



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FTIR ANALÝZA PŮD S OBSAHEM PLASTŮ A MIKROPLASTŮ

FTIR ANALYSIS OF SOILS CONTAINING PLASTICS AND MICROPLASTICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lenka Sinčáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1668/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Lenka Sinčáková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

FTIR analýza půd s obsahem plastů a mikroplastů

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše zaměřená na využití FTIR pro analýzu půd kontaminovanými plasty a mikroplasty.
2. Aplikace FTIR metod pro identifikaci plastů a mikroplastů v půdách
3. Analýza modelových půd s mikroplasty a reálných vzorků půd s využitím FTIR.
4. Vyhodnocení dat a interpretace výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Lenka Sinčáková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Táto bakalárska práca pojednáva o zdrojoch mikroplastov v pôdach, ich potenciálnej toxicite pre človeka aj životné prostredie, ako aj interakcii pôda-plast. Poskytuje prehľad najbežnejších metód využívaných ku kvalitatívnej ako aj kvantitatívnej charakterizácii mikroplastov v pôdach so zameraním na FTIR spektrometriu. Experimentálna časť sa zaoberá vyhodnotením reálnych vzoriek pôd s využitím ATR-FTIR na základe kalibračných závislostí zo zmesí modelových pôd a mikroplastov, ako aj vyhodnotením validačných modelov modelových zmesí pre obsah uhlíku.

Abstract

This bachelor thesis deals with the sources of microplastics in soils, their potential toxicity for men as well as the environment and soil-plastic interaction. It provides an overview of methods that are commonly used for qualitative and quantitative characterisation of microplastics in soils with focus on FTIR spectrometry. In the experimental part, real soil samples were evaluated with the use of ATR-FTIR based on model soils-microplastics mixtures calibrations. Validation models for model mixtures and carbon content were also evaluated.

Kľúčové slová

plasty, mikroplasty, pôda, FTIR, ATR-FTIR, PET, PHB

Key words

plastics, microplastics, soil, FTIR, ATR-FTIR, PET, PHB

Citácia

SINČÁKOVÁ, Lenka. *FTIR analýza pŕd s obsahem plastŕ a mikroplastŕ*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131281>. Bakalárská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

Prehlásenie

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

.....

Lenka Sinčáková

PodĀkovanie

Na tomto mieste by som chcela poĀakovať Mgr. Helene Doležalovej Weissmannovej, Ph.D. za jej odborné vedenie, čas, ochotu a trpezlivosť pri spracovávaní bakalárskej práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČASŤ	7
2.1 Plasty	7
2.2 Mikroplasty.....	8
2.2.1 Rozdelenie	8
2.2.2 Zdroje a výskyt.....	8
2.2.3 Toxicita.....	9
2.2.4 Mikroplasty v pôde.....	10
2.3 Prehľad možností identifikácie mikroplastov	11
2.3.1 Vizuálna identifikácia	11
2.3.2 Pyrolýza GC/MS	12
2.3.3 Termogravimetrická analýza (TGA)	12
2.3.4 Protónová nukleárna magnetická rezonancia	12
2.3.5 Ramanova spektrometria.....	12
2.3.6 FTIR spektrometria	14
2.3.7 Porovnanie metód.....	19
2.4 Analýza pôd s využitím FTIR spektrometrie	21
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	23
3.1 Prístroje a zariadenia	23
3.2 Vzorky	23
3.3 Príprava a postup merania	24
3.4 Vyhodnotenie dát.....	25
3.5 Výsledky a diskusia	26
3.5.1 Kalibrácia	28
3.5.2 Validácia.....	38
3.5.3 Reálne pôdy.....	42
4. ZÁVER	46
5. ZDROJE.....	47
6. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	52

1. ÚVOD

Od prvej prípravy plastového materiálu sa plasty stali neodmysliteľnou súčasťou nášho života. Poskytujú výhodné vlastnosti pre širokú škálu použitia v oblasti obalových materiálov, stavebníctva, dopravy či poľnohospodárstva, uplatňujú sa však aj v mnohých iných oblastiach. Veľký problém predstavujú takzvané jednorázové plasty, ktoré sú aj napriek snahám o minimalizáciu ich použitia stále hojne využívané.

S problematikou plastov je neodmysliteľne spätá aj problematika mikroplastov, na ktorú sa v posledných rokoch kladie čoraz väčší dôraz. Prakticky všetky plasty, ktoré sa dostanú do životného prostredia, postupne degradujú a rozpadajú sa na menšie plastové fragmenty – mikroplasty. Tie sú v posledných rokoch predmetom štúdia nielen z hľadiska environmentálnej záťaže, ale aj možných negatívnych dôsledkov na ľudské zdravie. V súčasnosti sa najväčšia pozornosť venuje izolácii a charakterizácii mikroplastov z akvatických systémov, koncentrácia mikroplastov v pôdach však v posledných rokoch tiež narastá významnou mierou.

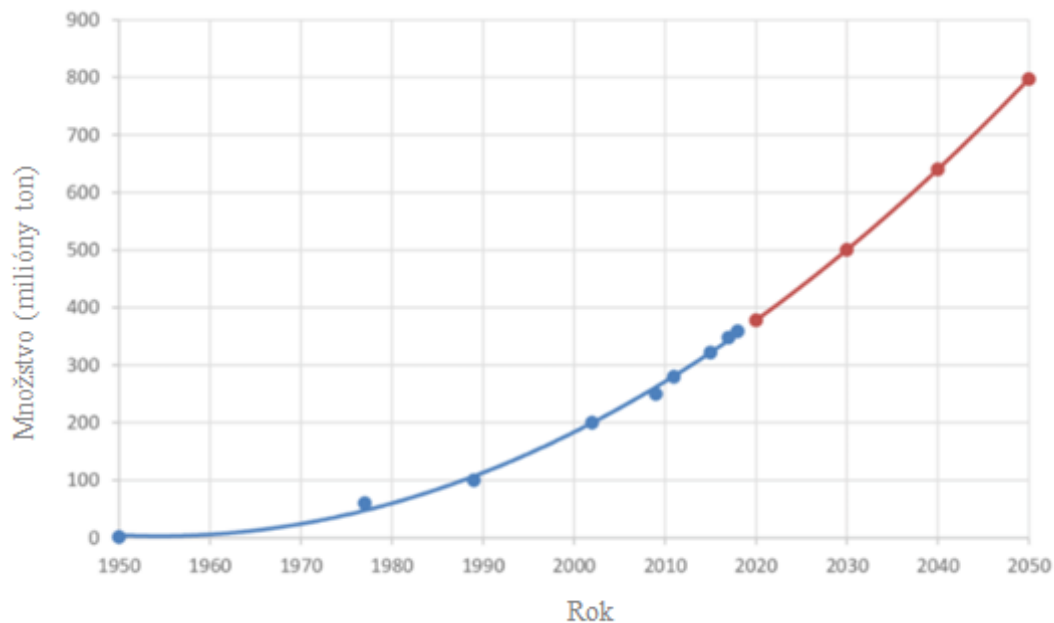
V popredí metód využívaných ku kvalitatívnej, ale i kvantitatívnej analýze mikroplastov v pôdach je infračervená spektrometria, rýchla a spoľahlivá metóda schopná analyzovať veľké množstvo vzoriek. Jej nespornou výhodou je aj nedeštruktívnosť voči analyzovaným vzorkám.

Táto práca si kladie za cieľ predstaviť problematiku pôd kontaminovaných mikroplastami a predstaviť dostupné analytické metódy, ktoré je možné použiť k analýze týchto mikroplastov. Ďalej je to aplikácia FTIR spektrometrie pre charakterizáciu mikroplastov. Súčasťou práce je meranie a vyhodnotenie modelových a reálnych vzoriek pôd za účelom posúdenia vhodnosti použitia ATR-FTIR pre identifikáciu mikroplastov v pôdach.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Plasty

Plasty predstavujú ľahký, odolný a trvácny materiál a patria v súčasnosti k najpoužívanejším látkam. Vďaka svojim vlastnostiam postupne vytlačili drevo, kov a ostatné v minulosti často využívané materiály. Jedná sa o polymérne látky organického pôvodu, obsahujúce okrem základnej polymérnej zložky aj ďalšie aditíva (plastifikátory), pridávané za účelom zlepšenia vlastností plastu. Ich produkcia vzrástla za posledné roky dramaticky, a to z 0,5 miliónu tony ročne v roku 1960 na 300 milión ton ročne v roku 2013 [1]. Nárast globálnej produkcie plastov v posledných rokoch je zrejmy z Obrázku 1.



Obrázok 1: Globálna produkcia plastov - 1950-2018 (modrou) a predpokladaná produkcia 2020-2050 (červenou) [2]

Z celkového množstva vyrobených plastov je asi 40% určených na balenie, ide teda o jednorázové plasty, a z tohto množstva sú iba dve tretiny recyklované. Zvyšok nie je nijakým spôsobom triedený ani spracovaný a hromadí sa na skládkach, odkiaľ sa dostáva do životného prostredia [3].

Vďaka svojej odolnosti a trvácnosti sa plasty začali v posledných rokoch nekontrolovateľne hromadiť v životnom prostredí. Približne 60 – 80% svetového odpadu predstavuje plast a približne 10% ročnej produkcie končí v oceánoch [1], kde vplyvom poveternostných vplyvov degradujú. Degradácia závisí najmä od fyzikálnych aj chemických vlastností daného plastu, ale aj od prídavku plastifikátorov. Produktom tejto degradácie sú malé plastové fragmenty, ktoré sa najmä v posledných rokoch hromadia v životnom prostredí.

