



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

PŘÍPRAVA MODELOVÝCH MIKROPLASTŮ POLYETHYLENTEREFTALÁTU

PREPARATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE MODEL MICROPLASTICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adéla Hrušková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1879/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Adéla Hrušková**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava modelových mikroplastů polyethylentereftalátu

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na téma mikroplasty, jejich vznik, osud a vliv na životní prostředí, příprava modelových mikroplastů.
2. Testování vybraných chemických a fyzikálních metod pro výrobu modelových mikročástic polyethylentereftalátu.
3. Analýza připravených částic zvolenými metodami.
4. Zpracování dat a diskuze.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Adéla Hrušková
studentka

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

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Mikroplasty se dnes již nachází ve všech ekosystémech, proto se staly předmětem mnoha studií. Díky své perzistenci, uvolňování nebezpečných aditiv a schopnosti na sebe adsorbovat polutanty představují hrozbu pro životní prostředí. Bylo zjištěno, že některé mikroplasty mohou za určitých podmínek působit toxicky na faunu, floru i lidské zdraví. Většina studií zahrnuje laboratorní testy, případně testy v mikrokosmu, proto je pro jejich studium nezbytné zvládnout jejich přípravu s ohledem na typ, velikost a tvar mikročástic.

Tato bakalářská práce se proto zabývá přípravou modelových částic polyethylentereftalátu pomocí fyzikálních a chemických metod. Fyzikální způsob přípravy je založen na metodě kryomletí, při kterém byly testovány jednotlivé parametry procesu a sledoval se vliv těchto parametrů na účinnost mletí a rozměry namletých částic. Chemický způsob přípravy je založen na rozpuštění polyethylentereftalátu v rozpouštědle a následném srážení. V tomto případě byl sledován rozměr, tvar připravených částic a obsah zbytkového rozpouštědla adsorbovaného na částicích.

V závěru práce bylo vyhodnoceno, že testované způsoby přípravy nejsou vhodné pro použití na další enviromentální studie, protože připravené částice buď nemají požadované rozměry, nebo obsahují zbytky použitého rozpouštědla.

Klíčová slova

PET, mikroplasty, nanoplasty, kryomletí

Abstract

Microplastics are ubiquitous in all ecosystems and for that reason they became a subject of many studies in recent years. Due to their stability, potential release of harmful additives and ability to adsorb pollutants, they pose a threat to the environment. It was found that certain microplastics can, under certain conditions, have toxic effects on fauna, flora and human health. Most of studies include laboratory or mesocosmos testing, therefore, it is important to master their preparation. To study the environmental impact of microplastics, it is essential to be able to prepare these particles, especially required type, shape and size.

This bachelor thesis deals with the preparation of model polyethylene terephthalate particles using physical and chemical methods. The physical preparation is based on the cryomilling, in which individual milling parameters are tested and it is investigated their effect on the milling efficiency and the size of the milled particles. The chemical preparation method is based on the dissolution of polyethylene terephthalate in a solvent and subsequent precipitation. In this case, the size, shape of the prepared particles and the content of residual solvent adsorbed on the particles were monitored.

At the end of the work, it was concluded that the tested preparation methods are not suitable to prepare microplastics useable for environmental studies because the prepared particles do not have the required size or contain the residues of the used solvent.

Key words

PET, microplastics, nanoplastics, cryomilling

HRUŠKOVÁ, Adéla. Příprava modelových mikroplastů polyethylentereftalátu. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148872>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

Poděkování

Mé největší poděkování za cenné konzultace, obrovskou podporu při celém studiu a při psaní bakalářské práce patří Ing. Elišce Kameníkové. Děkuji panu prof. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za konzultace, pomoc a vedení této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. a panu Ing. Jakubovi Palovčíkovi za pomoc při analýzách. Velké díky patří mému přítelovi, rodině a přátelům za velkou podporu.

Prohlášení

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

.....
podpis studenta

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Polymery.....	9
2.1.1	Stručná historie syntézy a využití plastů.....	9
2.2	Plasty.....	10
2.2.1	Dělení plastů	10
2.2.2	Nakládání s plastovým odpadem	13
2.3	Makroplasty a mezoplasty	15
2.4	Mikroplasty.....	15
2.4.1	Vlastnosti	16
2.4.2	Mikroplasty v životním prostředí.....	16
2.4.3	Vliv mikroplastů na organismy a rostliny.....	19
2.5	Nanoplasty	21
2.5.1	Rizika nanoplastů pro organismy.....	22
2.5.2	Rostliny a nanoplasty	22
2.6	Detekce a analýza mikro a nanoplastů.....	23
2.6.1	Spektroskopické metody	23
2.6.2	Skenovací elektronový mikroskop.....	24
2.6.3	Termická analýza	24
2.6.4	Pyr-GC/MS	24
2.7	Příprava modelových mikroplastů a nanoplastů.....	25
2.7.1	Fyzikální metody přípravy	25
2.7.2	Chemická příprava	25
2.7.3	Laserová ablace.....	26
2.7.4	Syntéza.....	26
3	CÍL PRÁCE.....	27
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1	Použitý plast na přípravu částic	28
4.2	Použité metody analýzy velikosti a struktury připravených částic.....	28
4.2.1	Skenovací elektronový mikroskop.....	28

4.2.2	Granulometrie	28
4.2.3	Dynamický rozptyl světla (DLS)	29
4.2.4	Plynová chromatografie (GC).....	29
5	VÝSLEDKY	30
5.1	Mechanická příprava částic	30
5.1.1	Kryomletí	30
5.2	Chemická příprava částic.....	36
5.2.1	Hexafluoropropanol	36
5.2.2	Trifluoroctová kyselina	39
5.2.3	Chlorbenzen	42
6	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE	46
7	ZÁVĚR.....	48
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	49
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	50

1 ÚVOD

Plast je směs polymeru s aditivy, přičemž polymery jsou v současnosti připravovány především z fosilních zdrojů [1]. Za posledních sedmdesát let výrazně vzrostla produkce a využívání plastových materiálů díky jejich unikátním vlastnostem (například tvrdost, tvárnost, chemická odolnost). Avšak jejich nadměrné využívání, relativní odolnost vůči degradaci a špatné nakládání s plastovým odpadem způsobilo průnik a kontaminaci životního prostředí [2]. Studie naznačují, že plastové zbytky jsou již všudypřítomné, nachází se ve všech ekosystémech [3].

V ekosystémech plasty vlivem působení fyzikálních, chemických a biologických faktorů degradují na mikroplasty, ty jsou označovány jako sekundární. Naproti tomu, primární mikroplasty jsou plastové částičky vyrobené záměrně, přidávají se například do kosmetiky a jiných přípravků jako brusivo a abrazivo. Do ekosystému se následně dostanou prostřednictvím odpadní vody [4]. Z důvodu své všudypřítomnosti se mikroplasty považují za velkou hrozbu pro životní prostředí. Do těla suchozemských i vodních organismů se dostávají prostřednictvím dýchání nebo potravou. V tělech organismů se mikroplasty mohou kumulovat, a to buď v orgánech nebo tkáních. Mikroplasty mohou obsahovat toxické polutanty nebo látky použité při jejich výrobě (aditiva), které se mohou později uvolňovat do životního prostředí. Svou přítomností tedy mohou mikroplasty působit na organismy a ekosystém toxicky [5]. Z tohoto důvodu je důležité sledovat nejen osud mikroplastů v životním prostředí, ale i jejich vliv na neživou i živou část životního prostředí (tj. ekotoxicitu).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymery

Polymery jsou makromolekulární chemické sloučeniny složené z pravidelně se opakujících chemických jednotek (tzv. „merů“). Pokud je počet opakujících jednotek v řádu stovek, molekuly se chovají jako viskózní kapaliny nebo měkký vosk. Při počtu statisíců až milionů opakujících se jednotek mají molekuly pevnou strukturu [6].

Molekuly, které mají dvě volné vazby, se spojují dohromady a tvoří lineární makromolekuly neboli „lineární polymery“ o vysoké molekulové hmotnosti. Molekuly, které mají více než dvě volné vazby, mohou tvořit trojrozměrné makromolekuly neboli „polymerní sítě“ o velmi vysokých molekulových hmotnostech. Ke spojení vláken v polymerních sítích může docházet pomocí fyzikálních (např. van der Waalsovy síly, coulombické interakce, hydrofobní interakce) nebo chemických interakcí (kovalentní vazby) [7].

Polymery lze rozdělit na přírodní, polysyntetické a syntetické. Přírodní polymery se nazývají biopolymery, jsou tvořené přírodními látkami (například škrob, celulóza, bílkoviny), které se běžně vyskytují v rostlinách a v organismech. Přírodní polymery nacházejí využití díky své biologické rozložitelnosti a relativně nízké ceně, například ve výrobě léčiv [8].

Polysyntetické polymery jsou přírodní polymery upravené pomocí chemických procesů nebo chemicky syntetizované přírodní monomery. Mezi polysyntetické polymery patří například deriváty celulózy [8].

Syntetické polymery se vyrábí průmyslově syntézou chemických látek, při kterých se monomery spojují v jeden celek pomocí kovalentní vazby. Produkt se dále mísí s aditivou a lze jej označit jako plast [8].

2.1.1 Stručná historie syntézy a využití plastů

Ve 30. letech minulého století začala první průmyslová výroba plastů (bakelit) a ve 40. letech se produkce plastových výrobků výrazně zvýšila [9].

Postupně se začaly vyvíjet nové plastové materiály, například polyvinylchlorid nebo polystyren. Polyvinylchlorid (PVC) byl syntetizován již v devatenáctém století, komerčně se ale začal prodávat až ve 20. letech dvacátého století. Od ostatních synteticky vyrobených plastů se liší – zejména obsahem chloru, díky kterému má specifické vlastnosti, například dobré mechanické vlastnosti, je odolný proti vodě a povětrnostním vlivům. PVC nalézá uplatnění například při výrobě nábytku, okenic, tapet, potrubí, čalounění, lékařství (flexibilní nádoby na krev, inhalační masky, kyslíkové masny, rukavice), nebo obalovém průmyslu (obaly na potraviny nebo kosmetiku) [10, 11].

Ve třicátých letech dvacátého století byl vyroben polystyren (PS), který se využívá jako izolační medium na zateplování budov [11]. Mezi další využití polystyrenu patří například výroba obalů, hraček nebo předměty pro domácnost (kuchyňské spotřebiče, skříně) [12].

V padesátých letech dvacátého století se začal průmyslově syntetizovat polypropylen (PP) a polyethylen (PE). Oba typy polymerů se celosvětově staly jedny z nejpoužívanějších syntetických materiálů. Využívají se pro výrobu nádob nebo bariérových folií (nákupní tašky, plastové lahve, obalové fólie) [11, 13].

V 70. letech se na výrobu nápojových lahví začal používat polyethylentereftalát (PET), což vedlo k postupnému nahrazení skleněných lahví za plastové [11].

2.2 Plasty

Plast je uměle vyrobený materiál, který je tvořen uhlovodíky [14]. Díky svým vlastnostem, jako jsou tvrdost, tvárnost, odolnost vůči korozi, relativně nízké výrobní náklady nebo vysoká flexibilita při zpracování, mají rozmanité využití ve všech průmyslových odvětvích. Plasty nacházejí uplatnění v textilním průmyslu (oblečení, boty), dekorativním průmyslu (ozdobné předměty), elektronice (např. součástky do telefonů) a ve stavebnictví (zateplení). Jsou velmi využívaný materiál například na výrobu lahví, nádob, nákupních tašek, trubek a materiál na 3D tisk [15, 16].

Základní složkou pro tvorbu plastů jsou petrochemické látky, které se získávají krakováním ropy. Nejpoužívanější plasty včetně polypropylenu (PP) a polyethylenu (PE) se vyrábějí z olefinů [14]. Olefiny jsou nenasycené uhlovodíky, které obsahují dvojnou vazbu [17]. Plasty jako polystyren (PS) a polyamid (PA) se syntetizují z aromatických uhlovodíků. Plasty jsou vyráběny ve formě kulovitých pelet nebo granulí a poté se následně zpracovávají na konečné produkty [14].

Existuje mnoho různých typů polymerů, které se liší svou chemickou strukturou a složením. Tyto polymery mají své specifické vlastnosti, což umožňuje jejich využití pro specifické účely v závislosti na potřebách konkrétního odvětví [14].

2.2.1 Dělení plastů

Plasty lze podle termických vlastností rozdělit na termoplasty a reaktoplasty. U termoplastů jsou makromolekuly v lineárním uspořádání, při zahřívání nemění své chemické složení, ale snadno se tvarují a při ochlazení opět ztuhnou do nově vytvořeného tvaru. Díky svým fyzikálním, tepelným a elektrickým vlastnostem jsou termoplasty vhodné pro široké spektrum aplikací [18].

Mezi termoplasty patří polyvinylchlorid (PVC), polypropylen (PP), polystyren (PS), polykarbonát (PC), vysoko hustotní polyethylen (HDPE), nízko hustotní (LDPE) a polyamid imid (PAI) [18].

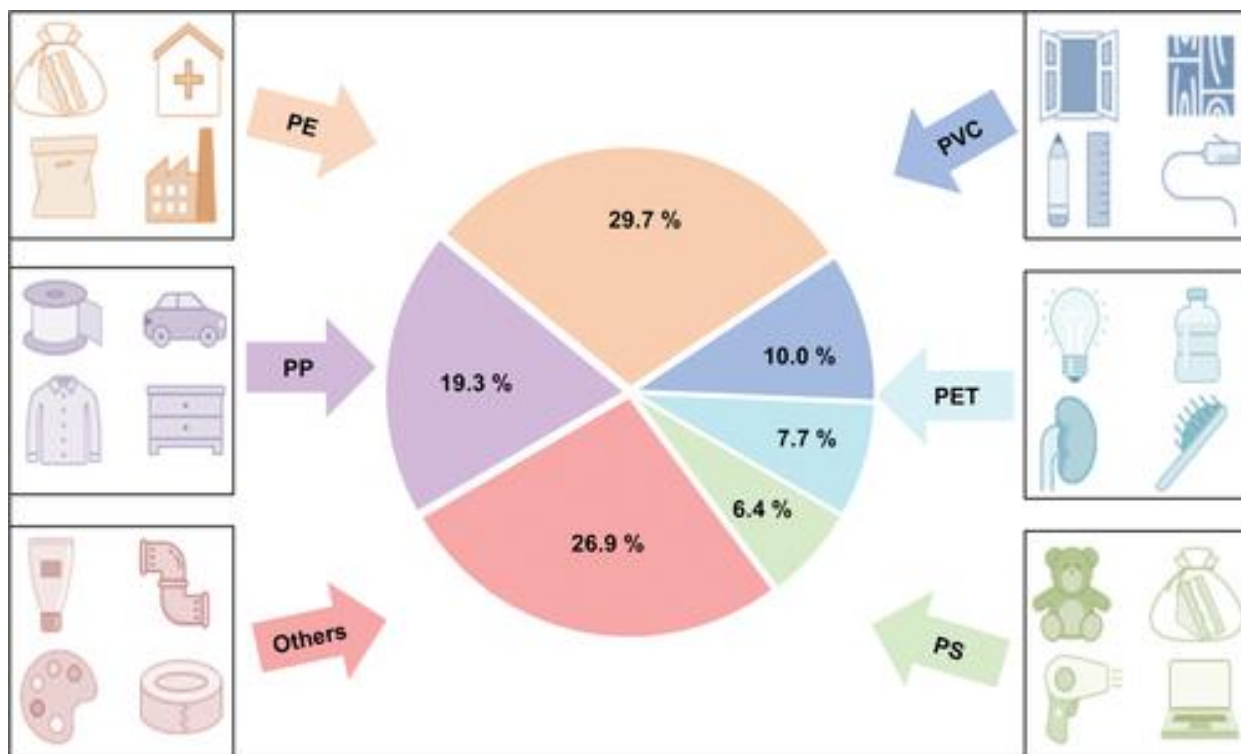
Nejpoužívanější technikou zpracování termoplastů je proces modelování pomocí vstřikování [18].

Termoplasty můžeme rozdělit na krystalické termoplasty, amorfní polymery a polykrystalické polymery. Krystalické termoplasty jsou obvykle průsvitné a jejich molekulový řetězec má pravidelně uspořádanou strukturu. Krystalický typ polymerů vykazuje

větší mechanickou odolnost proti nárazu než ostatní polymery [18]. Amorfni termoplasty jsou obvykle průhledné a jejich molekuly jsou náhodně uspořádané [18]. Polykrystalické polymery kombinují vlastnosti krystalických a amorfni polymerů [18].

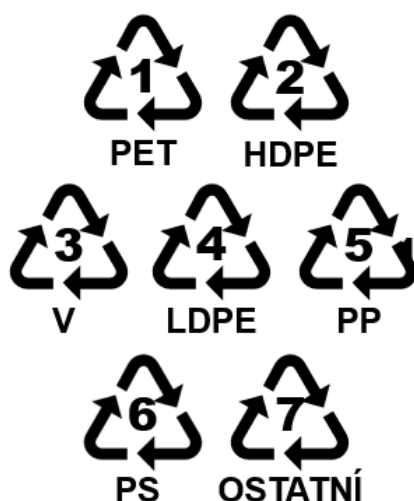
Reaktoplasty vznikají postupným zesíťováním struktury. Při vzniku dochází k chemickým změnám a nelze je znovu tavit nebo zpracovat. Mezi reaktoplasty patří například fenolformaldehyd nebo polyuretany [19].

V současné době jsou nejčastěji vyráběnými a využívanými plasty polypropylen (PP), vysokohustotní a nízkohustotní polyethylen (HDPE a LDPE), polyethyltereftalát (PET), polystyren (PS), polyamid (PA) a polyvinylchlorid (PVC) (Obrázek 1) [14].



Obrázek 1: Aplikace a procentuální vyjádření využití druhů plastů [20]

Celosvětově jsou využívány k určení typu plastů identifikační kódy, které se používají pro identifikaci výše zmíněných polymerů (Obrázek 2) [21].



Obrázek 2: Identifikační kódy (1 – polyethyltereftalát, 2 – vysokohustotní polyethylen, 3 – polyvinylchlorid, 4 – nízkohustotní polyethylen, 5 – polypropylen, 6 – polystyren, 7 – ostatní druhy plastů)

2.2.1.1 PET – polyethyltereftalát

PET je krystalický průhledný termoplast, který má velkou tuhost, mechanickou pevnost a chemickou odolnost. Řadí se mezi polyestery [22].

PET lze vyrobit esterifikací tereftalové kyseliny s ethylenglykolem nebo transesterifikací mezi ethylenglykolem a dimethyltereftalátem. Výsledkem těchto reakcí je viskózní, roztavená hmota, kterou lze snadno tvarovat [23].

PET se vyrábí jako amorfní (průhledný) nebo semikrystalický. Stupeň krystalizace závisí především na molekulové hmotnosti, orientaci řetězce a nukleačním činidle [22]. S vyšší krystalinitou klesá průhlednost a zvyšuje se křehkost materiálu [24].

Polyethyltereftalát je jedním z nejpoužívanějších plastů. Díky své snadné zpracovatelnosti a průhlednosti se využívá pro funkční materiály, například v lékařských aplikacích (umělé srdeční chlopně, umělé cévy), v textilním průmyslu (obuv, oděvy), automobilovém průmyslu a obalovém průmyslu (zejména nápojové láhve) [25].

PET lze dále využít jako změkčovadlo při výrobě jiných plastových materiálů [26].

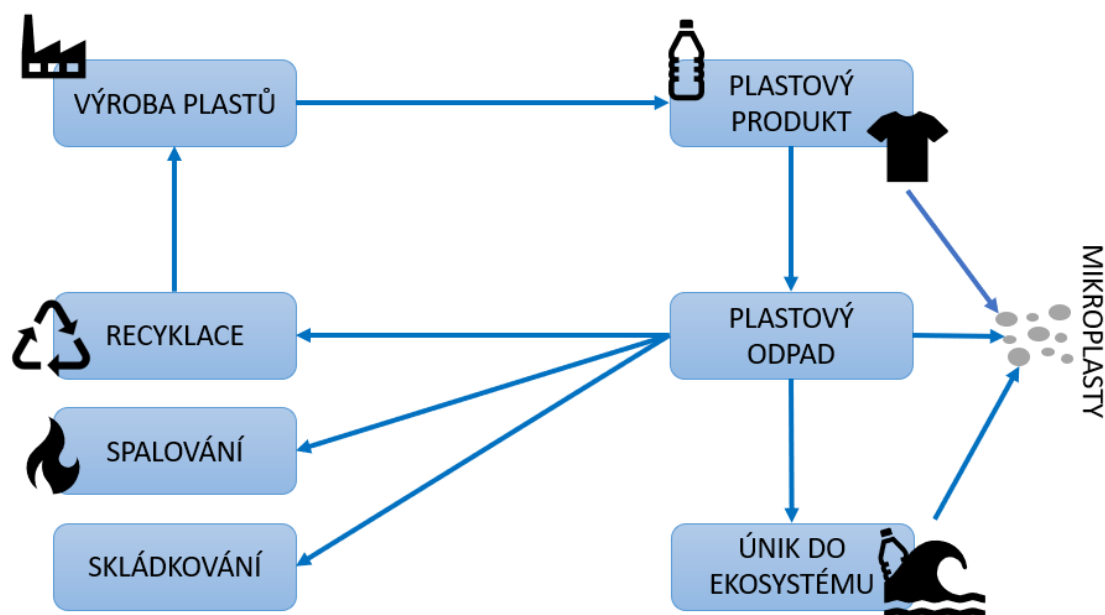
Polyethyltereftalát je schválen po celém světě jako bezpečná látka pro kontakt s potravinami a nápoji [23, 26].

