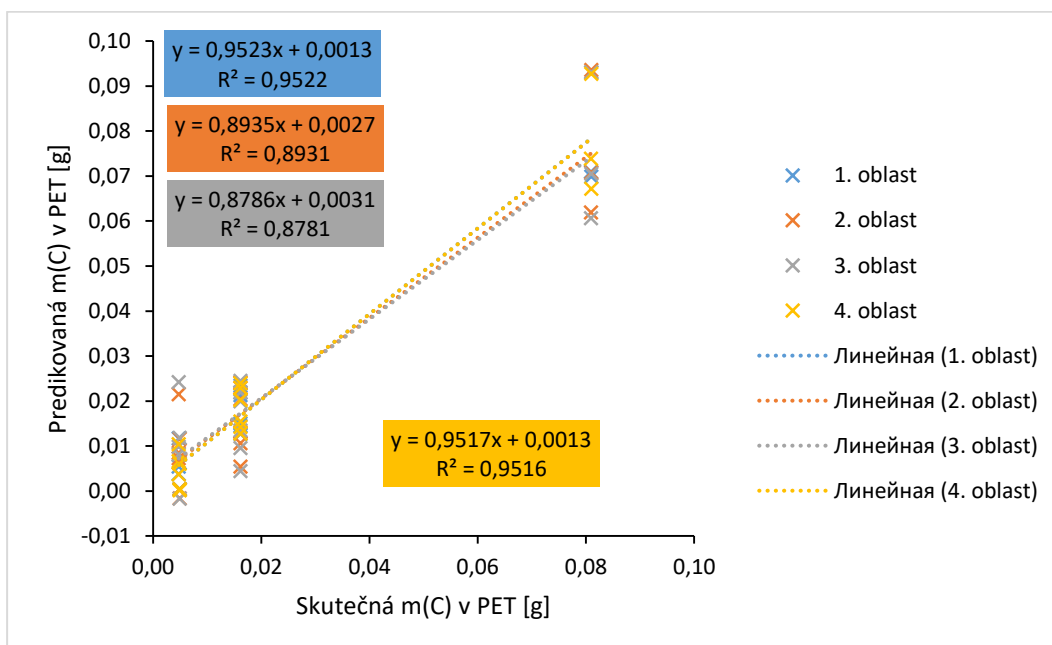
Obrázek 37: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.4



Obrázek 38: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.3



Obrázek 39: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.2



Obrázek 40: Graf korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace (přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu) a teoretickými vypočítanými hodnotami směsi PET a reálné půdy č.1

5. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo ověřit využití FTIR spektrometrie pro kvalitativní a kvantitativní analýzu mikroplastů v půdním prostředí. Za tímto účelem byly připraveny vzorky modelových a reálných půd o různých koncentracích PET. Součástí práce bylo také jejich experimentální měření pomocí metody FTIR spektrometrie s modulem ATR a pyrolýzy s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií.

Spektra modelové půdy byla nejprve změřena pomocí infračervené spektrometrie a vyhodnocena v softwaru Opus 8.1 pomocí funkce Setup Quant Method. Výsledkem byla lineární závislost absorpance na koncentraci PET ve vzorku. Byly vytvořeny korelace mezi reálnými hodnotami koncentrace PET, přepočítanými na hmotnost uhlíku v plastu, a teoretickými vypočítanými hodnotami koncentrace PET ve směsi s modelovými půdami. Příslušné korelační koeficienty pohybovaly v rozsahu od 0,888 do 0,972.

Následně byl PET ze vzorku izolován metodou hustotní separace v roztoku K_2CO_3 a změřen pomocí py-GC/MS. Výsledkem byly pyrogramy, z kterých lze identifikovat produkty pyrolýzy PET. Dále plochy píků z vyseparovaného PET byly porovnány s plochami píků z čistého PET. Korelační koeficient, který uvádí sílu korelace mezi reálnými a skutečnými hodnotami hmotnosti PET byl 0,6967.