2.2 Mikroplasty

2.2.1 Rozdelenie

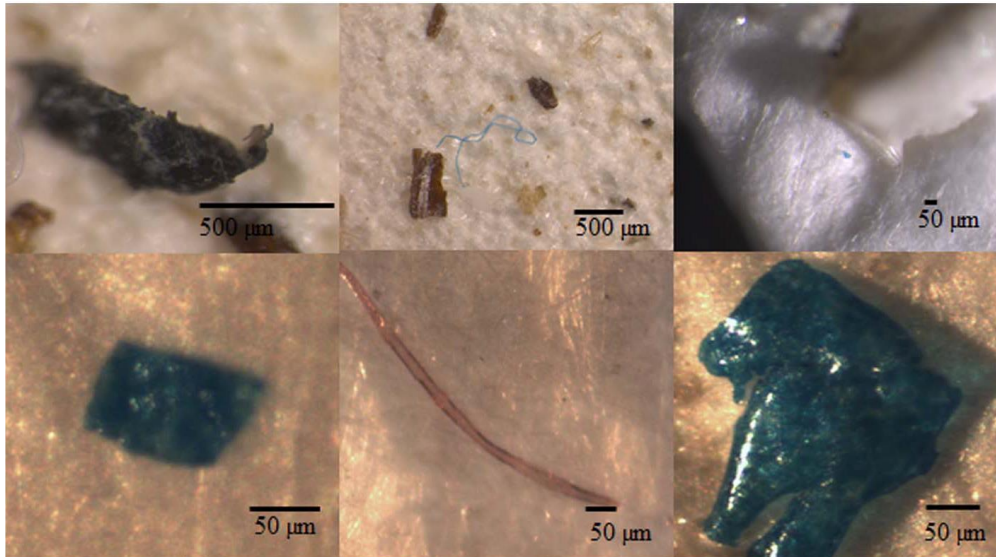
Globálne neustále sa zvyšujúca produkcia plastov, ich hromadenie v životnom prostredí a následná degradácia viedli v poslednom desaťročí k nutnosti zavedenia nového pojmu, tzv. „mikroplast“. Ako mikroplasty sú označované všetky plastové úlomky menšie ako 5 mm. Môžeme ich podľa veľkosti rozdeliť na „veľké mikroplasty“ (LMPs) o veľkosti 1 – 5 mm a „malé mikroplasty“ (SMPs) s veľkosťou častíc < 1 mm [4].

Podľa pôvodu môžeme mikroplasty rozdeliť na primárne a sekundárne. Plasty, ktoré boli primárne vyrobené vo veľkosti < 5 mm napr. ako abrazívna zložka zubných pást a iných kozmetických produktov, patria medzi primárne. Okrem kozmetických produktov sa primárne mikroplasty využívajú aj k obrusovaniu povrchových náterov a farieb [5]. Sekundárne mikroplasty vznikajú ako produkt degradácie makroplastov, hlavne plastového odpadu, a v životnom prostredí sa vyskytujú majoritne [6].

2.2.2 Zdroje a výskyt

Mikroplasty môžeme nájsť vo všetkých sférach biosféry – vo vode, pôde, aj vo vzduchu. Najväčšia pozornosť je v súčasnosti venovaná výskytu mikroplastov vo vodnom prostredí. Plasty, ktorých hustota je väčšia ako hustota vody ($1,02 \text{ g.cm}^{-3}$), klesajú k morskému dnu, kde sa usadzujú. Naproti tomu plasty o menšej hustote plávajú vo vodnom stĺpci alebo na hladine. V hojnej miere sa vyskytujú aj v sedimentoch [7]. Najčastejšie sa vyskytujú vo forme peliet, fragmentov, peny či vláken [6].

Plasty a mikroplasty môžu do životného prostredia vstupovať viacerými spôsobmi. Medzi priame vstupy môžeme zaradiť dopravu, rybolov, či turistiku. Významným zdrojom mikroplastov v moriach je aj odpadové hospodárstvo, keďže pri štandardnom čistení odpadových vôd nedochádza k separácii mikroplastov, a tie sa tak dostávajú do vodných tokov [5]. Na Obrázku 2 sú odfotené fragmenty plastov nájdené v telách morských živočíchov.



Obrázok 2: Mikroplasty nájdené v telách pstruha obecného (horné tri) a slávky jedlej (spodné tri) [8]

2.2.3 Toxicita

Okrem samotnej kontaminácie životného prostredia sa ako ďalší problém ukázal prienik mikroplastov do potravinového reťazca živočíchov. Požitie mikroplastov bolo dokumentované u celej rady morských živočíchov, počínajúc mikroskopickým zooplanktónom. Výzkum ďalej ukázal nepriamu úmernosť medzi veľkosťou mikroplastov a ich biodostupnosťou. V telách organizmov blokujú biologické a fyziologické funkcie, pričom najviac zasiahnuté bývajú gastrointestinálny trakt a reprodukčný systém [7].

Mikroplasty majú vďaka veľkému povchu vysokú schopnosť adsorpcie toxických látok prevažne hydrofóbnej povahy, ako sú polycyklické aromatické uhľovodíky (PAHs), polychlórované bifenyly (PCBs), DDT a hexachlórcyklohexán (HCH). Okrem toho, že mikroplasty tieto látky transportujú, majú aj potenciál zvyšovať ich perzistenciu v životnom prostredí [9]. Okrem toho mikroplasty samotné uvoľňujú plastifikátory, ktoré sa používajú pri spracovaní plastov na vylepšenie ich chemických a fyzikálnych vlastností [7].

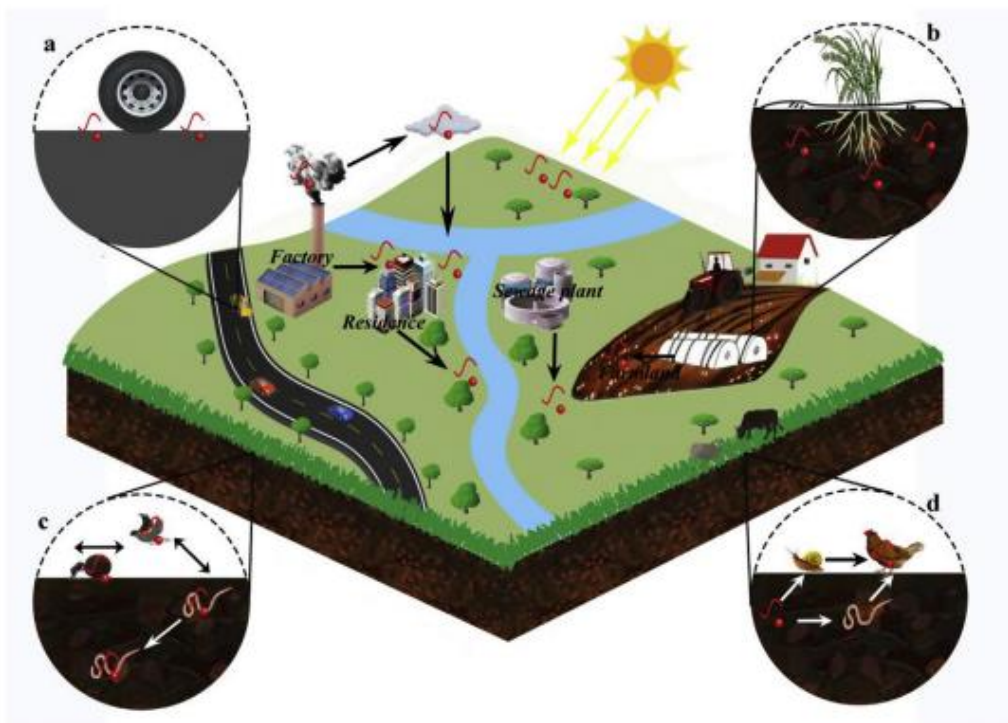
Pôsobením klimatických vplyvov sa mikroplasty v prírode rozpadajú na nanoplasty, ktoré predstavujú vďaka povahe nanočastíc väčšie environmentálne riziko [10]. Odber a následná analýza nanoplastov sú ešte náročnejšie ako u mikroplastov, preto doposiaľ neexistujú štandardizované postupy pre ich identifikáciu a kvantifikáciu. Keďže vznikajú dekompozíciou mikroplastov, dajú sa u nich predpokladať ich vlastnosti, ako napríklad schopnosť adsorbovať polutanty. Tiež produkujú viac reaktívnych kyslíkových foriem ako mikroplasty, čo má za následok väčší negatívny vplyv na organizmus [9].

2.2.4 Mikroplasty v pôde

Odkedy bol prvýkrát zaznamenaný výskyt mikroplastov v morskom prostredí, je venovaná najväčšia pozornosť práve výskytu, pôvodu a osudu týchto plastových čiastočiek. Len málo sa hovorí o akumulácii mikroplastov v pôdach a jej následkoch. Keď mikroplasty dosiahnu určitú koncentráciu v pôde, dochádza k zmene pôdných vlastností a biodiverzity [11]. Do pôdy sa dostávajú nepriamo kontaminovanými vodnými zdrojmi, zo skládok, ale aj priamo ľudskou činnosťou – napríklad degradáciou plastových odpadkov alebo mulčovaním. Významným zdrojom mikroplastov v pôdach je aj poľnohospodárstvo, najmä rôzne druhy baliacej sieťoviny.

Pôdne organizmy, ako napríklad dážďovky, tiež prispievajú k formovaniu mikroplastov, ktoré vznikajú z väčších fragmentov prechodom cez ich tráviaci trakt. Tie sa potom zachytávajú na poľnohospodárskych produktoch, napríklad na koreňovej zelenine, a dostávajú do organizmov hospodárskych zvierat, odkiaľ sa dostanú ďalej až do ľudského potravinového reťazca [11].

Prítomnosť mikroplastov má aj priamy negatívny dopad na prítomnosť hmyzu, pôdných roztočov, chvostoskoky a iné pôdne bezstavovce, ktoré pôsobia ako rozkladače organickej hmoty a ktoré ich často skonzumujú. Samotné mikroplasty, prípadne látky na nich naviazané, pôsobia toxicky na pôdnu faunu, narušujú ich črevnú mikrobiótu a v dôsledku upchávania pórov inhibujú pohyb pôdných článkonožcov [12]. Schému kolobehu mikroplastov v pôde je možné vidieť na Obrázku 3.



