



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

INTERAKCE MEZI MIKROPLASTY A TĚŽKÝMI KOVY VE VODNÍM PROSTŘEDÍ

INTERACTIONS BETWEEN MICROPLASTICS AND HEAVY METALS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michaela Ottová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová,
Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1682/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Bc. Michaela Ottová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová**
Weissmannová, Ph.D.

Název diplomové práce:

Interakce mezi mikroplasty a těžkými kovy ve vodním prostředí

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše zaměřená na využití analytických metod pro analýzu těžkých kovů a mikroplastů, studium interakce těžkých kovů s mikroplasty.
2. Sorpční experimenty
3. Analýza modelových vzorků systémů těžké kovy – mikroplast.
4. Vyhodnocení dat a interpretace výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. Michaela Ottová
studentka

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

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá adsorpcí iontů těžkých kovů na mikroplast. Konkrétně se jedná o olovo, chrom, zinek, měď, rtuť a jako zástupce plastu byl zvolen polyethylentereftalát. Pro analýzu byla využita metoda atomové absorpční spektrometrie (F-AAS, AMA) a FTIR a metodou ATR. Cílem této práce bylo provést vybrané adsorpční experimenty, stanovit časovou závislost na adsorpci a maximální adsorbované množství. Následně byl pro každý prvek stanoven nejvhodnější kinetický a izotermní model a vypočteny charakteristické parametry.

Abstract

This diploma thesis deals with the adsorption of heavy metal ions on the microplastic. Specifically, lead, chromium, zinc, copper, mercury and polyethylene terephthalate was chosen as the plastic representative. Atomic absorption spectrometry (F-AAS, AMA) and FTIR with method ATR were used for the analysis. The aim of this work was to perform selected adsorption experiments, to determine the adsorption kinetics and the maximum amount adsorbed. Subsequently, the most suitable kinetic and isothermal model was determined for each element and the characteristic parameters were calculated.

Klíčová slova

mikroplasty, těžké kovy, adsorpce, F-AAS, AMA

Key words

microplastics, heavy metals, adsorption, F-AAS, AMA

Citace

OTTOVÁ, Michaela. Interakce mezi mikroplasty a těžkými kovy ve vodním prostředí [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139025>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

Prohlášení

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

.....
Michaela Ottová

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za její vedení, trpělivost, čas, ochotu a cenné rady při vypracovávání této práce.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Mikroplasty v životním prostředí.....	8
2.2 Znečištění vod těžkými kovy	9
2.2.1 Toxicita těžkých kovů	10
2.3 Mikroplasty jako vektory polutantů	11
2.4 Kombinace vlivu mikroplastů a těžkých kovů na organismy a člověka	12
2.4.1 Toxicita ve vodním prostředí.....	13
2.4.2 Toxicita v terestrickém prostředí	14
2.4.3 Vliv na lidské zdraví	14
2.5 Interakce mikroplastů a těžkých kovů	14
2.6 Adsorpční proces	16
2.6.1 Adsorpční izotermy	16
2.6.1.1 Langmuierova izoterma	17
2.6.1.2 Freundlichova izoterma	17
2.6.1.3 Temkinova izoterma	18
2.6.1.4 Dubinin-Radushkevichova izoterma.....	19
2.6.2 Kinetika adsorpce	20
2.6.3 Termodynamika adsorpce.....	23
2.6.4 Mechanismus adsorpce.....	23
2.6.5 Faktory ovlivňující adsorpci.....	25
2.6.5.1 Vlastnosti těžkých kovů	25
2.6.5.2 Vlastnosti polymerů.....	25
2.6.5.3 Vlastnosti prostředí	27
2.7 Analytické metody pro analýzu těžkých kovů a mikroplastů	30
2.7.1 Atomová absorpční spektrometrie	30
2.7.1 Infračervená spektrometrie	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1 Kalibrační závislosti.....	33
3.2 Určení meze detekce a meze stanovitelnosti.....	34
3.3 Chemikálie a materiály	36
3.4 Analytické metody	37
3.4.1 AAS	37
3.4.2 AMA.....	38
3.4.3 FTIR.....	38

3.5 Kinetika adsorpce	38
3.6 Adsorpční experiment	39
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	40
4.1 Kinetika adsorpce	40
4.2 Adsorpční izotermy	44
4.3 FTIR	48
5 ZÁVĚR.....	51
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	52

1 ÚVOD

Znečištění životního prostředí mikroplasty se stává globálním problémem. Dochází k akumulaci v půdách či vodním prostředí. Mikroplasty vystupují jako vektory polutantů. Díky svému velkému povrchu a hydrofobním vlastnostem může docházet k adsorpci těžkých kovů, pesticidů, léčiv či jiných organických látek. Částice plastů se snadno mohou stát potravou vodních živočichů, čímž se dostávají do potravního řetězce, případně až k člověku.

Adsorpci iontů těžkých na mikroplasty může ovlivňovat hned několik faktorů. Jedná se o vlastnost samotného polymeru, jako je například typ, stáří, množství, velikost částic, funkční skupiny a podobně. Adsorpci mohou také ovlivňovat vlastnosti prostředí, jako je například pH nebo přítomnost organické hmoty či jiných polutantů.

Pro studium adsorpce se využívají různé modely. Nejčastěji jde o model Langmuierovy izotermy, Freundlichovy izotermy, Temkinovy izotermy a Dubinin - Radushkevichův model.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Mikroplasty v životním prostředí

Plasty se staly nepostradatelnou součástí lidského života. Jedná se o syntetické organické materiály vzniklé polymerizací monomerů. Díky svým vlastnostem jako je dlouhá životnost, lehkost, odolnost vůči korozi a nízká cena se staly celosvětově používaným materiálem, nicméně tyto vlastnosti z nich také dělají jeden z největších všudypřítomných kontaminantů. [1]

Pouze malá část plastového odpadu se recykluje a nachází další využití, většina jej končí na skládkách, v odpadních vodách a následně ve vodních systémech. Plastový odpad je velkou hrozbou hlavně díky své akumulaci v řekách a následně mořích a oceánech. [2]

Na základě velikosti částic můžeme plasty rozdělit na makroplasty (> 25 mm), mezoplasty (5 – 25 mm), velké mikroplasty (1 – 5 mm), malé mikroplasty (20 μm – 1 mm) a nanoplasty (1 – 1000 nm). [2]

Existence mikroplastů v životním prostředí se stává globálním ekologickým a zdravotním problémem. [1] MP lze dělit na základě jejich morfologie, hustoty a původní velikosti.

Co se týče morfologie, může se jednat o vlákna, fragmenty, filmy, kuličky a pelety.

Podle hustoty můžeme MP dělit na vysokohustotní (HDPE) a nízkohustotní (PP). [3]

Hlavní dělení je však dle původní velikosti částic, a to na primární a sekundární. Primární jsou ty, které byly už vyrobeny v mikroskopických velikostech. Jsou široce používány v kosmetice (šampony, sprchové gely, make-up, opalovací krémy, laky na nehty atd.), čistících prostředcích na obličej a farmacii. [1]

Sekundární vznikají degradací velkých plastů, jako jsou láhve na vodu, rybářské sítě, plastové sáčky atd. [4] Ty se v důsledku působení biologických, fyzikálních a chemických faktorů rozpadají. Mohou pocházet ze široké škály materiálů včetně pneumatik, automobilových brzd, asfaltu, barev, umělých trávníků, hřišť apod. V ekosystémech se vyskytují hlavně ve formě vláken a jedná se především o polyester, akryl a polyamid. Tento typ MP je považován za hlavní zdroj znečištění životního prostředí. [1]

Mikroplasty se mohou dostávat do říčního ekosystému prostřednictvím odpadní vody z domácností, výpustí z ČOV, dešťové vody, průmyslové odpadní vody, odpadů ze zemědělství nebo taky depozicí z atmosféry. [4]

Lidská populace je vystavena mikroplastům ať už přímo (prostřednictvím potravy) nebo nepřímo přes prostředí. Díky své velikosti < 5 mm se mohou jednoduše stát potravou pro ryby. Tím se dostávají potravním řetězcem přes větší ryby až k člověku. [4]

2.2 Znečištění vod těžkými kovy

Znečištění přírodních vod má spojitost s expanzí měst, rozvojem průmyslu a intenzivním zemědělstvím, které souvisí s používáním různých chemikálií. To má za následek průnik polutantů jako jsou těžké kovy, dusičnany, fosforečnany nebo pesticidy do přírodních ekosystémů. [5]

Hlavním zdrojem těžkých kovů v ŽP jsou odpadní vody z chemických průmyslů, např. pokovování, výroba baterií, papíru, hnojiv a pesticidů, hornictví, koželužství, hutnictví a výroba různých plastů (např. polyvinylchlorid). [6]

Existuje několik různých definic těžkých kovů, které se liší studie od studie. Obecně platí, že kovy, které mají hustotu větší nebo rovno 5, protonové číslo > 11 a představují riziko pro životní prostředí a/nebo člověka, jsou označovány za těžké kovy. [5]

Některé kovy (nazývané esenciální) mohou být pro lidské tělo v nižších koncentracích prospěšné, jedná se o Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V a Zn. Naopak neesenciální kovy jako jsou Hg, Cr, Cd, As a Pb jsou i v malých dávkách toxické. [7] Sloučeniny těžkých kovů mají mnohostranné využití, proto existuje mnoho zdrojů úniku do životního prostředí. Jde o různá odvětví průmyslu i zemědělství, většina zdrojů je antropogenního původu. Jedná se o úniky do ŽP při spalování fosilních paliv, využívání průmyslových hnojiv, pesticidů a tak dále. Přehled nejdůležitějších zdrojů kontaminace je shrnut v tabulce 1.

Tabulka 1 Zdroje kontaminace životního prostředí těžkými kovy [8]

Těžký kov	Zdroj kontaminace
Olovo	úpravny rud, hutě, rafinérie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, hnojiva, insekticidy, olovnatý benzín
Měď	elektrotechnický průmysl, slitiny, komunální odpad, chemický průmysl, dráty a plechy
Zinek	galvanizace, pigmenty do barev, slitiny, zemědělství
Rtuť	zpracování rud, herbicidy, fungicidy, lékařství, baterie
Chrom	chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, pokovování, slitiny

2.2.1 Toxicita těžkých kovů

Toxické účinky těžkých kovů jsou různorodé. Mají tendenci se akumulovat v živých organismech. [6] Vystavení těžkým kovům může způsobit různé vážné zdravotní komplikace, jako jsou respirační problémy, onemocnění ledvin, neurologické poruchy a rakovina. K chronické expozici dochází nejčastěji inhalací z ovzduší a ingestí kontaminovaných potravin nebo vody. Kromě toho, že zhoršují kvalitu přírodních vod, mohou těžké kovy také způsobit vážné zdravotní problémy, poruchy nervového systému, ledvin, jater a dýchacích funkcí. Většina těžkých kovů je také karcinogenní. Intoxikace některými těžkými kovy (jako je rtuť a olovo) může zapříčinit různá autoimunitní onemocnění, které mohou vést k onemocnění kloubů a způsobovat revma, artritidu atd. Těžké kovy jsou toxické také pro rostliny. Dochází k bioakumulaci, tudíž se může stát, že v rostlinách nalezneme vyšší koncentraci kovů než v okolním prostředí. Způsobují oxidační stres, snižují koncentraci chlorofylu (což vede k omezení fotosyntézy), snižují rychlost klíčení semen a způsobují poruchy v buněčném dělení rostlin. [5] Toxické kovy také ovlivňují biochemické procesy (např. enzymatické reakce). Částice obsahující kov bývá často podobná molekule látky, která je pro buňku potřebná. Tento jev je také někdy označován jako mimikry. Většina elektrofilních kationtů kovů má silnou afinitu k síře, proto často dochází k ataku thiolových skupin -SH v enzymech, čímž narušují jejich funkci. Kationty kovů se také velmi ochotně navazují na aminoskupinu -NH₂ nebo karboxylovou skupinu -COOH, čímž mohou měnit a ovlivňovat přenos genetické informace. Toxicita těžkých kovů také velmi závisí na jejich formě. Organokovové sloučeniny patří mezi nejtoxičtější látky, protože díky své lipofilitě mohou procházet přes buněčné membrány. [8]

Olovo v lidském organismu vystupuje jako antagonist a vápníku, dochází tedy ke kumulaci v kostech, kde narušuje syntézu hemoglobinu, a tím negativně narušuje krvetvorbu. Zejména u dětí působí na nervovou soustavu a může způsobovat mentální retardaci. Nebezpečný je také pro těhotné ženy, protože může prostupovat placentou a negativně ovlivňovat nervovou soustavu plodu, případně způsobit potrat. Olovnaté ionty jsou také karcinogenní. [8]

Měď stejně jako zinek patří mezi esenciální prvky. Jsou součástí některých metaloenzymů a jsou důležitými prvky pro správné fungování metabolismu železa, bílkovin nebo nukleových kyselin. Nedostatek zinku může způsobovat neuropsychické abnormality, dermatitidu, případně poškozovat imunitní systém. Zdravotní problémy však může vyvolat také velká expozice zinku. Nejčastěji se jedná o profesní expozici (tzv. horečku z kovů). Projevuje se únavou, bolestí hlavy, pocením, kašlem či vysokými teplotami. Vyšší koncentrace mědi v organismu mohou také způsobovat zdravotní problémy. Měď má totiž tendenci se v těle kumulovat a může způsobovat poškození jater, ledvin, případně anémii. [8]

U toxicity rtuti hraje velmi důležitou roli forma výskytu a délka expozice. Nejméně toxickou formou rtuti je elementární rtuť. Jediné nebezpečí spočívá v možnosti převedení na methylrtuť methanogenními bakteriemi. Ta patří mezi nejnebezpečnější sloučeniny rtuti. Je snadno rozpustná ve vodě, proto může přecházet do rybího masa, čímž se dostává do potravního řetězce. Jedná se o embryotoxickou a mutagenní látku, protože má schopnost prostupovat jak přes placentu, tak i přes hematoencefalickou bariéru v mozku. Mozek mohou také poškozovat páry rtuti.

Ty jsou po vdechnutí rychle adsorbovány do krevního oběhu a mohou oslabit nervovou soustavu, způsobovat poruchy motoriky, únavu a při silné expozici také smrt v důsledku poškození plic.

Méně toxické jsou anorganické sloučeniny. Rtuťnaté sloučeniny mohou u dětí způsobovat tzv. růžovou nemoc, která způsobuje charakteristicky zbarvenou vyrážku, horečku, otoky, zduřování uzlin s následným odlupováním pokožky. [8]

Trojmocný chrom je na rozdíl od chromu šestimocného esenciálním prvkem. Sloučeniny Cr^{6+} jsou karcinogenní, mutagenní, poškozují játra a ledviny a mohou způsobovat závažné dermatitidy. V přírodě, obzvláště ve vodném prostředí, je velmi mobilní. Naštěstí může být redukován některými organickými látkami na Cr^{3+} . [8]

2.3 Mikroplasty jako vektory polutantů

Přestože je znečištění sladkovodního a mořského prostředí mikroplasty rozsáhle studováno a dobře zdokumentováno, jakmile vstoupí do vodního prostředí, nevyhnutelně sorbuje chemické polutanty z okolí. [9]

Vzhledem k hydrofobním vlastnostem a velkému povrchu, MP vystupují v ŽP jako vektory znečišťujících látek. Může se jednat například o těžké kovy, polychlorované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), dichlordifenyltrichlorethan (DDT), polybromované difenylethery (PBDE) hexachlorcyklohexany (HCH) nebo také léčiva. [4] První výzkum této kombinované toxicity byl proveden v 80. letech 20. století a jednalo se o směs plastového odpadu s PCB a její vliv na ptáky. [10]

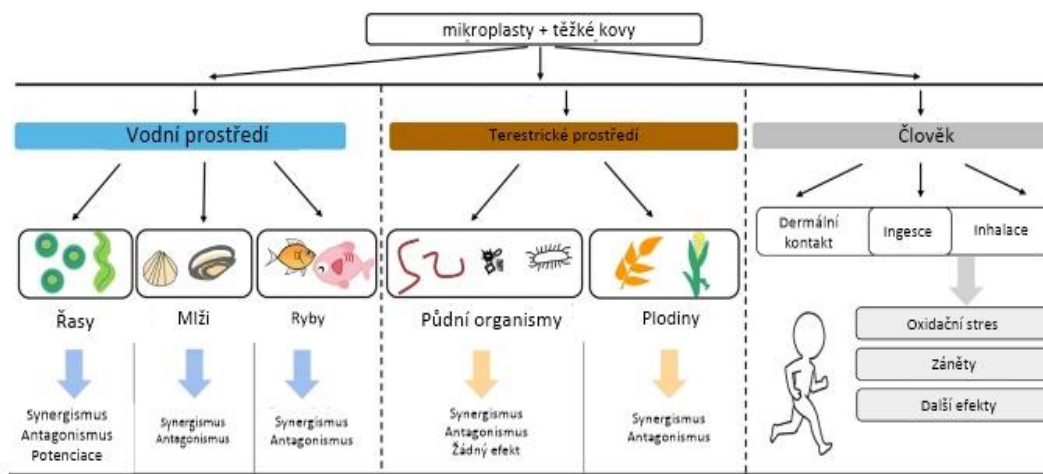
Tabulka 2 Vybrané kontaminanty adsorbující se na MP [3]

Mikroplast	Polutant
PA	deriváty benzenu
PE	PAH PCB
PET	těžké kovy
PP	těžké kovy PAH antibiotika
PS	těžké kovy PCB antibiotika
PVC	deriváty benzenu těžké kovy PCB
HDPE	těžké kovy
LDPE	těžké kovy

Kromě organických polutantů mohou být na povrch MP sorbovány také těžké kovy. Akumulace těžkých kovů na povrchu MP může způsobit další komplikace při požití vodním organismem, čímž se polutanty dostanou do potravního řetězce a potenciálně až k člověku. [1]

Poprvé o interakcích mikroplastů s těžkými kovy informoval Ashton a spol [11] v roce 2010. Následně řada dalších studií dokázala, že různé typy MP (např. PE, PP, PS, PA, PVC) mohou adsorbovat ionty kovů jako je například Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ag nebo Hg. [12]

2.4 Kombinace vlivu mikroplastů a těžkých kovů na organismy a člověka



Obrázek 1 Vliv MP a těžkých kovů na organismy a člověka, upraveno dle [12]

Těžké kovy i mikroplasty mohou vykazovat toxické účinky. Jejich kombinace může vyvolat tři základní účinky [12]:

- **Synergický účinek** je definován tak, že společný účinek dvou látek je mnohem vyšší než součet účinků každé látky zvlášť.
Matematické vyjádření: $1 + 1 = 10$
- O **antagonistický účinek** se může jednat v případě, kdy MP slouží jako nosiče těžkých kovů, čímž snižuje jejich toxicitu v ŽP.
Matematické vyjádření: $1 + 1 = 0,5$
- Posledním typem účinku je **potenciace**. Jedná se o zesílení účinku jedné látky prostřednictvím látky jiné, která sama o sobě nemá toxický účinek.
Matematické vyjádření: $0 + 1 = 2$

2.4.1 Toxicita ve vodním prostředí

Průměrná velikost MP ve vodním prostředí se pohybuje v rozmezí 10-20 μm , což je srovnatelné s velikostí planktonu. MP mohou být tím pádem požitý různými vodními organismy včetně slávek, mlžů a zooplanktonu a dále tak vstupovat do větších organismů (jako jsou ryby) prostřednictvím potravního řetězce. V současné době se nejčastěji studuje kombinace vlivu MP s těžkými kovy na fytoplanktonových řasách, bezobratlých a rybách. Co se týče MP, tak v těchto studiích nejčastěji vystupuje PE a PS. [13]

Mikrořasy se řadí mezi primární producenty, hrají důležitou roli v potravní pyramidě a už malé narušení jejich populace může mít vážné následky. Studie potvrdily, že MP ovlivňují jejich růst, fotosyntézu a také obsah chlorofylu. Kombinované účinky MP a těžkých kovů mohou být různé.