Na základě porovnání korelačních koeficientů dvou použitých metod, FTIR spektrometrie byla posouzena jako více vhodná pro analýzu mikroplastů v půdách, díky její přesnějším výsledkům, nedestruktivní povaze a rychlejšímu měření. Z tohoto důvodu byla FTIR spektrometrie použita pro měření obsahu PET ve vzorcích reálných půd. Pro interpretaci výsledků měření byly vytvořeny grafy korelací mezi reálnými hodnotami koncentrací PET, přepočítaných na hmotnost uhlíku v plastu, a teoretickými vypočítanými hodnotami koncentrace PET ve směsi s reálnými půdami. Korelační koeficienty pohybovaly v rozsahu od 0,8055 do 0,9522.

Bakalářská práce potvrdila využitelnost ATR-FTIR a py-GC/MS metod pro zhodnocení půd s obsahem mikroplastů, a bylo stanoveno, že metoda ATR-FTIR je pro analýzu půd vhodnější.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SPARKS, Donald L. Environmental Soil Chemistry: An Overview. *Environmental Soil Chemistry* [online]. Elsevier, 2003, 1-42 [cit. 2023-04-23]. ISBN 9780126564464. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012656446-4/50001-3
- [2] TOMÁŠEK, Milan. Půdy České republiky. 2. dopl. vyd. Praha: Český geologický ústav, 2000. ISBN 80-707-5403-6.
- [3] GERLAND, Patrick, Adrian E. RAFTERY, Hana ŠEVČÍKOVÁ et al. World population stabilization unlikely this century. *Science* [online]. 2014, 346(6206), 234-237 [cit. 2023-04-17]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1257469
- [4] COLEMAN, David C. a D. A. CROSSLEY. Fundamentals of soil ecology. Third edition. San Diego, CA: Elsevier/Academic Press, 2018. ISBN 978-012-8052-518.
- [5] GIBBS, H.K. a J.M. SALMON. Mapping the world's degraded lands. *Applied Geography* [online]. 2015, 57, 12-21 [cit. 2023-04-23]. ISSN 01436228. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeog.2014.11.024
- [6] BACH, Elizabeth M., Kelly S. RAMIREZ, Tandra D. FRASER a Diana H. WALL. Soil Biodiversity Integrates Solutions for a Sustainable Future. *Sustainability* [online]. 2020, 12(7) [cit. 2023-04-23]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su12072662
- [7] BAR-ON, Yinon M., Rob PHILLIPS a Ron MILO. The biomass distribution on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2018, 115(25), 6506-6511 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1711842115
- [8] WALL, DIANA H., MARK A. BRADFORD, MARK G. ST. JOHN et al. Global decomposition experiment shows soil animal impacts on decomposition are climate-dependent. *Global Change Biology* [online]. 2008, 14(11), 2661-2677 [cit. 2023-04-23]. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01672.x
- [9] MONTANARELLA, Luca, Daniel Jon PENNOCK, Neil MCKENZIE et al. World's soils are under threat. *SOIL* [online]. 2016, 2(1), 79-82 [cit. 2023-04-23]. ISSN 2199-398X. Dostupné z: doi:10.5194/soil-2-79-2016
- [10] BOT, Alexandra a José BENITES. The Importance of Soil Organic Matter: Key to Drought-resistant Soil and Sustained Food Production [online]. Řím: Food and agriculture organization of the united nations, 2005 [cit. 2023-04-23]. ISBN 92-5-105366-9. Dostupné z: <https://www.fao.org/3/a0100e/a0100e00.htm>
- [11] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2023-04-23]. ISBN 80-708-