Obrázok 3: Zdroje a pohyb mikroplastov v pôde: červené guľôčky a vlákna predstavujú mikroplasty, šípky znázorňujú transport mikroplastov [13]

2.3 Prehľad možností identifikácie mikroplastov

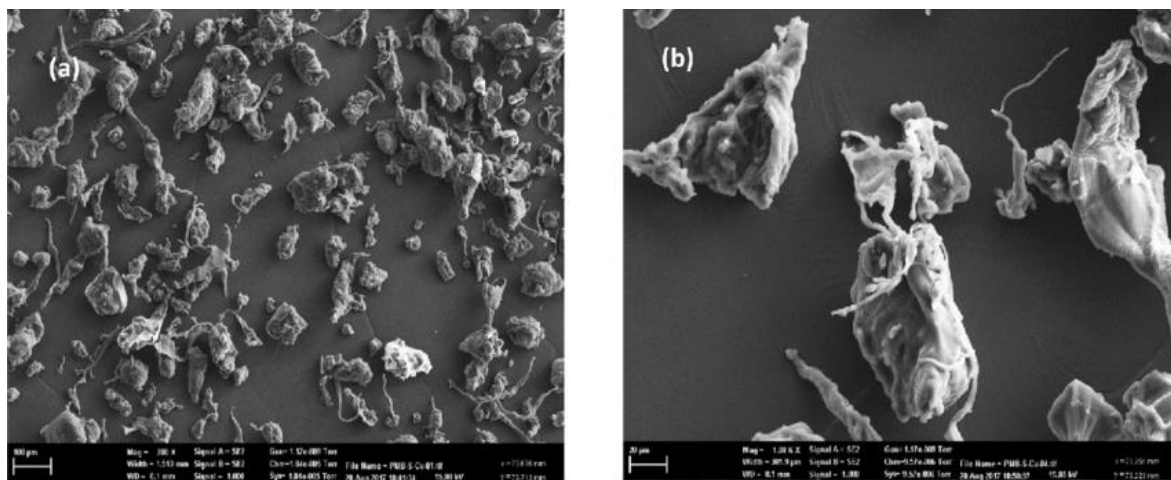
Pre plnohodnotnú identifikáciu a separáciu matrixu od mikroplastických častíc je potrebná kombinácia viacerých analytických metód. Vo všeobecnosti identifikácia mikroplastov pozostáva z dvoch krokov: fyzikálna charakterizácia potenciálnych plastov (mikroskopia), nasledovaná chemickou charakterizáciou (napr. spektroskopia), slúžiacou k potvrdeniu prítomnosti mikroplastov [6]. Väčšinu bežne používaných identifikačných metód je možné použiť po adekvátnom purifikačnom procese aj pre vzorky pôdy [14].

2.3.1 Vizuálna identifikácia

Najjednoduchšiou možnosťou vizuálnej identifikácie je identifikácia voľným okom. Táto metóda je použiteľná pre mikroplasty väčších rozmerov (>1 mm), ktoré sa farebne odlišujú od okolitého prostredia. Hoci spoľahlivosť tejto metódy je nízka a chybovosť sa pohybuje v rozmedzí 20 – 70 % a okrem toho je časovo pomerne náročná, ide o jednoduchú a lacnú metódu nevyžadujúcu žiadne prístrojové vybavenie [4].

O niečo presnejší nástroj predstavuje stereomikroskopia, ktorá poskytuje detailné informácie o povrchu a štruktúre plastových fragmentov. Metóda je použiteľná pre častice >100 μm , fragmenty o menšej veľkosti bez výraznej farby či tvaru sú ťažko identifikovateľné [15].

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) poskytuje obrázky mikroplastov o vysokom rozlíšení s minimom šumu. Často je využívaná v kombinácii s energetickou disperznou spektroskopiou (EDS), vhodnou k získaniu informácií o prvkovom zložení plastov [6]. Na Obrázku 4 sa nachádzajú SEM snímky polyetylénu o rôznom zväčšení.



Obrázok 4: SEM snímky PE častíc: (a) zväčšenie 200x; (b) zväčšenie 1000x [16]

2.3.2 Pyrolýza GC/MS

Plynová chromatografia (GC) v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou (MS) predstavuje účinný nástroj k zisteniu chemického zloženia potenciálnych mikroplastov pomocou analýzy produktov ich tepelného rozkladu, ktorý prebieha v inertnej atmosfére. Kúsky polyméru sú separované na základe ich veľkosti a polarity plynovou chromatografiou za použitia hmotnostného detektora [17]. Polymérny pôvod častíc je potvrdený porovnaním výsledných pyrogramov so vzorovými spektrami jednotlivých polymérov. Najväčšie obmedzenie spočíva v nutnosti jednotlivej analýzy častíc, čo výrazne limituje veľkosť analyzovaných častíc [18]. Jedná sa o deštruktívnu metódu, znemožňujúcu ďalšiu analýzu [17]. Ak je pred konečnou pyrolýzou zaradený krok tepelnej desorpcie, je možné analyzovať aj organické aditíva [4].

2.3.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Ďalším druhom termálnej analýzy je termogravimerická analýza. Táto technika meria stratu hmotnosti vzorky pri zahriatí v prostredí plynu. Najčastejšie sa používa v spojení s FTIR (TGA-FTIR), diferenčnou skenovacou kalorimetriou (TGA-DSC) alebo hmotnostnou spektrometriou (TGA-MS) [19]. Diferenčná skenovacia kalorimetria (DSC) je relatívne rýchla a jednoduchá, vyžaduje však referenčné materiály. Tie sú dostupné najmä pre určité špecifické primárne mikroplasty, ako napríklad PE guľičky [6]. Pri kombinácii TGA-FTIR sú kontinuálne monitorované plynné produkty pyrolýzy a sledované zmeny v zložení plynu. Kvantitatívna analýza je možná za použitia štandardov a kalibrácie na charakteristický pik pri špecifickej teplote rozkladu [19].

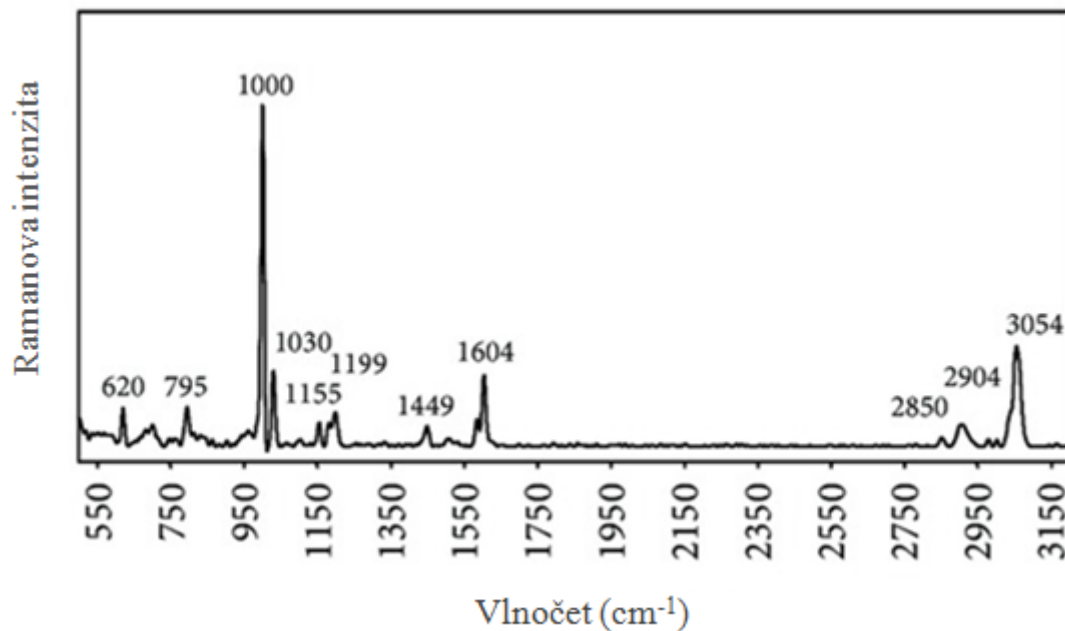
2.3.4 Protónová nukleárna magnetická rezonancia

Protónová nukleárna magnetická rezonancia je pomerne nová technika, ktorá nezávisí na veľkosti častíc a umožňuje kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu. Vzorky sú rozpustené v rozpúšťadle a následne analyzované NMR spektrometrom. Jedná sa o finančne nenáročnú a rýchlu metódu (približne 1 meranie za minútu), pred analýzou je však potrebné zo vzorky kompletne odstrániť organický materiál, aby nedochádzalo k prekrytiu signálu. Purifikačný proces je teda veľmi dôležitý. Keďže úplné odstránenie organického filmu bez poškodenia mikroplastu je u pôdnych vzoriek nerealizovateľné, je táto metóda pre tieto vzorky nevhodná [14].

2.3.5 Ramanova spektrometria

Ramanova spektrometria patrí k najspôľahlivejším metódam používaným celosvetovo k identifikácii mikroplastických častíc. Je založená na princípe ožiarenia vzorky monochromatickým laserovým zdrojom svetla, vlnové dĺžky takéhoto lúča sa väčšinou pohybujú v rozmedzí 500 – 800 nm. Priemer laserového lúča je pri tom priamo úmerný veľkosti novej identifikovanej častice [4].

Vibračné, rotačné a ďalšie nízko-frekvenčné interakcie svetla s molekulami a atómami môžu viesť k dvom typom rozptylov: Rayleighovmu elastickému rozptylu fotónov alebo k neelastickému Ramanovmu rozptylu. Ten vykazuje iba veľmi malé množstvo fotónov, ktoré sa rozptýlia pri odlišnej frekvencii, než s akou dopadli. Tento takzvaný Ramanov posun je detekovateľný a výstupom Ramanovej spektrometrie sú spektrá, ktoré je možné porovnať s referenčnými spektrami jednotlivých polymérov [4]. Ramanove spektrum polystyrénu je zobrazené na Obrázku 5.



Obrázok 5: Ramanove spektrum polystyrénu [20]

Ramanova spektrometria je povrchová technika, ktorá je často spojená s mikroskopiou. Identifikácia veľmi malých častíc (<1 μm) je možná pomocou mikro-Ramanovej spektrometrie. Ramanova spektrometria môže byť použitá aj pre spracovanie obrazu, a to pomocou priameho a hyperspektrálneho zobrazovania, ktoré umožňuje buď vytvoriť obraz znázorňujúci rozloženie celej zlúčeniny, alebo rozdeliť a identifikovať viac zlúčenín. Ramanova analýza teda nielenže pomáha identifikovať plasty, ale poskytuje aj profil zloženia jednotlivých vzoriek [6].

Táto metóda môže byť takisto použitá spolu s laserovou mikroskopiou, čo je užitočné hlavne pri lokácii polymérnych častíc v biologických tkanivách na subbunkovej úrovni.

Nespornou výhodou tejto metódy je nedeštruktívnosť voči vzorke. Tá zostáva nedotknutá, čo je výhodou najmä v prípade ďalšej analýzy. Tvar, veľkosť a rozmery častíc takisto nemajú na analýzu žiadny výrazný vplyv [6].