2.2.2 Nakládání s plastovým odpadem

Vzhledem k dlouhé životnosti a vysoké perzistenci plastových materiálů v životním prostředí se plasty využívají v mnoha odvětvích, například při výrobě potrubí, leteckých součástek atd. Při nesprávném zacházení s plastovým odpadem se daný plastový výrobek dostane do ekosystému [27].

Díky své stálosti plasty v životním prostředí mohou přetrvávat v přírodě po dobu desítek let. Po vystavení okolních vlivů pak fragmentují na menší kousky, které se označují jako mikroplasty [27].

Při výrobě a používání plastů vzniká plastový odpad, který se může recyklovat, spalovat nebo skládkovat (Obrázek 3). I přes snahu o zlepšení nakládání s odpady a využívání metod recyklace, větší část plastového odpadu končí na skládkách nebo ve spalovnách odpadu, kde se z něj uvolňuje oxid uhličitý (CO_2). Na skládkách probíhají biochemické reakce a fyzikální změny plastového odpadu, což vede k tvorbě mikroplastů. Při špatném zajištění skládky pronikají mikroplasty do půdy, do podzemních vod a šíří se dál do ekosystému. Vzhledem k obtížnému rozkladu plastů dochází k dlouhodobé kontaminaci půdních zdrojů na místech skládek [28].



Obrázek 3: Plastový cyklus

Výhodnější alternativou ke skládkování je recyklace (zpracování v nový výrobek, využití surovin nebo přeměna na teplo). Existují dva základní přístupy k recyklaci: „recyklace v uzavřeném cyklu“ a „recyklace v otevřeném cyklu“. V případě uzavřeného cyklu je recyklovaný plast využit ve stejné aplikaci jako původní výrobek. Při recyklaci v otevřeném cyklu se mění vlastnosti recyklovaného výrobku a lze ho využít pro jiné aplikace, například výroba vázacích pásek z plastových lahví [21].

Recyklace se dále rozděluje na mechanickou recyklaci (primární a sekundární recyklace), chemickou případně surovinovou recyklaci (terciální recyklace) nebo energetické využití (kvartérní recyklace) [29].

Při primární recyklaci se nekontaminované, při výrobě vyřazené plasty přepracují na stejný výrobek (zbytky, přetoky nebo vadné výrobky vzniklé při výrobě). Více využívaná je sekundární recyklace, při níž je odpadní plast přetvořen na nové produkty. Při této recyklaci se chemické složení polymeru nemění a zpracování probíhá fyzikální cestou [30].

Při terciální recyklaci plastového odpadu (vhodný pro odpad, který již nelze zpracovat primární nebo sekundární recyklací), jsou polymery chemicky přeměněny na monomery pomocí depolymerizačních reakcí a následně jsou monomery přepracovány na nový polymer. Chemickou recyklaci můžeme rozdělit na homogenní (methanolýza, glykolýza a alkolýza) nebo heterogenní proces (pyrolýza) [31, 32]. Chemická recyklace je často zaměňována za surovinovou recyklaci, při níž se také mění chemická struktura plastu, ale vznikají chemické látky, které nelze využít pro re-polymerizaci [33].

Kvartérní recyklace se využívá v případě, kdy jiný druh recyklace není vhodný, například při vysokém znečištění, nebo různorodosti materiálu. Při této recyklaci je plastový materiál energeticky využit za vzniku tepla. Spalování souvisí s tvorbou skleníkových plynů [34] a vede ke vzniku odpadních produktů (například popílek). Špatně zpracované odpadní produkty mohou vykazovat toxicitu a mohou být potenciálním zdrojem mikroplastů [32]. Při spalování odpadu může docházet k uvolnění toxických plynů (polycyklické aromatické uhlovodíky, oxid uhelnatý, furany [28]) nebo chemických látek (chloridy, vodík, dioxin nebo kadmium [35]).

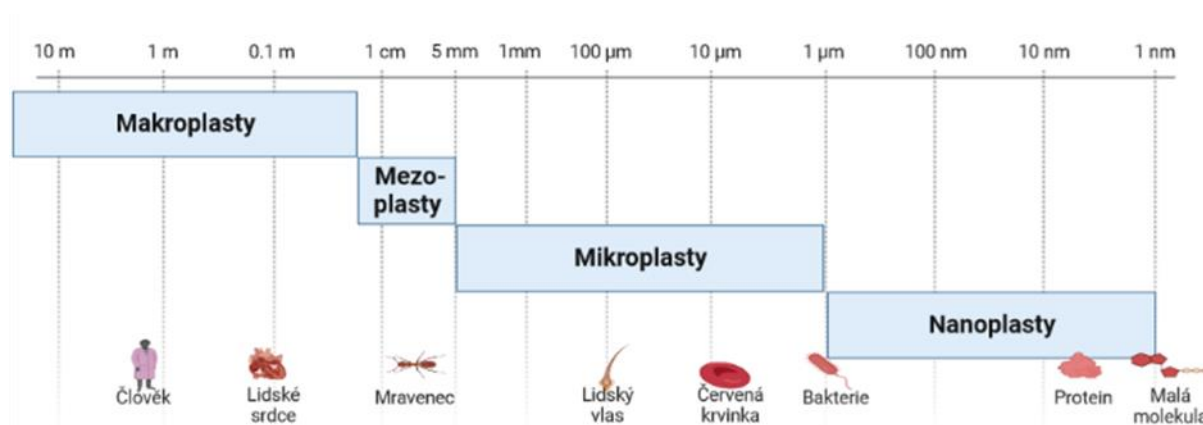
Nízká míra recyklace může být způsobena například různorodým složením plastového odpadu, vysokými náklady na sběr a třídění jednotlivých typů plastů, odstraňování nečistot z použitých plastových výrobků a vysoké investiční náklady na samotný proces recyklace [36].

Při výrobě, zpracovávání nebo recyklaci plastových materiálů se emituje do ovzduší oxid uhličitý (v důsledku přímých emisí a spotřeby elektřiny). Mimo oxid uhličitý se při spalování odpadu do ovzduší mohou uvolňovat i toxické organické sloučeniny (například aromatické uhlovodíky). Vysoký acidifikační potenciál je jedním z problémů, které způsobuje technologie chemické recyklace a výroby plastů z fosilních paliv. Při procesech jako je zplyňování mohou vznikat oxidy dusíku a síry, které zvyšují kyselost prostředí, následně mohou kontaminovat životní prostředí [36].

Většina recyklovaných plastů nachází využití ve spotřebitelských výrobcích nebo se přidávají do nově vyrobeného plastu, ze kterého se vyrábí například nápojové obaly. Opakované využití recyklovaného odpadu snižuje potenciální zátěž pro životní prostředí (čerpání neobnovitelných zdrojů a emise skleníkových plynů) a množství odpadu, tím pádem může použití recyklovaného plastu snížit množství mikroplastů [37].

2.3 Makroplasty a mezoplasty

Makroplasty jsou plastové částice větší než 20 milimetrů (Obrázek 4). Plasty o rozměrech pět až dvacet milimetrů se nazývají mezoplasty. Zdroje makroplastů a mezoplastů mohou být oceánské nebo suchozemské. Mezi zdroje kontaminace makroplastů a mezoplastů v oceánech se řadí rybolov (zbytky rybářských sítí) a lodní doprava. Mezi suchozemské zdroje patří průmysl, nesprávné zacházení s odpady a odpadní voda [38].



Obrázek 4: Rozdělení plastů podle velikosti

2.4 Mikroplasty

Jako mikroplasty lze označit částice menší než pět milimetrů (Obrázek 4), které vznikly z plastů vlivem okolních dějů (sekundární mikroplasty) nebo byly v této velikosti již vyrobeny (primární mikroplasty) [39].

Podle způsobu vzniku je můžeme rozdělit na primární a sekundární. Primární mikroplasty jsou vytvořené průmyslově a mají pravidelný kulovitý nebo vláknitý tvar a jednolitý povrch [40]. Primární mikroplasty nacházejí uplatnění jako brusivo a abrazivo v kosmetice, čistících prostředcích, zubních pastách a dalších produktech osobní péče, v barvách a přípravcích pro odstranění rzi [41].

Odpadní vodou (z domácností nebo odpady z barev) se pak primární mikroplasty mohou dostávat do životního prostředí [42]. Z těchto důvodů se zejména v evropských zemích začíná postupně omezovat výroba a používání těchto částic [43].

Sekundární mikroplasty vznikají fyzikální, chemickou a biologickou degradací z plastového odpadu [44]. Po vystavení plastových materiálů přírodním vlivům (abraze, UV, činnost mikroorganismů, působením chemických látek a solí atd.) může docházet k porušení povrchu, praskání a z plastů mohou vznikat menší částice, nazývané jako sekundární mikroplasty [40].

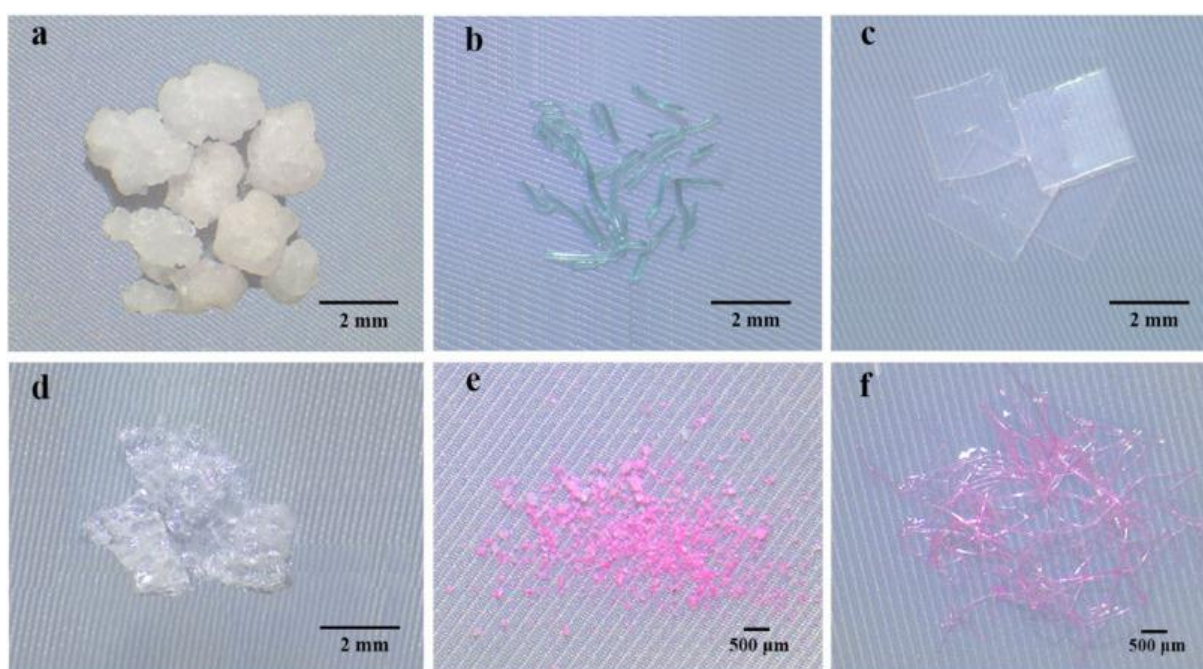
Při vystavení plastového odpadu UV záření ze slunce dochází k fotodegradaci. Fotodegradace je děj, při kterém vlivem záření a absorpcí fotonů plastové výrobky oxidují a dochází ke štěpení vazeb (vznik mikroplastů) [40, 45].

Mikroplasty nemají stejné chemicko-fyzikální vlastnosti jako původní plastový materiál, ze kterého degradací vznikly. Liší se hustotou, barvou, tvarem a velikostí [40].

Primární i sekundární mikroplasty v přírodě vlivem vnějších podmínek dále degradují a mohou měnit svoji podobu nebo velikost (vlivem degradace se tvoří stále menší částice) [46].

2.4.1 Vlastnosti

V životním prostředí se mikroplasty vyskytují jako částice s různou barvou, hustotou (každý druh plastu má rozdílnou hustotu), tvarem a velikostí. Tvar mikroplastu lze určit na základě podobnosti částice ke kouli a hladkosti jejich hran (kulatost) [47]. Mezi tvary mikroplastů popsáné v literatuře patří pelety, koule, fragmenty, pěna, vlákna a fólie (Obrázek 5) [48].



Obrázek 5: Snímky mikroplastů polyethylenu (PE) a polyethylentereftalátu (PET) - fragmenty PE (a), PE vlákna (b), PE folie (c), PE pěna (d), PET fragmenty (e) a PET vlákna (f) [49]

2.4.2 Mikroplasty v životním prostředí

Mikroplasty představují hrozbu pro životní prostředí. Mají schopnost se zadržovat v ekosystému, jsou relativně stabilní, mají potenciál uvolňovat nebezpečná aditiva, mohou se dále fragmentovat nebo adsorbovat kontaminanty [50].

Do životního prostředí se dostávají díky lidské činnosti. Mezi nejčastější zdroje znečištění mikroplasty patří odpadní voda, zejména praní syntetických tkanin (za jeden cyklus se uvolní více než 1900 vláken plastu, což odpovídá sto částicím v jednom litru vody [51]), splachy ze silnic a kosmetika. Nedokonalé čištění odpadních vod způsobuje znečištění řek, půd a oceánů mikroplasty. Do půdy se mikroplasty mohou dostávat i ze zemědělství, například

aplikací některých hnojiv nebo odpadních kalů, z mulčovacích folií nebo předmětů používaných při pěstování (kolíky, úchytky, obaly, folie atd.) [39].

Mimořádné přírodní události, jako jsou tornáda, záplavy nebo hurikány, výrazně zvyšují znečištění životního prostředí plastovými výrobky a následně se vlivem degradace zvyšuje i množství mikroplastů v ekosystémech [43].

2.4.2.1 Mikroplasty v půdě

Podle studií se v půdě nachází čtyřikrát až dvacet třikrát vyšší koncentrace mikroplastů a nanoplastů než v oceánech [52]. Ohroženy jsou zejména zemědělské a městské půdy, u kterých je největší kontaminace mikroplasty z dopravy [53].

Mikroplasty v půdě se mohou pohybovat vertikálně nebo horizontálně prostřednictvím větru, rostlin, drobných půdních živočichů a lidské činnosti (orba, bioturbace) [54].

Při smáčení půdy (zalévání, déšť) se výrazně zrychluje proces sedimentace mikroplastů do spodních částí půdy. Vlivem vsakování vody se můžou zvětšit póry v půdě a způsobit, že mikroplasty společně s dešťovou nebo závlahovou vodou proniknou do spodních částí půdy [54, 55]. Zvířata distribují částice konzumací a následným vylučováním nebo přímým přenosem na jejich těle [55].

Do půdy se částice plastů mohou uvolňovat z mulčovacích folií, ze špatně zajištěných nebo nelegálních skládek, nebo ze závlah kontaminovanou odpadní vodou [53].

Mulčovací fólie (zejména z PVC a PE) jsou v zemědělství hojně využívány s cílem zvýšit úrodnost a kvalitu pěstovaných rostlin a zlepšit hospodaření s vodou. Působením mrazu, mikroorganismů nebo UV záření na mulčovací fólii vede ke vzniku mikroplastů. Celosvětové používání mulče tedy vede ke zvýšení koncentrace mikroplastů v životním prostředí [48].

Účinky mikroplastů na půdu velmi závisí na koncentraci a časové expozici vystavení mikroplastům. Plastové částice mají schopnost ovlivňovat vlastnosti půdy, jako je zadržování vody, propustnost a výpar vody z půdy. Mikroplasty ovlivňují i změny v pórovitosti a vlhkost půdy, což má za následek změnu distribuce kyslíku v půdě a může vést ke ztrátě mikrohabitů a vymírání původních druhů rostlin (vlivem změny koncentrace kyslíku se změni půdní vlastnosti) [48].

Při výskytu mikroplastů v půdě hrozí riziko, že se částice dostanou do těla rostlin a následně začnou pronikat dál do potravního řetězce. Mikroplasty v půdě mohou ovlivnit morfologické, fyziologické, biochemické a genetické vlastnosti rostlin. Mikro a nanočástice se kumulují v rostlinných buňkách, usazují se v pórech buněčné stěny, čímž mohou zamezovat přirozenému vstřebání vody a živin [48, 53].

Při degradaci mohou mikroplasty také uvolňovat do půdy toxické látky využívané při jejich výrobě (plastifikátory a retardéry hoření), nebo látky, které se na plastovou částici nasorbovaly v životním prostředí (například stopové množství těžkých kovů, PCB, nonylfenoly a pesticidy) [26].

2.4.2.2 Mikroplasty v akvatických ekosystémech

Jak již bylo zmíněno, plasty se dostávají do vodního prostředí špatným zacházením s odpady, kde následně mohou kvůli působení kombinace vlivů, jako je fyzikální abraze (působení vln nebo drobného písku), UV záření a mikrobiální aktivita degradovat na mikroplasty a dále na nanoplasty [56]. Do vody se mikroplasty dostávají mimo jiné i z odtoku dešťové vody, která slouží jako transportní cesta mikroplastů z městských nebo zemědělských oblastí [57].

Nejvyšší podíl na kontaminaci řek mikroplasty mají především odpadní vody z čistíren, průmyslové odpadní vody a splachy z polí a silnic. Do vodního prostředí se mikroplasty dostávají i ze vzdušného prostředí z městských a průmyslových prachů. Velké množství částic pochází z domácností (textil), průmyslových emisí (používání plastových materiálů, které degradují a obrušují se) a dopravy [58].

Mikroplasty se ve vodě velmi rychle distribuují, mohou se vznášet u hladiny, pohybovat se v celém vodním sloupci, nebo sedimentovat [58].

Zejména plastové částice s vyšší hustotou např. PET nebo PVC se mohou přímo usazovat a stávat se součástí sedimentů. Mikroplasty s malou hustotou a velkým povrchem mají tendenci zůstat na hladině. Toto chování mikroplastů má vliv na jejich vlastnosti, zejména tvar, velikost, hustotu nebo heterogenitu povrchu [47, 58–60].

Transport mikroplastů v říčních ekosystémech pak ovlivňuje množství a rychlost tekoucí vody, povodně nebo srážky [58].

Do sladkovodních vod se mikroplasty mohou dostat například sedimentací z atmosféry. Vzniklo podezření, že pitná voda může být také kontaminovaná mikroplasty, protože se většinou odebírá z povrchových vodních nádrží. Byly zkoumány vody z úpraven pitných vod, kde byla potvrzena přítomnost mikroplastů [61]. Z pitné vody lze částečně odstranit pomocí koagulace, sedimentace, pístopovou filtrací nebo filtrací přes aktivní uhlí, těmito způsoby lze snížit koncentraci mikroplastů až o 80 % [62]. Mezi metody, které se používají pro odstranění mikroplastů z vody, patří i reverzní osmóza nebo nanofiltrace [63].

Mikroplasty představují hrozbu i pro mořské ekosystémy, ohrožují mořské organismy, které je přijímají s potravou nebo mohou přilnout na povrchu řas, což výrazně ovlivňuje potravní řetězec a přijímání částic do těla organismů. Po požití organismy se začnou kumulovat v těle organismů, mohou způsobit odírání a blokování vnitřních orgánů nebo ucpání cév v orgánech [64]. Mikroplasty ovlivňují potravní řetězce na všech trofických úrovních, od producentů (fytoplankton, zelené řasy, sinice), primárních konzumentů (zooplankton, zoobentos, ryby), sekundární konzumentů (hmyzožravé ryby) a terciálních konzumentů (všežravé ryby) [65]. Z důvodu biomagnifikace (stav, kdy chemická koncentrace v organismu převyšuje koncentraci jeho potravy [66]) se koncentrace mikroplastů zvyšuje na každé trofické úrovni [67].

2.4.2.3 Mikroplasty v atmosféře

V současné době je málo informací o kontaminaci atmosféry mikroplasty, protože studie se zaměřují především na půdní a vodní ekosystémy. Z tohoto důvodu jsou k dispozici pouze omezené informace o environmentálních charakteristikách a negativních účincích atmosférických mikroplastů [68].