V některých případech nemá přítomnost MP žádný vliv na toxicitu těžkých kovů (třeba pro mikrořasu *Tetraselmis chuii* ve studii Davarpanaha a Guilhermina) [14]. Koexistence MP a těžkých kovů může být ovšem pro řasy také prospěšná. Lin [15] zjistil, že polyakrylonitrilový polymer (PAN) může snižovat toxicitu způsobenou Cu^{2+} na *Chlorella pyrenoidos*. Dále také kombinace Cu se zestárlým PVC podporuje růst *Chlorella vulgaris* [16]. Na druhou stranu PS o malých velikostech v kombinaci s těžkými kovy způsobuje mnohem vyšší inhibici růstu a chlorofylu mikrořas než samostatný PS. [17]

Mlži se často využívají jako biomonitory v pobřežních oblastech, protože množství polutantů akumulované v jejich tkáních velmi souvisí s jejich dostupností v prostředí. Významné toxické účinky na mořskou biotu má organická metylrtuť. V kombinaci s MP může mít jak synergické, tak antagonistické účinky. Bylo zjištěno, že HDPE usnadňuje vstup Hg do *Mytilus galloprovincialis* (mušle). Nicméně častěji je pozorován antagonistický účinek. Přítomnost MP podporuje eliminaci Hg a snižuje hladiny biomarkerů (rychlost postexpoziční filtrace, holinesterázy, S-transferázy) u *Corbicula fluminea* [12].

Modelovým příkladem pro studium toxicity u obratlovců je *Danio rerio* v raném stádiu života, protože jeho gen je z 87 % podobný tomu lidskému. Nejčastěji bývají studie prováděny na embryích, které jsou citlivější na kontaminanty. Studie ukázaly, že přítomnost PS zvyšuje toxicitu Cd a Cu a jejich kombinovaná expozice způsobuje poškození a zánět v tkáních. Nicméně účinky mohou být rozdílné v závislosti na koncentraci a typu MP (zrnité částice, vlákna). Výzkum na vyšších organismech ve vodním prostředí (jako jsou ryby) je celkově zatím omezený. Ryby jsou díky jejich umístění uprostřed potravinové pyramidy vynikajícím modelem pro zkoumání kombinované toxicity a přenosu potravinovým řetězcem. [12]

2.4.2 Toxicita v terestrickém prostředí

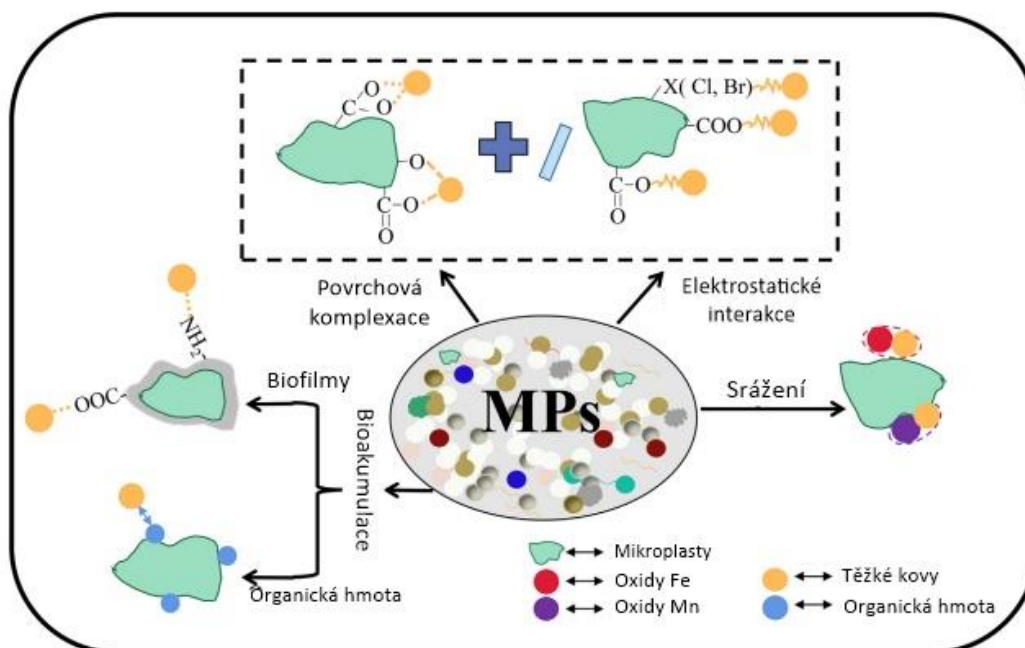
Jako modelové organismy pro hodnocení toxicity znečišťujících látek v půdách se využívají žížaly. Bylo prokázáno, že MP ovlivňují jejich aktivitu, růst, mortalitu a imunitní systém. V roce 2017 Hodson a spol. [40] byli první, kteří zkoumali koexistenční účinky HDPE a Zn u žížal. Prokázali, že MP mohou působit jako vektory ke zvýšení expozice Zn u *Lumbricus terrestris*. Následovaly další studie, které odhalily, že přítomnost MP snížila celkový obsah As a taky jeho přeměnu z As^{5+} na As^{3+} v těle žížal. Tento jev je připisován adsorpci As na MP, čímž došlo ke zmírnění negativních účinků As na organismus. Naopak jiné experimenty prokázaly negativní vliv MP. Například jejich přítomnost v půdách zvyšovala koncentrace Cd a Ni v organismech, byla pozorována také snížená reprodukce a ztráta hmotnosti. [12]

Celkově se v literatuře o kombinovaném účinku MP a těžkých kovů diskutuje o vlivu na růst rostlin, tkáň biomasy a dokonce i na ekosystém rhizosféry. [12]

2.4.3 Vliv na lidské zdraví

Ve všech biosystémech mohou MP při vysoké koncentraci způsobovat oxidační stres nebo záněty, které díky jejich perzistentní povaze mají tendenci být i chronické a zvyšují riziko neoplazie. Plasty byly nalezeny už i v atmosféře, pitné vodě a potravinách. Kromě toho se mohou do lidského organismu dostávat také těžké kovy adsorbované na/v MP a to požitím, vdechnutím nebo dermálním kontaktem. [12]

2.5 Interakce mikroplastů a těžkých kovů

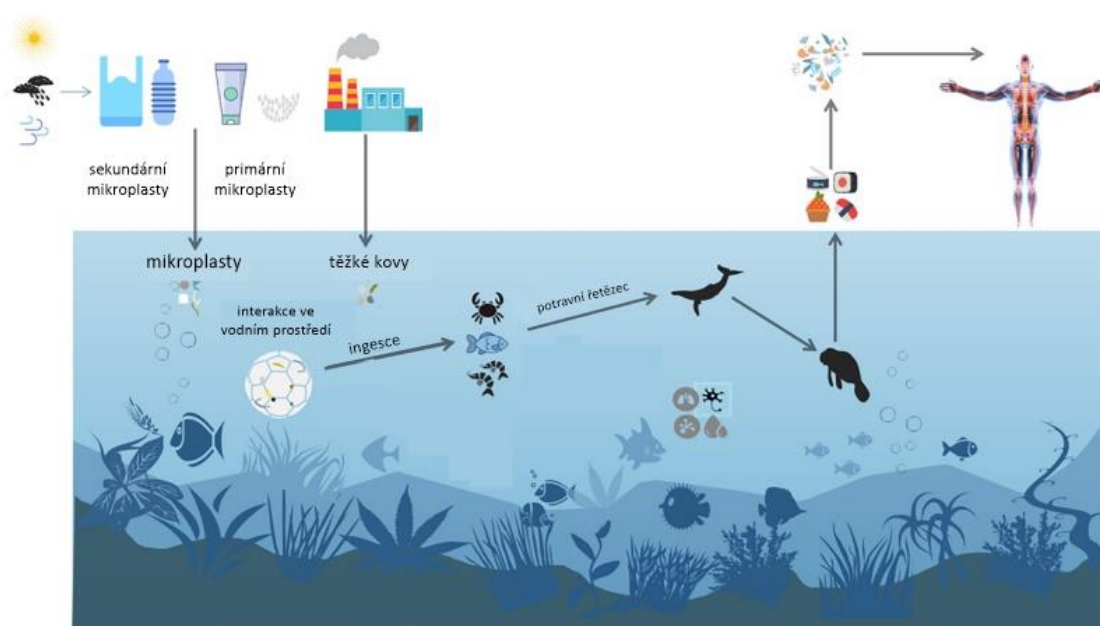


Obrázek 2 Interakce MP s těžkými kovy, upraveno dle [12]

Přímá interakce MP a těžkých kovů může být znázorněna třemi hlavními způsoby [12]:

1. Elektrostatické interakce jednoduché, nebo společně s povrchovou komplexací. Jedná se o jeden z hlavních mechanismů adsorpce iontů těžkých kovů. Ty interagují s polárními oblastmi povrchu MP nebo s nabitými MP pomocí Coloumbických sil. Polaritu polymeru zvyšuje přítomnost halogenu (např. chlor v PVC) nebo fotooxidace.
2. MP mohou tvořit nové komplexy prostřednictvím sorpce a/nebo bioakumulace na biofilmy a přírodní organickou hmotu. Rochman a spol [19] v dlouhodobé studii zjistil, že různé typy plastů v mořské vodě mají tendenci akumulovat těžké kovy pomocí komplexace na funkční skupiny $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$ obsažené v biofilmech.
3. Dalším typem je srážení/spolusrážení iontů těžkých kovů s hydratovanými oxidy železa a manganu. Tyto interakce se uplatňují hlavně v systémech s vysokou koncentrací kovů.

Některé studie uvádějí, že MP mohou zvýšit biodostupnost těžkých kovů v půdách, rostlinách nebo organismech. Například studie Zhanga a spol [20] odhalila, že přítomnost HDPE v půdě sice zvyšuje její adsorpční kapacitu, ale také podporuje desorpci Cd. Nicméně biodostupnost se může lišit pro půdy a rostliny. Ve studii Wang a spol [21] PE zvýšil koncentraci Cd v půdě, nikoli však v rostlinných pletivech. Tento rozdíl je připisován rozdílným adsorpčním kapacitám. [12]



Obrázek 3 Osud mikroplastů v životním prostředí, upraveno dle [22]

2.6 Adsorpční proces

Při styku pevné fáze s fází kapalnou nebo plynnou dochází ke vzniku fázového rozhraní, jehož složení není totožné se složením žádné z fází. Toto rozhraní a povrch pevné fáze se obohacuje částicemi plynné nebo kapalně fáze. Pevná fáze se nazývá adsorbent a plynná/kapalná fáze adsorbát. [23]

Dva základní typy adsorpce jsou fyzikální a chemisorpce. Můžeme je rozlišit dle několika kritérií [24]:

1. Fyzikální adsorpce není spojená se sdílením nebo výměnou elektronů. Interakce jsou reverzibilní a je možná desorpce při stejné teplotě, jen může být pomalejší v důsledku difúze. Chemisorpce je nevratný děj a uplatňuje se při ní chemická vazba.
2. Fyzikální adsorpce není na rozdíl od chemisorpce spojená s konkrétním místem. Částicím je umožněno sorbovat se kdekoli na povrchu pevné látky.
3. Teplo fyzikální adsorpce (cca 20 kcal/mol) je v porovnání s chemisorpcí (až 100 kcal/mol) velmi malé. Ta se často uplatňuje za vysokých teplot a je spojena s aktivační energií.

Při adsorpci z vodného roztoku dochází v jistém bodě zároveň i k desorpci. V momentě, kdy jsou současně adsorbována a desorbována stejná množství adsorbované látky, dojde k ustanovení rovnováhy. Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci se nazývá adsorpční izoterma. [24]

2.6.1 Adsorpční izotermy

Tvar adsorpční izotermy nám poskytuje kvalitativní informace o adsorpčním procesu a taky o rozsahu pokrytí povrchu adsorbentu látkou. [24] Pro popis adsorpce těžkých kovů na mikroplasty nejvíce vyhovují izotermy: Langmuierova, Freundlichova, Henryho, Temkinova, Redlich-Petersonova, Sipsova a Dubinin-Radushkevichova.

Nejpoužívanější a nejvhodnější na základě porovnání koeficientu determinace R^2 jsou modely Langmuiera a Freundlicha. [12] Jedním z důvodů je jejich jednoduchost. Přestože mají MP v mikroskopickém měřítku nepravidelný tvar a heterogenní povrch, z makroskopického měřítko se jeví jako homogenní, proto mohou být adsorpce na MP popisovány Langmuierovým modelem. Výhodou Freundlichova modelu je to, že vyhovuje pro popis obou typů sorpcí (jak fyzikální, tak chemisorpce).

V několika studiích byl vybrán jako vyhovující model Temkinova izoterma. Ta popisuje vícevrstevnou adsorpci a zohledňuje také nepřímé interakce adsorbent-adsorbát. [24] Také předpokládá, že adsorpční teplo všech molekul ve vrstvě klesá spíše lineárně než logaritmicky. [25] Guo a spol [26] tento model uvedl jako nejvhodnější pro adsorpci Sr^{2+} na PA, PS a PP.

2.6.1.1 Langmuierova izoterma

Nejjednodušší a stále nejpoužívanější izoterma pro popis fyzikální adsorpce a chemisorpce je Langmuierova izoterma. Tento model předpokládá adsorpci pouze do monovrstvy, homogenní povrch adsorbentu, stejnou adsorpční energii pro všechna adsorpční místa a žádné vzájemné interakce mezi adsorbovanými molekulami [23, 24, 25].

Nelineární Lagmuirův model:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

Lineární Langmuirův model:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L c_e} \quad (2)$$

q_e (mg/g) ... adsorbované množství v rovnovážném stavu

C_e (mg/dm³) ... rovnovážná koncentrace

K_L (dm³/mg) ... Langmuierova konstanta

q_m (mg/g) ... odhadnutá maximální adsorpční kapacita

Charakter adsorpce v přírodě udává bezrozměrná konstanta R_L označována jako separační faktor nebo rovnovážný parametr. Pokud je $R_L > 1$, je charakter adsorpce nepříznivý, lineární pokud $R_L = 1$, příznivý pro $0 < R_L < 1$ a nevratný pro $R_L = 0$ [27]

Je dán vztahem:

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L c_0)} \quad (3)$$

kde:

c_0 (mg/dm³) ... rovnovážná koncentrace

K_L (dm³/mg) ... Langmuierova konstanta

Hodnoty parametrů q_m , K_L získáme výpočtem z rovnice přímky závislosti $1/q_e$ na $1/c_e$.

2.6.1.2 Freundlichova izoterma

Freundlichův model předpokládá vícevrstevnou adsorpci, heterogenní povrch adsorbentu a skutečnost, že vazebná energie aktivních míst je odlišná. Tato energie klesá s rostoucím počtem zaplněných míst. [24, 25]

Nelineární Freundlichův model:

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Lineární Freundlichův model:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (5)$$

q_e (mg/g) ... adsorbované množství v rovnovážném stavu
 C_e (mg/ dm³) ... rovnovážná koncentrace
 K_f (mg/g) ... Freundlichova konstanta
 n ... konstanta, označuje intenzitu adsorpce

Freundlichova konstanta (K_f) je přibližný ukazatel adsorpční kapacity, zatímco parametr $1/n$ je funkcí síly adsorpčního procesu. Je-li $n = 1$, pak je rozdělení mezi dvěma fázemi nezávislé na koncentraci. Pokud hodnota n leží v rozmezí 1-10, svědčí to o příznivém sorpčním procesu. [27]

Hodnoty parametrů n , K_f získáme výpočtem z rovnice přímky závislosti $\log q_e$ na $\log c_e$.

2.6.1.3 Temkinova izoterma

Temkinův model zohledňuje interakce adsorbent – adsorbát. Model také předpokládá, že teplo z adsorpce všech molekul ve vrstvě klesá spíše lineárně než logaritmicky. Jeho odvození je charakterizováno rovnoměrným rozdělením vazebné energie [27] a vypadá takto:

$$q_e = \frac{R T}{b} \ln(A_T c_e) \quad (6)$$

$$q_e = \frac{R T}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{R T}{b}\right) \ln c_e \quad (7)$$

$$B = \frac{R T}{b_T} \quad (8)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln c_e \quad (9)$$

kde:

A_T (dm³/g) ... rovnovážná vazebná konstanta Temkinovy izotermy

b_T ... konstanta Temkinovy izotermy

B (J/mol) ... konstanta vztažená k sorpčnímu teplu

$R = 8,314$ J/mol K ... univerzální plynová konstanta

T (K) ... teplota

2.6.1.4 Dubinin-Radushkevichova izoterma

Tento model se obecně používá k vyjádření adsorpčního mechanismu pomocí Gaussovy distribuce energie na heterogenní povrch. Také často vyhovuje pro popis systémů s vysokou aktivitou rozpuštěných látek a se středním rozsahem koncentrací [27]

Je dán vztahem:

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_{ad} \varepsilon^2) \quad (11)$$

kde:

q_e (mg/g) ... adsorbované množství v rovnováze

q_s (mg/g) ... teoretická izotermní saturační kapacita

K_{ad} (mol²/kJ²) ... Dubinin-Radushkevichova konstanta

ε ... Dubinin–Radushkevichova konstanta

Tento model se také využívá k rozlišení fyzikální a chemické adsorpce pomocí střední volné energie [27]. E potřebnou pro odstranění molekuly ze svého místa v průběhu sorpce lze vypočítat ze vztahu:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2 B_{DR}}} \right] \quad (12)$$

B_{DR} ... izotermní konstanta

Hodnota E se používá k predikci druhu adsorpce. Pokud je hodnota $E < 8$ kJ/mol, jedná se o fyzikální adsorpci. [28]

Konstantu ε pak můžeme vypočítat ze vztahu:

$$\varepsilon = R T \ln \left[1 + \frac{1}{c_e} \right] \quad (13)$$

R (J/mol K) ... univerzální plynová konstanta

T (K) ... teplota

c_e (mg/ dm³) ... rovnovážná koncentrace

Jedna z jedinečných vlastností tohoto modelu je skutečnost, že je závislý na teplotě. Když naměřená data o různých teplotách vyneseme do grafu logaritmické závislosti adsorbovaného množství ($\ln q_e$) a druhé mocniny konstanty ε , všechny hodnoty budou ležet na jedné charakteristické křivce. [27]

2.6.2 Kinetika adsorpce

Kinetika popisuje rychlost adsorpčního procesu a přiřazení vhodného modelu nám umožňuje další analýzu sorpčního procesu. Mezi nejznámější modely patří: kinetika pseudo-prvního/druhého řádu, Elovichův kinetický model, Boydův model, Weberův–Morrisův model a další. [29] Nejpoužívanější modely jsou pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého (PSO) řádu.