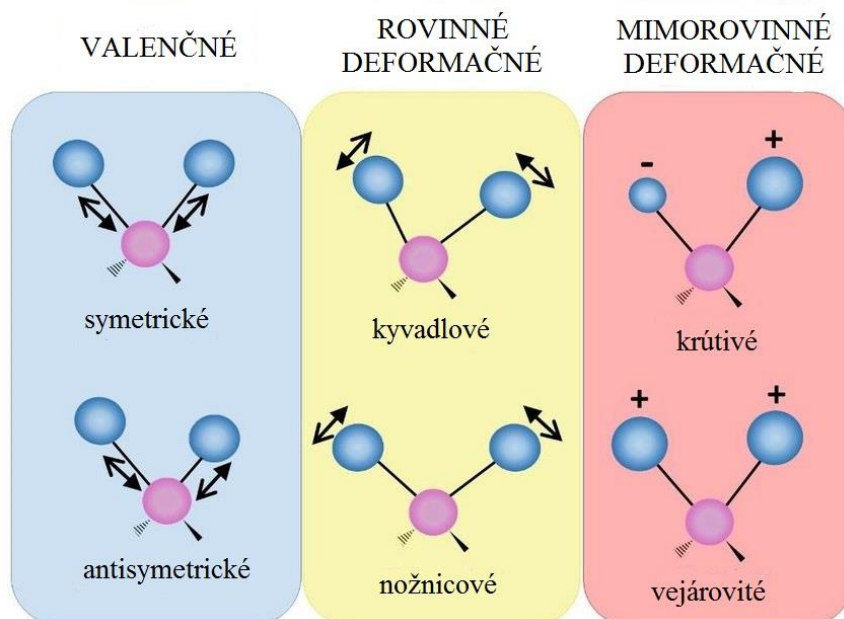
Na druhej strane, reziduá biologického pôvodu na vzorkách, ak majú fluorescenčné vlastnosti, sú laserom uvedené do excitovaného stavu a výrazne znižujú až znemožňujú interpretáciu Ramanových spektier. Nízke vlnové dĺžky, prenášajúce vysokú energiu, poskytujú vysokú intenzitu signálu, avšak aj vysokú fluorescenciu. Ramanova spektrometria je tiež obzvlášť citlivá na pigmenty a aditíva, ale aj nasorbované organické látky. Veľmi dôležitý pri tejto analytickej metóde je teda purifikačný krok k odstráneniu čo možno najväčšieho množstva biologického a organického matrixu [4].

2.3.6 FTIR spektrometria

FTIR spektrometria (infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou) patrí spolu s Ramanovou spektrometriou k najvyužívanejším metódam pre identifikáciu mikroplastov [21]. Poskytuje možnosť presnej identifikácie polymérnych mikročastíc na základe ich charakteristických IČ spektier, pričom najľahšie sú pomocou nej detekovateľné a identifikované polyméry na báze uhlíku. Okrem samotnej identifikácie je možné ju využiť aj na získanie dodatočných informácií o stave mikroplastu, napr. kyslíkaté väzby (karbonylové a i.) poskytujú informácie o zvetrávaní [6]. Vibrácie molekúl viditeľné v Ramanových spektrách nie sú viditeľné v IČ spektrách a naopak, ide teda o komplementárne metódy [4].

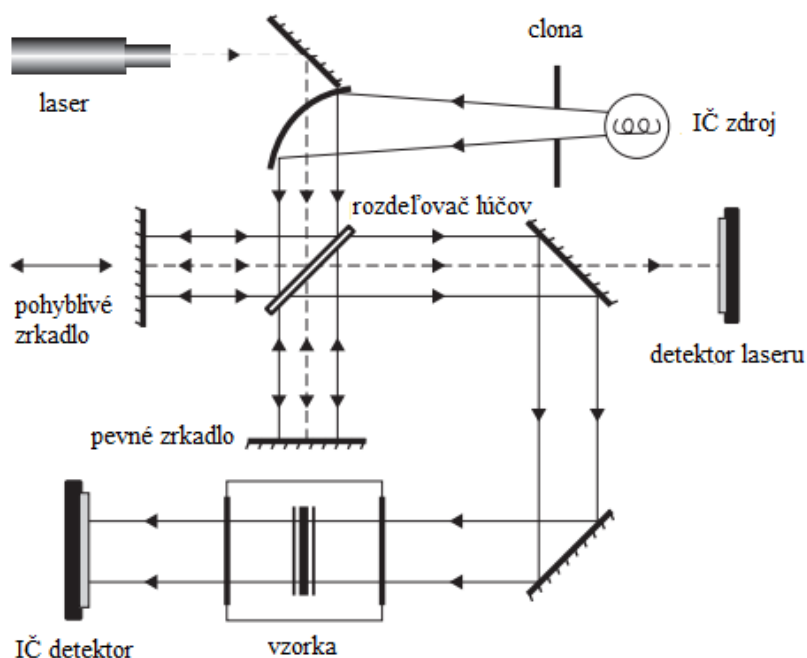
Infračervené žiarenie mení trvalý dipólový moment chemickej väzby a následne excituje molekulárne vibrácie pri interakcii so vzorkou, pričom tieto vibrácie závisia na zložení a molekulovej štruktúre látky. Energia IČ žiarenia, ktorá excituje špecifickú vibráciu, bude v závislosti na vlnovej dĺžke do určitej miery absorbovaná, čo dovoľuje merať charakteristické IČ spektrá, u polymérov vysoko špecifické. Podobne ako u Ramanovej spektrometrie, porovnanie s referenčnými spektrami je pre identifikáciu polyméru nevyhnutné. Na rozdiel od Ramanovej spektrometrie sa pred meraním IČ spektrometriou vzorky musia vysušiť, keďže voda IČ žiarenie silne absorbuje. Rovnako čierne častice silne absorbujú IČ žiarenie a ich analýza je obtiažna. Ide o nedeštruktívnu techniku s veľmi dobrou databázou nameraných dát [4][9].

Molekulárne vibrácie môžu zahŕňať zmenu v dĺžke väzby (valenčné) alebo zmenu vo väzbových uhloch (deformačné). Tie môžeme ďalej rozdeliť na rovinné a mimorovinné [22]. Prehľad možných vibračných stavov molekúl sa nachádza na Obrázku 6.



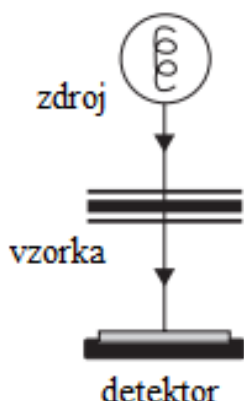
Obrázok 6: Vibračné stavy molekúl [23]

FTIR spektrometer sa skladá zo zdroja IČ žiarenia, rozdeľovača lúčov, detektora a referenčného laseru. Smer IČ lúča je ďalej regulovaný pomocou zrkadiel. Lúč zo zdroja prechádza clonou a dopadá na zrkadlo, ktoré ho nasmeruje na rozdeľovač lúčov. Svetlo z interferometru je zrkadlami nasmerované ku vzorke a je nakoniec detekované detektorom [24]. Schéma zapojenia FTIR spektrometra je na Obrázku 7.



Obrázok 7: Schéma zapojenia FTIR spektrometra [24]

2.3.6.1 Transmisná technika



Transmisná technika využíva prechod IČ lúča cez vzorku a jeho detekciu na druhej strane. Spektrá majú vysoký pomer signál-šum (SNR) a metóda je finančne nenáročná, a tiež vhodná pre vzorky všetkých skupenstiev. Jej výrazná limitácia spočíva v hrúbke vzorky a tiež v náročnej príprave vzoriek [24]. IČ žiarenie prechádza cez vzorku, preto filter, na ktorom sa mikroplasty nachádzajú, musí byť pre IČ transparentný (vhodné sú napr. filtre z oxidov hliníka) a skúmané častice musia byť dostatočne tenké ($< 100 \mu\text{m}$), aby sa zamedzilo totálnej absorpcii vo FTIR spektre [21]. Na Obrázku 8 je schéma zapojenia v transmisnom móde.

Obrázok 8: Schéma FTIR zapojenia

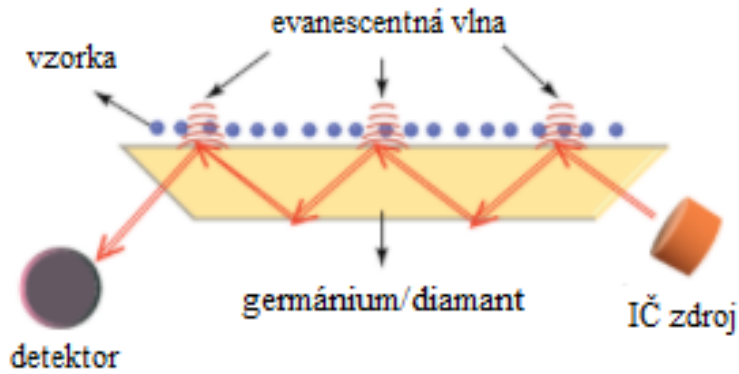
v transmisnom móde [24]

2.3.6.2 Reflekčné metódy

Vo svojom princípe predstavujú reflekčné metódy presný opak transmisnej techniky, meria sa pri nich IČ žiarenie odrazené od vzorky. Oproti transmisnej metóde je príprava vzorky výrazne jednoduchšia a meranie nie je ovplyvnené hrúbkou vzorky. Meranie je tiež rýchle a jednoduché. Inštrumentácia je však typicky finančne nákladná a pomer signál-šum je nižší ako u transmisie. Hĺbka penetrácie žiarenia do vzorky tiež nie je známa a spektrá sú výrazne ovplyvnené povrchom vzorky [24].