V atmosféře se částice přenášejí větrem a následně kontaminují půdy nebo povrchové vody. Mezi nejčastější mikroplasty přenášené vzduchem patří syntetická vlákna z oděvů a domácností, z umělých trávníků, skládek, obrusy pneumatik a řádně nezabezpečené spalování odpadů [57]. V blízkosti městských a průmyslových zdrojů je koncentrace plastových částic značně vyšší. Mikroplasty se z povrchu vlivem přírodních podmínek (vítr) vnesou a dále migrují do různých ekosystémů, kde následně sedimentují [41].

2.4.3 Vliv mikroplastů na organismy a rostliny

Mikroplasty díky své malé velikosti představují potencionální riziko pro rostliny, živočichy i lidský organismus. Díky své malé velikosti mají schopnost pronikat do tkání, buněk a následně se v organismu akumulovat. Plastové částice byly detekovány téměř ve všech složkách životního prostředí, v lidských i zvířecích tkáních, v krvi, placentě, tlustém střevě a plicích nebo u plodin [69, 70].

Mikroplasty se do potravního řetězce mohou dostávat prostřednictvím konzumace potravy (záměna za plankton, usazování na rostlinách apod.), nebo jsou absorbovány do těla z prostředí. Masožravci mají vyšší koncentrace mikroplastů v těle než býložravci (biomagnifikace) [59].

Při kontaktu s větším množstvím mikroplastů může organismus vyvolat lokální imunitní reakci. Při dlouhodobé expozici se mohou rozvinout u organismů i respirační potíže a nemoci, jako je bronchitida, astma, plicní fibróza nebo pneumotorax [71]. Mikroplasty mohou trvale poškozovat některé buňky, čímž snižují jejich životaschopnost [69].

2.4.3.1 Toxicita - lidský organismus

Lidský organismus má obranné mechanismy (kýchání), které se aktivují při vdechování větších částic a do jisté míry chrání organismus před cizorodými látkami. Velikost mikroplastů ovlivňuje rychlost a účinnost aktivace obranných mechanismů, které brání kontaminaci organismu. Menší částice mají schopnost dostat se v těle dál než velké částice, protože organismus je nedokáže detekovat a následně se proti nim bránit [72].

Do lidského organismu se mikroplasty dostávají vzduchem přes dýchací cesty, kde mohou způsobit zánět, který je způsoben například uvolňováním reaktivní formy kyslíku (buňky jsou vystaveny oxidačnímu stresu [73]), který dále reaguje s látkami v lidském těle [74]. Reaktivní kyslík může ovlivnit řadu enzymů [75]. Mikroplasty mají schopnost akumulace a dlouhodobého přetrvávání v lidských plicích, což může mít za následek neustálé vystavování reaktivní formě kyslíku. Dlouhodobé vystavování mikročásticím bez ochranných pomůcek

(respirátor) může mít za následek respirační potíže, jako je podráždění hrdla, dušnost, kašel a bolest na hrudi [76].

Podle některých studií jsou mikroplasty obsaženy v celé řadě potravin a nápojů, díky nimž se dostávají do lidského organismu. Mezi takové potraviny a nápoje patří například ryby, mořské plody (krevety, kraby, ústřice, chobotnice), čaj, med, cukr, pivo, sůl, mléko, drůbeží maso, semena rostlin a rostliny včetně ovoce a zeleniny [77].

Částice menší než 100 nm (nanoplasty) mohou pronikat přes kůži a dostat se tak do lymfatického nebo oběhového systému, následně se kumulovat v orgánech a negativně působit na lidský imunitní systém a zdraví buněk [75].

2.4.3.2 Toxicita - vodní organismy

Mikroplasty představují riziko pro vodní organismy, způsobují svou velikostí a tvarem fyzická poškození buněčných stěn a buněčných membrán, což může mít za následek poškození schopnosti krmení, změny v pohybu, omezení příjmu živin, snížení reprodukce, omezení růstu nebo smrt vodních organismů. Jako záměnu za potravu mikroplasty konzumuje mnoho vodních živočichů [78]. Při dlouhodobé konzumaci plastových částic hrozí u ryb nevratné poškození střev, zduření břicha, úbytek hmotnosti, poškození orgánů, oxidační stres a smrt [58, 59].

Poškozením organismu mikroplasty dojde k omezení činnosti nebo úmrtí živočicha, což může způsobit změny a ovlivnění druhového složení živočichů v ekosystému. Mikroplasty mají vliv na populační hustotu a strukturu [59].

2.4.3.3 Toxicita a ekotoxicita - suchozemské organismy

Mikroplasty díky své velikosti nejvíce ohrožují hmyz, který může pozřít nebo na svém těle přenášet plastové částice, které se pak dále šíří potravním řetězcem [79]. V experimentální studii, v níž se testoval toxikologický potenciál mikroplastů a nanoplastů na obratlovcích, byly zjištěny (při expozici 14 dnů mikroplasty) změny hladiny transformujícího růstového faktoru beta u potkanů. Dále bylo zjištěno, že působení mikroplastů na potkana může zvýšit riziko vzniku fibrózy [80].

2.4.3.4 Ekotoxicita - rostliny

Mikroplasty působí na kořenový systém rostlin, čímž je přímo ovlivňují. Může docházet k ucpání kořenových pórů, což má přímý dopad na přijímání živin a vody z půdy. Vlákňité mikroplasty se mohou zamotat do mladých kořínků a následně narušit jejich růst [81].

Plastové částice mohou blokovat průduchy semenného pouzdra, následně dojde k negativnímu ovlivnění klíčení semen (zablokovan přísun vody). Mikroplasty se mohou dostat přes kořenový systém do rostliny, kde následně způsobují změny v celkové rostlinné biomase, zastoupení a složení látek v rostlině, množství a produkce chlorofylu, rychlost fotosyntézy, oxidační stres a vlastnosti kořenů (délka a průměr) [54, 81]. Oxidační stres se projevuje

například zesílenou peroxidací lipidů [82]. Menší částice mají výrazně větší vliv na růst a fotosyntézu rostliny [83].

2.4.3.5 Toxicita a ekotoxicita plastifikátorů

Plastifikátory se využívají v průmyslu při výrobě plastů, zlepšují kvalitu, pevnost a funkčnost výrobků [84]. Nejčastěji používanými plastifikátory jsou změkčovadla, retardéry hoření, odstraňovače kyselin, tepelné stabilizátory. Tyto přísady se mohou rozdělit na funkční přísady (změkčovadla, zpomalovače hoření, pěnidla), barviva (pigmenty), plnidla (kaolin, slída) a výztuže (skleněná nebo uhlíková vlákna). Plastifikátory, použité při výrobě, se během degradace mohou uvolňovat do životního prostředí a mohou být toxické pro organismy [31].

Pro zlepšení plasticity se využívají například ftaláty a polybromované difenyletery, které podle studií mohou narušit endokrinní systém, nebo působit mutagenně [60, 85]. Ftaláty, nonylfenoly, bisfenol A (BPA) a další antioxidanty ovlivňují funkci některých orgánů, především reprodukčních orgánů, detoxikační procesy (inhibice enzymů) a mohou způsobit apoptózu (buněčnou smrt) [79, 86]. Bisfenol A byl díky negativním účinkům zakázán ve výrobcích, jako jeho náhražky jsou používány opět bisfenoly, například bisfenol S (BPS) a bisfenol F (BPF). Negativní vliv na endokrinní činnost bisfenolu S je podobná jako u bisfenolu A, všechny tři látky mají podobné účinky na hormonální soustavu (estrogenní, antiestrogenní, androgenní a antiandrogenní) a fyziologické účinky na organismus [87].

Mikroplasty mohou adsorbovat na svém povrchu toxické organické látky (například PAH), nebo těžké kovy (Cd, Pb, Zn a další), které se následně mohou z jejich povrchu vlivem degradace desorbovat [75]. Různé polymery, jako polyvinylchlorid, polyetylen, polypropylen a polystyren, mají schopnost díky vysoké sorpční kapacitě adsorbovat DDT, polycyklické aromatické uhlovodíky, hexachlorcyklohexany a chlorované benzeny [87].

2.5 Nanoplasty

Plastové částice o velikosti menší než 1 μm se označují jako nanoplasty, díky své velikosti a koloidním vlastnostem, mohou mít negativní vliv na životní prostředí a organismy. Mají schopnost adsorbovat perzistentní organické polutanty, mikroorganismy a těžké kovy [88]. Pro detekci a analýzu nanoplastů se využívají stejné metody jako pro detekci mikroplastů (např. Ramanova spektrometrie) [89].

Nanoplasty se stejně jako mikroplasty dělí na primární a sekundární. Primární nanoplasty jsou úmyslně vyráběny pro různé aplikace (kosmetika, náplň do 3D tisku, elektronika, léčiva, čisticí prostředky). Sekundární nanoplasty, vznikají stejně jako mikroplasty, při vystavení plastových fragmentů ultrafialovému záření, povětrnostním vlivům nebo biologickému rozkladu [90, 91].

2.5.1 Rizika nanoplastů pro organismy

Jedna z nejčastějších příčin kontaminace organismu nanoplasty je přímé požití prostřednictvím kontaminovaných potravin nebo kontaminace přes dýchací cesty [20].

Nanoplasty představují pro organismy vyšší riziko než mikroplasty. Díky své velikosti (menší než 1 μm) mají větší tendenci se dostat do lymfatických tkání, mohou proniknout přes biologické bariéry a následně mohou snadněji proniknout do krevního oběhu (jsou organismem identifikovány jako fyziologické molekuly) [92], poškozovat buněčné membrány, proteiny a DNA [93].

Nanoplasty také představují hrozbu pro vývoj, růst, rozmnožování a chování vodních živočichů [94].

U ryb se nanoplasty kumulují v těle, což následně může způsobit zvýšenou mortalitu. Expozice nanoplastů může způsobit snížení produkce trávicích enzymů a vyvolat poruchy metabolismu jaterních lipidů. Nanoplasty mohou také způsobit snížení růstu svaloviny, což vede k omezení hybnosti ryb. Vysoká koncentrace částic ovlivňuje negativně líhnutí nových jedinců (opožděné líhnutí nebo úmrtí embrya) [94, 95].

2.5.2 Rostliny a nanoplasty

V půdě se shromažďuje velké množství nanoplastů, které se v ní na rozdíl od vodního prostředí špatně distribuují. Hromadí se například v zemědělské půdě (zdrojem jsou plastové fólie, hnojiva a zavlaha odpadní vodou) [96]. Rostliny mají schopnost absorbovat různé částice a nanoplasty se dostanou do rostlinných buněk například prostřednictvím endocytózy. Pravděpodobnost průniku nanoplastů do těla rostlin závisí na řadě vlastností rostlin (objem, hustota a povrch kořenů), vlastnosti xylému, rychlost růstu, vodní a lipidové frakce, potenciál plazmatické membrány, množství vody a lipidů a pH cytoplazmy [97].

Rostliny přijímají nanoplasty z půdy přes svůj kořenový systém [54]. Při expozici nanoplastů s kořenovým systémem může dojít k adsorpci částic na povrch kořenů z důvodu elektrostatických interakcí (na povrchu kořene je obvykle záporný náboj v důsledku dehydrogenace), následně se díky malé velikosti mohou absorbovat do kořenů a mohou být transportovány do nadzemní části rostliny [98].

Nanoplasty se z rostlin přes potravní řetězec dostanou až do lidského organismu. Jak již bylo zmíněno, nanoplasty se distribuují v celé rostlině, kterou může zkonzumovat býložravec, který přijme s potravou i nanoplasty. Nanoplasty mohou přetrvávat v tělech živočichů, a tím se mohou šířit dále v potravním řetězci [96].

2.6 Detekce a analýza mikro a nanoplastů

Při analýze mikroplastů se lze zaměřit na jejich fyzikální (velikost, barva, tvar apod.) nebo chemickou charakterizaci (zkoumá složení částic) [85]. Analýzu mikroplastů značně komplikuje rozmanitost, složení a množství rozdílných degradovaných částic polymerů. Analyzované mikroplasty mohou být již zdegradované, poškozené a mohou mít ztrátu původního pigmentu (například vlivem UV záření). Zmíněné faktory ovlivňují identifikaci mateřského materiálu, pro přesné výsledky je potřeba kombinovat více analytických metod k identifikaci mikroplastů [99].

Pro prvotní fyzikální charakterizaci (počet a velikost částic) mikroplastů lze využít stereomikroskopii. Výsledek je nicméně velmi ovlivněn operátorem, jde tedy spíše o informativní metodu [85].

Nejspolehlivější techniky pro detekci mikroplastů v ekosystémech jsou spektroskopické metody a chromatografické metody [100].

Pro detekci a analýzu nanoplastů se využívají stejné metody jako pro detekci mikroplastů (např. Ramanova spektroskopie) [89].

2.6.1 Spektroskopické metody

Spektroskopické metody jsou velmi využívané na analýzu vzorku, protože poskytují data o chemickém složení vzorku [101].

2.6.1.1 *Infračervená spektroskopie*

Při infračervené spektroskopii se zjišťuje absorpční spektrum daného materiálu, které odpovídá odezvě materiálu na infračerveném záření prostřednictvím odrazu nebo přenosu. Tato technika může být použita pro zjištění struktury a složení měřeného vzorku, protože vibrační pohyby a odpovídající energetické stavy jsou pro každou molekulu charakteristické. Tato technika je pro analýzu mikroplastů vhodná díky charakteristickým spektrům většiny existujících plastových materiálů [102].

2.6.1.2 *Ramanova spektroskopie*

Ramanova spektroskopie je stále více využívána pro detekci mikroplastů v ekosystémech. Metodu lze použít k analýze různorodých vzorků (sladkovodní i mořské vzorky, sedimenty, komposty, nápoje, potraviny) [103].

Ramanova spektroskopie je metoda založená na rozptylu světla, při které se jako zdroj monochromatického záření využívá laser. Při interakci záření se vzorkem nastane energetický posun u části fotonů a získá se informace o vibracích molekul v daném vzorku [104].

Ramanovo spektrum je podobné infračervenému spektru, ale na rozdíl od infračervené spektroskopie Ramanova spektroskopie detekuje změnu polarizace chemických vazeb, zatímco infračervená spektroskopie detekuje změnu permanentního dipólového momentu

chemické vazby (na výsledném spektru jsou zřetelné polární funkční skupiny). Při analýze mikroplastů je vhodné použít obě metody, protože výstupy se vzájemně při analýze doplňují [104]. Nevýhoda Ramanové spektroskopie je, že látky, které při dané vlnové délce již excitují a fluoreskují, nelze přesně změřit (při fluorescenci jsou výsledné hodnoty zkresleny). Při zvýšení frekvence se riziko fluorescence snižuje, ale zvyšuje se riziko poškození daného vzorku [105].

2.6.1.3 Rentgenová spektroskopie

K identifikaci mikroplastů a nanoplastů se využívá i metoda rentgenové spektroskopie. Nejpoužívanější technologie v rentgenové spektroskopii jsou XPS a EDX/EDS. Princip je založen na interakci mezi svazkem elektronů a vzorku, při čemž dochází k nepružnému rozptylu. Metoda XPS zachytává fotoelektrony, které jsou emitované při nepružném rozptylu, zatímco metoda EDX/EDS detekuje rozpadající se rentgenové záření, které se tvoří při klidovém stavu vzorku. Nevýhodou rentgenové spektroskopie je, že prvky s nízkým atomovým číslem mohou generovat nepřesný signál. Při detekci mikroplastů a nanoplastů by mohly být výsledky ovlivněné, protože plastové materiály jsou především složeny z uhlíku, vodíku, dusíku a kyslíku [106].

2.6.2 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je založen na principu rastrového snímání elektronů, které se rozptýlily nebo byly odraženy při interakci dopadajících elektronů s valenčními elektrony nacházejících se ve vzorku, který je zkoumán [106]. Jako výstup se dostane snímek, kde lze pozorovat strukturu a velikost mikro a nanoplastu. Pro přesné složení vzorku spolu se SEM se používá elektronově disperzní spektrometr (EDS), čímž lze odlišit plastový materiál od anorganických mikročástic. Hlavní nevýhodou SEM-EDS jsou vysoké pořizovací náklady, složitá příprava vzorků a časová náročnost [107].

2.6.3 Termická analýza

Termická analýza je metoda, která se zabývá chemickými a fyzikálními změnami vlastností látek v závislosti na jejich tepelné stabilitě. Lze ji považovat jako alternativu při selhání spektroskopických metod. Při termické analýze dochází k degradaci vzorku v charakteristických teplotách, což poskytuje informace o typu polymeru [108].

Mezi termické metody využívané pro analýzu mikroplastů patří termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). TGA určuje hmotnostní změny během tepelného zpracování a DSC vyhodnocuje vliv teploty na změnu tepelné kapacity materiálu (analyzuje fázový přechod nebo tavení) [109].

2.6.4 Pyr-GC/MS

Pyr-GC/MS je metoda založená na tepelném rozkladu vzorku a následném stanovení složení polymerních částic pomocí GC/MS. Hlavní výhodou této metody je, že dokáže současně

stanovit typ polymeru i organické plastifikátory v daném vzorku. Pyr-GC/MS je založeno na tepelném rozkladu vzorku (pyrolýza) a následně pomocí GC/MS je stanoveno polymerní složení každé částice. Metoda je velmi časově náročná, protože částice analyzuje postupně (pyrolyzní trubicí projde vždy pouze jedna částice) [90].

2.7 Příprava modelových mikroplastů a nanoplastů

Pro posouzení enviromentálního dopadu mikroplastů a nanoplastů je nezbytné provést laboratorní studie plastových částic. Sledování potenciálních dopadů expozice mikroplastů v přírodním prostředí je téměř nemožné, protože výsledek ovlivňují různé nekontrolovatelné faktory. Mikroplasty získané z ekosystémů se nemohou použít při laboratorních studiích, protože nejsou homogenní z hlediska typu polymeru, velikosti, tvaru a chemického složení a jejich odběr z životního prostředí a kvantifikace na nejmenší frakce by byl velmi náročný, což by způsobilo chyby při laboratorním testování. Z toho je důležité vyrábět modelové plastové částice pro studie dopadů mikroplastů a nanoplastů na životní prostředí [110, 111].

Existuje několik přístupů přípravy modelových mikroplastů, které využívají pro výrobu částic různé technologie, například kulové mletí nebo rozpouštění a zpětné srážení. Zatím ale neexistuje žádná standardizovaná technika na přípravu modelových mikroplastů a nanoplastů [112].

2.7.1 Fyzikální metody přípravy

Jednou z hlavních možností fyzikálních metod přípravy modelových mikroplastů je kryomletí. Při kryomletí jsou částice ochlazeny pomocí kapalného dusíku na teplotu přibližně $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zmrzlé částice se rozmělní pomocí kulového mletí za vzniku mikročástic. Existují dva postupy při kryomletí v závislosti na typu mlýnu. Při prvním postupu jsou částice ochlazovány přímo při mletí konstantním přívodem tekutého dusíku, který je přiváděn k mlecím patronám. Druhý postup rozděluje chlazení a mletí, nejdříve jsou částice a mlecí patrony zchlazeny tekutým dusíkem a následně jsou mlety pomocí kulového mlýnu bez vnějšího chlazení [112, 113].

Touto metodou lze získat částice o velikosti $100 - 1\text{ }\mu\text{m}$ v závislosti na počtu a délce mlecích a chladících cyklů. Velikost vyrobených částic ovlivňuje i typ polymeru, protože různé polymery mají odlišnou mechanickou odolnost. Tuto metodu lze využít i na mikročásticovou syntézu kovů a polymerů [112].

Namleté částice se následně rozdělují na jednotlivé velikostní frakce o potřebné velikosti pomocí metody granulometrie. Pro kvalitnější rozdělení se využívá metoda mokrého prosévání, které od sebe oddělí i elektrostaticky nabitě částice a aglomerované částice [114].

2.7.2 Chemická příprava

Mikroplasty se mohou připravit chemickou cestou, za pomoci rozpouštění a zpětného srážení. Výběr rozpouštědla závisí na typu polymeru [115].

Jeden z hlavních problémů chemické přípravy je odolnost některých druhů plastů, jako například polyethylenu, vůči většině rozpouštědlům. Příprava některých druhů modelových mikroplastů vyžaduje specifická rozpouštědla a extrémní podmínky, které jsou velmi finančně nákladné [116].

2.7.3 Laserová ablace

Některé druhy plastů, jako například PET, jsou poměrně odolné vůči biotickému rozkladu, proto hlavní příčina tvorby mikroplastů PET je způsobena fotooxidačními reakcemi vyvolanými UV ze slunečního záření. Při laserové ablaci se napodobuje vliv UV záření na plastový vzorek pomocí výkonného pulzního UV laserového zařízení. Pro vysokou čistotu produktu se plastový vzorek vloží do MiliQ vody a následně se provede laserová ablace [111].

2.7.4 Syntéza

Jeden z dalších způsobů, jak vyrobit mikroplasty, je syntéza monomerů určitého typu plastu. Monomery daného plastu se spojují v omezené míře pouze do požadované velikosti [117].