Model PFO se nejčastěji používá pro popis kinetického procesu za nerovnovážných podmínek s vysokou počáteční koncentrací adsorbátu, přičemž adsorbent má jen málo aktivních míst. [12]

Kinetika pseudo-prvního řádu:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (14)$$

q_e (mg/g) ... adsorpční kapacita v rovnováze

q_t (mg/g) ... adsorpční kapacita v čase t

k_1 (min⁻¹) ... rychlostní konstanta pseudo-prvního řádu

t (min) ... čas

Model PSO naopak popisuje systémy, kdy je počáteční koncentrace adsorbátu nízká a adsorbent má větší množství adsorpčních míst. Dle review Revellameho z roku 2020 [30] byl tento model nejlépe vyhovující pro popis 87 % adsorpčních systémů ve zkoumané literatuře za poslední dvě desetiletí. [12] V tomto případě rychlost adsorpce ovlivňuje hlavně chemisorpce (sdílení nebo výměna elektronů, komplexace, chelatace atd.). [9] Díky své jednoduchosti se pro výpočet parametrů používá metoda lineární regrese. [12] Kinetika pseudo-druhého řádu:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (15)$$

q_e (mg/g) ... adsorpční kapacita v rovnováze

q_t (mg/g) ... adsorpční kapacita v čase t

k_2 [g/(mg·min)] ... rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu

t (min) ... čas

Parametry k_1 a k_2 se využívají k popisu rychlosti dosažení adsorpční rovnováhy. [31]

Základní předpoklady pro **Elovichův model** jsou: aktivační energie roste s časem adsorpčního procesu a povrch adsorbentu musí být homogenní. Běžně se používá pro popis chemisorpce plynů na pevné látky a nyní našel také uplatnění při studiu adsorpce kovových iontů organických polutantů na pevné adsorbenty. [28, 31]

Je dán vztahem:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (16)$$

q_t (mg/g) ... adsorpční kapacita v čase t

a (mg/g/min) ... počáteční rychlost adsorpce

b (g/mg) ... konstanta, která souvisí s rozsahem pokrytí povrchu a aktivační energií chemisorpce

t (min) ... čas

Hodnoty parametrů a , b získáme výpočtem z rovnice přímky závislosti q_t na $\ln t$.

Rychlost adsorpčního procesu může být také charakterizována **difúzním modelem** [32]. Ten je dán vztahem:

$$q_t = K_{id} t^{\frac{1}{2}} + c_i \quad (17)$$

q_t (mg/g) ... adsorpční kapacita v čase t

K_{id} (mg min^{1/2}/g) ... rychlostní konstanta

t (min) ... čas

c_i (mg/g) ... koncentrace

Hodnoty K_{id} a c_i získáme výpočtem z rovnice přímky závislosti q_t na $t_{1/2}$.

K hodnocení uplatnění difúze do pórů při adsorpčním procesu lze využít **Banghamův kinetický model** [28], který je dán vztahem:

$$\log \left[\frac{c_0}{c_0 - q_t M} \right] = \log \left[\frac{k_0}{2,303 V} \right] + a \log t \quad (18)$$

c_0 (mg/dm³) ... počáteční koncentrace

q_t (mg/g) ... adsorpční kapacita v čase t

M (g/dm³) ... hmotnost adsorbentu

V (cm³) ... objem roztoku

t (min) ... čas

a , k_0 ... konstanty

Hodnoty parametrů a , k_0 získáme výpočtem z rovnice přímky závislosti $\log \frac{c_0}{c_0 - q_t M}$ na $\log t$.

Tabulka 3 Souhrn vyhovujících modelů pro adsorpci těžkých kovů na mikroplasty

Prostředí	MP	Těžký kov	Vyhovující adsorpční model	Vyhovující kinetický model	Zdroj
sladkovodní	surový/degradovaný PE	Cr, Cu, Ag, Cd, Hg, Ni, Co, Pb, Zn	nelineární Langmuir, Freundlich	PFO model	[33]
mořská voda	surový/degradovaný PE	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Langmuir, Freundlich	PFO model	[34]
říční a mořská voda	surový/degradovaný PE	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb	Langmuir, Freundlich	-	[35]
vodné	surový HDPE	Cd	Langmuir	PSO model	[36]
vodné	PVC, PE	Cu, Pb, Cd	Freundlich	-	[37]
vodné	nylon	Cu, Ni, Zn	Langmuir, Freundlich	PSO, Elovich model	[38]
vodné	přírozeně degradovaný PE	Pb	Langmuir	-	[39]
vodné	surový PA, PS, PP	Sr	nelineární Temkin	-	[26]
vodné	surový/degradovaný PE, nylon	Pb	Langmuir	PSO model	[40]
orná a lesní půda	HDPE	Zn	Freundlich	-	[18]
zemědělská půda	surový HDPE	Cd	Langmuir	PSO model	[20]
vodné	PVC, PE, PS	Pb	PVC: Langmuir, Freundlich PS + PE: BET model	PSO model	[41]
vodné	surový PE, PP, PVC, PS	Cd	Henry, Freundlich	PSO model	[42]
vodné	surový/degradovaný PET	Cu, Zn	Langmuir	-	[43]
vodné	surový PA, PVC, PS, PET	Cd	Freundlich	PSO model	[44]

2.6.3 Termodynamika adsorpce

Pro stanovení spontánnosti adsorpčního procesu, případně vhodnosti adsorbentu, můžeme použít termodynamické parametry: Gibbsovu volnou energii (ΔG°), enthalpii (ΔH°) a entropii (ΔS°) [28].

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (19)$$

Odvozením z Arrheniovy rovnice získáme vztah pro výpočet aktivační energie.

$$\ln K_d = \ln A - \frac{E_A}{R T} \quad (20)$$

K_d (J/mol/K) ... rychlostní konstanta

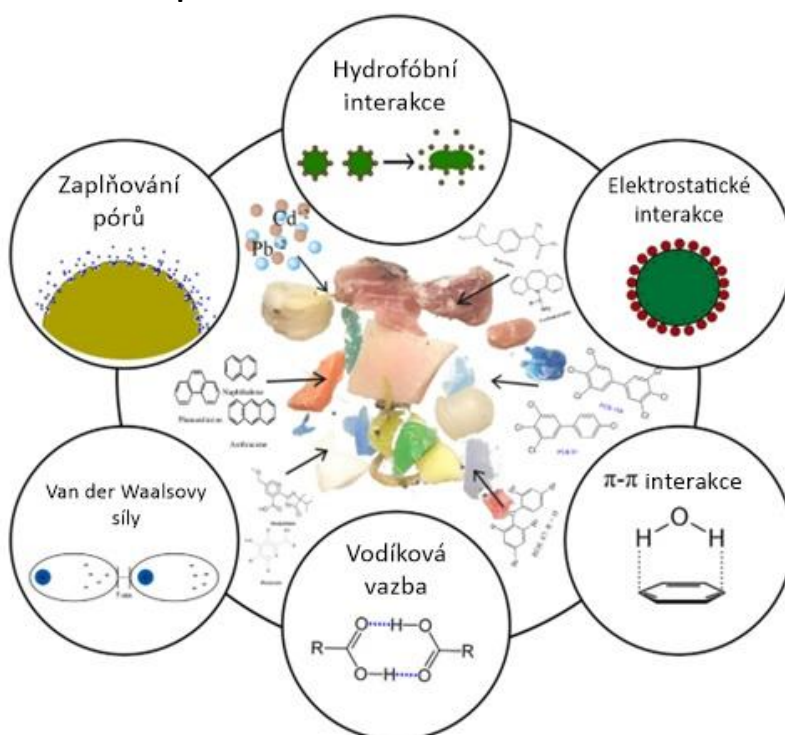
E_a (KJ/mol) ... aktivační energie

R (J/molK) ... univerzální plynová konstanta

T (K) ... teplota

Hodnotu aktivační energie získáme z rovnice přímky závislosti K_d na $1/T$. Hodnoty parametrů ΔH a ΔS odpovídají směrnici a úseku přímky grafu závislosti $\ln K_d$ proti $1/K$. V případě, že $\Delta G < 0$ je adsorpční děj považován za spontánní. Pokud je ΔG v rozmezí -20 KJ/mol – 0 KJ/mol, jedná se o fyzikální adsorpci. Hodnota ΔH určuje tepelný charakter procesu. Když $\Delta H < 0$, jedná se o exotermický proces, naopak $\Delta H > 0$ značí endotermický proces. [28]

2.6.4 Mechanismus adsorpce



Obrázek 4 Mechanismy adsorpce, upraveno dle [45]

Existuje šest základních sorpčních mechanismů, které popisují interakci, síly a vazby mezi mikroplasty a kontaminanty: hydrofobní interakce, elektrostatická interakce, zaplňování pórů, Van der Waalsovy síly, vodíkové vazby a π - π interakce. Jejich uplatnění závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech jak adsorbentu, tak adsorbátu [45]

Hydrofobní interakce způsobují shlukování nebo agregaci nepolárních látek. Jelikož většina mikroplastů vyskytujících se v ŽP (PS, PE, PET, PP) mají hydrofobní vlastností, dochází na jejich povrchu k adsorpci hydrofobních nečistot, nejčastěji organických polutantů (PAH, fenoly, atp.). Tyto interakce se považují za jeden z dominantních principů adsorpce [45].

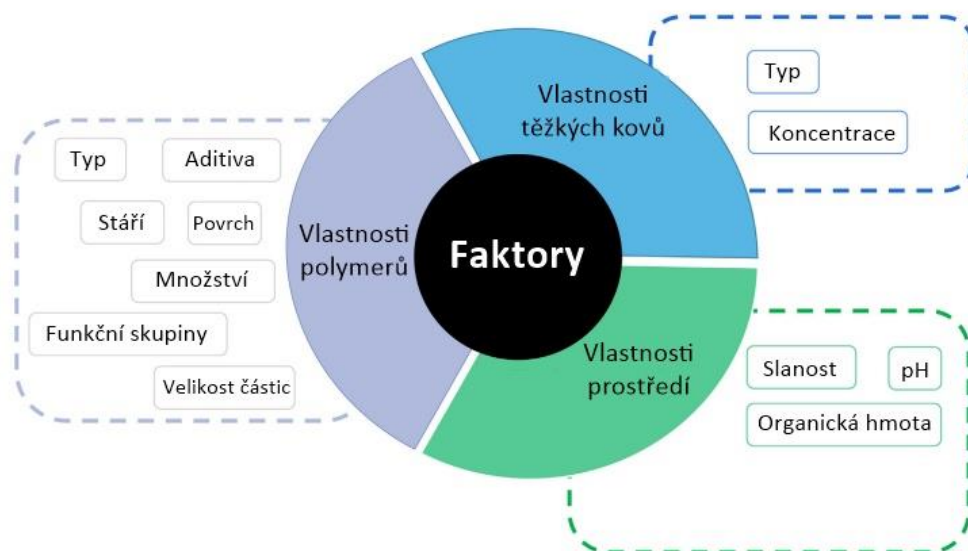
Při elektrostatických interakcích se využívá vzájemné přitažlivosti opačně nabitých částic. V tomto případě hraje důležitou roli také hodnota pH. Obecně je vyšší pH spojováno se silnějšími elektrostatickými interakcemi, čímž se zvyšuje adsorpční kapacita. Důležitá je také hodnota pH nulového náboje (pH_{pzc}). Pokud je pH_{pzc} plastů nižší než pH vodného média (což plasty jako PP, PS, PE splňují), nabije se jejich povrch záporně a snadno přitahují kladně nabitě látky. Tento princip se uplatňuje především u sorpce iontů těžkých kovů [45].

Mechanismus zaplňování pórů se uplatňuje především u amorfních polymerů s vysokou teplotou skelného přechodu. Tento mechanismus byl pozorován například při studii Bakira a spol [6], kteří zkoumali sorpci pesticidu DDT a fenantrenu na PVC a PE [45].

Vodíková vazba se může podílet na sorpci kontaminantů, pokud jsou přítomny funkční skupiny, které slouží jako donory nebo akceptory protonů. V tomto případě může docházet ke zvyšování sorpční kapacity. Liu a spol [47] zkoumal adsorpci β -estradiolu na různé typy MP. Nejvyšší adsorpční kapacitu vykazoval polyamid (právě díky uplatnění vodíkových vazeb).

Minoritní vliv na adsorpci v porovnání s výše uvedenými mechanismy mají také Van der Waalsovy síly a π - π interakce, které mohou podporovat adsorpci chemických kontaminantů a zvyšovat adsorpční kapacitu v závislosti na typu polymerů. Van der Waalsovy síly se budou uplatňovat u alifatických polymerů (PE nebo PVC), zatímco u aromatických plastů (jako je PS) převládají interakce π - π . [45]

2.6.5 Faktory ovlivňující adsorpci



Obrázek 5 Faktory ovlivňující adsorpci, upraveno dle [12]

2.6.5.1 Vlastnosti těžkých kovů

Adsorpční vlastnosti ovlivňuje také rozdílný povrchový potenciál jednotlivých kovů. Mezi kovy byly navíc také pozorovány synergické nebo konkurenční efekty. Gao [51] ve své studii zjistil, že koexistence více kovů podporuje kompetitivní účinek. Například olovo mělo mnohem vyšší adsorpční afinitu k PA, když byly v roztoku přítomny také ionty Cu. Fu [39] ve své studii uvedl, že koexistence se Zn^{2+} podporuje adsorpci Cu^{2+} na PS. [12]

2.6.5.2 Vlastnosti polymerů

Nejběžnější mikroplasty ve vodním prostředí jsou zejména PE, PS, PP, polyethylentetraftalát (PET) a PVC. Různé typy plastových polymerů mají odlišné adsorpční afinity k těžkým kovům, což může souviset s rozdílnou polaritou, uspořádáním molekulových řetězců, povrchem a funkčními skupinami. [9]

Byly provedeny studie adsorpce Cd na různé typy MP a bylo zjištěno pořadí adsorpční kapacity. Ve studii Gua a spol [52] bylo dosaženo těchto výsledků: PVC > PS > PP > PE. Zároveň bylo zjištěno, že PET má vyšší adsorpční kapacitu než PE. Nicméně výsledky Lina a spol [53] vykazovaly odlišné adsorpční pořadí: PVC > PE > PS. PP a PE jsou jednoduché nepolární krystalické polymery, nemají žádné funkční skupiny a mohou adsorbovat kontaminanty pouze v jedné vrstvě pomocí vdW, takže jejich adsorpční kapacita je relativně malá. Naopak u PET a PS se zvyšuje polarita přítomností fenylových a esterových skupin, uplatňují se π - π interakce a adsorpční kapacita roste. Nejvyšší kapacitu má PVC, jedná se o velmi polární polymer v důsledku přítomnosti atomu chlóru. [29]

Typ polymeru hraje důležitou roli při studování adsorpcí, ale je nezbytné vzít v potaz také další faktory. [12]

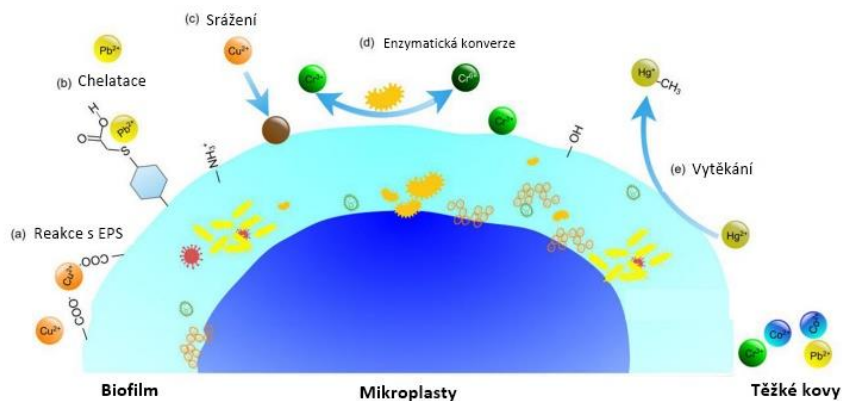
Krystalinita polymeru je nejčastěji charakterizována spektrem rentgenové difrakce (XRD). Li a kol. [54] uvedli, že stupeň krystalinity pro MP byl: PE > PP > PS \approx PA > PVC.

Polymery můžeme v závislosti na uspořádání jejich molekulového řetězce rozdělit na krystalické, semi-krystalické a amorfní. Stupeň krystalinity slouží k určení morfologických vlastností, jako jsou mechanická odolnost, hustota, propustnost a další. [45] Pro amorfní polymery jsou typické dva stavy: sklovitý a pryžovitý. Pro tyto plasty je charakteristická teplota skelného přechodu T_g . Pod touto teplotou se plast nachází ve sklovitém stavu, je tvrdý a křehký. V oblasti T_g plast nabývá skokově kaučukovité pružnosti. [55] Obecně platí, že polymery s nižší krystalinitou a vyšší pryžovitostí mají vyšší sorpční afinitu k hydrofobním organickým sloučeninám. [56]

Vliv na adsorpční kapacitu MP má taky jeho stárnutí. Studie Brenneckeho [57] a Bandowa [58] prokázala, že dochází k vyšší sorpci Cu a Zn na starší HDPE, PVC a PS. Tuto skutečnost potvrdila také studie Gua a Wanga [59]. Maximální adsorpční kapacita Cd, Pb, Cu a Zn byla 1-5 krát vyšší pro starší MP v porovnání se surovým stavem. Stárnutí MP může být způsobeno dvěma základními typy procesů. První z nich jsou fyzikálně-chemické. Jedná se především o mechanické poškození a fotooxidaci. Mechanické poškození má za následek tvorbu trhlin, které podporují fragmentaci na menší částice, což vede ke zvyšování specifického povrchu a tím i k vyšším adsorcím. Tento proces může být způsoben několika jevy: abrazí, termickým zahříváním, UV zářením nebo například poškozením proudy a vlnami. Tento proces může být navíc podpořen vyluhováním aditiv (například změkčovadel), což způsobí ztrátu mechanické odolnosti a elasticity. Fyzikální poškození plastu může být také podpořeno oxidačními reakcemi, které mohou na molekulární úrovni přerušovat vazby v polymerních řetězcích. K oxidaci se nejčastěji využívá UV záření [60].