0617-6. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/065.html

- [12] JACQUES, O. a R.S. PROSSER. A probabilistic risk assessment of microplastics in soil ecosystems. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, 757 [cit. 2022-11-08]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143987
- [13] Plastics: Material-Specific Data [online]. *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*, 2018 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/plastics-material-specific-data>
- [14] Plastics – the Facts 2021 [online]. *Plastics Europe*, 2021 [cit. 2023-05-12]. Dostupné z: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
- [15] GEYER, Roland, Jenna R. JAMBECK a Kara Lavender LAW. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* [online]. 2017, 3(7) [cit. 2022-10-27]. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1700782
- [16] CHAMAS, Ali, Hyunjin MOON, Jiajia ZHENG et al. Degradation Rates of Plastics in the Environment [online]. 2020, 8(9), 3494-3511 [cit. 2022-10-26]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.9b06635
- [17] ZHANG, Yulan, Tanguang GAO, Shichang KANG a Mika SILLANPÄÄ. Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas. *Environmental Pollution* [online]. 2019, 254 [cit. 2022-10-26]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.07.121
- [18] TALUKDAR, Avishek, Sayan BHATTACHARYA, Ajeya BANDYOPADHYAY a Abhijit DEY. Microplastic pollution in the Himalayas: Occurrence, distribution, accumulation and environmental impacts. *Science of The Total Environment* [online]. 2023, 874 [cit. 2023-05-12]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2023.162495
- [19] YANG, Ling, Yulan ZHANG, Shichang KANG, Zhaoqing WANG a Chenxi WU. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, 780 [cit. 2022-10-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146546
- [20] CHEN, Yuling, Yifei LENG, Xiaoning LIU a Jun WANG. Microplastic pollution in vegetable farmlands of suburb Wuhan, central China. *Environmental Pollution* [online]. 2020, 257 [cit. 2022-10-26]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113449
- [21] YA, Haobo, Bo JIANG, Yi XING, Tian ZHANG, Mingjie LV a Xin WANG. Recent advances on ecological effects of microplastics on soil environment. *Science of The Total*

- Environment* [online]. 2021, 798 [cit. 2023-04-23]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149338
- [22] ANDRADY, Anthony L. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2011, 62(8), 1596-1605 [cit. 2022-10-26]. ISSN 0025-326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- [23] MACHADO, Anderson Abel de Souza, Werner KLOAS, Christiane ZARFL, Stefan HEMPEL a Matthias C. RILLING. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global Change Biology* [online]. 2018, 24(4), 1405-1416 [cit. 2022-10-26]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/gcb.14020>
- [24] BARRIOS, Edmundo. Soil biota, ecosystem services and land productivity. *Ecological Economics* [online]. 2007, 64(2), 269-285 [cit. 2022-10-26]. ISSN 09218009. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecolecon.2007.03.004
- [25] KUMAR, Manish, Xinni XIONG, Mingjing HE et al. Microplastics as pollutants in agricultural soils. *Environmental Pollution* [online]. 2020, 265 [cit. 2022-10-26]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.114980
- [26] GUO, Jing-Jie, Xian-Pei HUANG, Lei XIANG et al. Source, migration and toxicology of microplastics in soil. *Environment International* [online]. 2020, 137 [cit. 2022-10-26]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2019.105263
- [27] CORRADINI, Fabio, Francisco CASADO, Vanessa LEIVA, Esperanza HUERTA-LWANGA a Violette GEISSEN. Microplastics occurrence and frequency in soils *under* different land uses on a regional scale. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, 752 [cit. 2022-11-08]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141917
- [28] EERKES-MEDRANO, Dafne a Richard THOMPSON. Occurrence, Fate, and Effect of Microplastics in Freshwater Systems. *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* [online]. Elsevier, 2018, 95-132 [cit. 2022-10-27]. ISBN 9780128137475. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813747-5.00004-7
- [29] DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel, Chung W. LAU, Werner KLOAS et al. Microplastics Can Change Soil Properties and Affect Plant Performance [online]. 2019, 53(10), 6044-6052 [cit. 2022-10-27]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b01339
- [30] QI, Ruimin, Davey L. 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. 2022-10-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134722