3 CÍL PRÁCE

Jak vyplývá z teoretické části předkládané bakalářské práce, mikroplasty jsou dnes v životním prostředí všudypřítomné a představují tak významnou enviromentální hrozbu. Z tohoto důvodu je důležité provádět laboratorní testy a zkoumat jejich toxicitu i vliv na různé ekosystémy. Pro tyto studie je nezbytné umět připravit testované mikroplasty a nanoplasty v laboratorním prostředí. V současné době, bohužel, není žádný standardizovaný postup k dispozici.

Cílem práce je nalezení vhodné metody pro přípravu modelových částic PET a následné posouzení jejich použitelnosti pro další studie. Byly testovány mechanické cesty přípravy (kryomletí) a chemické způsoby přípravy (pomocí rozpouštění a zpětného srážení). U připravených částic se sledovala změna jejich vlastností (zejména velikost a povrch částic).

Dále byla vhodnost metody přípravy a výsledné částice posuzovány z enviromentálního pohledu (obsah zbytkových rozpouštědel, celková robustnost a výtěžnost metody).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitý plast na přípravu částic

Pro všechny přípravy částic byl použit PET, který byl získán jako prach vytvořený materiálovou recyklací plastového odpadu od firmy Petka cz a.s.

Použitý prach mohl obsahovat plastifikátory (barviva, změkčovadla atd.) a další kontaminující látka (například lepidla, papír, jiné druhy plastu). Jejich obsah nebyl v rámci bakalářské práce studován.

4.2 Použité metody analýzy velikosti a struktury připravených částic

4.2.1 Skenovací elektronový mikroskop

Jak již bylo zmíněno v teoretické části práce, skenovací elektronový mikroskop (SEM) je založen na principu snímání odražených nebo vychýlených elektronů a následné vyhodnocení dat ve formě snímků. Tato metoda poskytuje šedé snímky, na kterých lze pozorovat částice a jejich strukturu až v nano měřítku.

Všechny částice (včetně vstupních) byly metodou SEM zkoumány v různých zvětšeních pro posouzení účinnosti přípravy a popřípadě struktury vyrobených částic. Částice, které reprezentovaly jednotlivé frakce po procesu mletí, byly analyzovány z referenčního mletí.

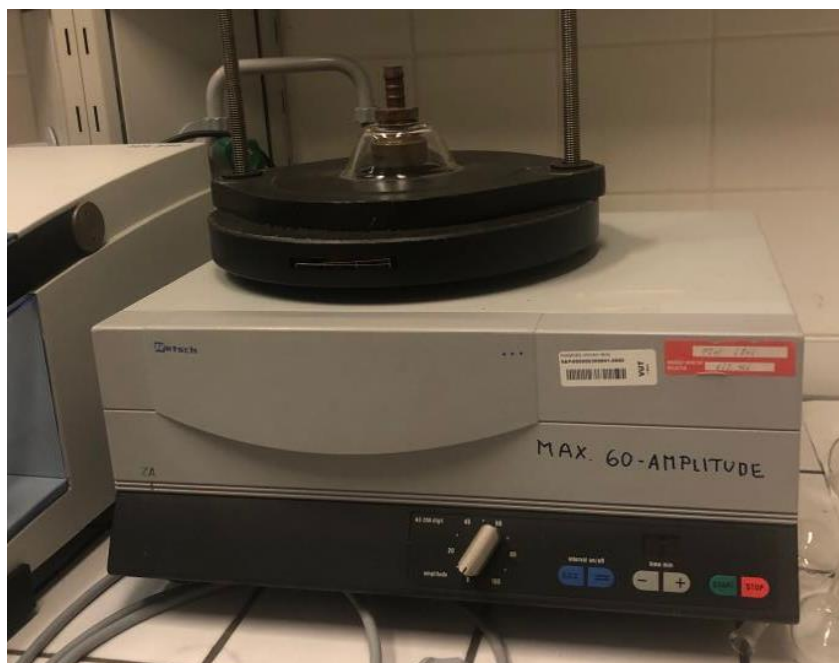
Vzorky připravené pomocí kryomletí byly umístěny na grafitovou vodivou pásku a následně se nechaly pozlatit ve vakuu.

Před SEM analýzou vzorků připravených pomocí chemického způsobu přípravy byly vyčištěny holdery za pomoci ultrazvuku. Roztok ze vzorku se nechal odpařit v sušárně při teplotě 40 °C po dobu jedné hodiny. Poté se vzorek pozlatil ve vakuu.

Byly použity přístroje Tescan Vega a Zeiss EVO LS 10. Na přístroji byly snímány sekundární elektrony při urychlovacím napětí 5 kV.

4.2.2 Granulometrie

Velikosti částic a procentuální hmotnostní zastoupení byly analyzovány pomocí granulometrie neboli síťovací metody. Byla použita tři síta o velikosti ok 500 μm , 125 μm a 63 μm a záchytná miska (záchyt poslední frakce), které rozdělily vzorek na čtyři frakce (částice větší než 500 μm , částice větší než 125 μm , částice větší než 63 μm a částice menší než 63 μm). Vzorek byl nasypán na první síto s největšími oky a následně bylo síto zajištěno víkem. Sada sít byla nasazena na laboratorní prosévačku Retsch AS 200 Digit (Obrázek 6), poté byla síta upevněna matkami na závitových tyčích. Délka prosévání o 60ti amplitudách byla nastavena na jednu minutu.



Obrázek 6: Laboratorní prosevačka Retsch AS 200 Digit

4.2.3 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Dynamický rozptyl světla (DLS) je metoda, která se využívá k určení velikosti částic. DLS je založeno na vzájemném rozptylu velkého počtu pantoskopických a mikroskopických částic. Částice, které jsou rozptýlené v celém objemu vzorku, jsou osvětlené dopadajícím světlem, každá částice rozptyluje světlo a tvoří se složitý interferenční obrazec na detektoru přístroje [118]. Intenzita rozptýleného světla kolísá v čase v důsledku Brownova pohybu rozptylujících částic. Poskytuje informace o difuzním koeficientu rozptylujících částic a v důsledku toho o hydrodynamickém průměru [119].

V bakalářské práci byla využita zmíněná metoda na určení rozptylu velikostí částic PET v připravených vzorcích. Vzorky byly analyzovány na přístroji Delsa Max Core. Měření proběhlo v několika opakováních, hodnoty byly zprůměrovány a vyneseny do grafu.

4.2.4 Plynová chromatografie (GC)

I přes promývání a odstředění vzorku existovalo podezření na vysoký obsah zbytkového rozpouštědla (zápach vzorku), z tohoto důvodu se využila plynová chromatografie, která měla potvrdit, jestli připravené částice mají na sobě adsorbované rozpouštědlo. Přítomnost rozpouštědla se sledovala u vzorků před dialýzou a po dialýze, následně se zhodnotily rozdíly mezi oběma vzorky (účinnost dialýzy).

Plynová chromatografie (GC) patří do chromatografických separačních metod, zároveň je to jedna z nejčastěji používaných analytických metod [120].

Vzorek byl analyzován na přístroji GC/TOF/MS Pegasus 4D. Použitá metoda byla SPME, při které byl vzorek 15 minut zahříván při teplotě 50 °C a následně probíhala 15 minut sorpce.

5 VÝSLEDKY

Pro lepší přehlednost této bakalářské práce jsou jednotlivé postupy příprav uvedeny v kapitole výsledky.

5.1 Mechanická příprava částic

Mechanická příprava je založena na principu změny velikosti a vzhledu pomocí fyzikálního působení. V případě této bakalářské práce se využívalo kryomletí, jehož účinnost byla posuzována na základě granulometrie a skenovacího elektronového mikroskopu.

5.1.1 Kryomletí

Mletí je proces, při němž se vlivem fyzikálního působení změny rozměry vzorku (většinou dochází ke zmenšení). Při kryomletí se využívá tekutý dusík jako ochlazovací médium, které vzorek ochladí na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Díky změně fyzikálních vlastností (například dochází ke skelnému přechodu, který ovlivňuje křehkost materiálu) vlivem ochlazení dochází k lepší účinnosti procesu mletí.

Cílem kryomletí bylo připravit mikroplasty s nejmenšími možnými mikrorozměry a nanorozměry a současně dosáhnout vysokého výtěžku těchto částic, které budou ekotoxicky nezávadné a použitelné pro další studie vlivu PET na životní prostředí. Postup práce byl zvolen na základě studie Elitzen a kol. [121].

5.1.1.1 Postup

PET prach byl dán do mlecích patron a následně k němu byl přidán určitý počet kuliček. Vzorek se před mletím ochlazoval tekutým dusíkem, s cílem ochladit PET na bod skelného přechodu a způsobit tak zkřehnutí plastového materiálu při následném mletí.

PET se rozmělnoval na oscilačním mlýnu Retsch MM 200 (Obrázek 7). Mlýn využívá na mletí vzorku princip nárazu mlecích koulí a tření při určité frekvenci. Pohyb vykonává ve vodorovné poloze.



Obrázek 7: Oscilační mlýn Retsch MM 200

Při mletí částic se vycházelo z postupu standardně využívaného v laboratoři (označena jako reference). Následně se měnil vždy jeden parametr, viz Tabulka 1, s cílem optimalizace a nalezení nejúčinnějšího postupu, při kterém docházelo ke zmenšení rozměrů. Každý parametr byl testován třikrát, byl určen aritmetický průměr jednotlivých měření.

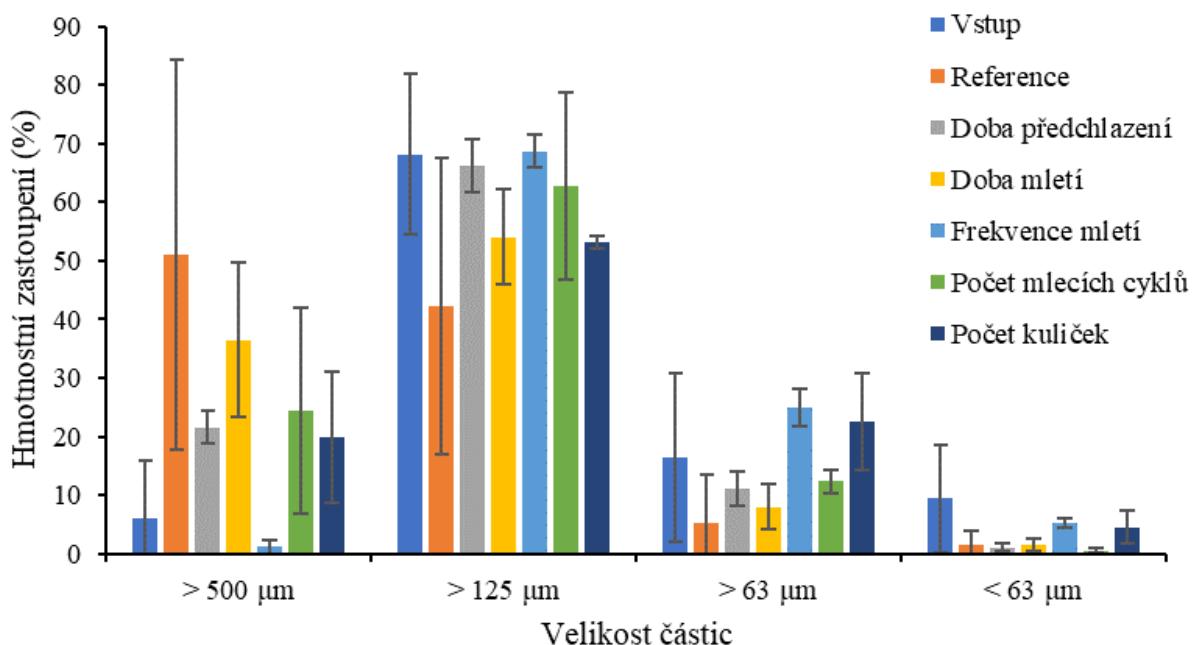
Tabulka 1: Změna parametrů při mletí

Změna parametru	Doba chlazení (min)	Čas mletí (min)	Frekvence mletí (Hz)	Počet cyklů	Počet kuliček
Reference	2	5	25	1	1
Doba chlazení	4	5	25	1	1
Čas mletí	2	10	25	1	1
Frekvence mletí	2	5	15	1	1
Počet cyklů	2	5	25	3	1
Počet kuliček	2	5	25	1	2

5.1.1.2 Granulometrie

Velikosti částic a procentní hmotností zastoupení bylo analyzováno metodou granulometrie.

V programu Excel byly určeny procentuální hmotnosti každé frakce. Jednotlivé hmotnosti frakcí byly přepočteny na procentuální velikostní zastoupení. Všechny tři opakování byly zprůměrovány a pomocí funkce SMODCH.VÝBĚR v programu Excel byly vypočteny směrodatné odchylky. Hodnoty byly převedeny do grafu jako závislost hmotnostního zastoupení v procentech na velikosti částic (Obrázek 8).



Obrázek 8: Graf procentuálního hmotnostního zastoupení velikostí jednotlivých přesetých frakcí

Jak již bylo zmíněno, cílem kryomletí bylo najít nejlepší kombinaci parametrů pro přípravu částic o největším množství nejmenší velikostní frakce (< 63 μm). Z grafu lze vyčíst, že došlo ke vzniku částic o větších rozměrech než na vstupu (vstupní PET nebyl upraven). Pravděpodobně dochází ke spékání PET částic, což může být způsobeno nevhodnou volbou parametrů mletí, protože v mlecích patronách vlivem fyzikálního působení dochází k zahřívání. Nejmenší rozměry a zároveň největší podíl frakce < 63 μm vzniklo při snížení frekvence. Při zdvojnásobení času naopak došlo ke spékání a tvorbě „vloček“.

Na základě výsledků byl zvolen postup mletí při snížené frekvenci a snížené délce mletí, aby se zamezilo nežádoucímu zahřívání.

5.1.1.3 Změna času a frekvence mletí

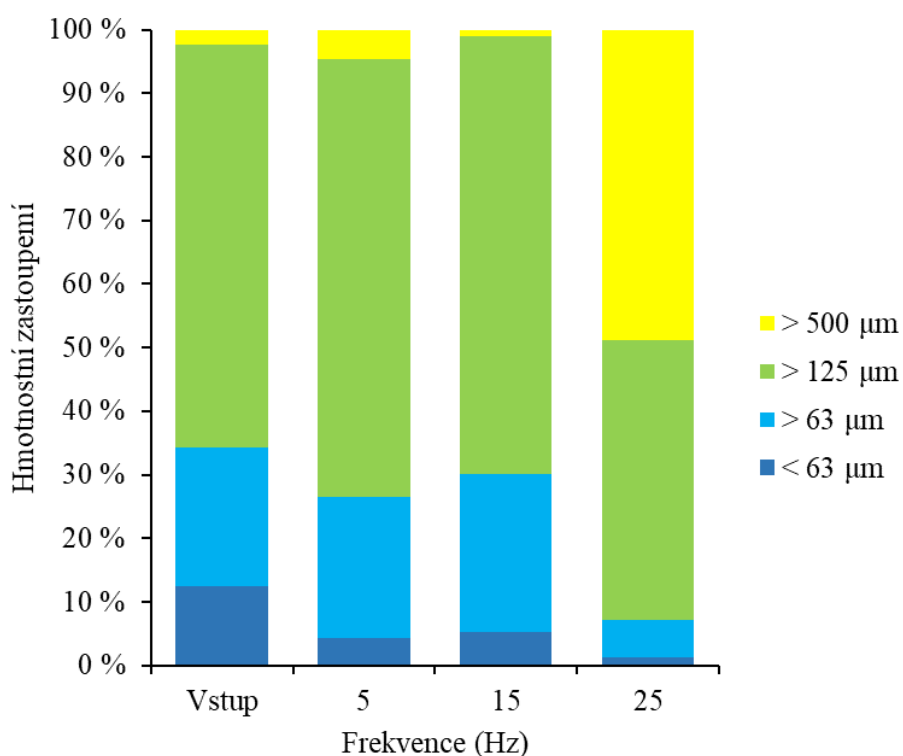
Při hledání vhodného postupu bylo vyhodnoceno, že na zvyšující se velikost připravených částic má pravděpodobně vliv zahřívání během postupu. Největší množství nejmenší velikostní frakce bylo pozorováno při snížení frekvence. Doba mletí negativně ovlivnila velikost frakcí. Z tohoto důvodu byly čas mletí i frekvence snižovány (Tabulka 2), ostatní parametry zůstaly neměnné.

Tabulka 2: Změna parametrů času a frekvence

Změna parametru	Doba chlazení (min)	Čas mletí (min)	Frekvence mletí (Hz)	Počet cyklů	Počet kuliček
Frekvence	2	5	25	1	1
	2	5	15	1	1
	2	5	5	1	1
Doba mletí	2	10	25	1	1
	2	5	25	1	1
	2	3	25	1	1

Při přípravě částic se změnou doby a frekvence mletí se postupovalo obdobně jako při předchozí přípravě. Mletí proběhlo pro obě změny ve třech opakováních a rozdělení na velikostní frakce bylo provedeno pomocí granulometrie.

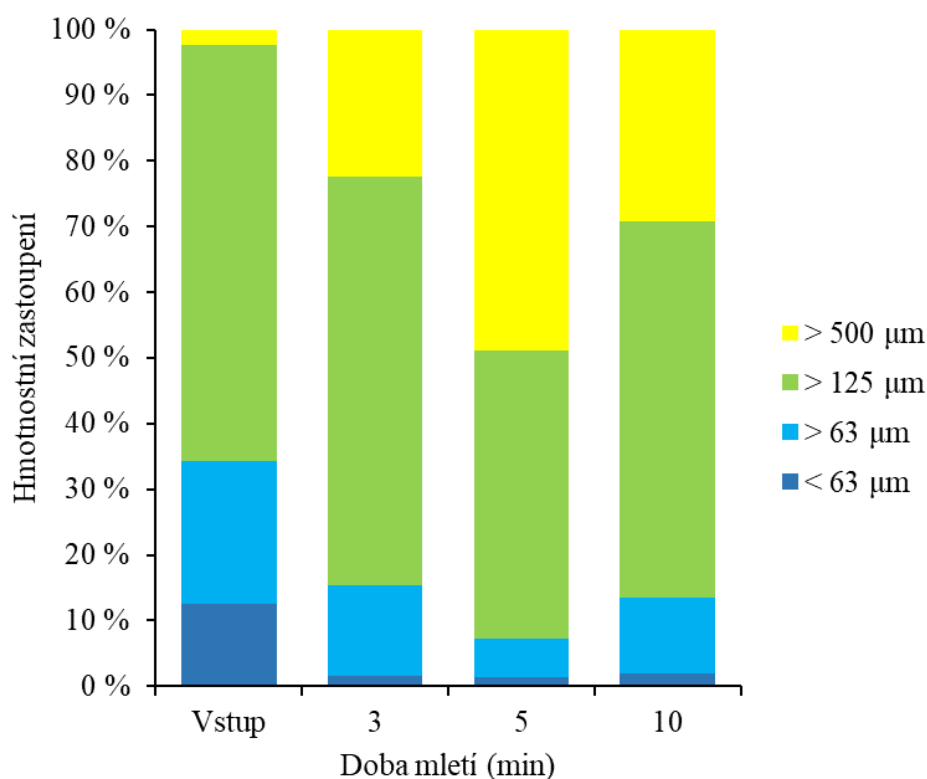
Jako první byla zkoumána změna frekvence. V prvním cyklu mletí bylo zjištěno, že snížení frekvence mělo mírně pozitivní vliv na produkci malé frakce částic (Obrázek 8). Při frekvenci 15 Hz lze pozorovat i velmi malé odchylky oproti ostatním parametrům. Ve druhém cyklu se snížila frekvence na 5 Hz a sledovaly se změny v procentuálním hmotnostním zastoupení v jednotlivých frakcích. Výsledné hodnoty byly zaznamenány do grafu (Obrázek 9).



Obrázek 9: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí v závislosti na frekvenci mletí

V grafu (Obrázek 9) lze pozorovat, že frekvence má velký vliv na přípravu částic. Jak již bylo zmíněno, při vysoké frekvenci vznikaly výrazně větší částice, než obsahoval vstupní materiál. Nejvhodnější frekvence na přípravu byla stanovena na 15 Hz, protože oproti vstupnímu materiálu vzniklo při dané frekvenci menší množství částic větších než 500 μm . Při nejnižší frekvenci se pravděpodobně částice k sobě pouze „přilepily“ nebo byly lisovány, protože při mletí se nevyvíjela tak velká fyzikální síla, aby dokázala zmenšit jednotlivé částice. U všech frekvencí lze vidět zvětšení částic oproti vstupním rozměrům, což je pravděpodobně způsobeno více parametry mletí, než je pouze frekvence.