Proces začíná štěpením C-C nebo -O-OH vazeb za vzniku alkylových nebo alkoxy radikálů (RO●). Ty přispívají k tvorbě ketonů, esterů a karboxylových kyselin. Tyto reakce mohou ovlivnit sorpční vlastnosti MP, protože vedou ke vzniku funkčních skupin, které obsahují kyslík, čímž dochází ke zvyšování polarizace, hydrofilnosti a povrchového náboje. Oxidované funkční skupiny nakonec slouží jako vazebná místa pro ionty těžkých kovů. [60]

MP také mohou být kolonizovány mikroorganismy. Polymery ve vodním prostředí jsou totiž velmi vhodný substrát pro růst organických a biologických biofilmů. Depozice primárního filmu na povrchu MP je velmi rychlá (v řádu dní). Jedná se o pasivní a spontánní proces řízený Brownovou difúzí. Z molekulárního hlediska mají tyto interakce proměnlivou povahu danou rozmanitostí funkčních skupin, stářím MP nebo směsí organických sloučenin ve vodách. Chemické vlastnosti základního filmu určují následný proces kolonizace mikroorganismy. Počáteční fáze tvorby biofilmu je pravděpodobně náhodný proces, přičemž první organismy, kterým se podaří úspěšně ukotvit a růst na substrátu, budou určovat průběh sukcese (z této skutečnosti vyplývají biologické a chemické vlastnosti filmu). Biofilmy ovlivňují interakce MP s kovy, protože zvyšují smáčivost, aktivně akumulují kovové ionty prostřednictvím transmembránového transportu a mohou s kovy tvořit komplexy. [60]



Obrázek 6 Vliv biofilmu na adsorpci, upraveno dle [29]:

a) reakce s extracelulární polymerní látkou (EPS) v matrixu

b) chelatace s peptidy a proteiny

c) srážení prostřednictvím chemických nebo biologických činidel

d) enzymatická konverze

e) těkání ve formě alkylovaného kovu

Bylo prokázáno, že velikost částic MP hraje důležitou roli při adsorpci těžkých kovů. Obecně dochází k fragmentaci větších částic na menší prostřednictvím zvětvování nebo procesu stárnutí. Za zmínku stojí také agregace přírodních látek a kolonizace organismů, které také mohou změnit velikost MP ve vodním prostředí, což dále ovlivňuje adsorpci. [9]

Gao a spol. [61] porovnával afinitu mezi PP s různými velikostmi částic a těžkými kovy. Dospěli k závěru, že adsorpce Pb, Cu a Cd na PP se s rostoucí velikostí částic výrazně snížila. Podobně Wang a kol. [36] také potvrdil, že nejvyšší sorpční kapacitu pro Cd^{2+} měly MP s velikostí částic 100–154 μm . [9]

V jiné studii byla měřena průměrná velikost částic PE, PP a polymethylmethakrylátu (PMMA) (286,7; 85,4; 6,3 μm). Nejvyšší adsorpční kapacitu pro Pb^{2+} vykazoval PMMA s nejnižší hodnotou. [62] Možným důvodem výše uvedených výsledků je, že MP s menší velikostí částic mají větší specifický povrch a poskytují více sorpčních míst pro kovové ionty. [9]

2.6.5.3 Vlastnosti prostředí

Výsledky experimentů ukázaly, že vliv pH na adsorpci těžkých kovů se liší v závislosti na iontové podobě daného kovu. Pro adsorpce dvojmocných kovů (např. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) platí, že s rostoucím pH roste také adsorpční kapacita. Je to dáno tím, že při nízkém pH ionty H^+ soupeří s ionty kovů o adsorpční místa, což negativně ovlivňuje adsorpci kovů. U sorpce aniontů je trend opačný. Je ovšem nutné poznamenat, že tato měření byla provedena v uměle vytvořených systémech, ve kterých byly přítomné pouze pufrů pro úpravu pH. V reálných podmínkách je sorpce ovlivněna přítomností dalších chemických látek. Sírany a chloridy snadno s kovy vytvářejí (zejména v případě alkalického prostředí) nerozpustné soli, čímž zamezují adsorpci na MP. [60]

Bylo zjištěno, že všechny MP mají bod nulového náboje kolem $\text{pH} = 3$, což znamená, že ve vodném prostředí nesou na svém povrchu záporný náboj. [29] Bod nulového náboje (PZC) je definován jako hodnota pH, při které je povrchový náboj roven nule, při dané teplotě, tlaku a složení roztoku [63].

To znamená, že je zde stejné množství kladných a záporných nábojů. Říká se mu taky izoelektrický bod (IEP), protože při této hodnotě pH se částice vystavené elektrickému poli nepohybují.

Látky s nízkou hodnotou pH_{pzc} se hodí pro odstraňování kationtů, zatímco látky s vyšší hodnotou pH_{pzc} zachycují anionty. [64] U adsorpce Cd^{2+} na MP byl pozorován jev, kdy v rozsahu $pH = 5-9$ adsorpce nejprve roste a následně klesá. Významné zvýšení adsorpční kapacity je spojováno s elektrostatickými interakcemi a následný pokles je způsoben vzájemným odpuzováním a vznikem sraženin hydroxidů, které následně soupeří o volná aktivní místa na povrchu MP. Tento fenomén byl popsán ve studiích Liho [65], Zhoua [44] a Lina [41].

Slanost vodního prostředí může ovlivňovat adsorpci dvěma různými způsoby. Zvyšující se salinita narušuje rovnováhu a neutralizuje povrchový náboj adsorbentu, což může bránit elektrostatickým interakcím. Vyšší salinita může také silně konkurovat kationtům v obsazování aktivních míst, čímž snižují aktivitu nabitých iontů [9]. Holmes a spol. [35] studovali vliv salinity při adsorpci Cd, Cr, Co a Ni při míchání říční a mořské vody v různých poměrech. Zjistili, že adsorpční kapacita s nárůstem slanosti pro Co, Ni a Cd klesala, přičemž pro Cr rostla. Předpokládali, že hlavní interakce byla mezi volnými ionty a povrchem a nelze ignorovat zvýšenou konkurenci o vazebná místa při vyšší salinitě. [9]

Organické látky ve vodním prostředí obecně existují ve formě rozpuštěných molekul, které jsou další důležitou složkou, jež ovlivňuje adsorpční chování těžkých kovů prostřednictvím komplexních interakcí [9].

Humínové kyseliny (HA): typická přírodní organická hmota, která je obvykle záporně nabitá, což způsobuje tvorbu kopolymeru s MP. Zhou a spol [66] studovali adsorpci Cd^{2+} na MP v přítomnosti HA (1-50 mg/l). Došli k závěru, že se zvyšující se koncentrací HA klesalo adsorbované množství Cd^{2+} na PET a PA. Důvodem byla vyšší afinita kadmia k HA než k MP. Na druhou stranu, záporně nabitě molekuly HA mohou být absorbovány na povrch MP, což podporuje elektrostatickou interakci mezi kovovými ionty a povrchem MP. Tato skutečnost má za následek zvýšenou sorpci Cd^{2+} na PS a PVC se zvyšujícím se obsahem HA.

Dalším příkladem jsou fulvinové kyseliny (FA), které se také používají jako modelové příklady pro studium adsorpce těžkých kovů. Tang a spol [40] zjistil, že při zvýšení koncentrace FA dochází k inhibici adsorpce Pb^{2+} na MP, která je způsobena komplexací Pb^{2+} s FA. [9]

Tabulka 4 Vybrané faktory ovlivňující adsorpci

Plast	Těžký kov	Faktor ovlivňující adsorpci	Výsledek	Zdroj
PE, PP, PS, PVC	Cd ²⁺	pH	Adsorpční kapacita se s rostoucím pH zvyšovala: PVC > PS > PP > PE	[42]
		iontová síla	Adsorpční kapacita se s rostoucí salinitou snižovala: PVC > PS > PP > PE	
		humínové kyseliny (HA)	Adsorpční kapacita se s vyšším množstvím HA zvyšovala: PVC > PS > PP > PE	
PA	Pb ²⁺	pH	Maximální adsorpční kapacita při pH = 6	[40]
PE	Cr ³⁺	množství MP	Adsorpční kapacita se s vyšším množstvím MP zvyšovala	[48]
PET, PA, EVA	Pb ²⁺	pH	Maximální adsorpční kapacita při pH = 5,5	[49]
		teplota	Adsorpční kapacita se s rostoucí teplotou zvyšovala	
PE	Cr	množství Cr	Čím větší počáteční koncentrace kovu, tím vyšší adsorpční kapacita	[50]
PET	Zn ²⁺ Cu ²⁺	množství MP	Čím větší množství MP, tím vyšší adsorpční kapacita	[43]
		čas	Čím delší adsorpční čas, tím vyšší adsorpční kapacita	
		pH	pH = 3-7, adsorpční kapacita rostla se zvyšujícím se pH	
		teplota	T = 288K - 318K, adsorpční kapacita rostla se zvyšující se teplotou	

2.7 Analytické metody pro analýzu těžkých kovů a mikroplastů

MP jsou heterogenní systémy, které mohou obsahovat také směs kovů. Metody sloužící k analýze těchto kovů mohou být destruktivní nebo nedestruktivní. Pro stanovení z vodných vzorků se nejčastěji používá atomová absorpční spektroskopie (AAS), indukčně vázané plazma v kombinaci s optickou emisní spektroskopií (ICP-OES) nebo hmotnostní spektroskopie (ICP-MS). Výhodou metod využívajících ICP je možnost víceprvkové analýzy, vysoká citlivost měření s detekčními limity na úrovni ng/l. K analýze pevných vzorků je velmi vhodná technika rentgenové difrakce (XRF). Pro charakterizaci MP se nejčastěji využívá elektronový mikroskop (SEM), nebo infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR). Krok přípravy vzorku může být časově náročný, pracný a může ovlivnit výsledky analýz. Ve většině studií se provádí mytí vzorků velmi čistou vodou (Milli-Q). Pro extrakci a odstranění nečistot se využívá nejčastěji HNO_3 (jak samotná, tak v kombinaci s HF, HCl nebo H_2SO_4). [67]

2.7.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je založena na selektivní absorpci elektromagnetického záření volnými atomy v základním energetickém stavu. Absorpci záření přecházejí atomy do vybuzeného energetického stavu. Ke stanovení koncentrace prvku v měřeném reálném vzorku se používá nejčastěji metoda kalibrační přímky. V případě, že analyzujeme neznámou nebo komplikovanou matici, je vhodnější postup standardního přídatku. [68]

Zařízení pro AAS se skládá ze čtyř základních částí: zdroje primárního záření, atomizátoru, monochromátoru a detekčního systému. Jako zdroj primárního záření se využívají výbojky s dutou katodou nebo vysokofrekvenční bezelektroodové výbojky. Atomizace se provádí plamenově nebo elektrotermicky. Při plamenové atomizaci se nasátý roztok proudem oxidovadla převede v nebulizéru na aerosol, smísí se s plynným palivem a proudí do hořáku, kde se směs zapálí. Plamenem prochází paprsek emitovaný zdrojem záření. Běžně se používá směs acetylen – vzduch nebo acetylen – oxid dusný. Elektrotermická atomizace se uskutečňuje v elektricky vyhřívaných kyvetách. Ty jsou vyrobeny z elektricky vodivého materiálu nejčastěji grafitu (výjimečně z wolframu nebo molybdenu). Vzorek je do kyvety dávkován pomocí automatického dávkovače a následně v několika krocích zahříván. [68] Zahřátím na teplotu atomizace dojde k vytvoření oblaku plynných atomů, které absorbují primární záření. K detekci toku záření se nejčastěji využívají fotonásobiče. [68]

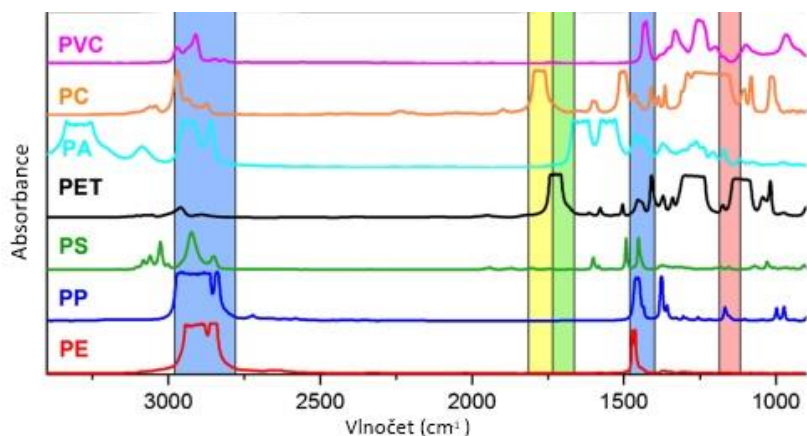
2.7.1 Infračervená spektrometrie

Metoda infračervené spektrometrie využívá toho, že fotony infračerveného záření jsou schopny vybudit molekuly ozařované látky do vyšších rotačně - vibračních energetických stavů, přičemž každá látka si "vybere" ze spektra IČ záření pouze ty fotony, které energeticky vyhovují právě jí. Ze zjištění, která část infračerveného záření byla látkou absorbována, je pak možné usoudit charakter a chemickou strukturu ozařované látky. Analytickým výstupem je spektrum, které vyjadřuje závislost vlnočtu na absorbanci, případně transmitaci. Dle vlnových délek lze infračervenou spektrometrii rozdělit na dalekou, střední a blízkou. Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$).

Charakteristické vibrace se projevují v rozmezí vlnočtů asi $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ a slouží k identifikaci charakteristických skupin. Oblasti v rozmezí vlnočtů $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ se nazývá 'otisk prstu' a využívá se k specifické identifikaci konkrétní látky. [23]

K měření infračervených spekter se v dnešní době využívají především spektrofotometry s Fourierovou transformací. Ty se skládají se zdroje záření, detektoru a namísto disperzního zařízení obsahují interferometr (nejčastěji Michelsonův), který umožňuje rekombinaci záření. Jako zdroj záření se nejčastěji využívají polovodičové zářiče a jako detektory pyroelektrické články. Využití Furierovy transformace má několik výhod: záření je měřeno jako celek, takže nedochází k energetickým ztrátám, je třeba kratší doba pro naměření spektra, získáváme čistší spektrum vzhledem k poměru signálu k šumu a má taky vyšší rozlišovací schopnost. [23] Infračervená spektrometrie umožňuje analýzu vzorku všech skupenství.

Nejčastěji využívané techniky jsou transmisní (průchodové), při kterých prochází paprsek záření vzorkem umístěným nejčastěji v kyvetě a poté dopadá na detektor, např. suspenzní, tabletová technika a metody reflexní (odrazové), kdy dochází k odrazu záření od vzorku umístěného ve speciálních měřicích nástavcích, např. metoda zeslabené totální reflexe, difúzní reflexe nebo metoda zrcadlového odrazu. [23]



Obrázek 7 IČ spektra vybraných mikroplastů, upraveno dle [69]

V oblasti vlnočtu $2980 - 2780 \text{ cm}^{-1}$ se nacházejí charakteristické píky převážně pro PE, PP, PS, PA a PVC představující vazby $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$. V oblastech $1800 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ a $1760 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ jsou dobře detekovatelné píky pro PET a další alifatické a akrylové polyestery a jedná se o vazby $\text{C}=\text{O}$. V rozmezí $1480 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ jsou dobře detekovatelné píky pro všechny kovy, jedná se o vazby $-\text{CH}_2$. Poslední oblast $1174 - 1087 \text{ cm}^{-1}$ představuje vazbu CF_2 . [69]

Ve spektrech degradovaných MP byly detekovány nové píky (například v charakteristické hydroxylové oblasti ($3750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$)). Ty můžeme přičíst UV záření, které zapříčiňuje stárnutí a degradaci MP a způsobuje větší kontakt kyslíku ve vzduchu. Mořská voda navíc obsahuje ionty chloru, které jsou velmi náchylné k substitučním reakcím. Ke zvýšení intenzity píků došlo také v oblasti $1900\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

Obecně jsou skupiny jako -OH nebo C=O indikátory oxidace polymerů. Například zvýšení C=O naznačuje, že C-H skupiny v molekule reagovaly s kyslíkem. [70]

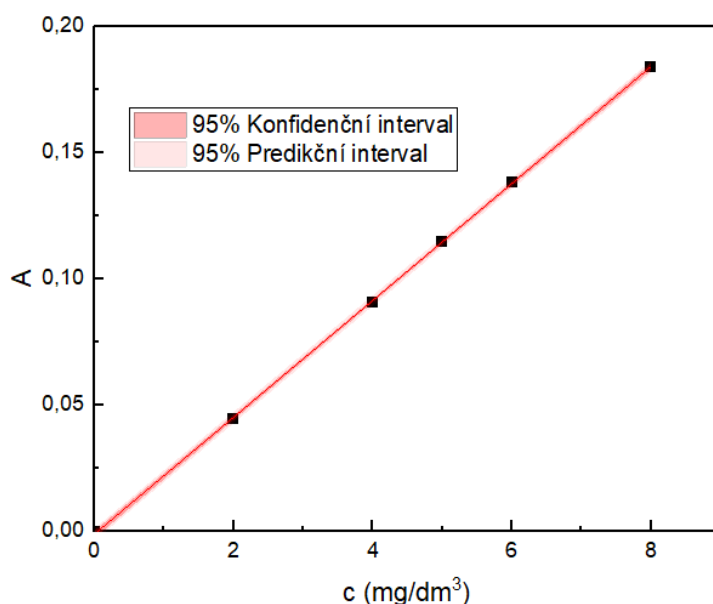
Tabulka 5 Charakteristické funkční skupiny degradovaných mikroplastů a jejich vlnočty v IČ spektru [70]

Funkční skupina	Vlnočty (cm^{-1})
hydroxylová -OH	3750 - 3000
vazba C-H	3000 - 2700
karbonylová C=O	1900 - 1650
dvojná C=C	1690 - 1500