- [31] ZHANG, Yulan, Shichang KANG, Steve ALLEN, Deonie ALLEN, Tanguang GAO a Mika SILLANPÄÄ. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews* [online]. 2020, 203 [cit. 2022-10-27]. ISSN 00128252. Dostupné z: doi:10.1016/j.earscirev.2020.103118
- [32] HORTON, Alice A., Alexander WALTON, David J. SPURGEON, Elma LAHIVE a Claus SVENDSEN. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, 586, 127-141 [cit. 2023-04-14]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
- [33] BALLENT, Anika, Patricia L. CORCORAN, Odile MADDEN, Paul A. HELM a Fred J. LONGSTAFFE. Sources and sinks of microplastics in Canadian Lake Ontario nearshore, tributary and beach sediments. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2016, 110(1), 383-395 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.037
- [34] BROWNE, Mark Anthony, Phillip CRUMP, Stewart J. NIVEN, Emma TEUTEN, Andrew TONKIN, Tamara GALLOWAY a Richard THOMPSON. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks [online]. 2011, 45(21), 9175-9179 [cit. 2023-04-16]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es201811s
- [35] XU, Chenye, Beibei ZHANG, Chunjie GU, Chensi SHEN, Shanshan YIN, Muhammad AAMIR a Fang LI. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, 400 [cit. 2022-10-27]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123228
- [36] ZHOU, Bianying, Jiaqing WANG, Haibo ZHANG et al. Microplastics in agricultural soils on the coastal plain of Hangzhou Bay, east China: Multiple sources other than plastic mulching film. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, 388 [cit. 2022-10-27]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121814
- [37] HAN, Xiaoxin, Xueqiang LU a Rolf D. VOGT. An optimized density-based approach for extracting microplastics from soil and sediment samples. *Environmental Pollution* [online]. 2019, 254 [cit. 2022-10-27]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113009
- [38] ZHOU, Yanfei, Xiaoning LIU a Jun WANG. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, 694 [cit. 2022-10-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133798
- [39] HUANG, Yi, Qin LIU, Weiqian JIA, Changrong YAN a Jie WANG. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environmental*

- Pollution* [online]. 2020, 260 [cit. 2022-10-27]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.114096
- [40] BLÄSING, Melanie a Wulf AMELUNG. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, 612, 422-435 [cit. 2022-10-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.086
- [41] ZHANG, Kai, Huahong SHI, Jinping PENG, Yinghui WANG, Xiong XIONG, Chenxi WU a Paul K.S. LAM. Microplastic pollution in China's inland water systems: A review of findings, methods, characteristics, effects, and management. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, 630, 1641-1653 [cit. 2023-04-14]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.300
- [42] XU, Baile, Fei LIU, Zachary CRYDER et al. Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate – A review. *Environmental Science and Technology* [online]. 2020, 50(21), 2175-2222 [cit. 2022-10-27]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2019.1694822
- [43] GAO, Ding, Xin-yu LI a Hong-tao LIU. Source, occurrence, migration and potential environmental risk of microplastics in sewage sludge and during sludge amendment to soil. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 742 [cit. 2022-10-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140355
- [44] DI, Mingxiao a Jun WANG. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, 616-617, 1620-1627 [cit. 2022-11-01]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.150
- [45] LI, Xiaowei, Lubei CHEN, Qingqing MEI, Bin DONG, Xiaohu DAI, Guoji DING a Eddy Y. ZENG. Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research* [online]. 2018, 142, 75-85 [cit. 2022-11-01]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2018.05.034
- [46] LI, Jingyi, Huihui LIU a J. PAUL CHEN. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* [online]. 2018, 137, 362-374 [cit. 2022-11-01]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.12.056
- [47] KOLE, Pieter Jan, Ansje J. LÖHR, Frank VAN BELLEGHEM a Ad RAGAS. Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2017, 14(10) [cit. 2023-04-17]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph14101265
- [48] KIM, Lia, Tae-Yang LEE, Haemi KIM a Youn-Joo AN. Toxicity assessment of tire particles released from personal mobilities (bicycles, cars, and electric scooters) on soil