Jako druhá byla sledována doba mletí, která byla snížena z původních pěti a deseti minut na tři minuty. První cyklus kryomletí negativně ovlivnilo navýšení času, protože vznikl velký počet částic větších než 500 μm . Snížení času bylo zvoleno i na základě teorie, že vlivem fyzikálního působení se částice zahřívají a dochází k jejich spékání. Při zmenšení doby mletí bylo opět sledována procentuální hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí. Data byla zpracována do grafu (Obrázek 10) a stejně jako u frekvence pro porovnání byly přidány hodnoty z prvního cyklu mletí.

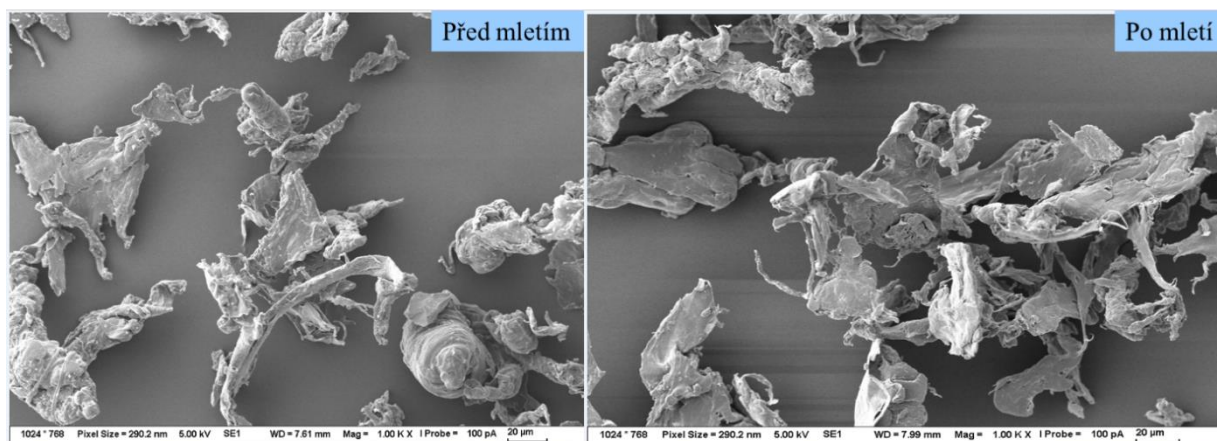


Obrázek 10: Hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí v závislosti na době mletí

Při mletí po dobu 3 minut lze pozorovat úbytek částic větších než 500 μm oproti ostatním měřením, procentuální zastoupení této frakce je ale stále vyšší než v případě vstupního materiálu. Přípravu mohla ovlivnit i referenční frekvence mletí 25 Hz, protože, jak bylo výše zmíněno, při tak vysoké frekvenci dochází ke spékání částic.

5.1.1.4 Analýza rozměrů a povrchu částic metodou SEM

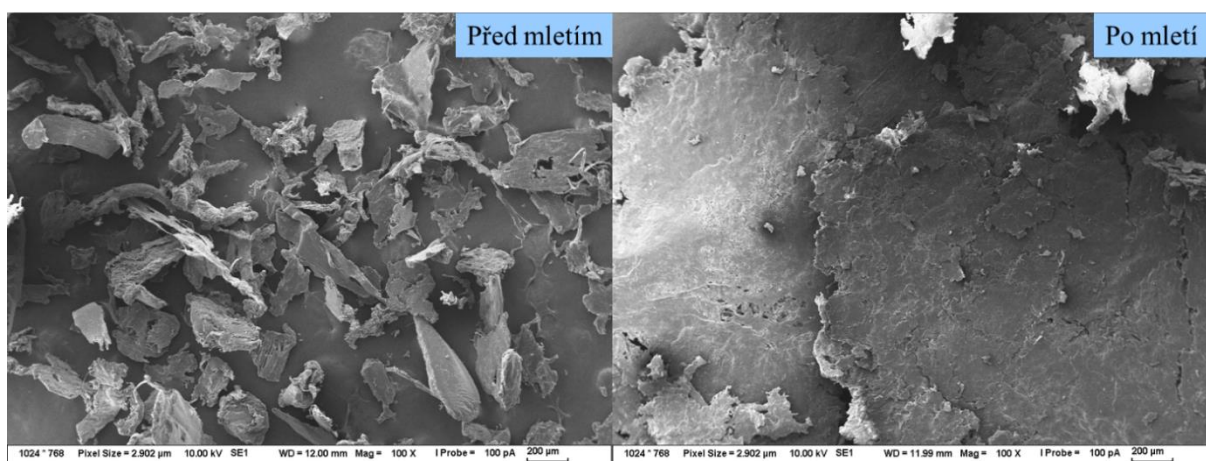
Nejmenší frakce (menší než 63 μm) byla zkoumána pomocí SEM, aby se zjistila struktura a velikost připravených částic PET (Obrázek 11). Pro porovnání byly zvoleny snímky s vhodným stejným měřítkem.



Obrázek 11: Částice PET před (vlevo) a po (vpravo) kryomletí (frakce < 63 μm)

Vlevo (Obrázek 11) je snímek nejmenší frakce vstupních částic a vpravo jsou zobrazené částice po mletí. Na obou snímcích není patrný žádný výrazný rozdíl.

Největší frakce z důvodu tvorby větších částic byla také pozorována pod skenovacím elektronovým mikroskopem (Obrázek 12). Vzhledem k tomu, že byla analyzována frakce po mletí o rozměrech větších než 500 μm , na základě toho bylo zvoleno měřítko 200 μm .



Obrázek 12: Částice PET před (vlevo) a po (vpravo) kryomletí (frakce > 500 μm)

Vlevo (Obrázek 12) je snímek vstupních částic a vpravo je snímek největší frakce z referenčních namletých částic. Oba vzorky se v tomto případě velmi liší. Částice po mletí jsou kompletně spečené do sebe a mají plochý povrch. Znamená to, že při mletí se vytváří velmi vysoké teploty, které spolu s fyzikálními silami částice spékají, a ty se tedy rozměrově zvětšují.

5.2 Chemická příprava částic

Chemický způsob přípravy částic je založen na rozpuštění plastu pomocí rozpouštědel a následném zpětném srážení. Rozpouštědla mají schopnost štěpit vazby v polymerech a zmenšovat jejich řetězce až na monomery.

Z literatury pro přípravu částic byla vybrána rozpouštědla 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol [122], trifluoroctová kyselina [123], testován byl i chlorbenzen.

5.2.1 Hexafluoropropanol

Na základě studie Vogel a kol. byl zvolen 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol jako rozpouštědlo na přípravu částic PET [122]. Rozpouštědlo bylo zakoupeno od firmy Sigma-Aldrich.

5.2.1.1 Postup

Bylo naváženo 0,1 g PET částic o rozměrech menších než 500 μm . K částicím bylo přidáno rozpouštědlo v množství 10 ml. Rozpouštění probíhalo 12 hodin při pokojové teplotě. Následně byl roztok pomalým nalitím převeden do 100 ml milli-Q vody za neustálé homogenizace pomocí míchadla a magnetické míchačky, čímž docházelo ke zpětnému srážení.

Větší vysrážené částice byly odstraněny filtrací přes filtrační papír a žebrovanou nálevku. První připravený vzorek byl dán na vakuovou rotační odparku za účelem odstranění rozpouštědla, ale odpaření bylo neúspěšné. Vzorek byl dále převeden do centrifugálních zkumavek a následně se centrifugoval 60 minut při 5200 otáčkách za minutu. Po skončení centrifugace byl vzorek rozdělen na dvě části, viz Obrázek 13. Vrchní část byla odebrána pomocí automatické pipety a poté se převedla do dialyzační membrány z regenerované celulózy Spectra/Por 3. Dialyzační vaky byly ponořené do jednoho litru destilované vody. Voda se pravidelně vyměňovala po 24 hodinách. Po dobu dialýzy byla měřena konduktivita a sledoval se její pokles až do stálé hodnoty. Dialýza byla ukončena po dvanácti dnech. Vzorek se následně nechal sušit v sušárně při teplotě 55 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 hodin.

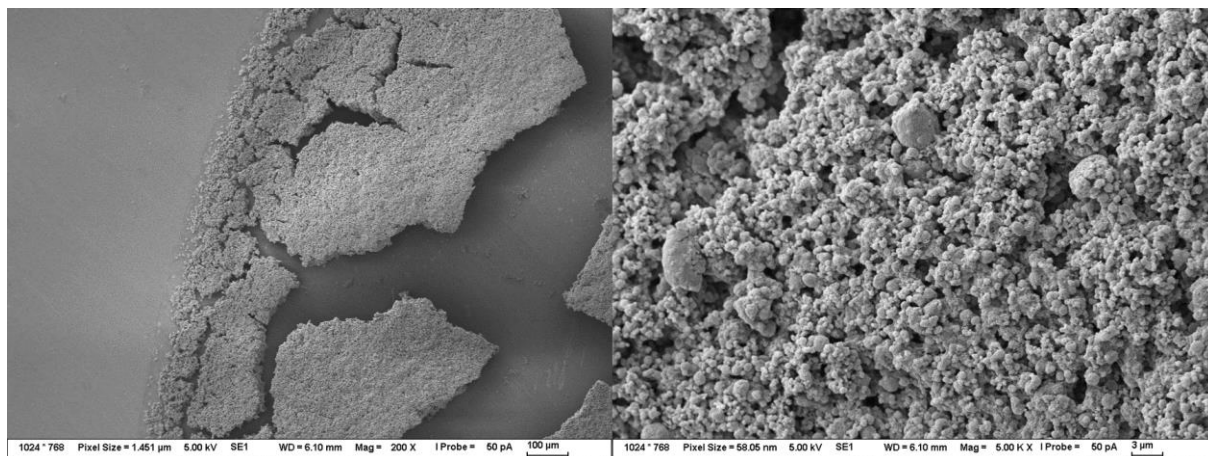
Příprava částic byla provedena ve třech opakováních.



Obrázek 13: Vzorek po centrifugaci

5.2.1.2 Analýza rozměrů a povrchu částic metodou SEM

Rozměry a struktura připravených částic byla zkoumána na skenovacím elektronovém mikroskopu (Obrázek 14). Bylo pořízeno několik snímků o různých měřítkách. Jako demonstrační snímky byly vybrány snímky s měřítkem 100 μm a 3 μm .

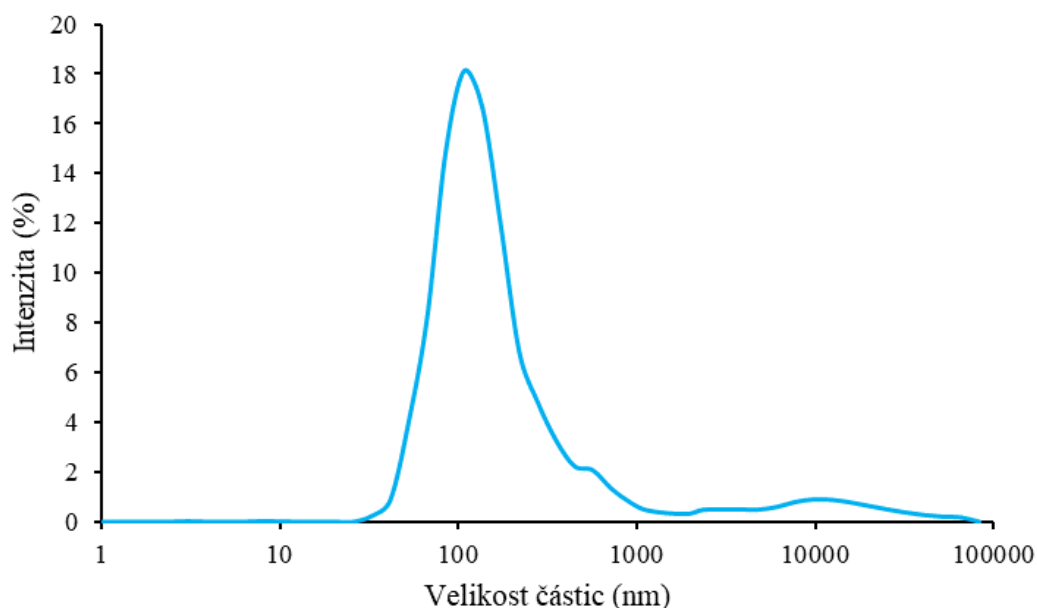


Obrázek 14: Snímky připravených částic v rozpouštědlu hexafluoropropanol s měřítkem 100 μm (vlevo) a 3 μm (vpravo)

Na levém snímku (Obrázek 14) v první polovině zleva lze pozorovat velmi malé částice kulovitého tvaru. Na základě viditelných okrajů, které na sebe navazují, pravděpodobně došlo k agregaci připravených částic. Agregace je lépe pozorovatelná na pravém obrázku, kde částice kulovitého tvaru tvoří pórovitý aglomerát.

5.2.1.3 Analýza velikosti částic pomocí metody DLS

Pomocí metody DLS byla analyzována velikost připravených částic (Obrázek 15).

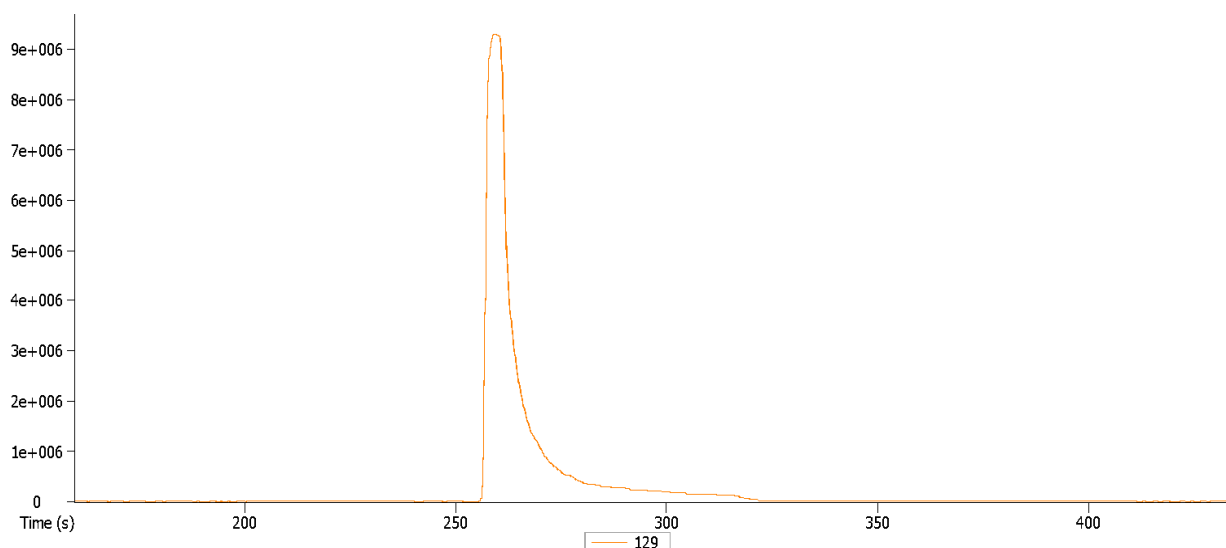


Obrázek 15: Procentuální vyjádření (intenzita) velikostí částic (hexafluoropropanol)

Graf znázorňuje závislost intenzity na velikosti částic. V tomto případě intenzita znázorňuje procentuální zastoupení velikostí. Nejčastější velikost vyskytující se u připravených částic je okolo 130 nm. Zastoupení velikostí je pouze orientační, protože dochází k poměrně rychlé sedimentaci částic a jednotlivé píky se od sebe liší až desítkami procent.

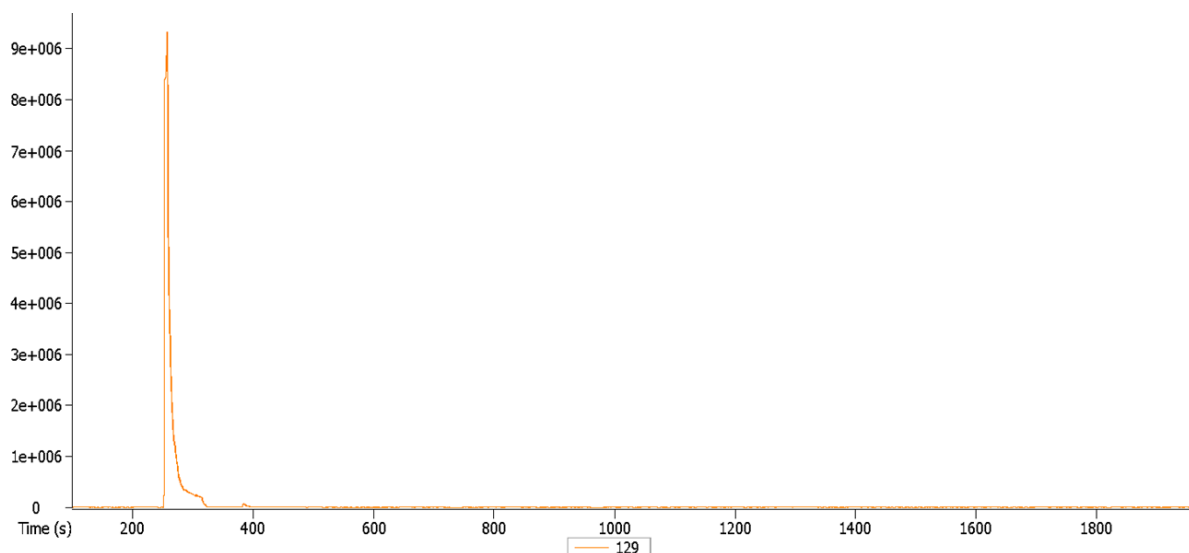
5.2.1.4 Analýza zbytkového rozpouštědla pomocí metody GC

Jako první byl změřen pomocí metody GC obsah zbytkového rozpouštědla ve vzorku před dialýzou (Obrázek 16).



Obrázek 16: Chromatogram vzorku před dialýzou (hexafluoropropanol)

Pík v chromatografu znázorňuje přítomnost rozpouštědla hexafluoropropanolu. Retenční čas pro hexafluoropropanol je 254 sekund. Na základě výsledku se poté stanovila koncentrace rozpouštědla ve vzorku po dialýze (Obrázek 17).



Obrázek 17: Chromatogram vzorku po dialýze (hexafluoropropanol)

Z předkládaného chromatogramu je patrné, že v tomto případě byla dialýza neúčinná. Vzorek po dialýze obsahoval přibližně stejné množství rozpouštědla jako vzorek před dialýzou.

5.2.2 Trifluoroctová kyselina

Na základě studie Rodríguez-Hernández a kol. byla testována příprava částic s rozpouštědlem trifluoroctovou kyselinou [123]. Pro přípravu bylo použito rozpouštědlo trifluoroctová kyselina od značky Sigma-Aldrich.

5.2.2.1 Postup

Experiment proběhl ve třech opakováních. Pro přípravu částic byl použitý 1 gram PET prachu, vstupní částice měli rozměr menších než 500 μm . PET byl kvantitativně převeden do baňky s 10 ml 90% kyseliny trifluoroctové. Proces probíhal za stálého míchání při 50 °C v olejové lázni až do úplného rozpuštění PET drti (2 hodiny). Poté se vzorek nechal odstát po dobu 24 hodin při pokojové teplotě.

Další den bylo připraveno 10 ml 20% trifluoroctové kyseliny, která se následně přikapávala do vzorku za intenzivního míchání, čímž docházelo ke zpětnému srážení. Vzorek se opět nechal 24 hodin odstát při pokojové teplotě (Obrázek 18). Následující den byl vzorek s připravenými částicemi převeden do centrifugačních zkumavek a centrifugoval se 60 minut při 5200 otáčkách za minutu. Po skončení byl odlit supernatant a následně se používaly pouze vzniklé pelety, které zbyly na dně zkumavek. Pelety byly rozmíchány ve 100 ml 0,5% dodecylsíranu sodného (povrchově aktivní látka). Vzorek se nechal ultrasonifikovat po dobu 25 minut. Následně byl převeden do odměrného válce, kde se nechal 60 minut sedimentovat. Po ukončení sedimentace bylo odebráno vrchních 50 ml.

Část vzorku byla opět převedena do dialyzační membrány z regenerované celulózy Spectra/Por 3. Dialyzační vaky byly ponořené do jednoho litru destilované vody. Voda se pravidelně vyměňovala po 24 hodinách. Po celou dobu dialýzy byla měřena konduktivita a sledoval se její pokles až do ustálené hodnoty. Dialýza byla ukončena po dvanácti dnech.