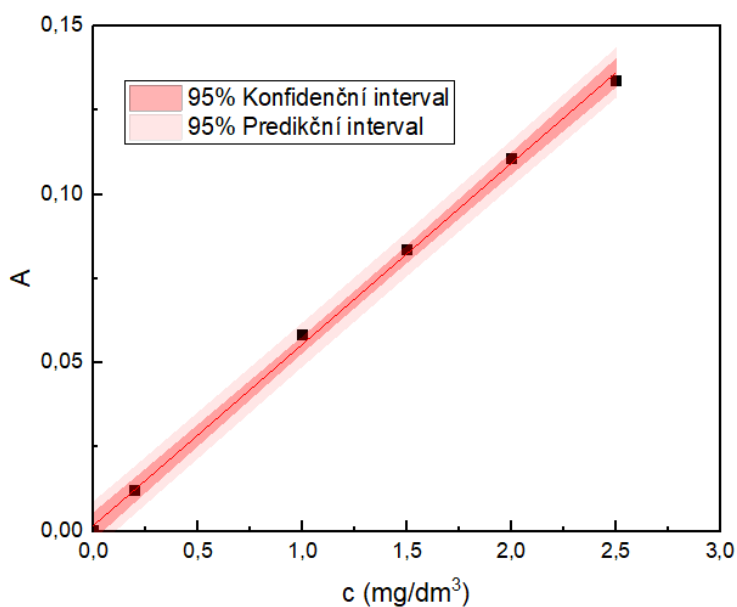
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Kalibrační závislosti

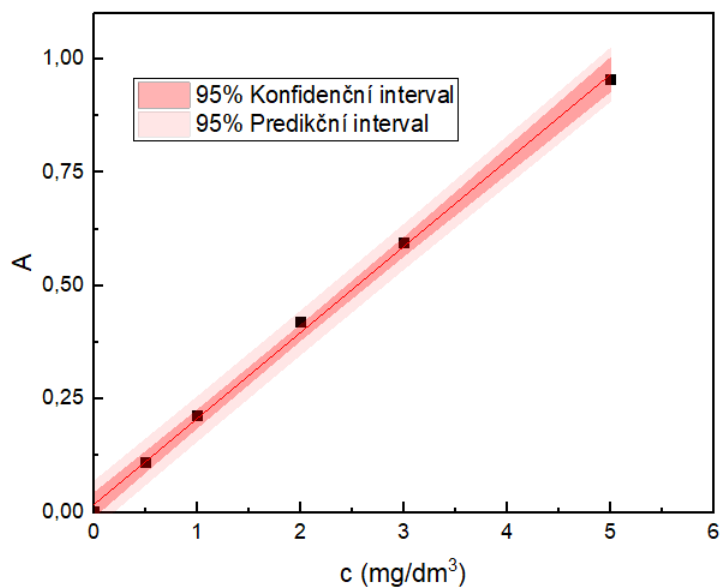
Z kalibračních standardních roztoků těžkých kovů o koncentrace $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$ byly vytvořeny kalibrační závislosti. Standardní roztoky byly připraveny vždy v 3% roztoku kyseliny dusičné v ultračisté MiliQ vodě. Pro Pb byla kalibrační řada 2; 4; 5; 6; 8 mg/dm^3 . Pro Cr byla kalibrační řada 0,2; 1; 1,5; 2; 2,5 mg/dm^3 . Pro Zn byla kalibrační řada 0,5; 1; 2; 3; 5 mg/dm^3 . A pro Cu byla kalibrační řada 1; 2; 3; 4; 5 mg/dm^3 . Kalibrační křivky vyjadřují závislost koncentrace na absorbanci. Lineární regrese této závislosti lze vyjádřit rovnicí přímky ve tvaru: $y = a + bx$. Pro všechny kalibrační závislosti byl také stanoven 95% interval spolehlivosti a predikční interval.



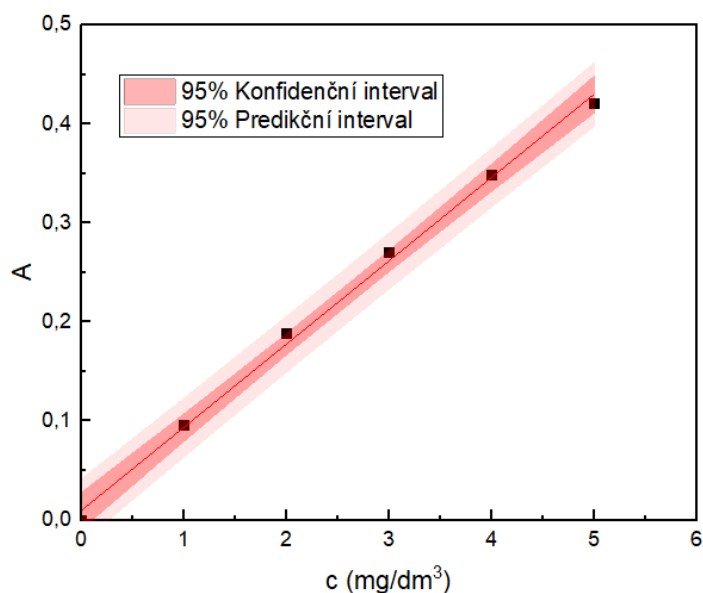
Graf 1 Kalibrační závislost pro Pb



Graf 2 Kalibrační závislost pro Cr



Graf 3 Kalibrační závislost pro Zn



Graf 4 Kalibrační závislost pro Cu

3.2 Určení meze detekce a meze stanovitelnosti

Mez detekce (LOD) je nejmenší koncentrace analytu, která může být detekována (je to nejmenší množství, které vyvolá odezvu rozpoznatelnou od ostatních vlivů). Mez stanovitelnosti (LOQ) je nejnižší koncentrace látky, kterou lze přesně a správně kvantitativně vyhodnotit. [71]

Obě tyto meze závisí na poměru signál/šum a jsou stanovovány opakovaným měřením slepého pokusu.

LOD lze vypočítat přičtením trojnásobku směrodatné odchylky k průměrné hodnotě slepého pokusu.

$$LOD = \overline{x_{sl}} + 3 s_{sl} \quad (21)$$

LOQ je taková koncentrace, která vyvolá odezvu desetkrát větší, než je úroveň šumu pozadí.

$$LOQ = \overline{x_{sl}} + 10 s_{sl} \quad (22)$$

Tímto způsobem byly vypočítány hodnoty LOD a LOQ pro rtuť.

Další způsob, kterým lze stanovit hodnoty LOD a LOQ, je analýza rozptylu dat kalibračních závislostí. Z kalibrační závislosti lze získat nejen parametry lineární regrese (směrnice a úsek), korelační koeficient, ale také směrodatnou odchylku $s_{y,x}$; ta představuje rozptýlení bodů kolem regresní přímky (v případě, kdy x je nezávisle a y závisle proměnná). [71]

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2}} \quad (23)$$

y_i ... naměřené hodnoty závislé veličiny regresní rovnice, tj. signálu

Y_i ... hodnoty závislé veličiny (signálu) vypočtené z regresní rovnice pro dané x_i

Metodou lineární regrese získáme z kalibrační závislosti rovnici přímky ve tvaru:

$$y = A x + B$$

y ... naměřený signál

x ... koncentrace analytu v roztoku standardu

Parametry LOD a LOQ můžeme vypočítat dosazením těchto hodnot za x , hodnota signálu y je potom rovna v případě LOD trojnásobku $s_{y,x}$ a LOQ desetinásobku $s_{y,x}$. [71]

$$LOD = \frac{3 s_{y,x} - B}{A} \quad (24)$$

$$LOQ = \frac{10 s_{y,x} - B}{A} \quad (25)$$

Z těchto vztahů byly vypočítány hodnoty LOD a LOQ pro olovo, chrom, zinek a měď.

Tabulka 6 Parametry kalibračních křivek, LOD, LOQ

	Pb	Cr	Zn	Cu	Hg
úsek a	-0,00132 ± 0,00053	0,00169 ± 0,00148	0,0177 ± 0,01011	0,00977 ± 0,00692	-
směrnice b	0,02318 ± 0,00011	0,0538 ± 0,00098	0,18968 ± 0,00395	0,08408 ± 0,00229	-
koeficient korelace R	0,99996	0,99933	0,99913	0,99853	-
koeficient determinace R ²	0,99989	0,99834	0,99783	0,99632	-
LOD (mg/dm ³)	0,14598	0,09001	0,16594	0,22483	7,83E-08
LOQ (mg/dm ³)	0,35348	0,37309	0,77089	0,77089	1,94E-07

3.3 Chemikálie a materiály

MiliQ voda

Kyselina dusičná HNO₃ (65 % p.a.), PENTA

Kalibrační standard roztoku olova ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), Analytika Praha

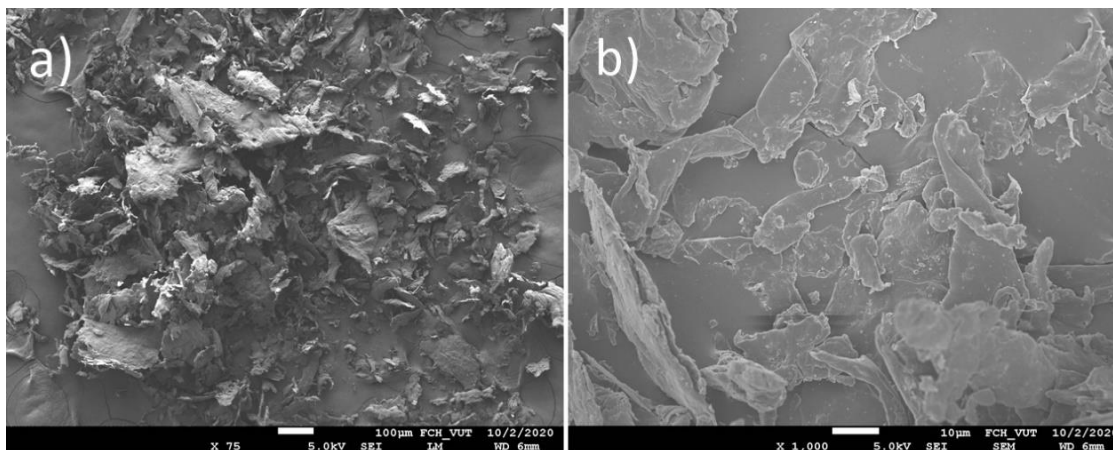
Kalibrační standard roztoku chromu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ČMI CZ 9079 (1H)

Kalibrační standard roztoku zinku ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ČMI CZ 9069 (1N)

Kalibrační standard roztoku mědi ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ČMI CZ 9015 (1N)

Kalibrační standard roztoku rtuti ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ČMI CZ 9024 (1N)

Namletý polyethylenetereftalát (velikost částic < 500 μm), dodaný firmou Petka cz a.s.



Obrázek 8 PET zvětšený a) 75x, b) 1000x, využití elektronového mikroskopu (SEM - JOEL JSM-7600F)

3.4 Analytické metody

3.4.1 AAS

Pro analýzu roztoků těžkých kovů (Pb, Cr, Zn, Cu, Hg) byla využita metoda atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací, konkrétně Solar M6, Thermo Analytic. Pro nastavení parametrů analýzy byl využit software SolarAA. Pro měření byla využita směs acetylen/vzduch a hořák o šířce 50 mm. Měření probíhalo za teploty 22°C. Pro každý prvek byla provedena optimalizace výšky hořáku a průtoku plynu. Podmínky měření shrnuje tabulka 7:

Tabulka 7 Parametry pro analýzu vodných roztoků kovů

	Pb	Cr	Zn	Cu
vlnová délka (nm)	217	357,9	213,9	324,8
výška hořáku (mm)	6,2	9,4	4,6	3,8
průtok plynu (dm ³ /min)	1,1	1,7	0,8	0,8

Před analýzou byly roztoky přefiltrovány přes stříkačkové filtry o velikosti 0,22 µm (JET BIOFIL), případně zředěny. Nejprve byl změřen blank, následně kalibrační řada a nakonec samotné vzorky. Pro každý kov byla změřena sada vzorků, která sloužila ke kontrole, zda nedochází k uvolňování iontů kovů ze samotného PETu, roztoku kyseliny dusičné, či jestli má na adsorpci vliv materiál nádob, ve kterých probíhaly adsorpční experimenty. Jednalo se o opakované měření roztoku 3 % HNO₃ a roztoku 3 % HNO₃ s 50 mg PET. Oba tyto roztoky byly před analýzou ponechány 96 hodin na třepacím zařízení jak v plastových, tak ve skleněných nádobách. Naměřená hodnota absorbance byla následně přičtena k původním koncentracím v měřeném vzorku a s touto hodnotou bylo dále počítáno. Výsledky analýzy byly zpracovávány v programu Excel a OriginPRO.

3.4.2 AMA

Ke stanovení rtuti byl využit jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 354 (Advanced mercury analyser). Slouží k přímému stanovení rtuti jak v pevných, tak kapalných vzorcích bez nutnosti úpravy. Využívá techniku generování par kovové rtuti a následné zachycení na zlatém amalgátoru. Výhodou je vysoká citlivost stanovení a nezávislost na matici vzorku.

Před samotným měřením bylo potřeba provést čištění nadávkováním 100 µl vodovodní vody. Měření bylo opakováno tak dlouho, dokud hodnota absorbance nebyla pod 0,005. Pro čištění byly nastaveny parametry 60/120/45 (tzn. 60 s sušení, 120 s termický rozklad a 45 s čekání).

Následně byla provedena analýza kapalných vzorků ze sorpčních experimentů o neznámé koncentraci rtuti. Bylo nadávkováno 100 µl roztoku a změřena koncentrace rtuti. Pro tuto analýzu byly nastaveny parametry 60/100/45. Na konci analýzy bylo opět provedeno čištění pomocí vodovodní vody.

3.4.3 FTIR

Pro analýzu plastů po adsorpčních experimentech byla využita metoda infračervené spektrometrie s Furierovou transformací. Byl analyzován čistý PET, dále PET, který byl ponechán 96 hod v 3% roztoku HNO₃ a také PET po adsorpci iontů těžkých kovů (Pb, Cr, Zn, Cu, Hg). IČ spektra byla naměřena pomocí přístroje Alpha II (Bruker). Byl využit modul ATR. Jedná se o metodu zeslabeného úplného odrazu. Vzorky PETU byly před analýzou vysušeny na vzduchu, protože voda poskytuje silné pásy ve střední oblasti infračerveného záření.

K vyhodnocení spekter byl využit software Opus 8.1. Ten umožňuje nastavovat parametry analýzy. Pro jednotlivé vzorky bylo pořízeno 24 snímků, ze kterých bylo získáno spektrum závislosti absorbance na vlnočtu v rozmezí 3900 – 400 cm⁻¹.

3.5 Kinetika adsorpce

Pro měření časové závislosti na adsorpci iontů těžkých kovů na mikroplast bylo naváženo přibližně 50 mg PET do plastové nádoby a přidáno 40 ml roztoku těžkých kovů, které byly připraveny ze standardů, v 3 % HNO₃. Pro olovo byl zásobní roztok o $c = 2 \text{ mg/dm}^3$, pro chrom o $c = 1 \text{ mg/dm}^3$, pro zinek o $c = 2 \text{ mg/dm}^3$, pro měď o $c = 3 \text{ mg/dm}^3$ a pro rtuť o $c = 1 \text{ mg/dm}^3$. Nádoby byly umístěny na třepacím zařízení (MERCi). Při adsorpci olova byly nádoby odebírány po 4, 8, 24, 32, 48, 56, 144 hod. U zinku a chromu byly odebírány po 8, 20, 24, 28, 44, 52, 68, 76 a 166 hod. U mědi byly odebírány po 4, 8, 24, 32, 72, 96 a 168 hod. A u rtuti byly odebírány po 4, 8, 24, 32, 48, 56, 72, 80, 96 a 168 hod. Po odebrání byly roztoky vždy přefiltrovány a následně byla změřena absorbance vhodnou analytickou metodou. PET byl vysušen při pokojové teplotě a uschován pro FTIR analýzu. Pro rtuť AMA a pro ostatní kovy metoda AAS. Ze získaných hodnot absorbancí byla následně vypočítána koncentrace těžkých kovů pomocí lineární regrese kalibrační přímky.

Adsorbovaná množství těžkých kovů na PET byla počítána dle vztahu Vanderborgha a Van Griekenmama [27]:

$$q = \frac{(c_0 - c_t) V}{m} \quad (26)$$

q (mg/g) ... adsorbované množství
 c_0 (mg/dm³) ... původní koncentrace
 c_t (mg/dm³) ... koncentrace v čase t
 V (dm³) ... objem adsorbátu
 m (g) ... navážka adsorbentu

Následně byly sestaveny grafy závislosti adsorbovaného množství na čase.

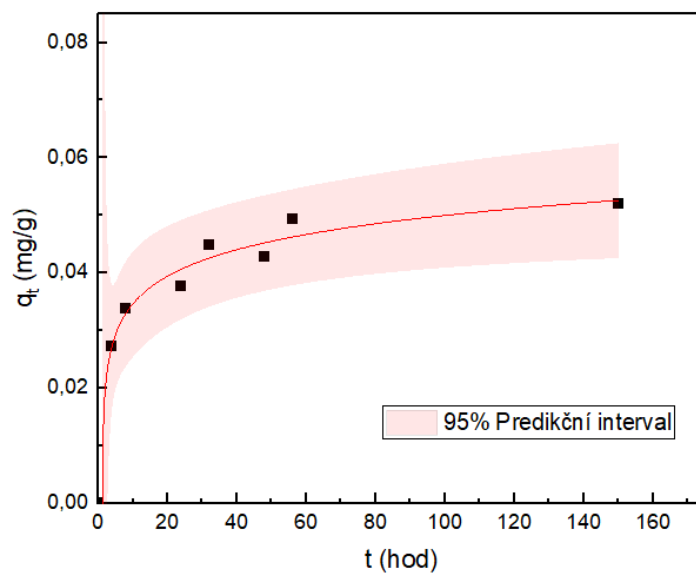
3.6 Adsorpční experiment

Při adsorpčních experimentech bylo vždy naváženo přibližně 50 mg PET a přidáno 40 ml zásobního roztoku těžkých kovů, které byly připraveny ze standardů. Pro olovo byly připraveny roztoky o koncentracích: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 6; 7; 10; 20; 30. Pro chrom byly připraveny roztoky o koncentracích: 0,5; 1; 2; 3; 6; 7; 10. Pro zinek byly připraveny roztoky o koncentracích: 0,5; 1; 2; 4; 5; 6; 8; 10. Pro měď byly připraveny roztoky o koncentracích: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 0,8; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 4,5; 6; 7; 10. A pro rtuť byly připraveny roztoky o koncentracích: 0,5; 1; 2; 3; 5; 6; 8; 10. Směs byla v plastových lahvičkách (v případě mědi i skleněných) ponechána 96 hodin na třepacím zařízení. Po uplynutí této doby byly roztoky přefiltrovány, případně naředěny a následně byla změřena absorbance pomocí vhodné analytické metody. Z naměřených absorbancí byla vypočítána koncentrace těžkých kovů a následně adsorbované množství stejným způsobem jako u kinetických experimentů. Vzorky PETu byly vysušeny při pokojové teplotě a uschovány pro FTIR analýzu.