2.3.6.2.1 ATR-FTIR

V rámci FTIR spektrometrie je najčastejšie využívaná technika ATR (attenuated total reflection) [21]. Keď IČ lúč prechádza z kryštálu o vysokom indexe lomu na vzorku s nízkym indexom lomu, určité množstvo svetla sa odrazí naspäť, pričom pri určitom uhle dochádza k odrazeniu takmer všetkých lúčov. V takom prípade istá časť energie prenikne do malej vzdialenosti ($0,1 - 5 \mu\text{m}$) do vzorky. Túto neviditeľnú vlnu nazývame vlnou evanescentnou. V tomto bode dochádza zároveň k zníženiu intenzity odrazeného svetla. Tento jav sa nazýva zoslabená úplná reflaktancia. Určitá časť IČ žiarenia, ktorá prenikla za hranicu kryštálu, je absorbovaná vzorkou. Táto absorbanca sa prejaví v IČ spektre vzorky [24]. Schéma ATR-FTIR zapojenia je na Obrázku 9.



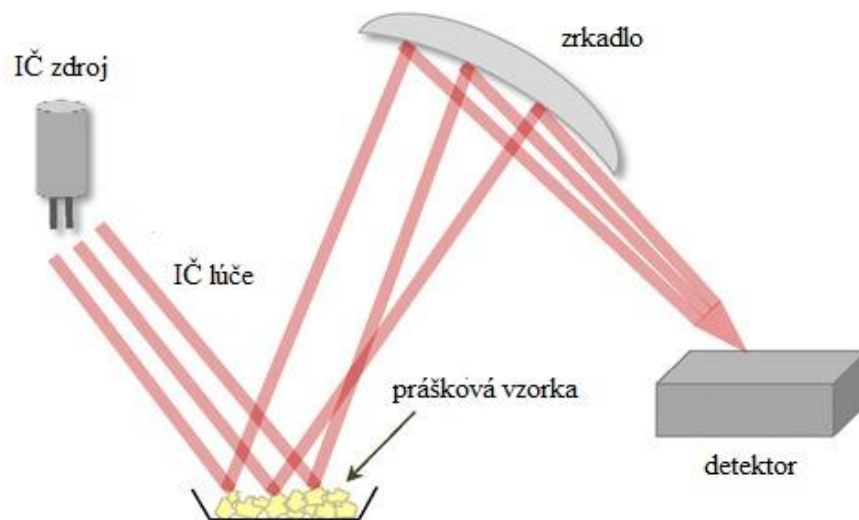
Obrázok 9: Schéma zapojenia ATR-FTIR [25]

Táto technika je, podobne ako Ramanova spektrometria, schopná analyzovať iba povrch vzoriek a jeho blízke okolie a je tiež časovo náročná, keďže sa zameriava na jednotlivé častice. Ďalšou nevýhodou je možné ulpievanie častíc na kryštále počas merania [21]. Tlak vyvolaný ATR sondou tiež môže poškodiť zvetrané a krehké mikroplasty, čo je v prírode veľmi častý jav, a okrem toho môžu častice najmenších rozmerov elektrostaticky reagovať so špičkou sondy, je teda najvhodnejšia pre častice väčších rozmerov. ATR produkuje stabilné spektrá aj v prípade nepravidelného povrchu mikroplastu [6].

Pre analýzu menších častíc je vhodná Mikro-ATR-FTIR, ktorá zostáva v popredí najspoľahlivejších a dobre reprodukovateľných metód napriek vysokým finančným nákladom [9].

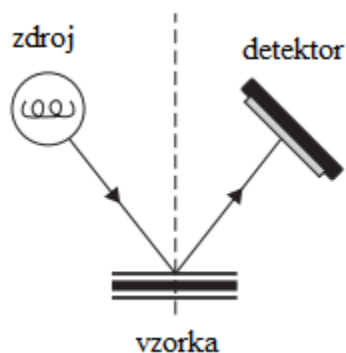
2.3.6.2.2 DRIFTS

DRIFTS (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) využíva odrazu IČ lúčov od vzorky v náhodných smeroch a zahŕňa absorpciu aj rozptyl, pričom k rozptylu dochádza v dôsledku nerovného povrchu vzorky. Táto metóda je najvhodnejšia pre pevné alebo práškové materiály. Hustota a veľkosť častíc ovplyvňujú odrazené lúče a tým aj spektrálnu intenzitu [24]. Schéma zapojenia je na Obrázku 10.



Obrázok 10: Schéma zapojenia DRIFTS, IČ lúče odrážajúce sa v náhodných smeroch a parabolické zrkadlo smerujúce ich do detektoru [26]

2.3.6.2.3 Metóda zrkadlového odrazu



Pri tomto type reflaktancie sa uhol dopadu dopadajúceho lúča rovná uhlu odrazu. Príprava vzorky je veľmi jednoduchá, toto meranie si však vyžaduje vzorku s rovným povrchom. V prípade, že vzorka obsahuje na povrchu vrstvičku iného materiálu, prechádza IČ lúč touto vrstvou a okrem reflaktancie pozorujeme aj absorbciu [24]. Na Obrázku 11 sa nachádza usporiadanie pri metóde zrkadlového odrazu.

Obrázok 11: FTIR usporiadanie

pri metóde zrkadlového odrazu [24]

2.3.6.3 FTIR mikroskopia

Malé častice sú s výhodou identifikované pomocou FTIR mikroskopie [4]. Konštrukcia IČ mikroskopu je v princípe rovnaká ako u bežného optického mikroskopu. Žiarenie zo spektrometra je nasmerované na vzorku cez zrkadlá a šošovky a žiarenie je zo vzorky následne nasmerované do detektoru, najčastejšie typu MCT (Mercury-Cadmium-Telluride). IČ mikroskopia je nákladná, výrazne však posunula IČ analýzu dopredu, umožnila analyzovať aj častice veľmi malých rozmerov a zvýšila rýchlosť a senzitivitu merania. Moderné mikroskopy umožňujú meranie v transmisnom aj reflektívnom móde [24]. Analýza celého povrchu vzorky je umožnená pomocou FTIR zobrazovania s rozšírením FPA (focal plane array), ktorá umožňuje simultánne nahrávanie niekoľkých tisíc spektier [4].

2.3.7 Porovnanie metód

Zďaleka najvyužívanejšími technikami k identifikácii mikroplastov sú Ramanova spektrometria a FTIR spektrometria. Obe metódy používajú elektromagnetické žiarenie a využívajú molekulárne vibrácie, vďaka ich rozdielnemu prístupu merajú však rôzne typy väzieb [17]. Ramanova spektrometria poskytuje lepšiu odozvu nepolárnych väzieb (C-C, S-S), zatiaľ čo FTIR umožňuje jasnejšiu identifikáciu polárnych skupín, čím sa tieto techniky dopĺňajú [9].

Ramanova spektrometria zdieľa niektoré výhody s FTIR, ako napríklad nedeštruktívnosť, potrebu malého množstva vzorky, či šetrnosť k životnému prostrediu. Vykazuje lepšie priestorové rozlíšenie, širšie spektrálne pokrytie a užšie spektrálne pásy. Nie je tiež na rozdiel od FTIR ovplyvnená tvarom, veľkosťou a hrúbkou častíc. Nie je citlivá na vodu a atmosférický CO₂. Na druhú stranu, je časovo náročnejšia, náchylná na fluorescenčnú interferenciu organických častíc a pigmentov, ktoré sa nachádzajú v polyméroch, a môže spôsobovať zahrievanie vzorky vďaka použitiu laserového zdroja žiarenia. Má tiež nízky pomer signál-šum. Čierne častice nie je možné s použitím FTIR uspokojivo analyzovať, vďaka vysokej absorpcii IČ žiarenia poskytujú neidentifikovateľné spektrá. Fluorescenčná interferencia pri Ramanovej spektrometrii môže predstavovať problém najmä pri vzorkách pôdy, obsahujúcich vysoký podiel organickej hmoty. Obe metódy vyžadujú purifikačný proces pred zakoncentrovaním na filtry, na ktorom prebieha analýza. Pre pevné vzorky, ako sú aj vzorky pôdy, toto predstavuje výrazné zníženie množstva vzorky, ktoré môže byť spracované [27] [14].

Ramanova spektrometria umožňuje identifikáciu častíc až do veľkosti 1 μm [6], zatiaľ čo s pomocou IČ mikroskopie sa bežne identifikujú častice o veľkosti 10 – 500 μm [14]. Hoci FTIR môže teoreticky analyzovať častice až do veľkosti 10 μm (šírka IČ lúča), častice tejto veľkosti často vyžadujú opakované analýzy alebo produkujú nejasné výsledky, preto je táto metóda prakticky použiteľná pre častice > 50 μm [17]. Častice > 500 μm je možné analyzovať s pomocou ATR-FTIR [14].

Prehľad výhod a limitácií jednotlivých metód sa nachádza v Tabuľke 1.

Tabuľka 1: Prehľad výhod a limitácií najbežnejších analytických metód [10] [6] [28]

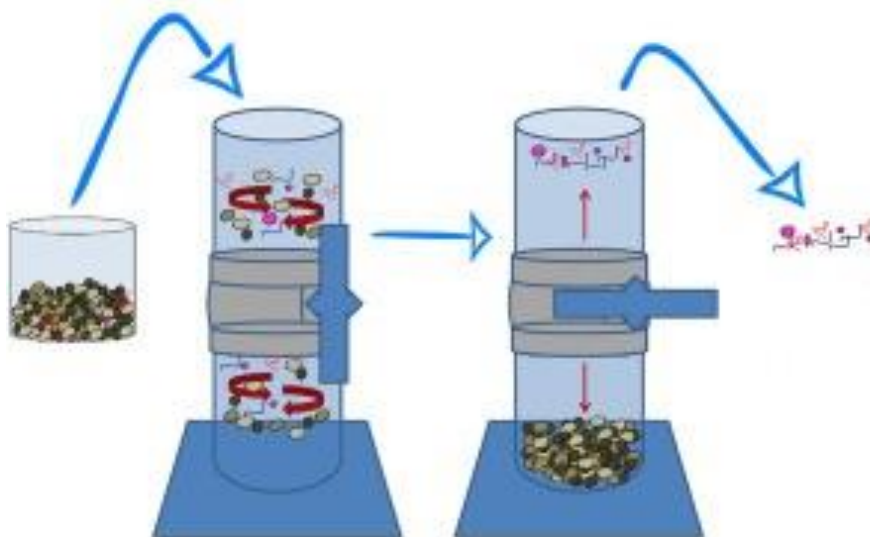
	Výhody	Limitácie
Mikroskopia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ jednoduchá a rýchla ▪ lacná 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ vysoká pravdepodobnosť falošne pozitívneho výsledku ▪ žiadne informácie o zložení polyméru
Pyrolýza GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ senzitivita, spoľahlivosť ▪ analýza spolu s organickými aditívami bez nutnosti použitia rozpúšťadiel 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ deštruktívna metóda ▪ naraz je možné analyzovať iba 1 časticu o určitej hmotnosti ▪ databáza dostupná iba pre určité polyméry (napr. PE, PP)
Ramanova spektrometria	<ul style="list-style-type: none"> ▪ bezkontaktná analýza ▪ nedeštruktívna metóda ▪ až do veľkosti 1 μm ▪ minimalizácia falošne negatívnych výsledkov ▪ vylúčenie možnosti falošne pozitívnych výsledkov ▪ nízka senzitivita k vode ▪ možnosť analýzy čiernych a netransparentných častíc 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ drahá inštrumentácia ▪ pracná a časovo náročná ▪ interferencia s pigmentami, biologickými, anorganickými i organickými nečistotami ▪ vyžaduje purifikáciu ▪ dôležité sú parametre analýzy (vlnová dĺžka, parametre lasera, ...)
FTIR spektrometria	<ul style="list-style-type: none"> ▪ možnosť automatickej analýzy (FPA) ▪ až do veľkosti 10 μm ▪ nedeštruktívna metóda ▪ minimalizácia falošne negatívnych výsledkov ▪ vylúčenie možnosti falošne pozitívnych výsledkov ▪ spoľahlivá 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ drahá inštrumentácia ▪ kontaktná metóda (ATR-FTIR) ▪ pracná a časovo náročná ▪ vzorky musia byť IČ-aktívne ▪ vyžaduje vysušenie vzorky ▪ interferencia s časticami matrixu