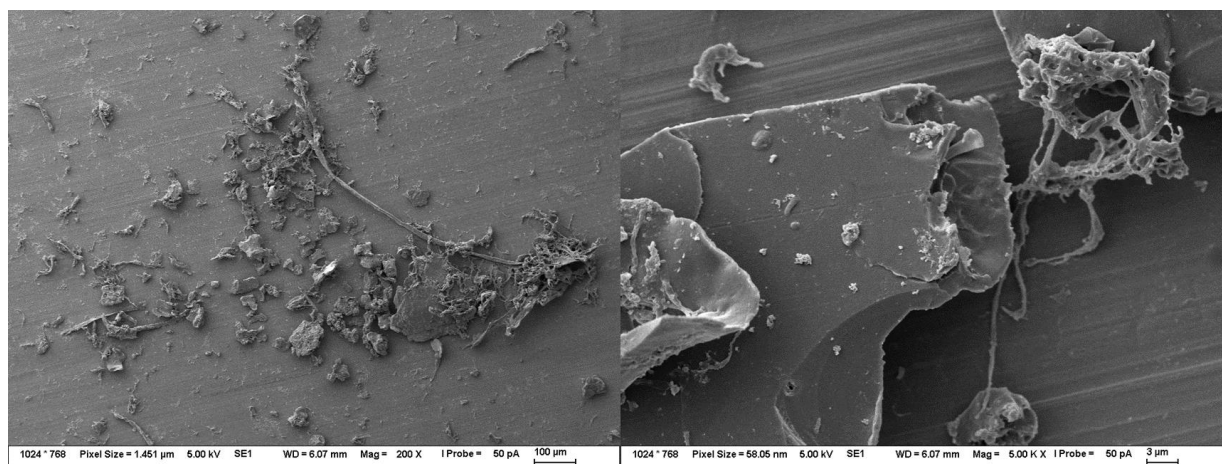
Experiment proběhl ve třech opakováních.



Obrázek 18: Příprava částic PET – po zpětném srážení

5.2.2.2 Analýza rozměrů a povrchu částic metodou SEM

Rozměry a struktura připravených částic byly zkoumány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (Obrázek 19). Bylo pořízeno několik snímků o různých měřítkách. Byly vybrány stejná měřítka (100 μm a 3 μm) jako u snímků zobrazující částice připravené s rozpouštědlem hexafluoropropanolem.

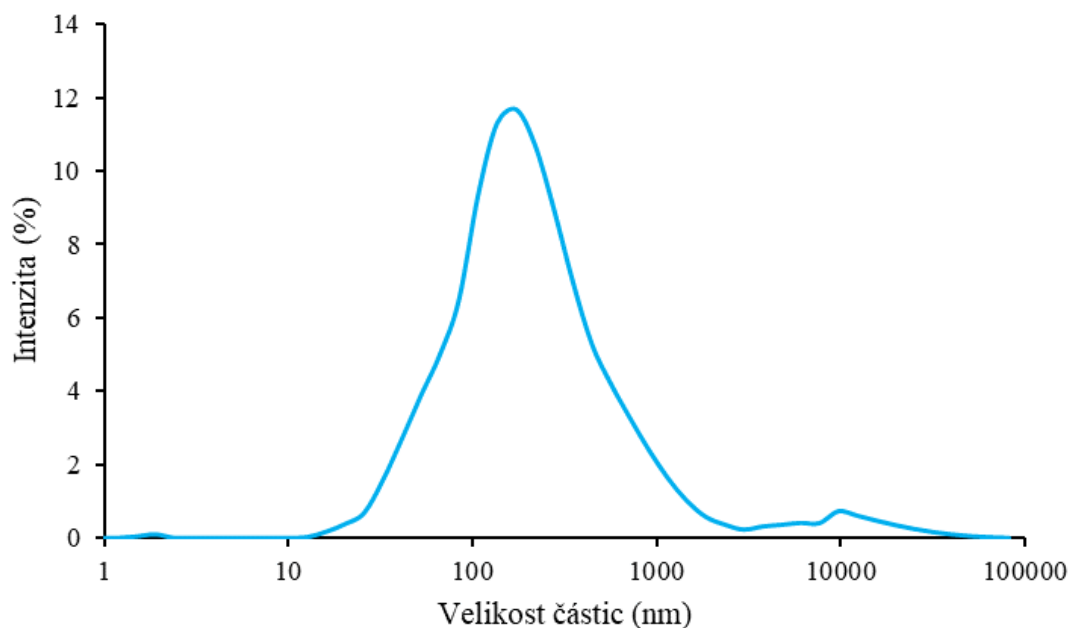


Obrázek 19: Snímky připravených částic v kyselině trifluoroctové s měřítkem 100 μm (vlevo) a 3 μm (vpravo)

Lze pozorovat, že připravené částice mají rozmanité tvary, především převažují vlákna a fragmenty o různých rozměrech. Zároveň se ve vzorku nachází částice, které mají ostré hrany a hladký povrch. Snímek vpravo zobrazuje detailně rozmanitost připravených částic. Nachází se zde částice v nanometrech, které lze pozorovat vpravo na větší ploché částici.

5.2.2.3 Analýza velikosti částic pomocí metody DLS

Velikost částic byla analyzována pomocí metody DLS (Obrázek 20).



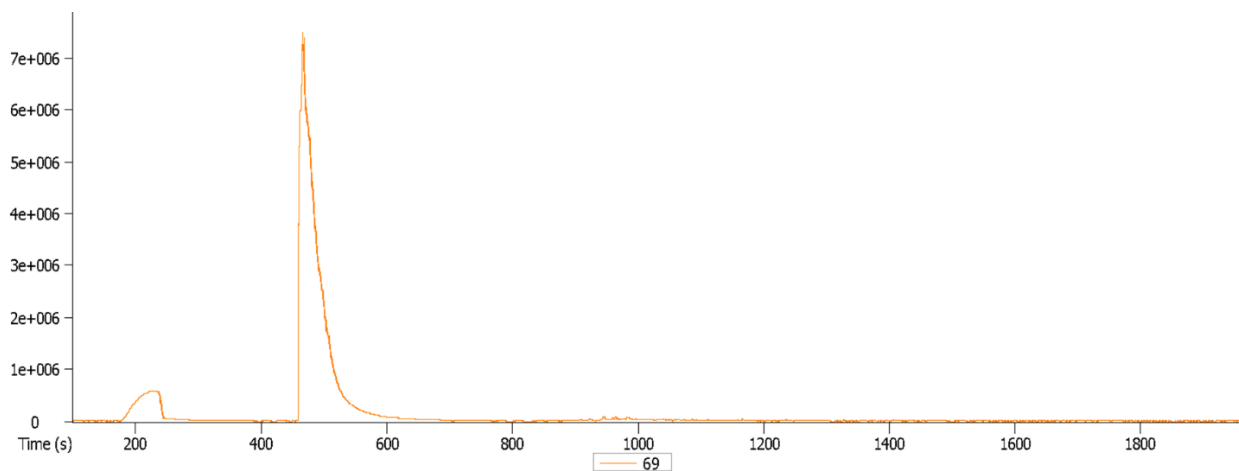
Obrázek 20: Procentuální vyjádření (intenzita) velikostí částic (kyselina trifluoroctová)

Graf zobrazuje procentuální zastoupení jednotlivých rozměrů. Průměrný rozměr je kolem 160 nm, ale v připraveném vzorku se nachází částice od 30 nm až po 10000 nm. PET částice vyrobené v kyselině trifluoroctové mají mnohem větší rozptyl velikostí oproti částicím připravených v hexafluoropropanolu.

5.2.2.4 Analýza zbytkového rozpouštědla pomocí metody GC

V připravených vzorcích byl sledován obsah zbytkového rozpouštědla a účinnost odstranění pomocí dialýzy. Na analýzu byla použita metoda plynové chromatografie.

Jako první se měřil vzorek před dialýzou (Obrázek 21).



Obrázek 21: Chromatogram vzorku před dialýzou (kyselina trifluoroctová)

Z chromatogramu lze vyčíst, že částice obsahovaly použité rozpouštědlo. Retenční čas pro kyselinu trichloroctovou ve vzorku je 466 sekund.

Obsah zbytkového rozpouštědla ve vzorku po dialýze byl také analyzován, avšak rozpouštědlo v tomto případě nebylo již detekováno.

5.2.3 Chlorbenzen

Pro přípravu částic bylo zvoleno i rozpouštědlo chlorbenzen, protože dokáže rozpustit polyethylentereftalát. Chlorbenzen byl zakoupen od firmy Penta.

5.2.3.1 Postup

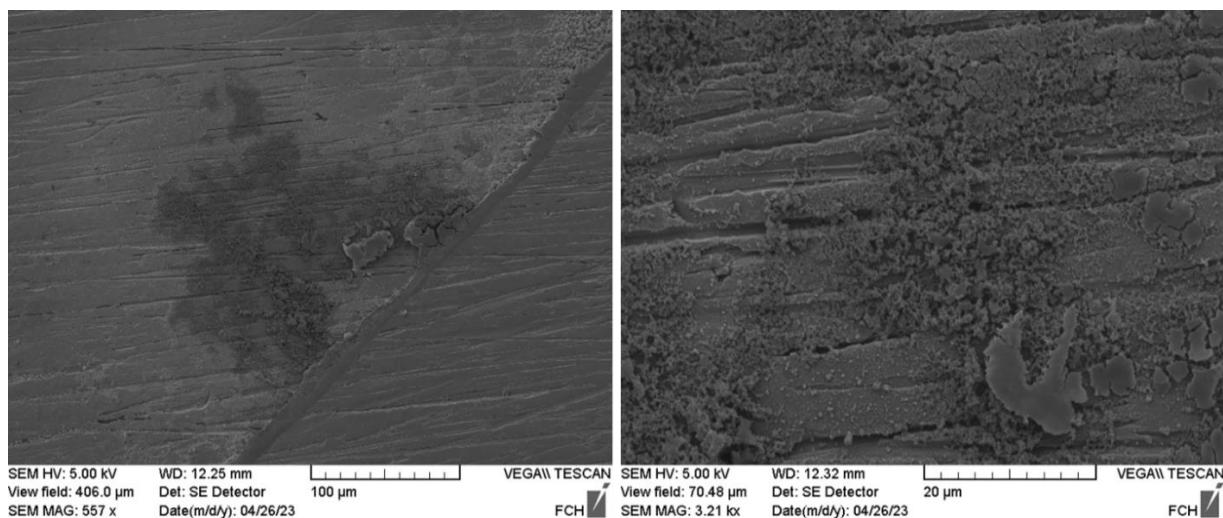
Pro přípravu částic bylo naváženo 1 g PET drti o rozměrech menších než 500 μm . PET byl převeden do vialky spolu s 10 ml chlorbenzenem. Vzorek se nechal hodinu rozpouštět při teplotě 50 °C a následně 12 hodin při pokojové teplotě. Po dvanácti hodinách byl roztok pomalým nalitím převeden do milli-Q vody za intenzivního míchání, čímž docházelo ke zpětnému srážení. Vzhledem k nemísitelnosti (Obrázek 22) připraveného vzorku s milli-Q vodou byla odebrána opatrně vodná fáze pipetou. Část vodné fáze byla převedena do dialyzační membrány z regenerované celulózy Spectra/Por 3. Dialyzační vaky byly ponořené do jednoho litru destilované vody. Voda se pravidelně vyměňovala po 24 hodinách. Po dobu dialýzy byla měřena konduktivita a sledoval se její pokles až do ustálení měřené hodnoty. Dialýza byla ukončena po pěti dnech. Vzorek se následně nechal sušit v sušárně při teplotě 55 °C po dobu 24 hodin. Příprava částic byla provedena ve třech opakováních.



Obrázek 22: Vzorek po srážení (vodná fáze – průhledná, rozpouštědlo – zelenomodré)

5.2.3.2 Analýza rozměrů a povrchu částic metodou SEM

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) byl využit na analýzu rozměrů a tvaru částic. Bylo pořízeno několik snímků. Do této práce byl použit snímek s měřítkem 100 μm , který se shoduje s měřítky zbylých dvou chemických způsobů přípravy. Z důvodu špatné kvality snímků s měřítkem 3 μm (částice byly příliš malé) byl místo něj vybrán snímek s měřítkem 20 μm .

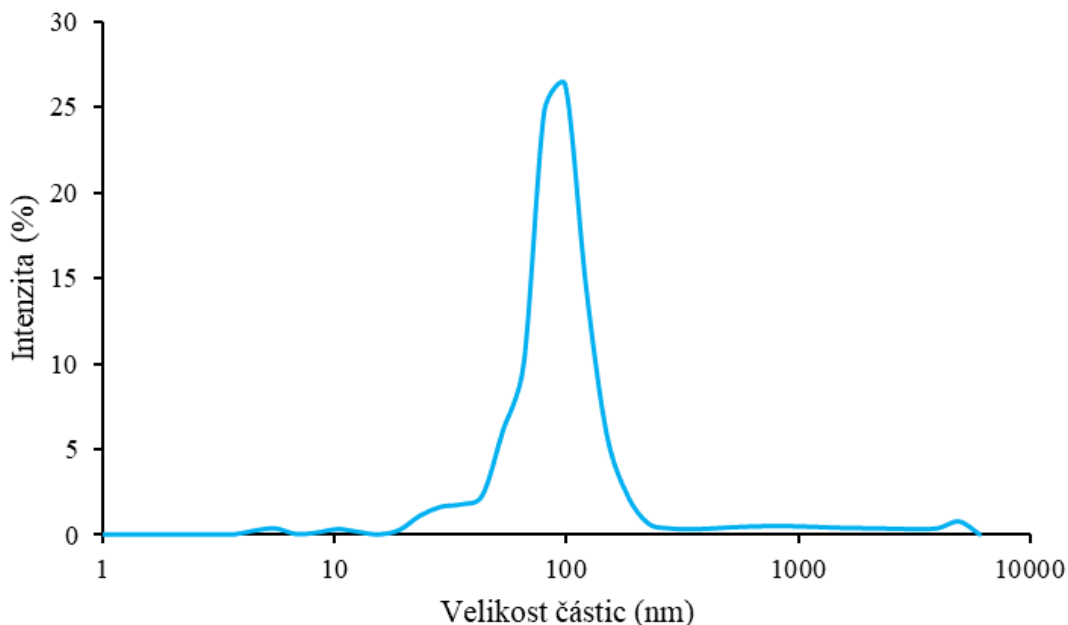


Obrázek 23: Snímky připravených částic v rozpouštědle chlorbenzen s měřítkem 100 μm (vlevo) a 20 μm (vpravo)

Na pravém obrázku převládají nepravidelné tvary připravených částic a jejich aglomeráty. Vpravo dole se nachází vločky, které mají hladký povrch. Pravděpodobně u nich došlo také k agregaci, protože se liší od zbytku vzorku.

5.2.3.3 Analýza velikosti částic pomocí metody DLS

Jako v předchozích přípravách byla opět použita metoda DLS pro analýzu velikosti částic v připraveném vzorku (Obrázek 24).



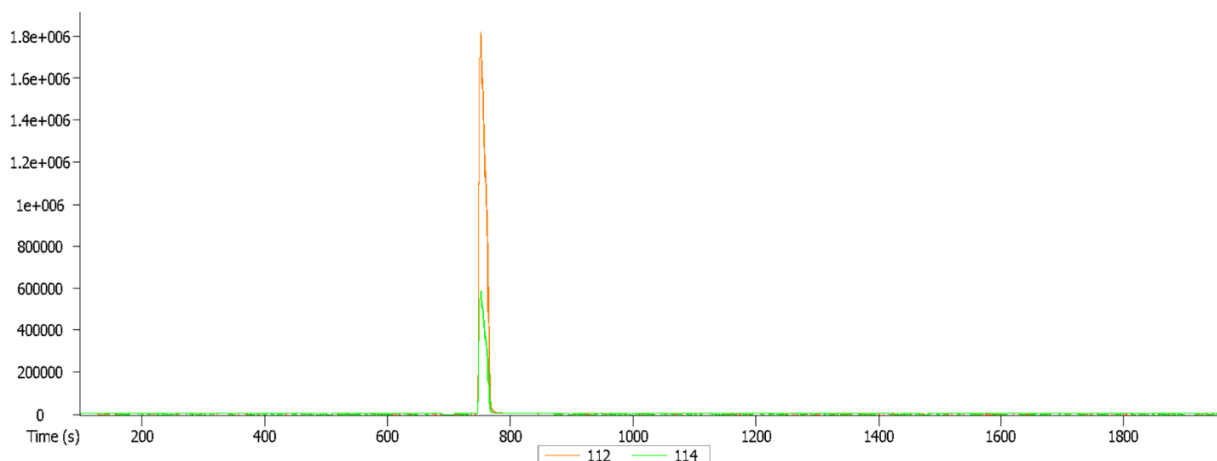
Obrázek 24: Procentuální vyjádření (intenzita) velikostí částic (chlorbenzen)

Nejzastoupenější velikost v připravených částicích je kolem 100 nm. Pík je relativně úzký oproti přípravě částic s hexafluoropropanolem a kyselinou trifluoroctovou, to znamená, že při použití chlorbenzenu se vyrobily podobně velké částice.

5.2.3.4 Analýza zbytkového rozpouštědla pomocí metody GC

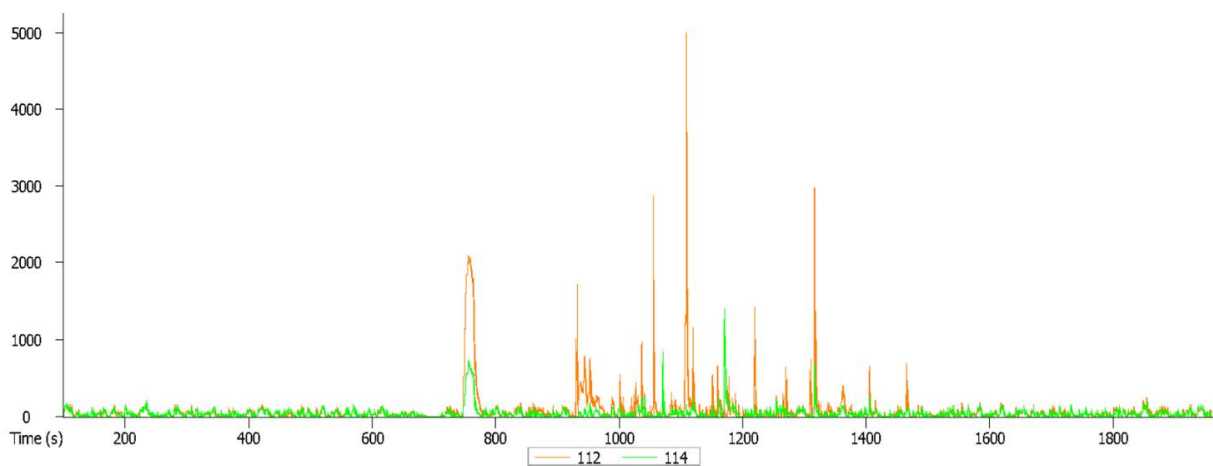
Stejně jako v obou předchozích v chemických přípravách částic byla i zde použita plynová chromatografie pro stanovení použitého rozpouštědla.

Nejdříve byl analyzován vzorek před dialýzou (Obrázek 25).



Obrázek 25: Chromatogram vzorku před dialýzou (chlorbenzen)

Retenční čas pro chlorbenzen je 751 sekund. Pík znázorňuje přítomnost chlorbenzenu ve vzorku. Přítomnost rozpouštědla ve vzorku byla opět ověřena i po dialýze (Obrázek 26).

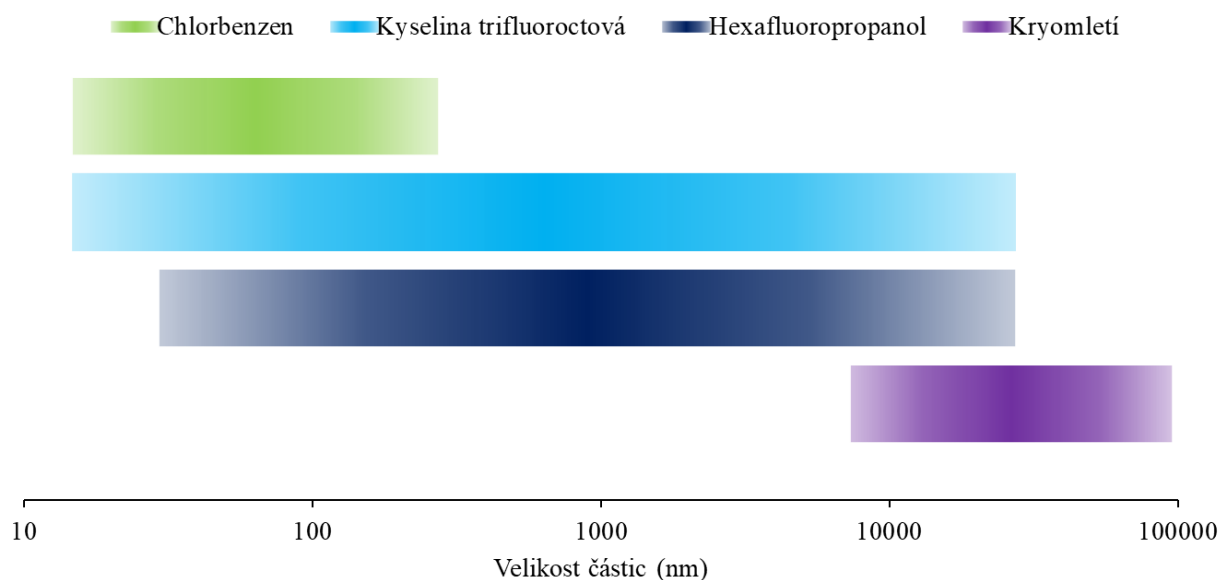


Obrázek 26: Chromatogram vzorku po dialýze (chlorbenzen)

Po dialýze se obsah chlorbenzenu u připravených částic výrazně zmenšil. Pomocí dialýzy bylo rozpouštědlo téměř celé odstraněno. Jak bylo již zmíněno, retenční čas pro chlor benzen je 751 sekund, další píky jsou pouze šum.