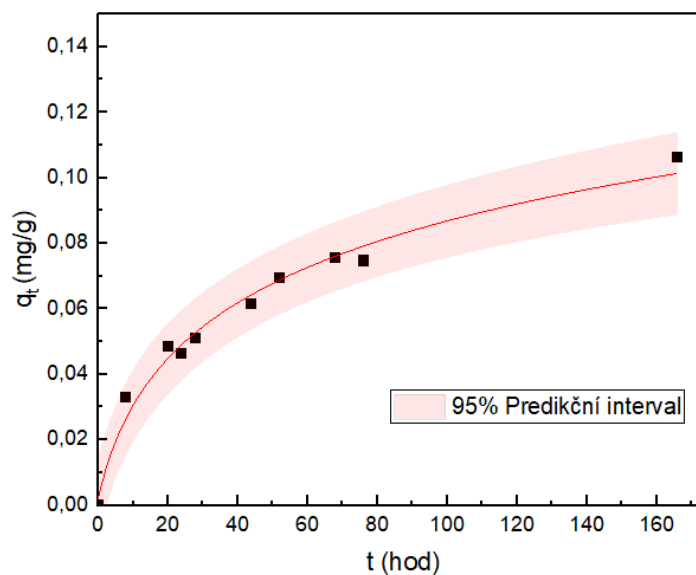
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Kinetika adsorpce

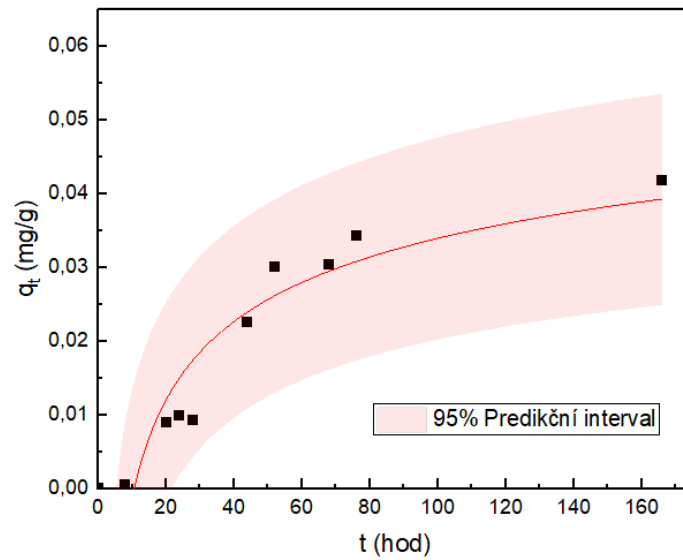
Časovou závislost adsorbovaného množství iontů těžkých kovů na PET vyjadřují grafy 5-9.



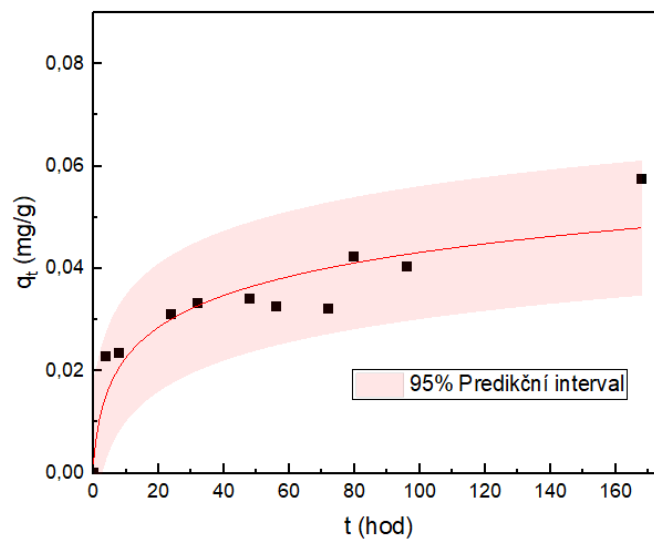
Graf 5 Závislost adsorbovaného množství iontů Pb na čase



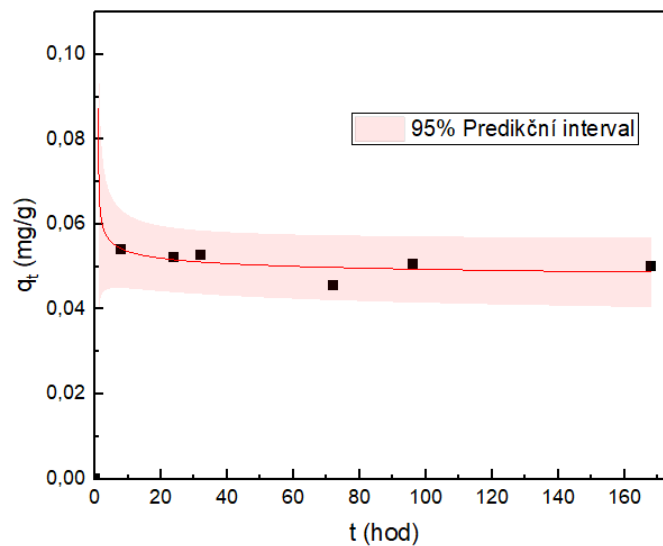
Graf 6 Závislost adsorbovaného množství iontů Cr na čase



Graf 7 Závislost adsorbovaného množství iontů Zn na čase



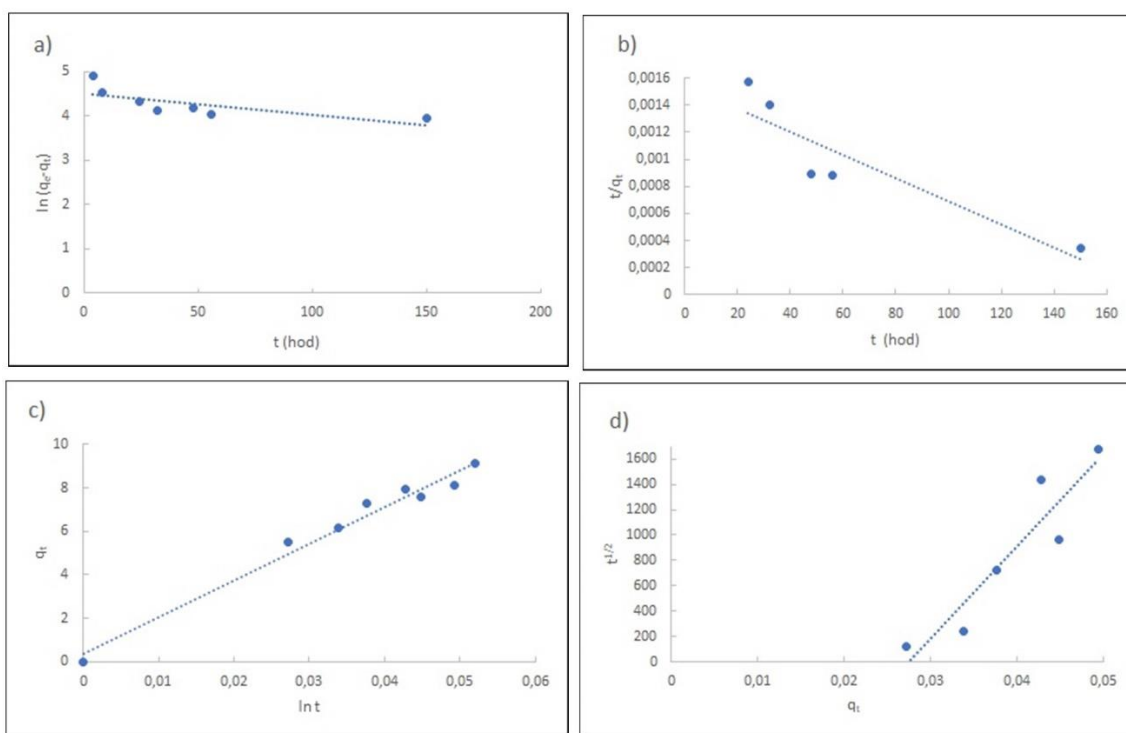
Graf 8 Závislost adsorbovaného množství iontů Hg na čase



Graf 9 Závislost adsorbovaného množství iontů Cu na čase

Adsorpční experimenty iontů mědi jsou silně ovlivněny skutečností, že s největší pravděpodobností dochází k uvolňování Cu ze samotného PETu a také z plastových nádob, ve kterých byly experimenty prováděny. Z toho důvodu byly pro experimenty využity skleněné nádoby, aby byl tento jev aspoň z části potlačen. Průměrná koncentrace uvolněné mědi byla při výpočtech vždy přičtena k původní koncentraci mědi v adsorbátu.

Kinetika adsorpce byla studována pomocí 4 kinetických modelů: modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu, Elovichova modelu a difúzního modelu. Byly využity jejich linearizované tvary a z rovnic přímek byly vypočítány rychlostní konstanty.



Graf 10 Kinetické modely adsorpce (pro Pb)
a) kinetický model pseudo-prvního řádu (PFO)
b) kinetický model pseudo-druhého řádu (PSO)
c) Elovichův kinetický model
d) difúzní kinetický model

Dle korelačních koeficientů je pro adsorpci olova a mědi nejvhodnější model Elovichův (0,9291, 0,8709), pro chrom, zinek a rtuť model difúzní (0,9659, 0,9731, 0,9576). Nejnížší hodnoty R vykazoval model pseudo-druhého řádu.

Parametry kinetiky adsorpce prezentuje tabulka 8.

Tabulka 8 Parametry kinetických modelů

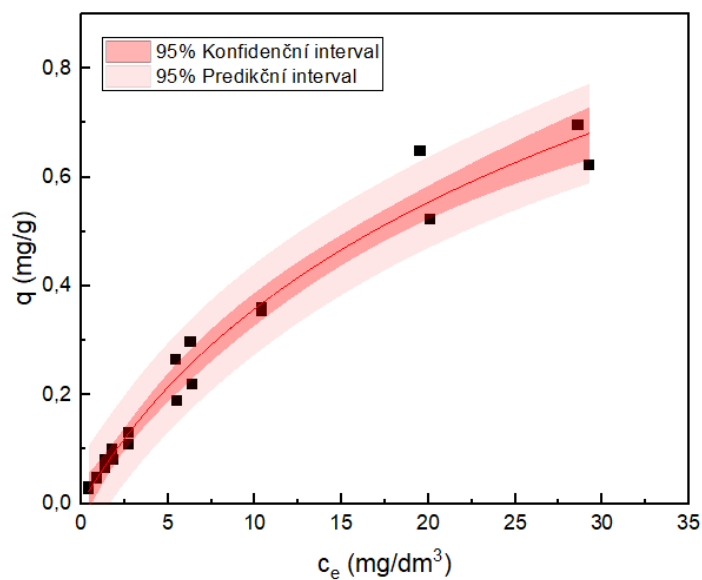
		Pb	Cr	Zn	Hg	Cu
PFO	k_1 (min^{-1})	4,70E-03	7,00E-03	2,73E-02	6,30E-03	1,00E-05
	R	0,7200	0,8844	0,9427	0,8676	0,8439
PSO	k_2 (mg/g min)	9,00E-05	1,00E-05	8,00E-04	1,00E-05	6,00E-05
	R	0,6478	0,8488	0,7926	0,8203	0,6021
Elovich	b (g/mg)	5,93E-03	1,24E-03	1,67E-04	1,60E-03	1,01E-02
	R	0,9542	0,9457	0,8471	0,9425	0,8709
difúzní model	k_3 (mg $\text{min}^{1/2}/\text{g}$)	1,38E-05	9,39E-04	1,08E-03	4,26E-04	7,74E-06
	R	0,9291	0,9659	0,9731	0,9576	0,8680

4.2 Adsorpční izotermy

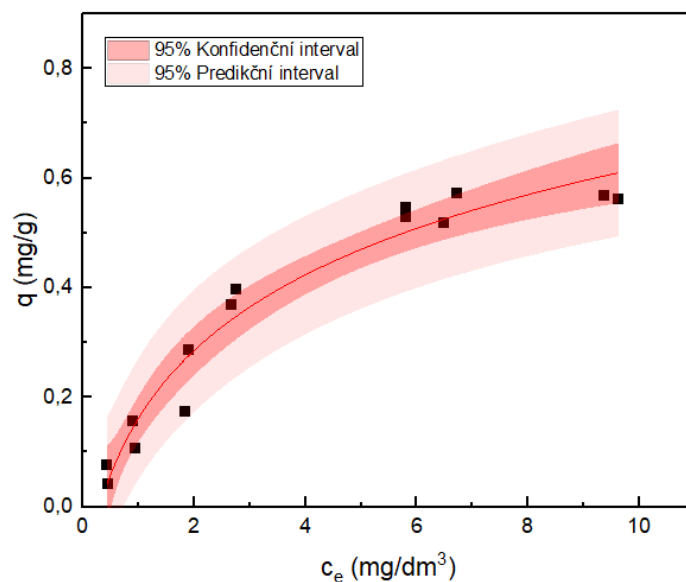
Cílem této práce bylo určení adsorpční kapacity PETu pro jednotlivé těžké kovy, sestavení izoterem a určení vhodného modelu. Maximální adsorbované množství bylo vypočteno ze vztahu (26).

Byly sestaveny grafy závislosti adsorbovaného množství na koncentraci. Adsorpční kapacita PET pro ionty těžkých kovů rostla v pořadí:

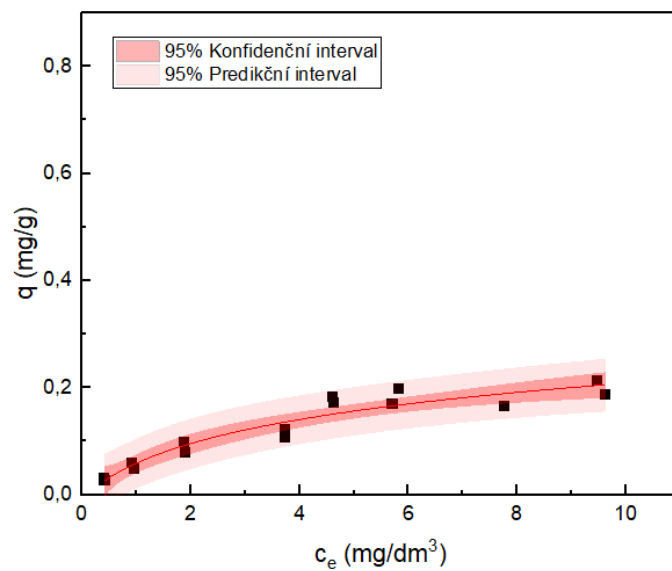
Zn (0,2131 mg/g) < Cu (0,2803) < Hg (0,4532) < Cr (0,5676) < Pb (0,693).



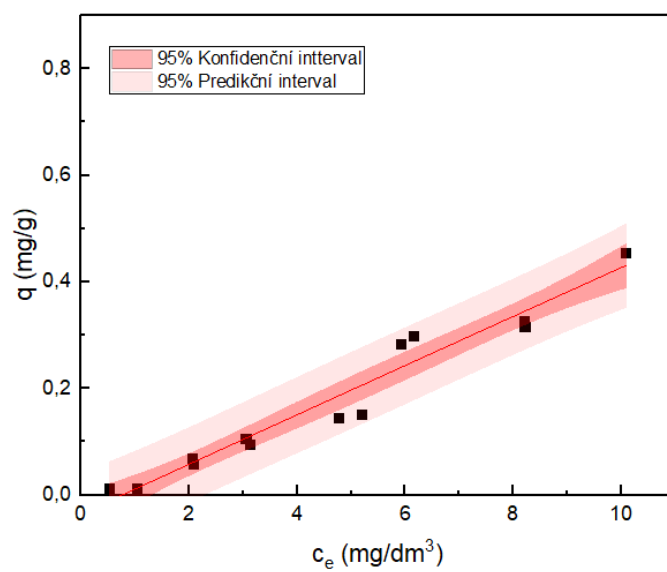
Graf 11 Adsorpční izoterma pro Pb



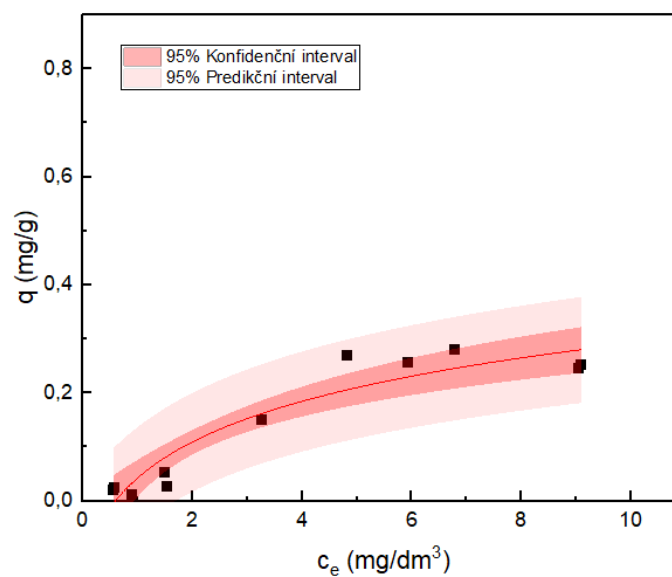
Graf 12 Adsorpční izoterma pro Cr



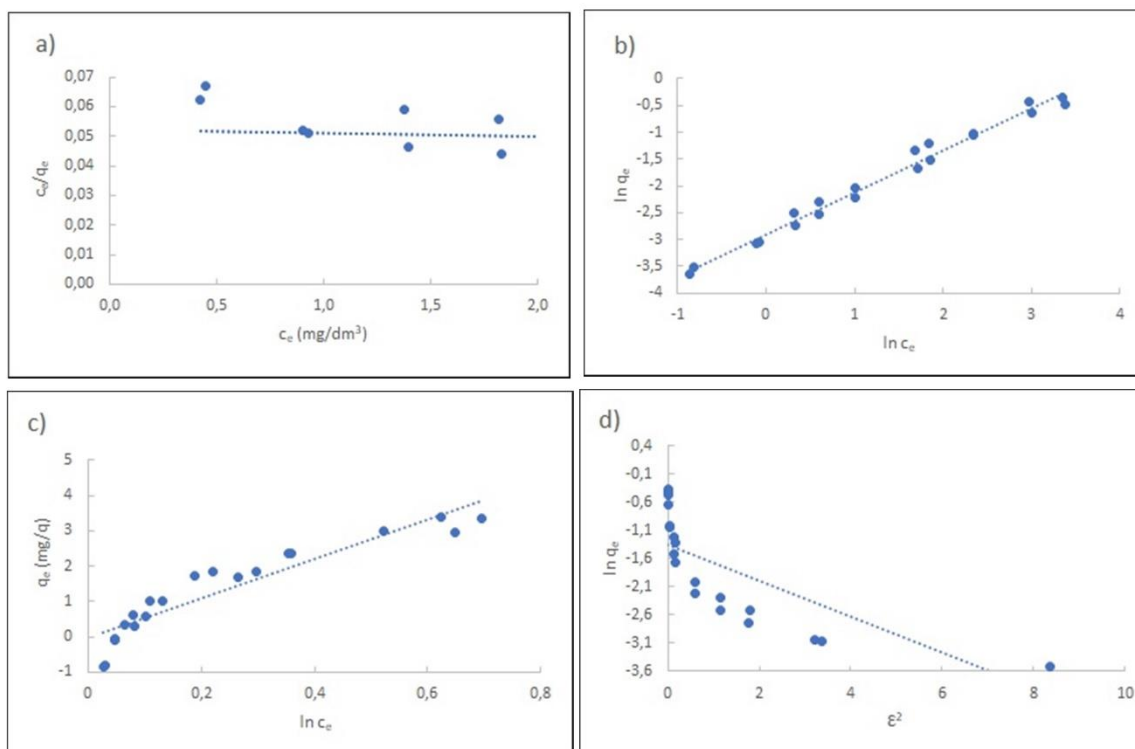
Graf 13 Adsorpční izoterma pro Zn



Graf 14 Adsorpční izoterma pro Hg



Graf 15 Adsorpční izoterma pro Cu



Graf 16 Linearizované tvary adsorpčních izoterem (pro Pb)

- a) Langmuirova izoterma
- b) Freundlichova izoterma
- c) Temkinova izoterma
- d) Dubinin-Radushkevichova izoterma

Pro studium adsorpce byly využity 4 modely izoterem: Langmuirova, Freundlichova, Temkinova a Dubinin-Radushkevichova. Z regresí přímek jejich linearizovaných tvarů byly vypočteny jejich parametry, které popisují sorpční proces.