2.4 Analýza pôd s využitím FTIR spektrometrie

Príprava a analýza pôdnych vzoriek s pomocou FTIR spektrometrie so sebou vďaka povahe týchto vzoriek nesie určité špecifiká. Pôda je zmesou pevných častíc (organická hmota, íl, minerály) a tekutej zložky, ktorá slúži ako životné prostredie pre pôdnú faunu [13], a obsahuje organickú hmotu (SOM), a to v rozsahu od 0,02 % (púštne pôdy) do takmer 100% (bažinaté pôdy) [29]. Vysoký obsah organickej hmoty v pôde je dôsledok prítomnosti zvyškov organizmov – rastlín a živočíchov. Táto organická hmota môže byť ďalej metabolizovaná napríklad do humusu [13]. SOM sa často naviaže na častice minerálov a spojí ich do stabilných pôdnych agregátov. Po vstupe do pôdneho prostredia mikroplasty interagujú s pôdnou hmotou a zabudovávajú sa do týchto agregátov, čo spôsobuje ťažkosti pri ich izolácii [30]. Výrazne tiež obmedzuje až znemožňuje vizuálnu identifikáciu pôdnych mikroplastov a narúša signál pri použití FTIR. Ramanova spektrometria je taktiež obtiažne použiteľná z dôvodu autofluorescencie, ktorú SOM spôsobuje a na ktorú je táto metóda citlivá [29].

Prvým krokom analýzy mikroplastov je vždy vzorkovanie. Pôda predstavuje nehomogénnu matrix, ktorej mnohé zložky majú podobnú hustotu ako mikroplasty, čo komplikuje ich odber. Pri výbere lokácie treba brať do úvahy históriu miesta aj prípadné zdroje väčšieho množstva mikroplastov v podobe odpadkových košov a podobne, alebo možnú blízkosť ciest [14]. Najčastejšie sa využíva zmiešaný typ odberu – odber väčšieho objemu, obsahujúceho maticu aj plastové fragmenty, a k odstráneniu matrice dochádza až pri spracovaní vzoriek [10]. Potenciálne je možné využiť aj preosievanie cez sitá s okami podľa veľkosti plastov, týmto spôsobom však väčšinou dochádza k veľkým stratám [11].

Ďalším krokom býva hustotná flotácia za účelom odstránenia minerálnej zložky, pričom je vhodné odstrániť prípadné pôdne agregáty pred samotnou hustotnou flotáciou za pomoci ultrazvuku [29]. Matrice s vyššou hustotou (sedimenty) sa od mikroplastov ľahko oddeľujú pomocou flotácie s nasýtenými soľnými roztokmi o vysokej hustote. K tomuto účelu sa často využíva nasýtený roztok NaCl ako lacný materiál, ktorý nezaťažuje životné prostredie [4]. V tomto roztoku je možné extrahovať iba častice s nižšou hustotou než $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, ktoré plávajú na hladine, a z dôvodu nízkej hustoty tohto roztoku môže dochádzať k podceneniu obsahu mikroplastov v sedimente. K zvýšeniu hustoty sa často využívajú roztoky ZnCl_2 a NaI o rôznych koncentráciách, čo je potrebné k extrakcii mikroplastov vyšších hustôt, ako napríklad PVC [9]. Pre mikroplasty o nižších hustotách je možné použiť aj destilovanú vodu alebo filtrovanú morskú vodu [10]. Po zamiešaní a pretrepaní vyplávajú plastové fragmenty na hladinu, zatiaľ čo ťažšie častice sa usadia. Následne dochádza k odstráneniu supernatantu [4]. Obrázok 12 predstavuje schému postupu pri hustotnej flotácii mikroplastov.



Obrázok 12: Schéma hustotnej flotácie mikroplastov [31]

Alternatívou k hustotnej flotácii je elutriácia, ktorá využíva na oddelenie mikroplastov prúdenie plynu alebo kvapaliny proti smeru sedimentácie a oddeľuje častice na základe hmotnosti. Vzorka sedimentu je premiestnená do kolóny a následne je cez kolónu pustená protiprúdne voda, čo spôsobí fluidizáciu vzorky. Samotné plastové fragmenty sú od matrice oddelené pomocou prevzdušnenia v spodnej časti kolóny. Mikroplasty sa uchytia na site, extrahujú s NaI a centrifugujú. Posledným krokom je vákuová filtrácia cez membránový filter [32].

Posledným krokom je purifikácia vzorky. Z povrchu mikroplastových častíc je odstránený biofilm a iné nasorbované častice. Najšetnejší spôsob je jednoduché premývanie vo vode. Ďalšou možnosťou je ultrazvukové čistenie, ktoré však môže viesť najmä u starších plastov k degradácii a vzniku ďalších sekundárnych mikroplastov. Peroxid vodíku (30 %) sa takisto používa k odstráneniu organického filmu na časticiach. Vzorku treba pred meraním tiež vysušiť [29].

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Prístroje a zariadenia

Experimentálna časť bakalárskej práce bola meraná pomocou prístroja ALPHA II od nemeckej spoločnosti Bruker s využitím modulu ATR, ktorý sa nachádza na Obrázku 13.



Obrázok 13: FTIR spektrometer ALPHA II (Bruker)

3.2 Vzorky

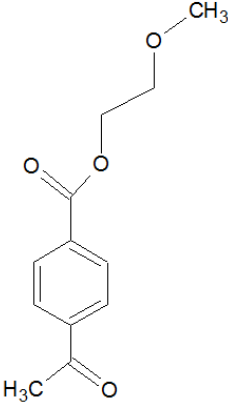
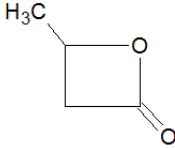
K príprave kalibračných zmesí boli použité modelové pôdy Metranal 31 (M31) – ľahká piesčitá pôda, Metranal 33 (M33) – ílovito-hlinitá pôda a Metranal 34 (M34) – hlinitá pôda. Zloženie týchto pôd je zrejmé z Tabuľky 2.

Tabuľka 2: Zloženie modelových pôd

Oxidy		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Obsah (% hm.)	M31	65,06	15,41	1,50	1,27	4,73	3,16	2,35	0,34	0,52
	M33	68,80	12,30	1,38	1,02	4,15	2,21	0,74	0,16	0,68
	M34	64,35	13,10	2,07	1,29	5,82	2,55	0,72	0,45	1,32

Ďalej boli použité mikroplasty PET (dodaný Ústavom chémie materiálov FCH VUT) a PHB (dodaný Ústavom chémie a technológie ochrany životného prostredia FCH VUT). Prehľad použitých plastov sa nachádza v Tabuľke 3.

Tabuľka 3: Názvy a vzorce použitých plastov [33][34]

	PET	PHB
Celý názov	polyetyléntereftalát	polyhydroxybutyrát
Sumárny vzorec	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_4H_6O_2$
Štruktúrny vzorec (monomér)		

K analýze reálnych pôd boli využité vzorky dodané Ústavom chémie a technológie ochrany životného prostredia FCH VUT. Jedná sa o vzorky s označením OST 24, OST 26, OST 27, OST 28, OST 29 a OST 30, odobraté z južnej časti Ostravy (Moravsko-sliezsky kraj, ČR) v období od 14.9.2019 do 10.12.2019.

3.3 Príprava a postup merania

Modelové vzorky boli pripravené zmiešaním modelovej pôdy a plastu v pomeroch približne 1:0,2; 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8; 1:1 a 1:1,2. Presné návažky modelovej pôdy a plastov sa nachádzajú v Tabuľke 4 a Tabuľke 5.

Tabuľka 4: Navážené hmotnosti modelových pôd a mikroplastu PET

m (g)					
M31	PET	M33	PET	M34	PET
0,1015	0,0192	0,1021	0,0184	0,1033	0,0188
0,0983	0,0416	0,0958	0,0365	0,1034	0,0370
0,0966	0,0596	0,1032	0,0581	0,1009	0,0594
0,1008	0,0807	0,1028	0,0777	0,0992	0,0769
0,0952	0,0974	0,0968	0,0964	0,1009	0,1031
0,1053	0,1179	0,0971	0,1175	0,0978	0,1169

Tabuľka 5: Navážené hmotnosti modelových pôd a mikroplastu PHB

m (g)					
M31	PHB	M33	PHB	M34	PHB
0,0971	0,0183	0,1028	0,0172	0,0975	0,0242
0,1023	0,0380	0,0993	0,0383	0,0974	0,0391
0,0956	0,0561	0,1021	0,0616	0,1030	0,0578
0,1040	0,0794	0,1039	0,0766	0,1020	0,0808
0,0965	0,0973	0,1040	0,0964	0,0991	0,0985
0,1015	0,1183	0,1022	0,1175	0,1034	0,1182

Všetky merania prebiehali na prístroji APLHA II (Bruker). Pred samotným meraním vzoriek bolo zmerané pozadie a následne boli merané vzorky pomocou modulu ATR v strednej infračervenej oblasti. Pre pozadie a následne aj pre každú vzorku bolo vyhotovených 32 snímok, z ktorých boli zostavené spektrá závislosti absorpcie na vlnóčte v oblasti 4000 – 400 cm^{-1} pri rozlíšení 4 cm^{-1} .