6 SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ A DISKUZE

Byly testovány čtyři způsoby chemické i fyzikální přípravy částic. Na základě naměřených dat bylo určeno velikostní rozmezí, kde se pravděpodobně nachází většinové zastoupení připravených částic. Hodnoty byly pro přehlednost vneseny do grafu (Obrázek 27).



Obrázek 27: Velikost připravených částic

Podle grafu výsledných velikostí částic je nejvhodnější přípravou rozpouštění a zpětné srážení v chlorbenzenu. Výsledné částice mají malý velikostní rozptyl a velikost mají v nanorozměrech. Nevýhodou této metody je použití halogenovaného rozpouštědla, které nelze úplně odstranit dialýzou. Částice připravené pomocí chlorbenzenu jsou nepoužitelné pro další enviromentální výzkum, protože adsorbované rozpouštědlo by se mohlo uvolňovat do okolí.

Připravené částice pomocí kyseliny trifluoroctové mají příliš velký rozptyl velikostí a tvaru částic, což je nežádoucí, protože by to mohlo ovlivňovat výsledky při využití v enviromentálních studiích. Další nevýhodou této přípravy je časová náročnost a využití halogenovaného rozpouštědla, které má vysokou pořizovací cenu. Jako výhodu lze označit odstranění rozpouštědla z připraveného vzorku pomocí dialýzy.

Při přípravě částic pomocí rozpouštědla hexafluoropropanolu vznikaly taky částice s velkým rozptylem velikostí, což mohlo být způsobeno tvorbou aglomerátů. Metoda je nevhodná pro využití na přípravu částic pro další studie, protože se využívá drahé halogenované rozpouštědlo, které se dialýzou kompletně neodstraní.

Kryomletí bylo také neefektivní, protože nedocházelo ke zmenšení velikosti částic. Částice se spékaly do sebe a tvořily vločky o větších rozměrech, než měla PET drť na vstupu. Při této metodě byly nevhodně zvoleny jednotlivé parametry referenčního postupu mletí. Největší vliv na mletí měla frekvence a doba mletí, protože částice se při tak vysoké frekvenci a délce mletí zahřívaly a agregovaly. Volba vhodnějších referenčních parametrů by mohla

kladně ovlivnit velikost připravovaných částic, je ovšem nepravděpodobné, že by další změny parametrů mohly vést k velké produkci částic o malých rozměrech. Pro zvýšení efektivity by bylo vhodnější použít mlýn s přívodem tekutého dusíku, který konstantně ochlazuje vzorek při procesu mletí a brání tak zahřívání a spékání vzorku.

7 ZÁVĚR

V první části bakalářské práce byla vypracovaná literární rešerše, která se zabývala koloběhem plastů a vznikem mikroplastů, které následně vstupují do životního prostředí a mohou mít na něj negativní vliv (například z pohledu toxikologie a ekotoxikologie). Kvůli studiu potenciálního negativního vlivu je důležité umět připravit modelové mikroplasty a nanoplasty v laboratoři pro další studie.

V experimentální práci byly testovány fyzikální a chemické způsoby přípravy modelových mikroplastů. Částice byly připraveny pomocí metody kryomletí (fyzikální způsob). Chemický způsob byl založen na principu rozpouštění polyethylen-tereftalátu ve zvolených rozpouštědlech a následném srážení. Na přípravu byly použity rozpouštědla 1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, trifluoroctová kyselina a chlorbenzen. Byl sledován i jejich povrch pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), granulometrie a metodou dynamického rozptylu světla (DLS). Metoda DLS v případě této práce byl pouze orientační, ve všech měřených vzorcích docházelo k rychlé sedimentaci připravených částic, což ovlivnilo určené rozměry připravených částic. U chemického způsobu přípravy se analyzoval obsah zbytkového rozpouštědla pomocí metody plynové chromatografie (GC). Bylo zjištěno, že při kryomletí docházelo ke zvětšování rozměrů částic.

V případě chemických postupů byla využívána halogenovaná rozpouštědla, která v některých případech nebyla kompletně odstraněna dialýzou. Dále nebyly připravené částice tvarově ani velikostně homogenní.

Je velmi pravděpodobné, že tyto faktory budou mít nezanedbatelný vliv při dalších environmentálních studiích. Žádný z testovaných způsobů tedy není pro přípravu modelových PET mikroplastů vhodný.

Jedním z možných řešeních pro přípravu modelových mikroplastů polyethylentereftalátu by mohla být laserová ablace. V tomto případě by částice neobsahovaly rozpouštědlo. Nevýhodou laserové ablace jsou nicméně vysoké pořizovací náklady.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PET	polyethyltereftalát
PVC	polyvinylchlorid
PS	polystyren
PP	polypropylen
PE	polyetylen
PA	polyamid
PC	polykarbonát
HDPE	vysokohustotní polyetylen
LDPE	nízkohustotní polyetylen
PAI	polyamid imid
PCB	polychlorované bifenyly
BPA	bisfenol A
BPS	bisfenol S
BPF	bisfenol F
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
EDX	energieově disperzní spektroskopie
EDS	energieově disperzní spektroskopie
SEM	skenovací elektronový mikroskop
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
Pyr-GC/MS	pyrolýzní plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrií
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrií
DLS	dynamický rozptyl světla
GC	plynová chromatografie
TOF	analýzátor času průletu

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SHARMA, Shivika a Subhankar CHATTERJEE. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(27), 21530–21547. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-017-9910-8
- [2] SCHMALTZ, Emma, Emily C. MELVIN, Zoie DIANA, Ella F. GUNADY, Daniel RITTSCHOF, Jason A. SOMARELLI, John VIRDIN a Meagan M. DUNPHY-DALY. Plastic pollution solutions: emerging technologies to prevent and collect marine plastic pollution. *Environment International* [online]. 2020, **144**, 106067. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2020.106067
- [3] STOCK, Friederike, Christian KOCHLEUS, Beate BÄNSCH-BALTRUSCHAT, Nicole BRENNHOLT a Georg REIFFERSCHIED. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2019, **113**, 84–92. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2019.01.014
- [4] CHEN, Jiaxin, Weimu WANG, Hui LIU, Xiaohui XU a Jihong XIA. A review on the occurrence, distribution, characteristics, and analysis methods of microplastic pollution in ecosystem s. *Environmental Pollutants and Bioavailability* [online]. 2021, **33**(1), 227–246. ISSN 2639-5932. Dostupné z: doi:10.1080/26395940.2021.1960198
- [5] KUTRALAM-MUNIASAMY, Gurusamy, V.C. SHRUTI, Fermín PÉREZ-GUEVARA a Priyadarsi D. ROY. Microplastic diagnostics in humans: “The 3Ps” Progress, problems, and prospects. *Science of The Total Environment* [online]. 2023, **856**, 159164. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2022.159164
- [6] ANDRADY, Anthony L. The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2017, **119**(1), 12–22. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2017.01.082
- [7] GU, Yuwei, Julia ZHAO a Jeremiah A. JOHNSON. Polymer Networks: From Plastics and Gels to Porous Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, **59**(13), 5022–5049. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201902900
- [8] AHSAN, Anam, Wen-Xia TIAN, Muhammad Asim FAROOQ a Daulat Haleem KHAN. An overview of hydrogels and their role in transdermal drug delivery. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* [online]. 2021, **70**(8), 574–584. ISSN 0091-4037. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2020.1740989
- [9] BLÄSING, Melanie a Wulf AMELUNG. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **612**, 422–435. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.086

- [10] LEWANDOWSKI, Krzysztof a Katarzyna SKÓRCZEWSKA. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. *Polymers* [online]. 2022, **14**(15), 3035. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14153035
- [11] ANDRADY, Anthony L. a Mike A. NEAL. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. 2009, **364**(1526), 1977–1984. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2008.0304
- [12] MAAFA, Ibrahim. Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review. *Polymers* [online]. 2021, **13**(2), 225. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13020225
- [13] YAO, Zhuang, Hyeon Jeong SEONG a Yu-Sin JANG. Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2022, **242**, 113933. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2022.113933
- [14] EMMERIK, Tim a Anna SCHWARZ. Plastic debris in rivers. *WIREs Water* [online]. 2020, **7**(1). ISSN 2049-1948. Dostupné z: doi:10.1002/wat2.1398
- [15] SALEEM, Junaid, Muhammad ADIL RIAZ a McKay GORDON. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, **341**, 424–437. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.07.072
- [16] NIELSEN, Tobias D., Jacob HASSELBALCH, Karl HOLMBERG a Johannes STRIPPLE. Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *WIREs Energy and Environment* [online]. 2020, **9**(1). ISSN 2041-8396. Dostupné z: doi:10.1002/wene.360
- [17] ZACHAROPOULOU, Vasiliki a Angeliki LEMONIDOU. Olefins from Biomass Intermediates: A Review. *Catalysts* [online]. 2017, **8**(1), 2. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal8010002
- [18] GRIGORE, Mădălina. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling* [online]. 2017, **2**(4), 24. ISSN 2313-4321. Dostupné z: doi:10.3390/recycling2040024
- [19] PATEL, Dhara, Dhruv MAMTORA, Anushree KAMATH a Arpit SHUKLA. Rogue one: A plastic story. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2022, **177**, 113509. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2022.113509
- [20] SCHRÖTER, Laura a Natascia VENTURA. Nanoplastic Toxicity: Insights and Challenges from Experimental Model Systems. *Small* [online]. 2022, **18**(31), 2201680. ISSN 1613-6810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.202201680
- [21] SHAMSUYEVA, Madina a Hans-Josef ENDRES. Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: Comprehensive review on research development, standardization and market. *Composites Part C: Open Access* [online]. 2021, **6**, 100168. ISSN 26666820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcomc.2021.100168

- [22] SINGH, Ashwani Kumar, Raman BEDI a Balbir Singh KAITH. Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – A comprehensive review. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2021, **219**, 108928. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2021.108928
- [23] CHAPPELL, Brendan, A. PRAMANIK, A.K. BASAK, P.K. SARKER, C. PRAKASH, S. DEBNATH a S. SHANKAR. Processing household plastics for recycling – A review. *Cleaner Materials* [online]. 2022, **6**, 100158. ISSN 27723976. Dostupné z: doi:10.1016/j.clema.2022.100158
- [24] TSIRONI, Theofania N., Stylianos M. CHATZIDAKIS a Nikolaos G. STOFOROS. The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability. *Packaging Technology and Science* [online]. 2022, **35**(4), 317–325. ISSN 0894-3214. Dostupné z: doi:10.1002/pts.2632
- [25] MEHDI, Mujahid, Faraz Khan MAHAR, Umair Ahmed QURESHI, Muzamil KHATRI, Zeeshan KHATRI, Farooq AHMED a Ick Soo KIM. Preparation of colored recycled polyethylene terephthalate nanofibers from waste bottles: Physicochemical studies. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2018, **37**(8), 2820–2827. ISSN 07306679. Dostupné z: doi:10.1002/adv.21954
- [26] RŮŽIČKOVÁ, Jana, Helena RACLAVSKÁ, Michal ŠAFÁŘ, Silvie KOVAL, Dagmar JUCHELKOVÁ, Marek KUCBEL, Barbora ŠVÉDOVÁ a Karolina SLAMOVÁ. Fate of microplastics during composting and their leachability. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* [online]. 2022, **30**, 100867. ISSN 23525541. Dostupné z: doi:10.1016/j.scp.2022.100867
- [27] HAIDER, Tobias P., Carolin VÖLKER, Johanna KRAMM, Katharina LANDFESTER a Frederik R. WURM. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2019, **58**(1), 50–62. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201805766
- [28] JIANG, Jie, Ke SHI, Xiangnan ZHANG, Kai YU, Hong ZHANG, Jing HE, Yun JU a Jilin LIU. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2022, **10**(1), 106867. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2021.106867
- [29] HOPEWELL, Jefferson, Robert DVORAK a Edward KOSIOR. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. 2009, **364**(1526), 2115–2126. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2008.0311
- [30] THIOUNN, Timmy a Rhett C. SMITH. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *Journal of Polymer Science* [online]. 2020, **58**(10), 1347–1364. ISSN 2642-4150. Dostupné z: doi:10.1002/pol.20190261
- [31] HAHLADAKIS, John N., Costas A. VELIS, Roland WEBER, Eleni IACOVIDOU a Phil PURNELL. An overview of chemical additives present in plastics: Migration,

- release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, **344**, 179–199. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.014
- [32] JONES, Hannah, Florence SAFFAR, Vasileios KOUTSOS a Dipa RAY. Polyolefins and Polyethylene Terephthalate Package Wastes: Recycling and Use in Composites. *Energies* [online]. 2021, **14**(21), 7306. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en14217306
- [33] KAWAGUCHI, Y., Y. SUMIDA, Y. FUKUSHIMA a H. KOSAKA. Closed Material Recycling for Plastics from Wasted Appliances. In: *2005 4th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing* [online]. B.m.: IEEE, nedatováno, s. 133–138. ISBN 1-4244-0081-3. Dostupné z: doi:10.1109/ECODIM.2005.1619186
- [34] SCHYNS, Zoé O. G. a Michael P. SHAVER. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2021, **42**(3), 2000415. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.202000415
- [35] AWASTHI, Shraddha, Pratap SRIVASTAVA, Pardeep SINGH, D. TIWARY a Pradeep Kumar MISHRA. Biodegradation of thermally treated high-density polyethylene (HDPE) by *Klebsiella pneumoniae* CH001. *3 Biotech* [online]. 2017, **7**(5), 332. ISSN 2190-572X. Dostupné z: doi:10.1007/s13205-017-0959-3
- [36] LI, Houqian, Horacio A. AGUIRRE-VILLEGAS, Robert D. ALLEN, Xianglan BAI, Craig H. BENSON, Gregg T. BECKHAM, Sabrina L. BRADSHAW, Jessica L. BROWN, Robert C. BROWN, Victor S. CECON, Julia B. CURLEY, Greg W. CURTZWILER, Son DONG, Soumika GADDAMEEDI, John E. GARCÍA, Ive HERMANS, Min Soo KIM, Jiase MA, Lesli O. MARK, Manos MAVRIKAKIS, Olumide O. OLAFASAKIN, Tim A. OSSWALD, Konstantinos G. PAPANIKOLAOU, Harish RADHAKRISHNAN, Marco Antonio SANCHEZ CASTILLO, Kevin L. SÁNCHEZ-RIVERA, Khairun N. TUMU, Reid C. VAN LEHN, Keith L. VORST, Mark M. WRIGHT, Jiayang WU, Victor M. ZAVALA, Panzheng ZHOU a George W. HUBER. Expanding plastics recycling technologies: chemical aspects, technology status and challenges. *Green Chemistry* [online]. 2022, **24**(23), 8899–9002. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D2GC02588D
- [37] ANDRAJU, Nagababu, Greg W. CURTZWILER, Yun JI, Evguenii KOZLIAK a Prakash RANGANATHAN. Machine-Learning-Based Predictions of Polymer and Postconsumer Recycled Polymer Properties: A Comprehensive Review. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2022, **14**(38), 42771–42790. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.2c08301
- [38] NAPPER, Imogen Ellen a Richard C. THOMPSON. Plastic Debris in the Marine Environment: History and Future Challenges. *Global Challenges* [online]. 2020, **4**(6), 1900081. ISSN 2056-6646. Dostupné z: doi:10.1002/gch2.201900081

- [39] ZHANG, Shaoliang, Jiuqi WANG, Xu LIU, Fengjuan QU, Xueshan WANG, Xinrui WANG, Yu LI a Yankun SUN. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2019, **111**, 62–72. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2018.12.002
- [40] MAGALHÃES, Solange, Luís ALVES, Bruno MEDRONHO, Anabela ROMANO a Maria da Graça RASTEIRO. Microplastics in Ecosystems: From Current Trends to Bio-Based Removal Strategies. *Molecules* [online]. 2020, **25**(17), 3954. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25173954
- [41] WU, Panfeng, Jinsheng HUANG, Yuling ZHENG, Yicheng YANG, Yue ZHANG, Feng HE, Hao CHEN, Guixiang QUAN, Jinlong YAN, Tiantian LI a Bin GAO. Environmental occurrences, fate, and impacts of microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2019, **184**, 109612. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109612
- [42] GUERRANTI, C., T. MARTELLINI, G. PERRA, C. SCOPETANI a A. CINCINELLI. Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. 2019, **68**, 75–79. ISSN 13826689. Dostupné z: doi:10.1016/j.etap.2019.03.007
- [43] CERA, Alessandra, Giulia CESARINI a Massimiliano SCALICI. Microplastics in Freshwater: What Is the News from the World? *Diversity* [online]. 2020, **12**(7), 276. ISSN 1424-2818. Dostupné z: doi:10.3390/d12070276
- [44] ZHAO, Kai, Yunman WEI, Jianhong DONG, Penglu ZHAO, Yuezhu WANG, Xinxiang PAN a Junsheng WANG. Separation and characterization of microplastic and nanoplastic particles in marine environment. *Environmental Pollution* [online]. 2022, **297**, 118773. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2021.118773
- [45] BAJT, Oliver. From plastics to microplastics and organisms. *FEBS Open Bio* [online]. 2021, **11**(4), 954–966. ISSN 2211-5463. Dostupné z: doi:10.1002/2211-5463.13120
- [46] CVERENKÁROVÁ, Klára, Martina VALACHOVIČOVÁ, Tomáš MACKULAK, Lukáš ŽEMLIČKA a Lucia BÍROŠOVÁ. Microplastics in the Food Chain. *Life* [online]. 2021, **11**(12), 1349. ISSN 2075-1729. Dostupné z: doi:10.3390/life11121349
- [47] STUBBINS, Aron, Kara Lavender LAW, Samuel E. MUÑOZ, Thomas S. BIANCHI a Lixin ZHU. Plastics in the Earth system. *Science* [online]. 2021, **373**(6550), 51–55. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.abb0354
- [48] YANG, Ling, Yulan ZHANG, Shichang KANG, Zhaoqing WANG a Chenxi WU. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **780**, 146546. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146546
- [49] ZHANG, Xiaoting, Yingxin CHEN, Xinyu LI, Yalin ZHANG, Wei GAO, Jie JIANG, Aoyun MO a Defu HE. Size/shape-dependent migration of microplastics in agricultural