- organisms. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022, 437 [cit. 2023-05-12]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2022.129362
- [49] LI, Jia, Yang SONG a Yongbing CAI. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. *Environmental Pollution* [online]. 2020, 257 [cit. 2022-11-08]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113570
- [50] LIU, Mengting, Shibo LU, Yang SONG et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environmental Pollution* [online]. 2018, 242, 855-862 [cit. 2022-11-08]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.07.051
- [51] CARLIN, Julia, Casey CRAIG, Samantha LITTLE, Melinda DONNELLY, David FOX, Lei ZHAI a Linda WALTERS. Microplastic accumulation in the gastrointestinal tracts in birds of prey in central Florida, USA. *Environmental Pollution* [online]. 2020, 264 [cit. 2023-04-17]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.114633
- [52] WAN, Yong, Chenxi WU, Qiang XUE a Xinminnan HUI. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, 654, 576-582 [cit. 2022-11-08]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.123
- [53] ABBASI, Sajjad, Farid MOORE, Behnam KESHAVARZI, Philip K. HOPKE, Ravi NAIDU, Mohammad Mahmudur RAHMAN, Patryk OLESZCZUK a Javad KARIMI. PET-microplastics as a vector for heavy metals in a simulated plant rhizosphere zone. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 744 [cit. 2023-04-17]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140984
- [54] WANG, Teng, Xinqing ZOU, Baojie LI, Yulong YAO, Zheng ZANG, Yali LI, Wenwen YU a Wanzhi WANG. Preliminary study of the source apportionment and diversity of microplastics: Taking floating microplastics in the South China Sea as an example. *Environmental Pollution* [online]. 2019, 245, 965-974 [cit. 2023-04-17]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.10.110
- [55] ZHOU, Yanfei, Xiaoning LIU a Jun WANG. Ecotoxicological effects of microplastics and cadmium on the earthworm *Eisenia foetida*. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, 392 [cit. 2023-04-17]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122273
- [56] BARUAH, A., A. SHARMA, S. SHARMA a R. NAGRAIK. An insight into different microplastic detection methods. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2022, 19(6), 5721-5730 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1735-1472. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-021-03384-1

- [57] RAZEGHI, Nastaran, Amir Hossein HAMIDIAN, Alireza MIRZAJANI, Sajjad ABBASI, Chenxi WU, Yu ZHANG a Min YANG. Sample preparation methods for the analysis of microplastics in freshwater ecosystems: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2022, 20(1), 417-443 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-021-01341-5
- [58] FU, Wanyi, Jiacheng MIN, Weiyu JIANG, Yang LI a Wen ZHANG. Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 721 [cit. 2023-03-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137561
- [59] HUANG, Zike, Bo HU a Hui WANG. Analytical methods for microplastics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2023, 21(1), 383-401 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-022-01525-7
- [60] ZOBKOV, M., N. BELKINA, V. KOVALEVSKI, M. ZOBKOVA, T. EFREMOVA a N. GALAKHINA. Microplastic abundance and accumulation behavior in Lake Onego sediments: a journey from the river mouth to pelagic waters of the large boreal lake. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2020, 8(5) [cit. 2023-05-12]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104367
- [61] THOMAS, Daniela, Berit SCHÜTZE, Wiebke Mareile HEINZE a Zacharias STEINMETZ. Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review. *Sustainability* [online]. 2020, 12(21) [cit. 2023-04-16]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su12219074
- [62] GOHLA, Jan, Sandra BRAČUN, Gerwin GRETSCHER, Stephan KOBLMÜLLER, Maximilian WAGNER a Christian PACHER. Potassium carbonate (K₂CO₃) – A cheap, non-toxic and high-density floating solution for microplastic isolation from beach sediments. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2021, 170 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112618
- [63] THOMPSON, Richard C., Ylva OLSEN, Richard P. MITCHELL, Anthony DAVIS, Steven J. ROWLAND, Anthony W. G. JOHN, Daniel MCGONIGLE a Andrea E. RUSSELL. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* [online]. 2004, 304(5672), 838-838 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1094559
- [64] IMHOF, Hannes K., Natalia P. IVLEVA, Johannes SCHMID, Reinhard NIESSNER a Christian LAFORSCH. Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology* [online]. 2013, 23(19), 867-868 [cit. 2023-04-01]. ISSN 09609822. Dostupné z: doi:10.1016/j.cub.2013.09.001
- [65] DEKIFF, Jens H., Dominique REMY, Jörg KLASMEIER a Elke FRIES. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environmental*