Z Langmuierova modelu byla vypočtena hodnota konstanty R_L , která udává charakter adsorpce v přírodě. Pro všechny kovy bylo R_L v rozmezí 0 – 1, což značí příznivý charakter. Byla vypočtena také maximální adsorbovaná množství, která se bohužel úplně neshodovala s experimentálně zjištěnými hodnotami, nicméně tento model vykazoval nejnižší hodnoty korelačních koeficientů R , tudíž se adsorpce pravděpodobně řídila jiným modelem.

U Freundlichova modelu se pro popis adsorpčního procesu využívá hodnota parametru intenzity adsorpce n . Jestliže je hodnota $n > 1$, jedná se o příznivý proces, nižší hodnota $1/n$ pak značí heterogenní povrch. V našem případě byla hodnota $n > 1$ jen pro olovo (1,2821), chrom (1,2946) a zinek (1,6757) U rtuti bylo $n = 0,7094$ a u mědi $n = 0,8940$. Tímto modelem se pravděpodobně řídila adsorpce olova ($R = 0,9923$), zinku ($R = 0,9474$) a také rtuti ($R = 0,9846$).

Dle Temkinova modelu se řídila adsorpce chromu ($R = 0,9750$) a mědi ($R = 0,9421$). Byly vypočteny také hodnoty parametru B , které poskytují informaci o sorpčním teple. Ve všech případech byla hodnota $B > 0$, což značí exotermický charakter adsorpce.

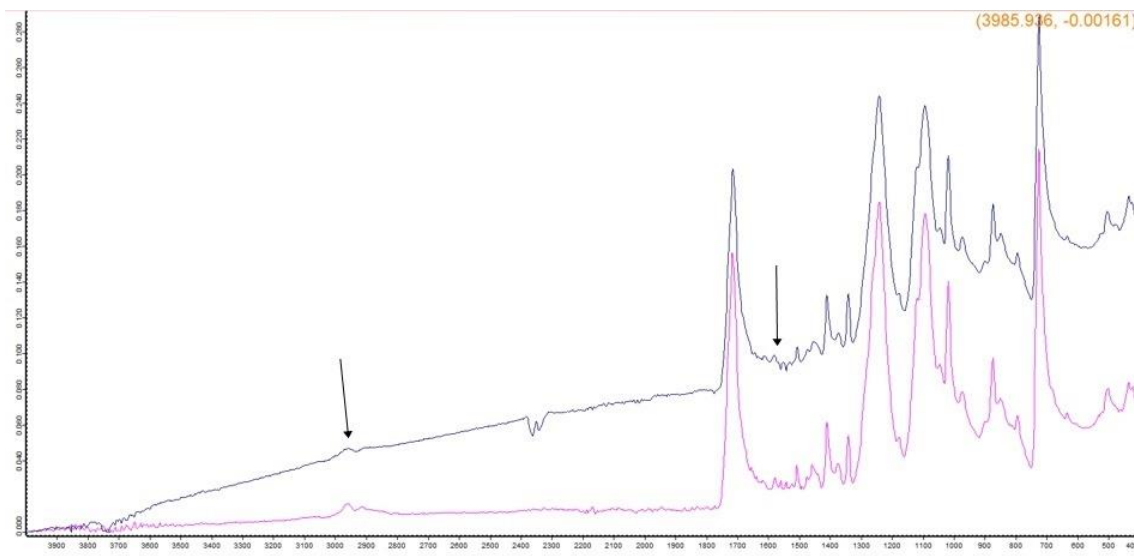
Posledním použitým modelem, byl Dubinin-Radushkevichův model. Hodnoty korelačních koeficientů byly jen o něco vyšší než v případě Langmuierova modelu. Z tohoto modelu můžeme vypočítat volnou energii, která určuje typ adsorpce. V našem případě byla pro všechny prvky hodnota $E < 8$ kJ/mol, což značí, že se jedná o fyzikální adsorpci.

Tabulka 9 Parametry adsorpčních izoterm

		Pb	Cr	Zn	Hg	Cu
experimentálně zjištěno	q_{\max} (mg/g)	0,6953	0,5676	0,2131	0,4532	0,2803
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	0,8682	0,8621	0,1994	0,3280	0,1490
	K_L (dm ³ /mg)	0,0601	0,1696	0,3043	0,0540	0,0988
	R_L	0,4181	0,2299	0,3223	0,3105	0,4220
	R	0,8291	0,7712	0,8846	0,8286	0,7969
Freundlich	$1/n$ (mg/g)	0,7800	0,7724	0,5968	1,4096	1,1185
	n	1,2821	1,2946	1,6757	0,7094	0,8940
	K_f (dm ³ /mg)	0,0552	0,1292	0,0544	0,0180	0,0285
	R	0,9923	0,9555	0,9474	0,9846	0,9377
Temkin	A_t (dm ³ /mg)	0,9589	0,4341	0,4531	0,8652	0,7569
	b_T	0,1788	0,1960	0,0655	0,1312	0,1168
	B (KJ/mol)	13,7136	12,5103	37,4164	18,6965	20,9897
	R	0,9326	0,9750	0,9006	0,8913	0,9421
Dubinin-Radushkevich	q (mg/g)	0,7287	0,4020	0,8186	0,5792	0,6413
	K_{ad} (mol ² /kJ ²)	0,3164	0,9113	0,2002	0,5462	0,4443
	E (kJ/mol)	1,2500	1,0470	1,5800	1,5800	1,0610
	R	0,7955	0,9712	0,8992	0,8569	0,8216

4.3 FTIR

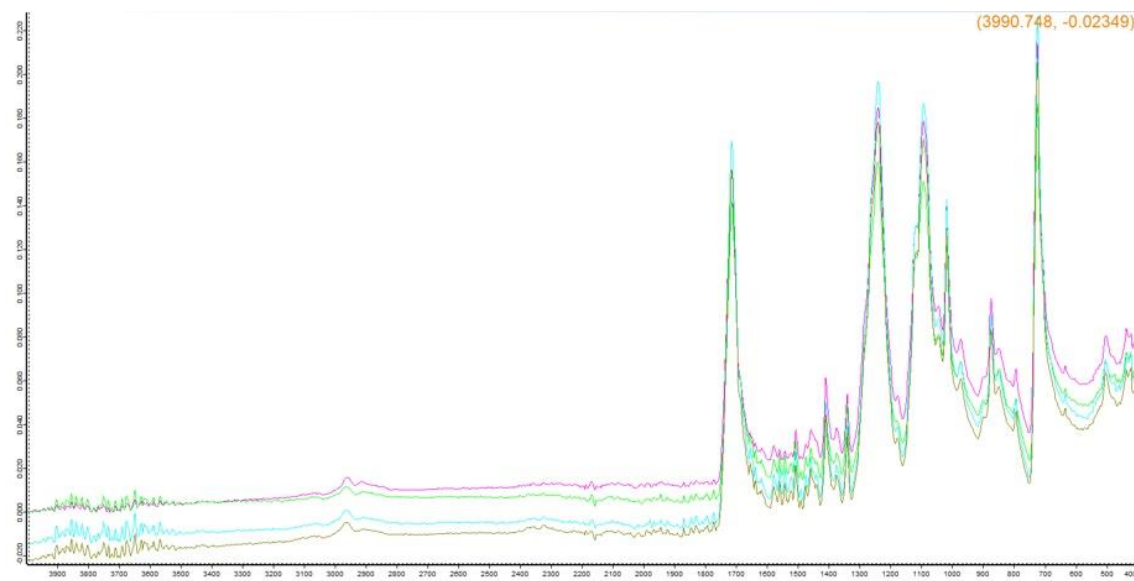
Jako doplňková analýza mikroplastu po experimentech byla provedena FTIR analýza. Obrázek 9 porovnává spektrum čistého PET (vždy růžová barva) a spektrum PET, který byl ponechán po dobu 96 hodin v 3 % roztoku HNO_3 .



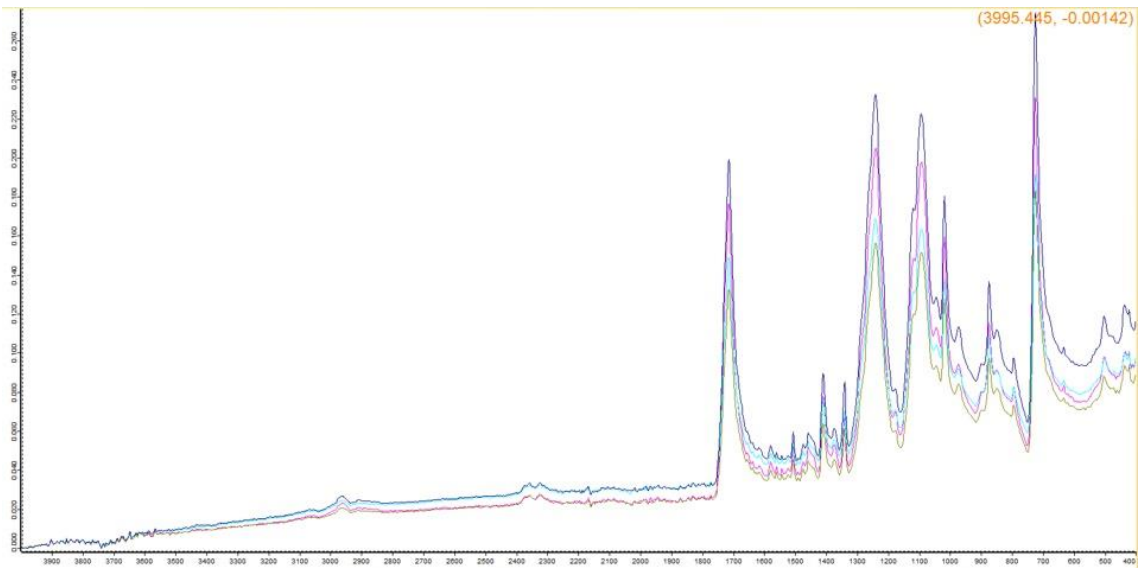
Obrázek 9 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po kontaktu s HNO_3

Jak můžeme vidět, dochází k drobným změnám v oblasti vlnočtů 3000 – 2850 cm^{-1} a 1600 – 1500 cm^{-1} . Tyto pásy odpovídají skupinám -CH, -CH₂, -CH₃ a C=C.

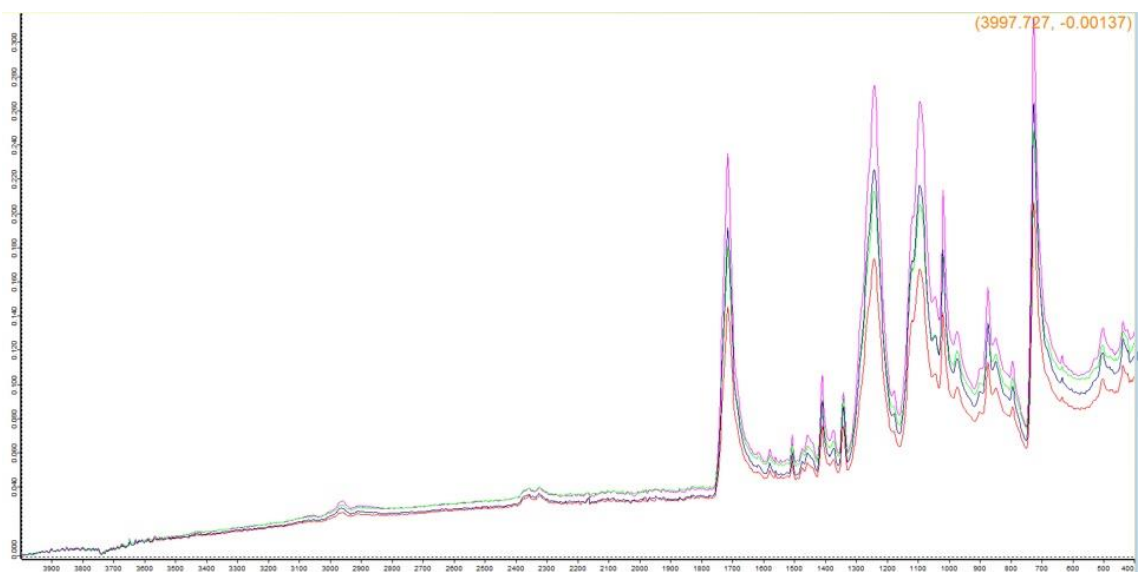
Dále byly porovnávány spektra čistého PET (růžová barva) a PET po adsorpci iontů těžkých kovů. Docházelo ke změně intenzit především v oblasti 1800 – 1600 cm^{-1} (-C=O), 1300 – 1150 cm^{-1} (C-OH), 1100 – 1000 cm^{-1} (R-OH), 950 – 800 cm^{-1} (-CH) a 750 – 600 cm^{-1} (-NH).



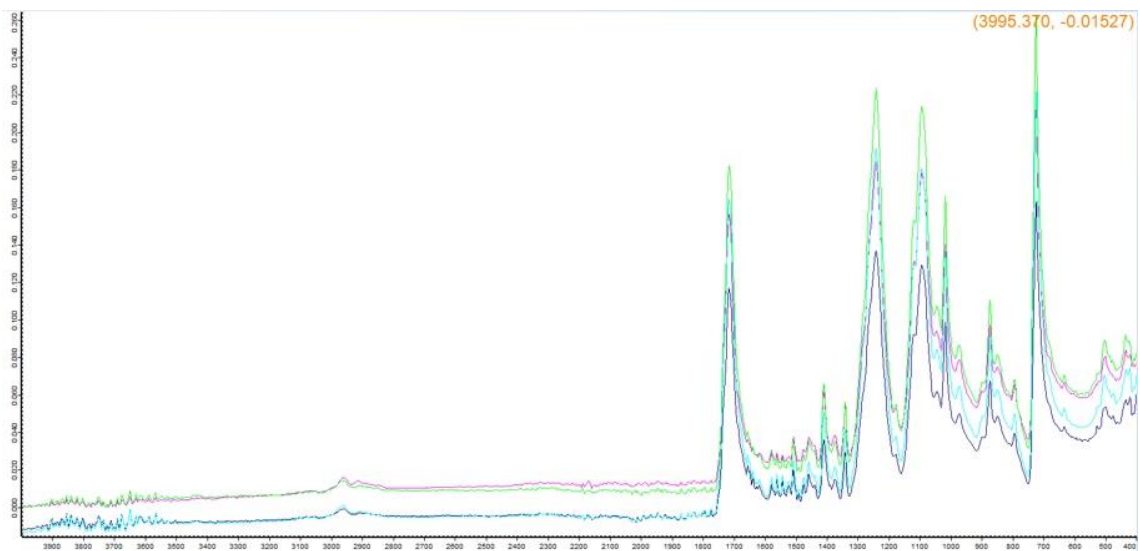
Obrázek 10 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po adsorpci Pb iontů



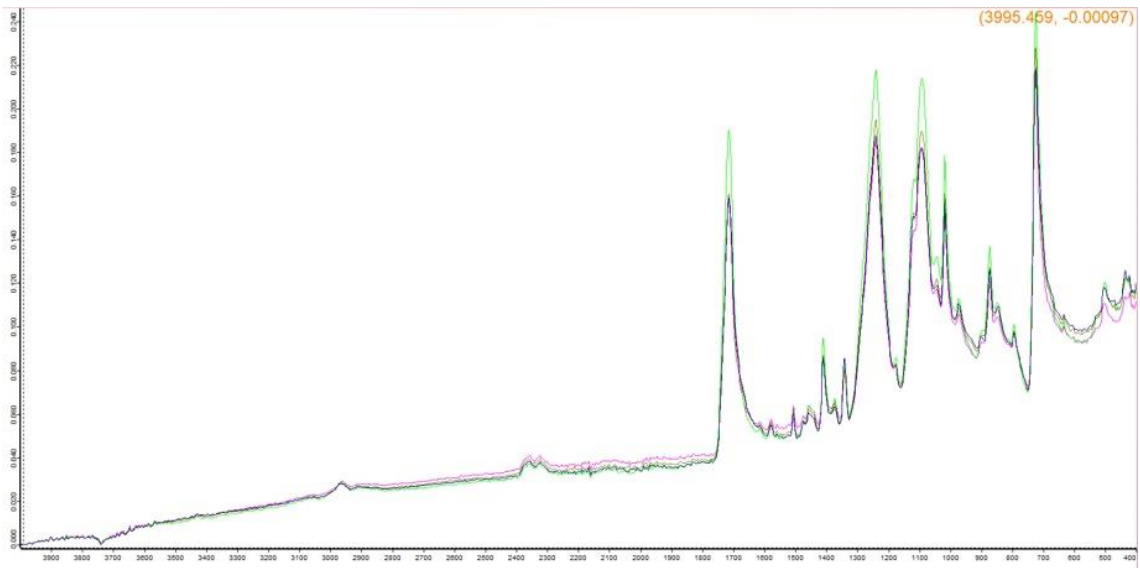
Obrázek 11 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po adsorpci Cr iontů



Obrázek 12 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po adsorpci Zn iontů



Obrázek 13 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po adsorpci Hg iontů



Obrázek 14 Spektrum čistého PET (růžová) a PET po adsorpci Cu ionů

5 ZÁVĚR

V této práci byla diskutována problematika adsorpce iontů těžkých kovů na mikroplasty. V teoretické části byly popsány toxické účinky jak samotných kovů a mikroplastů, ale taky jejich společný účinek. Také byly uvedeny vybrané faktory, které mohou adsorpční proces ovlivňovat a základní mechanismy adsorpce. Dále byly rozebrány jednotlivé kinetické modely a modely adsorpčních izoterem, jejich význam, použití a rovnice.