3.4 Vyhodnotenie dát

Všetky spektrá boli vyhodnocované v programe Opus 8.1. Po zobrazení spektier modelových pôd a čistých mikroplastov boli vizuálne identifikované absorpčné pásy, ktoré sú charakteristické pre mikroplasty a v ktorých zároveň výrazne neabsorbujú pôda.

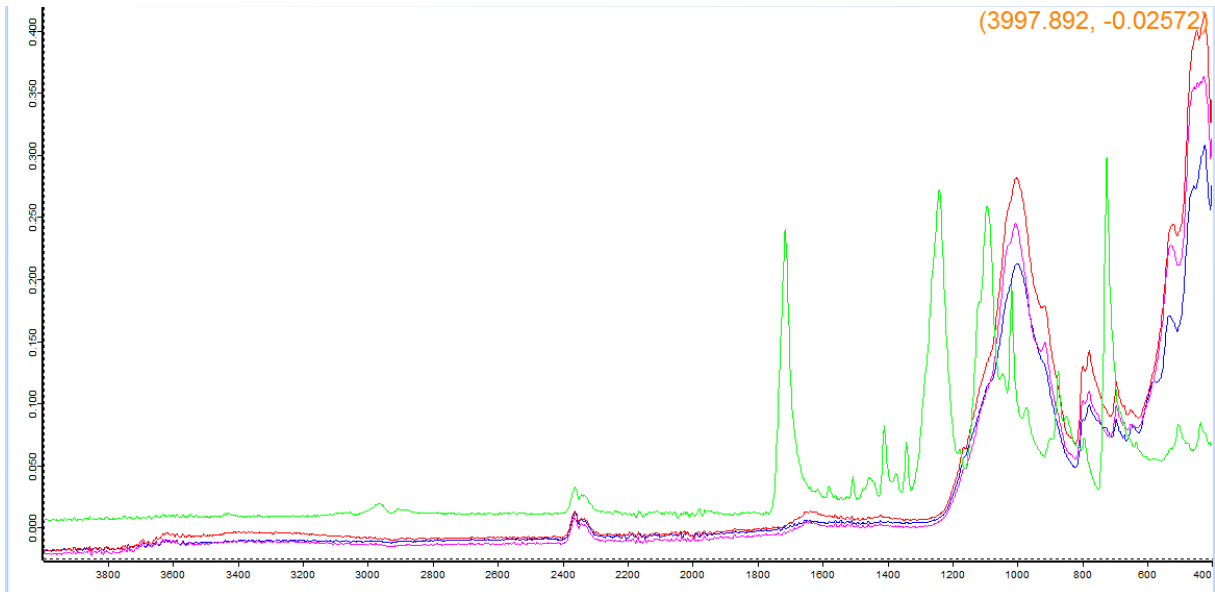
Pre každý plast boli vybrané 3 absorpčné pásy, ktoré najlepšie vykazovali lineárny nárast absorpcie v závislosti od koncentrácie pridaného plastu a tieto boli použité na zostrojenie závislostí vypočítaných hodnôt od reálnych hodnôt hmotností pridaných plastov pomocou funkcie Setup Quant Method. Okrem samotných závislostí boli vygenerované aj kalibračné rovnice s príslušnými korelačnými koeficientmi. Zároveň boli pre každú oblasť zostrojené kalibračné priamky absorpcí v závislosti od pridaných hmotností mikroplastu, boli vygenerované rovnice týchto závislostí, determinačné koeficienty a vypočítané medze detekcie.

Pre každú vzorku bola vypočítaná hmotnosť uhlíka v pridanom mikroplaste a pomocou funkcie Setup Quant 2 Method boli vytvorené validačné modely, pre ktoré boli využité rovnaké oblasti, z ktorých boli zostavované kalibračné závislosti.

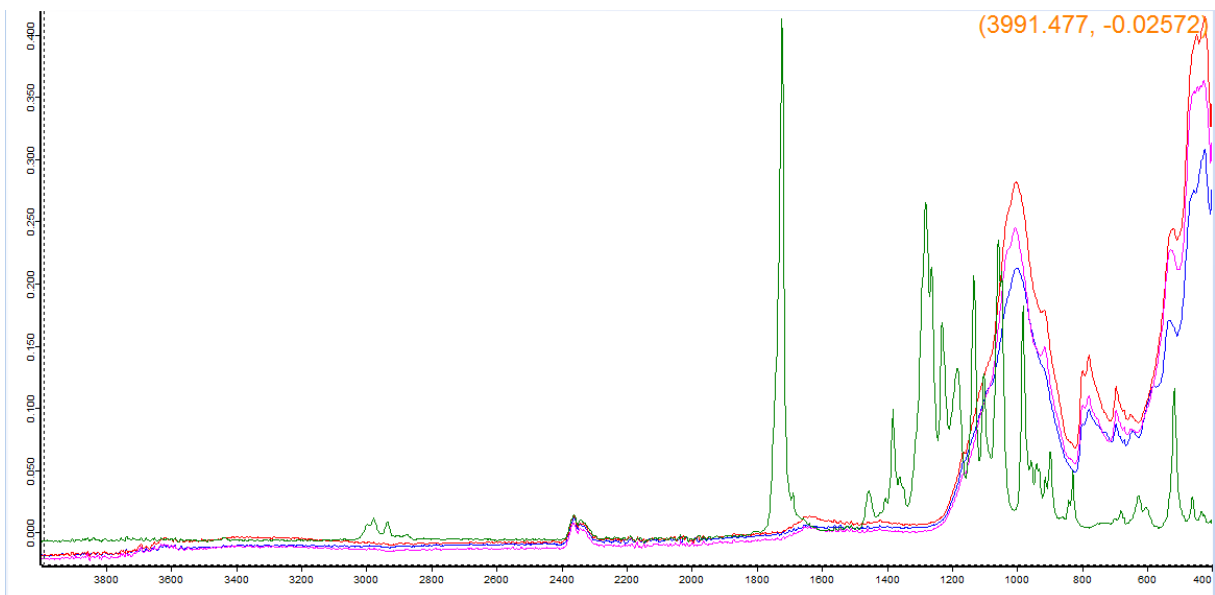
Nakoniec boli vyhodnotené reálne vzorky pôd. Spektrá boli najskôr vizuálne zhodnotené a následne bola pre každý plast vybraná oblasť, ktorej kalibračná priamka má čo najvyšší determinačný koeficient a ktorá zároveň neinterferuje s absorpčnými pásmi reálnych vzoriek. Pomocou tejto kalibračnej závislosti boli vypočítané hmotnosti plastov PET a PHB v reálnych vzorkách.

3.5 Výsledky a diskusia

Pomocou infračerveného spektrometra APLHA II (Bruker) boli zmerané ATR absorpčné spektrá modelových pôd a čistých plastov, ktoré sa nachádzajú na Obrázku 14 a Obrázku 15.



Obrázok 14: ATR absorpčné spektrá modelových pôd a PET (zelenou)



Obrázok 15: ATR absorpčné spektrá modelových pôd a PHB (zelenou)

V infračervených spektrách PET aj PHB je možné identifikovať 8 charakteristických pík, jednotlivé píky aj možné funkčné skupiny pre dané oblasti sú uvedené v Tabuľke 6 a Tabuľke 7. Oblasť IČ spektra s vlnčotom nižším ako 1200 cm^{-1} sa nazýva oblasť odtlačku prstu, je charakteristická pre každú zlúčeninu a je dôležitá pre charakterizáciu polymérov [35].

Tabuľka 6: Charakteristické píky a im prislúchajúce funkčné skupiny pre PET [36][37]

Pík (cm^{-1})	Funkčné skupiny
1715	R-CO-R' -CHO -COOH -CO-O-
1406	-CH ₂ -CH=CH- -CHO
1338	-OH
1238	R-CO-R' =C-O-C
1091	R-CO-O-R' -COOH -O-
1018	-O- =C-O-C
873	-CH=CH-
726	-CH ₂

Tabuľka 7: Charakteristické píky a im prislúchajúce funkčné skupiny pre PHB [36][37][38]

Pík (cm^{-1})	Funkčné skupiny
1721	R-CO-R' -CO-O- -COOH
1379	-OH
1279	R-CO-O-R -CO-O- =C-O-C-
1229	R-CO-O-R
1133	R-CO-O-R' -COOH -O- =C-O-C-
1056	R-CO-O-R -O- =C-O-C-
979	-O- =C-O-C
514	-OH

V infračervených spektrách modelových pôd je možné identifikovať 4 charakteristické píky – 1001 cm^{-1} , 777 cm^{-1} , 694 cm^{-1} a 421 cm^{-1} . Pík pri vlnočte 1001 cm^{-1} je možné prisúdiť skupine Si-O, v oblasti 800-200 cm^{-1} absorbujú oxidy kovov s usporiadaním M-O-M (M=kov) [38][39].

3.5.1 Kalibrácia

Kalibračné závislosti modelových pôd s mikroplastami boli zostrojené pre všetky kombinácie pôd M31, M33 a M34 a plastov PET a PHB. Pre každú sériu boli vybrané 3 charakteristické pásy, pre ktoré boli vyhotovené závislosti predikovaných hodnôt hmotností pridaných plastov od skutočných hmotností. Pre tieto píky boli vyhotovené aj kalibračné závislosti $A=f(m_{\text{plast}})$ a spočítané medze detekcie.