- Pollution* [online]. 2014, 186, 248-256 [cit. 2023-04-01]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2013.11.019
- [66] ENDERS, Kristina, Robin LENZ, Juliana A. IVAR DO SUL, Alexander S. TAGG a Matthias LABRENZ. When every particle matters: A QuEChERS approach to extract microplastics from environmental samples. *MethodsX* [online]. 2020, 7 [cit. 2023-04-01]. ISSN 22150161. Dostupné z: doi:10.1016/j.mex.2020.100784
- [67] FREE, Christopher M., Olaf P. JENSEN, Sherri A. MASON, Marcus ERIKSEN, Nicholas J. WILLIAMSON a Bazartseren BOLDGIV. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2014, 85(1), 156-163 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.001
- [68] SONG, Young Kyoung, Sang Hee HONG, Mi JANG, Gi Myung HAN, Manviri RANI, Jongmyoung LEE a Won Joon 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. 2023-03-20]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
- [69] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth, Michiel CLAESSENS, Michiel B. VANDEGEHUCHTE a Colin R. JANSSEN. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environmental Pollution* [online]. 2015, 199, 10-17 [cit. 2023-03-20]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2015.01.008
- [70] WANG, Zhong-Min, Jeff WAGNER, Sutapa GHOSAL, Gagandeep BEDI a Stephen WALL. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, 603-604, 616-626 [cit. 2023-03-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.06.047
- [71] KOTAR, Syd, Rae MCNEISH, Clare MURPHY-HAGAN et al. Quantitative assessment of visual microscopy as a tool for microplastic research: Recommendations for improving methods and reporting. *Chemosphere* [online]. 2022, 308 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136449
- [72] MINOR, Elizabeth C., Roselynd LIN, Alvin BURROWS, Ellen M. COONEY, Sarah GROSSHUESCH a Brenda LAFRANCOIS. An analysis of microlitter and microplastics from Lake Superior beach sand and surface-water. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 744 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140824
- [73] WERBOWSKI, Larissa M., Alicia N. GILBREATH, Keenan MUNNO et al. Urban Stormwater Runoff: A Major Pathway for Anthropogenic Particles, Black Rubbery Fragments, and Other Types of Microplastics to Urban Receiving Waters [online]. 2021,

- 1(6), 1420-1428 [cit. 2023-03-16]. ISSN 2690-0637. Dostupné z: doi:10.1021/acsestwater.1c00017
- [74] ERDLER, Lisa M., Dorsa NOURI PARTO, David SWEETNAM a Chelsea M. ROCHMAN. Washing Machine Filters Reduce Microfiber Emissions: Evidence *From a Community-Scale Pilot in Parry Sound, Ontario*. *Frontiers in Marine Science* [online]. 2021, 8 [cit. 2023-03-16]. ISSN 2296-7745. Dostupné z: doi:10.3389/fmars.2021.777865
- [75] 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. 2023-03-16]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9956-3
- [76] ERIKSEN, Marcus, Sherri MASON, Stiv WILSON, Carolyn BOX, Ann ZELLERS, William EDWARDS, Hannah FARLEY a Stephen AMATO. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2013, 77(1-2), 177-182 [cit. 2023-03-16]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.007
- [77] HIDALGO-RUZ, Valeria, Lars GUTOW, Richard C. 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. 2023-03-16]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9956-3
- [78] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [79] HALSTEAD, Jennifer E., James A. SMITH, Elizabeth A. CARTER, Peter A. LAY a Emma L. JOHNSTON. Assessment tools for microplastics and natural fibres ingested by fish in an urbanised estuary. *Environmental Pollution* [online]. 2018, 234, 552-561 [cit. 2023-03-20]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.11.085
- [80] YAN, Xinyu, Zhi CAO, Alan MURPHY a Yuansong QIAO. An ensemble machine learning method for microplastics identification with FTIR spectrum. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2022, 10(4) [cit. 2023-03-20]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2022.108130
- [81] MECOZZI, Mauro, Marco PIETROLETTI a Yulia B. MONAKHOVA. FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2016, **106**(1-2), 155-161 [cit. 2023-03-20]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2016.03.012