V rámci experimentální části byly provedeny adsorpce Pb, Cr, Zn, Hg a Cu na PET. Při vyhodnocení byly využity metody atomové absorpční spektrometrie a infračervené spektrometrie.

Nejvyšší adsorbované množství bylo naměřeno pro olovo (0,6953 mg/g). Jako vyhovující kinetický model byl dle nejvyššího korelačního koeficientu (0,9291) zvolen model difúzní. U izotermy měla nejvyšší korelační koeficient (0,9923) Freundlichova izoterma. Druhý v pořadí byl s hodnotou maximálního adsorbovaného množství (0,5676 mg/g) chrom. Nejvíce vyhovující modely byly difúzní model ($R = 0,9291$) a Temkinova izoterma ($R = 0,9750$). Maximální adsorbované množství pro rtuť bylo 0,4531 mg/g. Vyhovující modely byly difúzní model ($R = 0,9576$) a Freundlichova izoterma ($R = 0,9846$). Maximální adsorbované množství pro měď bylo 0,2803 mg/g. Vyhovující modely byly Elovichův kinetický model ($R = 0,8709$) a Temkinova izoterma ($R = 0,9421$). Nejnižší adsorbované množství vykazoval zinek (0,2131 mg/g). Vyhovující modely byly difúzní model ($R = 0,9731$) a Freundlichova izoterma ($R = 0,9474$).

Z lineární regrese modelů izoterem byly vypočteny také hodnoty parametru R_L , který značí přirozený charakter adsorpce v přírodě pro všechny prvky. Kladná hodnota parametru B prokázala, že se vždy jednalo o exotermickou reakci a pro všechny experimenty byla hodnota volné energie $E < 8$ kJ/mol, což prokázalo, že se jednalo o fyzikální sorpce.

Jako doplňková analýza PET byla naměřena IČ spektra čistého plastu a plastu po adsorpčních. Docházelo ke změně intenzity v charakteristických oblastech pro vazby -CH, C=O, -OH a -NH.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] AHMAD, Manzoor, Jia-Ling LI, Pan-Deng WANG, Wael N. HOZZEIN a Wen-Jun LI. *Environmental perspectives of microplastic pollution in the aquatic environment: a review* [online]. 2020, **2**(4), 414-430. ISSN 2096-6490. Dostupné z: doi:10.1007/s42995-020-00056-w
- [2] NAQASH, Nafiaah, Sadguru PRAKASH, Dhriti KAPOOR a Rahul SINGH. Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2020, **18**(6), 1813-1824. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-020-01044-3
- [3] AMELIA, Tan Suet May, Wan Mohd Afiq Wan Mohd KHALIK, Meng Chuan ONG, Yi Ta SHAO, Hui-Juan PAN a Kesaven BHUBALAN. Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans. *Progress in Earth and Planetary Science* [online]. 2021, **8**(1). ISSN 2197-4284. Dostupné z: doi:10.1186/s40645-020-00405-4
- [4] KUMAR, Rakesh, Prabhakar SHARMA, Camelia MANNA a Monika JAIN. Abundance, interaction, ingestion, ecological concerns, and mitigation policies of microplastic pollution in riverine ecosystem: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **782**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146695
- [5] SALL, Mohamed Lamine, Abdou Karim Diagne DIAW, Diariatou GNINGUE-SALL, Snezana EFREMOVA AARON a Jean-Jacques AARON. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2020, **27**(24), 29927-29942. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-09354-3
- [6] IHSANULLAH, Aamir ABBAS, Adnan M. AL-AMER, Tahar LAOUI, Mohammed J. AL-MARRI, Mustafa S. NASSER, Majeda KHRAISHEH a Muataz Ali ATIEH. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology* [online]. 2016, **157**, 141-161. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2015.11.039
- [7] AHMAD, Irshad, Weqar Ahmad SIDDIQUI, Samiullah QADIR a Tokeer AHMAD. Synthesis and characterization of molecular imprinted nanomaterials for the removal of heavy metals from water. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2018, **7**(3), 270-282. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2017.04.010
- [8] KAFKA, Zdeněk a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Praha, 2002. Referát. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [9] LIU, Si, JinHui HUANG, Wei ZHANG, et al. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. *Journal of Environmental Management* [online]. 2022, **302**. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2021.113995

- [10] RYAN, P.G., A.D. CONNELL a B.D. GARDNER. Plastic ingestion and PCBs in seabirds: Is there a relationship?. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 1988, **19**(4), 174-176. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/0025-326X(88)90674-1
- [11] ASHTON, Karen, Luke HOLMES a Andrew TURNER. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2010, **60**(11), 2050-2055. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2010.07.014
- [12] CAO, Yanxiao, Mengjie ZHAO, Xianying MA, Yongwei SONG, Shihan ZUO, Honghu LI a Wenzhuo DENG. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **788**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147620
- [13] HUANG, Caide, Yan GE, Shizhong YUE, Lei ZHAO a Yuhui QIAO. Microplastics aggravate the joint toxicity to earthworm *Eisenia fetida* with cadmium by altering its availability. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **753**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142042
- [14] DAVARPANAH, Elham a Lúcia GUILHERMINO. Single and combined effects of microplastics and copper on the population growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [online]. 2015, **167**, 269-275. ISSN 02727714. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecss.2015.07.023
- [15] LIN, Wei, Fang SU, Maozi LIN, et al. Effect of microplastics PAN polymer and/or Cu²⁺ pollution on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*. *Environmental Pollution* [online]. 2020, **265**. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.114985
- [16] FU, Dongdong, Qiongjie ZHANG, Zhengquan FAN, Huaiyuan QI, Zezheng WANG a Licheng PENG. Aged microplastics polyvinyl chloride interact with copper and cause oxidative stress towards microalgae *Chlorella vulgaris*. *Aquatic Toxicology* [online]. 2019, **216**. ISSN 0166445X. Dostupné z: doi:10.1016/j.aquatox.2019.105319
- [17] TUNALI, Merve, Edwin Nnaemeka UZOEFUNA, Mehmet Meric TUNALI a Orhan YENIGUN. Effect of microplastics and microplastic-metal combinations on growth and chlorophyll a concentration of *Chlorella vulgaris*. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **743**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140479
- [18] HODSON, Mark E., Calum A. DUFFUS-HODSON, Andy CLARK, Miranda T. PRENDERGAST-MILLER a Karen L. THORPE. *Plastic Bag Derived-Microplastics as a Vector for Metal Exposure in Terrestrial Invertebrates* [online]. 2017, **51**(8), 4714-4721. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b00635
- [19] ROCHMAN, Chelsea M., Brian T. HENTSCHEL, Swee J. TEH a James P. MEADOR. Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types: Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments. *PLoS ONE* [online]. 2014, **9**(1). ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0085433

- [20] ZHANG, Shuwu, Bin HAN, Yuhuan SUN a Fayuan WANG. Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, **388**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121775
- [21] WANG, Fayuan, Xiaoqing ZHANG, Shuqi ZHANG, Shuwu ZHANG a Yuhuan SUN. Interactions of microplastics and cadmium on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in an agricultural soil. *Chemosphere* [online]. 2020, **254**. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126791
- [22] LIU, Sitong, Jiafu SHI, Jiao WANG, et al. Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review. *Frontiers in Microbiology*. 2021, **12**. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2021.652520
- [23] TARABA, Boleslav. *Struktura pevných látek*. Ostrava, 2008. Skripta. Ostravská univerzita.
- [24] FAUST, Samuel D. a Osman M. ALY. *Adsorption processes for water treatment*. Butterworth Publishers, 1987. ISBN 0-409-90000-1.
- [25] SAADI, Reyhaneh, Zahra SAADI, Reza FAZAELI a Narges Elmi FARD. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2015, **32**(5), 787-799. ISSN 0256-1115. Dostupné z: doi:10.1007/s11814-015-0053-7
- [26] GUO, Xuan, Yong LIU a Jianlong WANG. Equilibrium, kinetics and molecular dynamic modeling of Sr²⁺ sorption onto microplastics. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, **400**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123324
- [27] A.O, Dada. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* [online]. 2012, **3**(1), 38-45. ISSN 22785736. Dostupné z: doi:10.9790/5736-0313845
- [28] EDET, Uduakobong A. a Augustine O. IFELEBUEGU. Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Processes* [online]. 2020, **8**(6). ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8060665
- [29] LIU, Sitong, Jiafu SHI, Jiao WANG, et al. Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review. *Frontiers in Microbiology* [online]. **12**. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2021.652520
- [30] REVELLAME, Emmanuel D., Dhan Lord FORTELA, Wayne SHARP, Rafael HERNANDEZ a Mark E. ZAPPI. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology* [online]. 2020, **1**. ISSN 26667908. Dostupné z: doi:10.1016/j.clet.2020.100032
- [31] WANG, Jianlong a Xuan GUO. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, **390**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156

- [32] OMIDI, Sakineh a Ali KAKANEJADIFARD. Eco-friendly synthesis of graphene–chitosan composite hydrogel as efficient adsorbent for Congo red. *RSC Advances* [online]. 2018, 8(22), 12179-12189. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA00510A
- [33] TURNER, Andrew a Luke A. HOLMES. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *Environmental Chemistry* [online]. 2015, 12(5). ISSN 1448-2517. Dostupné z: doi:10.1071/EN14143
- [34] HOLMES, Luke A., Andrew TURNER a Richard C. THOMPSON. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution* [online]. 2012, **160**, 42-48. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2011.08.052
- [35] HOLMES, Luke A., Andrew TURNER a Richard C. THOMPSON. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry* [online]. 2014, **167**, 25-32. ISSN 03044203. Dostupné z: doi:10.1016/j.marchem.2014.06.001
- [36] WANG, Fayuan, Weiwei YANG, Peng CHENG, Shuqi ZHANG, Shuwu ZHANG, Wentao JIAO a Yuhuan SUN. Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions. *Chemosphere* [online]. 2019, **235**, 1073-1080. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.06.196
- [37] ZOU, Jiyang, Xiuping LIU, Dongmei ZHANG a Xing YUAN. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics. *Chemosphere* [online]. 2020, 248. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126064
- [38] TANG, Shuai, Lujian LIN, Xuesong WANG, Anqi YU a Xuan SUN. Interfacial interactions between collected nylon microplastics and three divalent metal ions (Cu(II), Ni(II), Zn(II)) in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, 403. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123548
- [39] FU, Qianmin, Xiaofei TAN, Shujing YE, et al. Mechanism analysis of heavy metal lead captured by natural-aged microplastics. *Chemosphere* [online]. 2021, **270**. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128624
- [40] TANG, Shuai, Lujian LIN, Xuesong WANG, Anxin FENG a Anqi YU. Pb(II) uptake onto nylon microplastics: Interaction mechanism and adsorption performance. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, **386**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121960
- [41] LIN, Zhukela, Yiwei HU, Yijun YUAN, Baowei HU a Binliang WANG. Comparative analysis of kinetics and mechanisms for Pb(II) sorption onto three kinds of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2021, **208**. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111451
- [42] GUO, Xuetao, Guilin HU, Xiaoyun FAN a Hanzhong JIA. Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2020, **190**. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2019.110118

- [43] WANG, Qiongie, Yong ZHANG, Xiaoxue WANGJIN, Yulai WANG, Guanhua MENG a Yihua CHEN. The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2020, 87, 272-280. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2019.07.006
- [44] ZHOU, Yanfei, Yuyi YANG, Guihua LIU, Gang HE a Wenzhi LIU. Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene. *Water Research* [online]. 2020, **184**. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.116209
- [45] TORRES, Fernando G., Diana Carolina DIOSES-SALINAS, Carlos Ivan PIZARRO-ORTEGA a Gabriel E. DE-LA-TORRE. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends,. *Science of The Total Environment*. 2021, **757**(143875). ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143875
- [46] BAKIR, Adil, Steven J. ROWLAND a Richard C. THOMPSON. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [online]. 2014, **140**, 14-21. ISSN 02727714. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecss.2014.01.004
- [47] LIU, Xuemin, Jiang XU, Yaping ZHAO, Huahong SHI a Ching-Hua HUANG. Hydrophobic sorption behaviors of 17 β -Estradiol on environmental microplastics. *Chemosphere* [online]. 2019, **226**, 726-735. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.162
- [48] ZHANG, Wei, Liying ZHANG, Tian HUA, et al. The mechanism for adsorption of Cr(VI) ions by PE microplastics in ternary system of natural water environment: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study. *Environmental Pollution* [online]. 2020, 257. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113440
- [49] OZ, N. INVESTIGATION OF HEAVY METAL ADSORPTION ON MICROPLASTICS. *Applied Ecology and Environmental Research* [online]. 2019, 17(4). ISSN 15891623. Dostupné z: doi:10.15666/aeer/1704_73017310
- [50] ZON, Nur Farhan, Ammar ISKENDAR, Shamila AZMAN, Shazani SARIJAN, Razali ISMAIL, Yaacob HARYATI, Mohd Yunus NOR ZURAIRAHETTY a Ibrahim IZNI SYAHRIZAL. Sorptive behaviour of chromium on polyethylene microbeads in artificial seawater. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2018, 250. ISSN 2261-236X. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/201825006001
- [51] GAO, Fenglei, Jingxi LI, Chengjun SUN, Letian ZHANG, Fenghua JIANG, Wei CAO a Li ZHENG. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2019, **144**, 61-67. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2019.04.039
- [52] GUO, Xuan a Jianlong WANG. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2019, **142**, 1-14. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2019.03.019

[53] LIN, Zhukela, Yiwei HU, Yijun YUAN, Baowei HU a Binliang WANG. Comparative analysis of kinetics and mechanisms for Pb(II) sorption onto three kinds of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2021, **208**. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111451

[54] LI, Jia, Kaina ZHANG a Hua ZHANG. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution* [online]. 2018, **237**, 460-467. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.02.050

[55] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. In: . 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>

[56] ZHAO, Longfei, Lili RONG, Jiaping XU, Jiapan LIAN, Lei WANG a Hongwen SUN. Sorption of five organic compounds by polar and nonpolar microplastics. *Chemosphere* [online]. 2020, **257**. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127206

[57] BRENNECKE, Dennis, Bernardo DUARTE, Filipa PAIVA, Isabel CAÇADOR a João CANNING-CLODE. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [online]. 2016, **178**, 189-195. ISSN 02727714. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecss.2015.12.003

[58] BANDOW, Nicole, Verena WILL, Volker WACHTENDORF a Franz-Georg SIMON. Contaminant release from aged microplastic. *Environmental Chemistry* [online]. 2017, **14**(6). ISSN 1448-2517. Dostupné z: doi:10.1071/EN17064

[59] GUO, Xuan a Jianlong WANG. Projecting the sorption capacity of heavy metal ions onto microplastics in global aquatic environments using artificial neural networks. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **402**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123709

[60] BINDA, Gilberto, Davide SPANU, Damiano MONTICELLI, Andrea POZZI, Arianna BELLASI, Roberta BETTINETTI, Stefano CARNATI a Luca NIZZETTO. Unfolding the interaction between microplastics and (trace) elements in water: A critical review. *Water Research* [online]. 2021, **204**. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2021.117637

[61] GAO, Fenglei, Jingxi LI, Chengjun SUN, Letian ZHANG, Fenghua JIANG, Wei CAO a Li ZHENG. Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2019, **144**, 61-67. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2019.04.039

[62] SHEN, Maocai, Biao SONG, Guangming ZENG, Yaxin ZHANG, Fengyun TENG a Chengyun ZHOU. Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **405**. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126989

[63] SPOSITO, Garrison. On Points of Zero Charge. American Chemical Society. 1998, 32(19), 2815-2819. DOI: 10.1021/es9802347. ISSN 0013-936X. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es9802347>

[64] BAKATULA, Elisee Nsimba, Dominique RICHARD, Carmen Mihaela NECULITA a Gerald J. ZAGURY. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, 25(8), 7823-7833. DOI: 10.1007/s11356-017-1115-7. ISSN 0944-1344. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-1115-7>

[65] LI, Xiaowei, Qingqing MEI, Lubei CHEN, Hongyuan ZHANG, Bin DONG, Xiaohu DAI, Chiquan HE a John ZHOU. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Research* [online]. 2019, **157**, 228-237. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2019.03.069

[66] ZHOU, Yanfei, Yuyi YANG, Guihua LIU, Gang HE a Wenzhi LIU. Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: The roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene. *Water Research* [online]. 2020, **184**. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.116209

[67] KUTRALAM-MUNIASAMY, Gurusamy, Fermín PÉREZ-GUEVARA, I. Elizalde MARTÍNEZ a V.C. SHRUTI. Overview of microplastics pollution with heavy metals: Analytical methods, occurrence, transfer risks and call for standardization. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **415**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125755

[68] PRAUS, Petr a Daniela PLACHÁ. *Vybrané kapitoly z instrumentální analýzy*. Ostrava, 2008. Studijní opora. Vysoká škola báňská.

[69] 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. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9956-3

[70] GAO, Liu, Dongdong FU, Jinjin ZHAO, Wanshan WU, Zezheng WANG, Yuanyuan SU a Licheng PENG. Microplastics aged in various environmental media exhibited strong sorption to heavy metals in seawater. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2021, 169. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112480

[71] POKROČILÉ PRAKTIKUM Z ANALYTICKÉ CHEMIE. Praha, 2018. Návody k praktickým úlohám. Univerzita Karlova.