- soil under simulative and natural rainfall. *Science of The Total Environment* [online]. 2022, **815**, 152507. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152507
- [50] PADERVAND, Mohsen, Eric LICHTFOUSE, Didier ROBERT a Chuanyi WANG. Removal of microplastics from the environment. A review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2020, **18**(3), 807–828. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-020-00983-1
- [51] BROWNE, Mark Anthony, Phillip CRUMP, Stewart J. NIVEN, Emma TEUTEN, Andrew TONKIN, Tamara GALLOWAY a Richard THOMPSON. Accumulation of Microplastic on Shorelines Woldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology* [online]. 2011, **45**(21), 9175–9179. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es201811s
- [52] NIZZETTO, Luca, Martyn FUTTER a Sindre LANGAAS. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(20), 10777–10779. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b04140
- [53] ROY, Tapati, Thuhin K. DEY a Mamun JAMAL. *Microplastic/nanoplastic toxicity in plants: an imminent concern* [online]. B.m.: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. 1. leden 2023. ISSN 15732959. Dostupné z: doi:10.1007/s10661-022-10654-z
- [54] YA-DI, Zhu, Shao TIAN-JIE, Wang YAN-HUA a Wang RUI-YUAN. Review and future trends of soil microplastics research: visual analysis based on Citespace. *Environmental Sciences Europe* [online]. 2022, **34**(1), 122. ISSN 2190-4707. Dostupné z: doi:10.1186/s12302-022-00703-2
- [55] DHEVAGI, Periyasamy, Ramesh POORNIMA, Raveendra Gnana KEERTHI SAHASA, Ambikapathi RAMYA, Sangilidurai KARTHIKA a Karuppusamy SIVASUBRAMANIAN. The crux of microplastics in soil - a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2022, 1–33. ISSN 0306-7319. Dostupné z: doi:10.1080/03067319.2022.2148528
- [56] PIRES, Adília, Alessia CUCCARO, Montserrat SOLE a Rosa FREITAS. Micro(nano)plastics and plastic additives effects in marine annelids: A literature review. *Environmental Research* [online]. 2022, **214**, 113642. ISSN 00139351. Dostupné z: doi:10.1016/j.envres.2022.113642
- [57] AKDOGAN, Zeynep a Basak GUVEN. Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution* [online]. 2019, **254**, 113011. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113011
- [58] 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**, 146695. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146695
- [59] DING, Runrun, Ling TONG a Weicheng ZHANG. Microplastics in Freshwater Environments: Sources, Fates and Toxicity. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. 2021, **232**(5), 181. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-021-05081-8
- [60] LU, Xiaorong, Xuelei WANG, Xi LIU a Vijay P. SINGH. Dispersal and transport of microplastic particles under different flow conditions in riverine ecosystem. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2023, **442**, 130033. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2022.130033
- [61] NOVOTNA, Katerina, Lenka CERMAKOVA, Lenka PIVOKONSKA, Tomas CAJTHAML a Martin PIVOKONSKY. Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **667**, 730–740. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.431
- [62] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Kateřina NOVOTNÁ, Lenka ČERMÁKOVÁ a Martina KLIMTOVÁ. Occurrence and fate of microplastics at two different drinking water treatment plants within a river catchment. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **741**, 140236. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140236
- [63] BÄUERLEIN, Patrick S., Roberta C.H.M. HOFMAN-CARIS, Eelco N. PIEKE a Thomas L. TER LAAK. Fate of microplastics in the drinking water production. *Water Research* [online]. 2022, **221**, 118790. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2022.118790
- [64] PRISCILLA, V, A SEDAYU a M P PATRIA. Microplastic abundance in the water, seagrass, and sea hare *Dolabella auricularia* in Pramuka Island, Seribu Islands, Jakarta Bay, Indonesia. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2019, **1402**(3), 033073. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1402/3/033073
- [65] BHATT, Vaishali a Jaspal Singh CHAUHAN. Microplastic in freshwater ecosystem: bioaccumulation, trophic transfer, and biomagnification. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2022, **30**(4), 9389–9400. ISSN 1614-7499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-022-24529-w
- [66] DROUILLARD, K.G. Biomagnification. In: *Encyclopedia of Ecology* [online]. B.m.: Elsevier, 2008, s. 353–358. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63768-0.00377-2
- [67] SINGH, Simranjeet, T. S. Sunil KUMAR NAIK, Amith G. ANIL, Jaskaran DHIMAN, Vijay KUMAR, Daljeet Singh DHANJAL, Liliana AGUILAR-MARCELINO, Joginder SINGH a Praveen C. RAMAMURTHY. Micro (nano) plastics in wastewater: A critical review on toxicity risk assessment, behaviour, environmental impact and challenges. *Chemosphere* [online]. 2022, **290**, 133169. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2021.133169

- [68] YANG, Huirong, Yinglin HE, Yumeng YAN, Muhammad JUNAID a Jun WANG. Characteristics, Toxic Effects, and Analytical Methods of Microplastics in the Atmosphere. *Nanomaterials* [online]. 2021, **11**(10), 2747. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano11102747
- [69] JUNG, Youn Soo, Vanitha SAMPATH, Mary PRUNICKI, Juan AGUILERA, Harry ALLEN, Desiree LABEAUD, Erika VEIDIS, Michele BARRY, Barbara ERNY, Lisa PATEL, Cezmi AKDIS, Mubeccel AKDIS a Kari NADEAU. Characterization and regulation of microplastic pollution for protecting planetary and human health. *Environmental Pollution* [online]. 2022, **315**, 120442. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2022.120442
- [70] YASHARTH KATARE, PRASHANT SINGH, MAHIPAL SINGH SANKHLA, MUSKAN SINGHAL, EKTA B JADHAV, KAPIL PARIHAR, BHAGYASHRI T. NIKALJE, ASHUTOSH TRPATHI a LEENA BHARDWAJ. Microplastics in Aquatic Environments: Sources, Ecotoxicity, Detection & Remediation. *Biointerface Research in Applied Chemistry* [online]. 2021, **12**(3), 3407–3428. ISSN 2069-5837. Dostupné z: doi:10.33263/BRIAC123.34073428
- [71] RODRIGUES, Ana Clara Bastos, Gabriel Pereira DE JESUS, Dunia WAKED, Gabriel Leandro GOMES, Thamires Moraes SILVA, Victor Yuji YARIWAKE, Mariane Paula DA SILVA, Antônio José MAGALDI a Mariana Matera VERAS. Scientific Evidence about the Risks of Micro and Nanoplastics (MNPLs) to Human Health and Their Exposure Routes through the Environment. *Toxics* [online]. 2022, **10**(6), 308. ISSN 2305-6304. Dostupné z: doi:10.3390/toxics10060308
- [72] WRIGHT, Stephanie L. a Frank J. KELLY. Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science & Technology* [online]. 2017, **51**(12), 6634–6647. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b00423
- [73] ALIMBA, Chibuisi G., Caterina FAGGIO, Saravanadevi SIVANESAN, Adebayo L. OGUNKANMI a Kannan KRISHNAMURTHI. Micro(nano)-plastics in the environment and risk of carcinogenesis: Insight into possible mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **416**, 126143. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126143
- [74] GASPERI, Johnny, Stephanie L. WRIGHT, Rachid DRIS, France COLLARD, Corinne MANDIN, Mohamed GUERROUACHE, Valérie LANGLOIS, Frank J. KELLY a Bruno TASSIN. Microplastics in air: Are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science & Health* [online]. 2018, **1**, 1–5. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2017.10.002
- [75] WANG, Chunhui, Jian ZHAO a Baoshan XING. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **407**, 124357. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124357

- [76] CHEN, Guanglong, Qingyuan FENG a Jun WANG. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **703**, 135504. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135504
- [77] KADAC-CZAPSKA, Kornelia, Eliza KNEZ a Małgorzata GREMBECKA. Food and human safety: the impact of microplastics. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online]. 2022, 1–20. ISSN 1040-8398. Dostupné z: doi:10.1080/10408398.2022.2132212
- [78] LASKAR, Nirban a Upendra KUMAR. Plastics and microplastics: A threat to environment. *Environmental Technology & Innovation* [online]. 2019, **14**, 100352. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2019.100352
- [79] SRIDHARAN, Srinidhi, Manish KUMAR, Mahua SAHA, M.B. KIRKHAM, Lal SINGH a Nanthi S. BOLAN. The polymers and their additives in particulate plastics: What makes them hazardous to the fauna? *Science of The Total Environment* [online]. 2022, **824**, 153828. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153828
- [80] LIM, Dongyoung, Jaeseong JEONG, Kyung Seuk SONG, Jae Hyuck SUNG, Seung Min OH a Jinhee CHOI. Inhalation toxicity of polystyrene micro(nano)plastics using modified OECD TG 412. *Chemosphere* [online]. 2021, **262**, 128330. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128330
- [81] HUANG, Danlian, Xinya WANG, Lingshi YIN, Sha CHEN, Jiayi TAO, Wei ZHOU, Haojie CHEN, Gaoxia ZHANG a Ruihao XIAO. Research progress of microplastics in soil-plant system: Ecological effects and potential risks. *Science of The Total Environment* [online]. 2022, **812**, 151487. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151487
- [82] EKNER-GRZYB, Anna, Anna DUKA, Tomasz GRZYB, Isabel LOPES a Jagna CHMIELOWSKA-BAK. Plants oxidative response to nanoplastic. *Frontiers in Plant Science* [online]. 2022, **13**. ISSN 1664-462X. Dostupné z: doi:10.3389/fpls.2022.1027608
- [83] LI, Zhenxia, Qingfei LI, Ruijing LI, Yafei ZHAO, Jiahui GENG a Guangyin WANG. Physiological responses of lettuce (*Lactuca sativa* L.) to microplastic pollution. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2020, **27**(24), 30306–30314. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-09349-0
- [84] JUNG, Youn Soo, Vanitha SAMPATH, Mary PRUNICKI, Juan AGUILERA, Harry ALLEN, Desiree LABEAUD, Erika VEIDIS, Michele BARRY, Barbara ERNY, Lisa PATEL, Cezmi AKDIS, Mubeccel AKDIS a Kari NADEAU. Characterization and regulation of microplastic pollution for protecting planetary and human health. *Environmental Pollution* [online]. 2022, **315**, 120442. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2022.120442
- [85] SUN, Jing, Xiaohu DAI, Qilin WANG, Mark C.M. VAN LOOSDRECHT a Bing-Jie NI. Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal.

- Water Research* [online]. 2019, **152**, 21–37. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2018.12.050
- [86] PARK, Hanbai a Beomseok PARK. Review of Microplastic Distribution, Toxicity, Analysis Methods, and Removal Technologies. *Water* [online]. 2021, **13**(19), 2736. ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w13192736
- [87] AVIO, Carlo Giacomo, Stefania GORBI a Francesco REGOLI. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research* [online]. 2017, **128**, 2–11. ISSN 01411136. Dostupné z: doi:10.1016/j.marenvres.2016.05.012
- [88] CHAISRIKHWUN, Boonphop, Sanong EKGASIT a Prompong PIENPINIJTHAM. Size-independent quantification of nanoplastics in various aqueous media using surfaced-enhanced Raman scattering. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2023, **442**, 130046. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2022.130046
- [89] VÉLEZ-ESCAMILLA, Lydia Yerid a Flavio F. CONTRERAS-TORRES. Latest Advances and Developments to Detection of Micro- and Nanoplastics Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Particle & Particle Systems Characterization* [online]. 2022, **39**(3), 2100217. ISSN 0934-0866. Dostupné z: doi:10.1002/ppsc.202100217
- [90] ALI, Imran, Qianhui CHENG, Tengda DING, Qian YIGUANG, Zhang YUECHAO, Huibin SUN, Changsheng PENG, Iffat NAZ, Juying LI a Jingfu LIU. Micro- and nanoplastics in the environment: Occurrence, detection, characterization and toxicity – A critical review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, **313**, 127863. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.127863
- [91] OKEKE, Emmanuel Sunday, Onome EJEROMEDOGHENE, Charles Izuma ADDEY, Edidiong Okokon ATAKPA, Semiu Folaniyi BELLO, Timothy Prince Chidike EZEORBA, Kingsley Ikechukwu CHUKWUDOZIE a Charles Obinwanne OKOYE. Panacea for the nanoplastic surge in Africa: A state-of-the-art review. *Heliyon* [online]. 2022, **8**(11), e11562. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2022.e11562
- [92] PIETROIUSTI, Antonio, Luisa CAMPAGNOLO a Bengt FADEEL. Interactions of Engineered Nanoparticles with Organs Protected by Internal Biological Barriers. *Small* [online]. 2013, **9**(9–10), 1557–1572. ISSN 16136810. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201201463
- [93] KIHARA, Shinji, Ingo KÖPER, Jitendra P. MATA a Duncan J. MCGILLIVRAY. Reviewing nanoplastic toxicology: It's an interface problem. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2021, **288**, 102337. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2020.102337
- [94] GONG, Han, Ruixue LI, Feng LI, Xiaowen GUO, Lijie XU, Lu GAN, Muting YAN a Jun WANG. Toxicity of nanoplastics to aquatic organisms: Genotoxicity, cytotoxicity, individual level and beyond individual level. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2023, **443**, 130266. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2022.130266

- [95] ATUGODA, Thilakshani, Hansika PIYUMALI, Hasintha WIJESEKARA, Christian SONNE, Su Shiung LAM, Kushani MAHATANTILA a Meththika VITHANAGE. Nanoplastic occurrence, transformation and toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2023, **21**(1), 363–381. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-022-01479-w
- [96] HUA, Zhengdong, Sirui MA, Zhuozhi OUYANG, Peng LIU, Hong QIANG a Xuetao GUO. The review of nanoplastics in plants: Detection, analysis, uptake, migration and risk. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2023, **158**, 116889. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2022.116889
- [97] NG, Ee-Ling, Esperanza HUERTA LWANGA, Simon M. ELDRIDGE, Priscilla JOHNSTON, Hang-Wei HU, Violette GEISSEN a Deli CHEN. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **627**, 1377–1388. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.01.341
- [98] ZHOU, Pingfan, Liuwei WANG, Jing GAO, Yaqi JIANG, Muhammad ADEEL a Deyi HOU. Nanoplastic–plant interaction and implications for soil health. *Soil Use and Management* [online]. 2023, **39**(1), 13–42. ISSN 0266-0032. Dostupné z: doi:10.1111/sum.12868
- [99] S. K., Ashwini a George K. VARGHESE. Environmental forensic analysis of the microplastic pollution at “Nattika” Beach, Kerala Coast, India. *Environmental Forensics* [online]. 2020, **21**(1), 21–36. ISSN 1527-5922. Dostupné z: doi:10.1080/15275922.2019.1693442
- [100] LI, Jingyi, Huihui LIU a J. PAUL CHEN. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* [online]. 2018, **137**, 362–374. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.12.056
- [101] KURNIAWAN, Tonni Agustiono, Ahtisham HAIDER, Hafiz Muhammad AHMAD, Ayesha MOHYUDDIN, Hafiz Muhammad UMER ASLAM, Sohail NADEEM, Mohsin JAVED, Mohd Hafiz Dzarfan OTHMAN, Hui Hwang GOH a Kit Wayne CHEW. Source, occurrence, distribution, fate, and implications of microplastic pollutants in freshwater on environment: A critical review and way forward. *Chemosphere* [online]. 2023, **325**, 138367. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2023.138367
- [102] ADARSH, U.K., V.B. KARTHA, C. SANTHOSH a V.K. UNNIKRISHNAN. Spectroscopy: A promising tool for plastic waste management. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2022, **149**, 116534. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2022.116534
- [103] PATIL, Swapnil M., Niraj R. RANE, Paul O. BANKOLE, Prakash KRISHNAIAH, Yongtae AHN, Young-Kwon PARK, Krishna Kumar YADAV, Mahammed A. AMIN

- a Byong-Hun JEON. An assessment of micro- and nanoplastics in the biosphere: A review of detection, monitoring, and remediation technology. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2022, **430**, 132913. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.132913
- [104] 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
- [105] ZHANG, Yulan, Shichang KANG, Steve ALLEN, Deonie ALLEN, Tanguang GAO a Mika SILLANPÄÄ. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews* [online]. 2020, **203**, 103118. ISSN 00128252. Dostupné z: doi:10.1016/j.earscirev.2020.103118
- [106] CALDWELL, Jessica, Patricia TALADRIZ-BLANCO, Roman LEHNER, Andriy LUBSKYY, Roberto Diego ORTUSO, Barbara ROTHEN-RUTISHAUSER a Alke PETRI-FINK. The micro-, submicron-, and nanoplastic hunt: A review of detection methods for plastic particles. *Chemosphere* [online]. 2022, **293**, 133514. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2022.133514
- [107] SILVA, Ana B., Ana S. BASTOS, Celine I.L. JUSTINO, João P. DA COSTA, Armando C. DUARTE a Teresa A.P. ROCHA-SANTOS. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2018, **1017**, 1–19. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2018.02.043
- [108] BARUAH, A., A. SHARMA, S. SHARMA a R. NAGRAIK. An insight into different microplastic detection methods. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2022, **19**(6), 5721–5730. ISSN 1735-1472. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-021-03384-1
- [109] SOROLLA-ROSARIO, Débora, Julio LLORCA-PORCEL, Mónica PÉREZ-MARTÍNEZ, Dolores LOZANO-CASTELLÓ a Agustín BUENO-LÓPEZ. Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2022, **10**(1), 106886. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2021.106886
- [110] KÜHN, Susanne, Albert VAN OYEN, Andy M. BOOTH, André MEIJBOOM a Jan A. VAN FRANEKER. Marine microplastic: Preparation of relevant test materials for laboratory assessment of ecosystem impacts. *Chemosphere* [online]. 2018, **213**, 103–113. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.032
- [111] MAGRÌ, Davide, Paola SÁNCHEZ-MORENO, Gianvito CAPUTO, Francesca GATTO, Marina VERONESI, Giuseppe BARDI, Tiziano CATELANI, Daniela GUARNIERI, Athanassia ATHANASSIOU, Pier Paolo POMPA a Despina FRAGOULI. Laser Ablation as a Versatile Tool To Mimic Polyethylene Terephthalate

- Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano* [online]. 2018, **12**(8), 7690–7700. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.8b01331
- [112] TEWARI, Arundhati, Husein ALMUHTARAM, Michael J. MCKIE a Robert C. ANDREWS. Microplastics for Use in Environmental Research. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2022, **30**(10), 4320–4332. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-022-02519-w
- [113] WANG, Ting, Yini MA a Rong JI. Aging Processes of Polyethylene Mulch Films and Preparation of Microplastics with Environmental Characteristics. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2021, **107**(4), 736–740. ISSN 0007-4861. Dostupné z: doi:10.1007/s00128-020-02975-x
- [114] SEGHERS, John, Elzbieta A. STEFANIAK, Rita LA SPINA, Claudia CELLA, Dora MEHN, Douglas GILLILAND, Andrea HELD, Ulf JACOBSSON a Håkan EMTEBORG. Preparation of a reference material for microplastics in water—evaluation of homogeneity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2022, **414**(1), 385–397. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-021-03198-7
- [115] JEYAVANI, Jeyaraj, Ashokkumar SIBIYA, Sundaresan BHAVANIRAMYA, Shahid MAHBOOB, Khalid A. AL-GHANIM, Zaib-un NISA, Mian Nadeem RIAZ, Marcello NICOLETTI, Marimuthu GOVINDARAJAN a Baskaralingam VASEEHARAN. Toxicity evaluation of polypropylene microplastic on marine microcrustacean *Artemia salina*: An analysis of implications and vulnerability. *Chemosphere* [online]. 2022, **296**, 133990. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2022.133990
- [116] MATSUEDA, Mai, Marco MATTONAI, Itsuko IWAI, Atsushi WATANABE, Norio TERAMAE, William ROBBERSON, Hajime OHTANI, Young-Min KIM a Chuichi WATANABE. Preparation and test of a reference mixture of eleven polymers with deactivated inorganic diluent for microplastics analysis by pyrolysis-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2021, **154**, 104993. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2020.104993
- [117] VICENTINI, Denice Schulz, Diego José NOGUEIRA, Silvia Pedroso MELEGARI, Miriam ARL, Jéssica Schweitzer KÖERICH, Luiza CRUZ, Naiara Mottim JUSTINO, Bianca Vicente OSCAR, Rodrigo Costa PUERARI, Marlon Luiz Neves DA SILVA, Carmen SIMIONI, Luciane Cristina OURIQUES, Marcelo Seleme MATIAS, Armando Borges CASTILHOS JUNIOR a William Gerson MATIAS. Toxicological Evaluation and Quantification of Ingested Metal-Core Nanoplastic by *Daphnia magna* Through Fluorescence and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Methods. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2019, **38**(10), 2101–2110. ISSN 0730-7268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.4528
- [118] JIN, Lin, Curtis W JARAND, Mark L BRADER a Wayne F REED. Angle-dependent effects in DLS measurements of polydisperse particles. *Measurement Science and*

- Technology* [online]. 2022, **33**(4), 045202. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6501/ac42b2
- [119] DE LA CALLE, Inmaculada, Diego SOTO-GÓMEZ, Paula PÉREZ-RODRÍGUEZ a J. Eugenio LÓPEZ-PERIAGO. Particle Size Characterization of Sepia Ink Eumelanin Biopolymers by SEM, DLS, and AF4-MALLS: a Comparative Study. *Food Analytical Methods* [online]. 2019, **12**(5), 1140–1151. ISSN 1936976X. Dostupné z: doi:10.1007/s12161-019-01448-0
- [120] KAAL, Erwin a Hans-Gerd JANSSEN. Extending the molecular application range of gas chromatography. *Journal of Chromatography A* [online]. 2008, **1184**(1–2), 43–60. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2007.11.114
- [121] EITZEN, Lars, Sophia PAUL, Ulrike BRAUN, Korinna ALTMANN, Martin JEKEL a Aki Sebastian RUHL. The challenge in preparing particle suspensions for aquatic microplastic research. *Environmental Research* [online]. 2019, **168**, 490–495. ISSN 00139351. Dostupné z: doi:10.1016/j.envres.2018.09.008
- [122] VOGEL, Kristina, Ren WEI, Lara PFAFF, Daniel BREITE, Hassan AL-FATHI, Christian ORTMANN, Irina ESTRELA-LOPIS, Tom VENUS, Agnes SCHULZE, Hauke HARMS, Uwe T. BORNSCHEUER a Thomas MASKOW. Enzymatic degradation of polyethylene terephthalate nanoplastics analyzed in real time by isothermal titration calorimetry. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **773**, 145111. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145111
- [123] RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, Ana G., J. Alejandro MUÑOZ-TABARES, J. Cristobal AGUILAR-GUZMÁN a Rafael VAZQUEZ-DUHALT. *A novel and simple method for polyethylene terephthalate (PET) nanoparticle production* [online]. B.m.: Royal Society of Chemistry. 2019. ISSN 20518161. Dostupné z: doi:10.1039/c9en00365g