- [82] MILLER, James N. a Jane C. MILLER. Statistics and chemometrics for analytical chemistry [online]. 5th ed. Harlow: Pearson Prentice Hall, 2005 [cit. 2023-03-20]. ISBN 01-312-9192-0.
- [83] SIESLER, Heinz W. Vibrational Spectroscopy of Polymers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* [online]. 2011, 16(8), 519-541 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1023-666X. Dostupné z: doi:10.1080/1023666X.2011.620234
- [84] REMY, François, France COLLARD, Bernard GILBERT, Philippe COMPÈRE, Gauthier EPPE a Gilles LEPOINT. When Microplastic Is Not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodebris [online]. 2015, 49(18), 11158-11166 [cit. 2023-04-17]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b02005
- [85] LENZ, Robin, Kristina ENDERS, Colin A. STEDMON, David M.A. MACKENZIE a Torkel Gissel NIELSEN. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2015, 100(1), 82-91 [cit. 2023-04-17]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.026
- [86] PRIMPKE, Sebastian, Silke H. CHRISTIANSEN, Win COWGER et al. Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient *Analysis of Microplastics*. *Applied Spectroscopy* [online]. 2020, 74(9), 1012-1047 [cit. 2023-04-17]. ISSN 0003-7028. Dostupné z: doi:10.1177/0003702820921465
- [87] ANGER, Philipp M., Elisabeth VON DER ESCH, Thomas BAUMANN, Martin ELSNER, Reinhard NIESSNER a Natalia P. IVLEVA. Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2018, 109, 214-226 [cit. 2023-04-17]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2018.10.010
- [88] NUELLE, Marie-Theres, Jens H. DEKIFF, Dominique REMY a Elke FRIES. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution* [online]. 2014, 184, 161-169 [cit. 2023-03-20]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2013.07.027
- [89] DUEMICHEN, E., U. BRAUN, R. SENZ, G. FABIAN a H. STURM. Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by a combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography* [online]. 2014, 1354, 117-128 [cit. 2023-04-27]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2014.05.057
- [90] DÜMICHEN, Erik, Anne-Kathrin BARTHEL, Ulrike BRAUN, Claus G. BANNICK, Kathrin BRAND, Martin JEKEL a Rainer SENZ. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*

[online]. 2015, 85, 451-457 [cit. 2023-04-27]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.09.002

- [91] GREGORIS, Elena, Gaia GALLO, Beatrice ROSSO, Rossano PIAZZA, Fabiana CORAMI a Andrea GAMBARO. Microplastics analysis: can we carry out a polymeric characterisation of atmospheric aerosol using direct inlet Py-GC/MS? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2023, 170 [cit. 2023-04-13]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2023.105903
- [92] MATSUI, Kazuko, Takahisa ISHIMURA, Marco MATTONAI, Itsuko IWAI, Atsushi WATANABE, Norio TERAMAE, Hajime OHTANI a Chuichi WATANABE. Identification algorithm for polymer mixtures based on Py-GC/MS and its application for microplastic analysis in environmental samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2020, 149 [cit. 2023-04-27]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2020.104834
- [93] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie [online]. Praha, 2007 [cit. 2023-05-01]. Dostupné <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

ATR – zeslabená úpná reflektance

Py-GC/MS – pyrolýza s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií

PET – polyethyltereftalát

SOM – půdní organická hmota

PE – polyethylen

PP – polypropylen

PA – polyamid

PS – polystyren

PVC – polyvinylchlorid

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

TGA – termogravimetrická analýza

RT – retenční čas

r – korelační koeficient