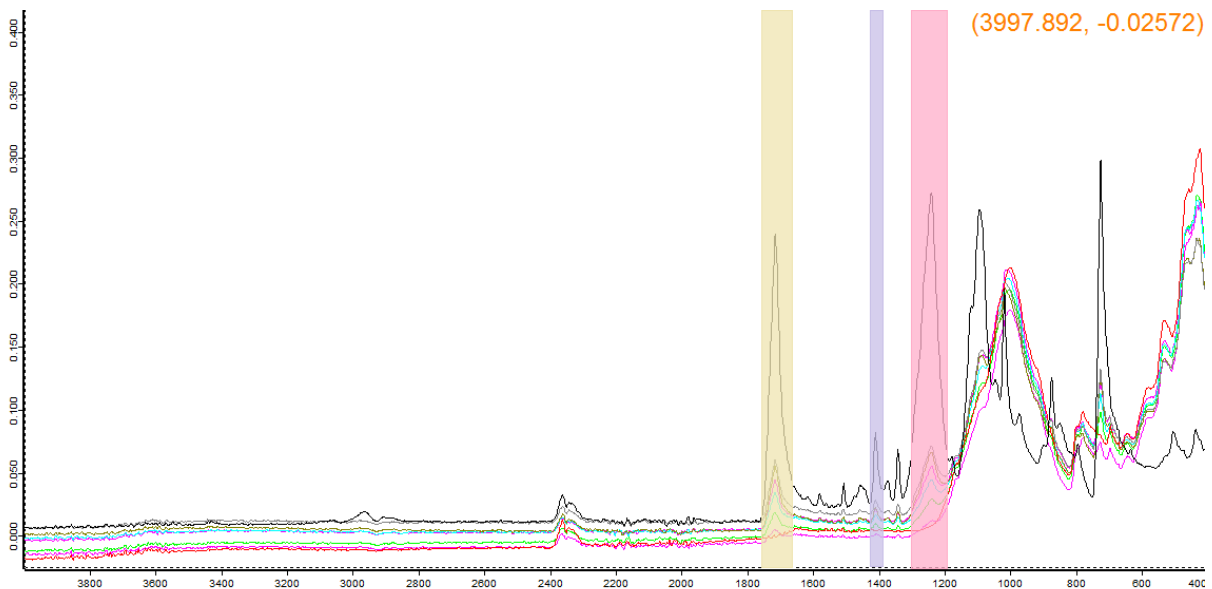
Obrázky č. 16, 18, 20, 22, 24 a 26 zobrazujú spektrá jednotlivých sérií zmesí modelových pôd a plastov aj s vybranými pásmi. V oblastiach, kde pôda absorbuje len veľmi slabo, je vidieť lineárny nárast absorbancie so zvyšujúcou sa koncentráciou plastu. V oblastiach silnej absorpcie pôdy (1200 cm^{-1} a menej) je tento trend potlačený.

Obrázky č. 17, 19, 21, 23, 25 a 27 zobrazujú jednotlivé závislosti predikovaných od skutočných pridaných hmotností plastov vždy pre 1 vybraný pás danej série, Tabuľky č. 8, 10, 12, 14, 16 a 18 potom všetky oblasti a k nim prislúchajúce rovnice a korelačné koeficienty. Tie sa pohybujú v rozmedzí 0,839 – 0,990.

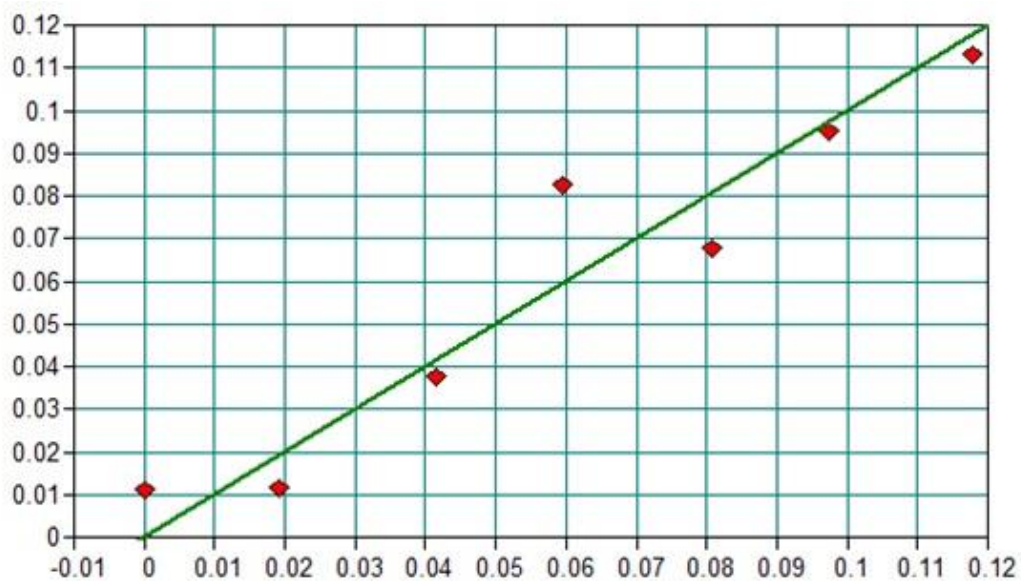
Grafy č. 1 – 6 zobrazujú kalibračné priamky závislostí absorbancie od hmotností pridaných plastov vždy pre 1 vybraný pík danej série, Tabuľky č. 9, 11, 13, 15, 17 a 19 potom rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre všetky píky. Determinačné koeficienty sa pohybujú v rozmedzí 0,8625 – 0,9838.

Všetky uvedené závislosti vykazujú lineárny trend, so stúpajúcou koncentráciou plastu v pôde stúpa vo vybraných oblastiach aj celková absorbanca.

3.5.1.1 Kalibrácia série M31+PET



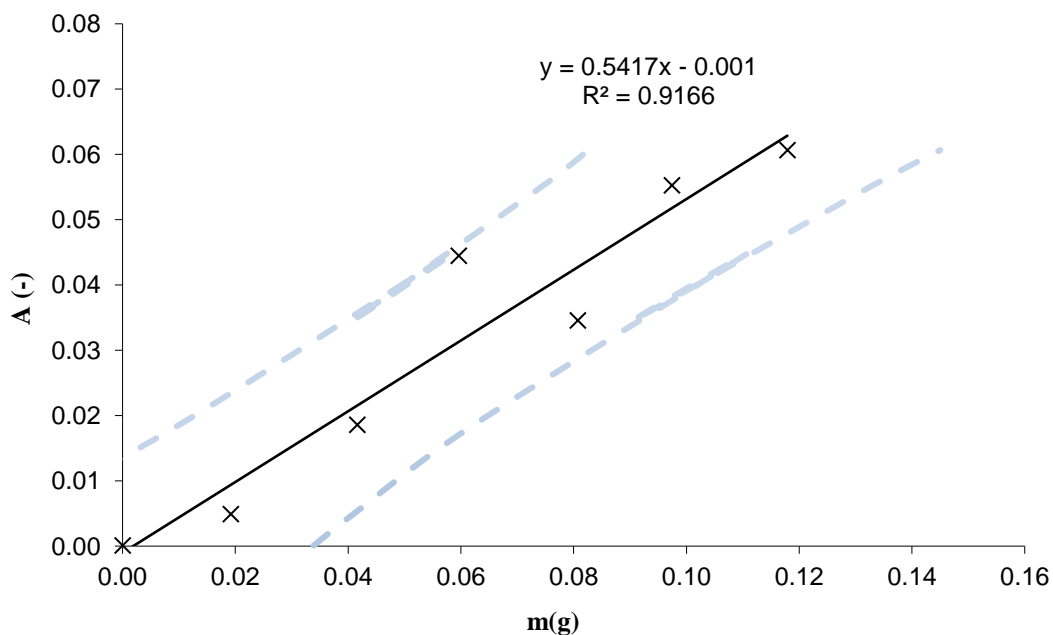
Obrázok 16: ATR absorpčné spektrá série M31+PET, čistej M31 (červená) a čistého PET (čierna)



Obrázok 17: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M31+PET a prvý pás

Tabuľka 8: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M31+PET

Oblasť pre kalibráciu (cm ⁻¹)	Rovnica	Korelačný koeficient
1761,6 – 1674,86	$Y=+0,011776+0,034374*X$	0,956
1433,2 – 1383,64	$Y=+0,0038531+0,10624*X$	0,905
1290,69 – 1197,75	$Y=-0,011005+0,024284*X$	0,951

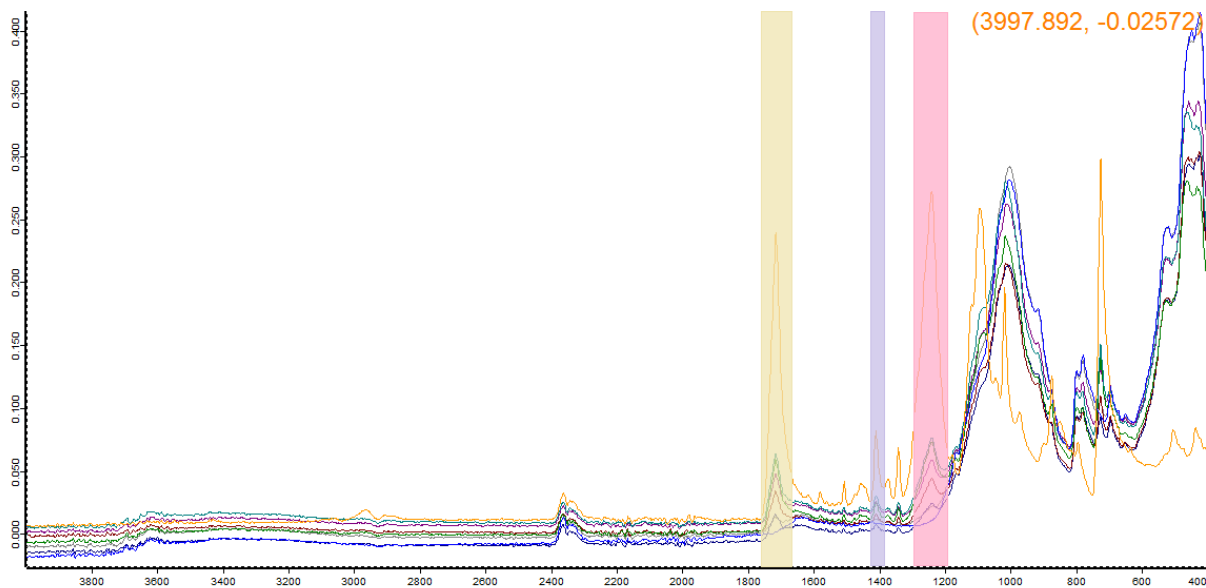


Graf 1: Kalibračná priamka závislosti absorbcie od hmotnosti plastu pre sériu M31+PET a prvý pík

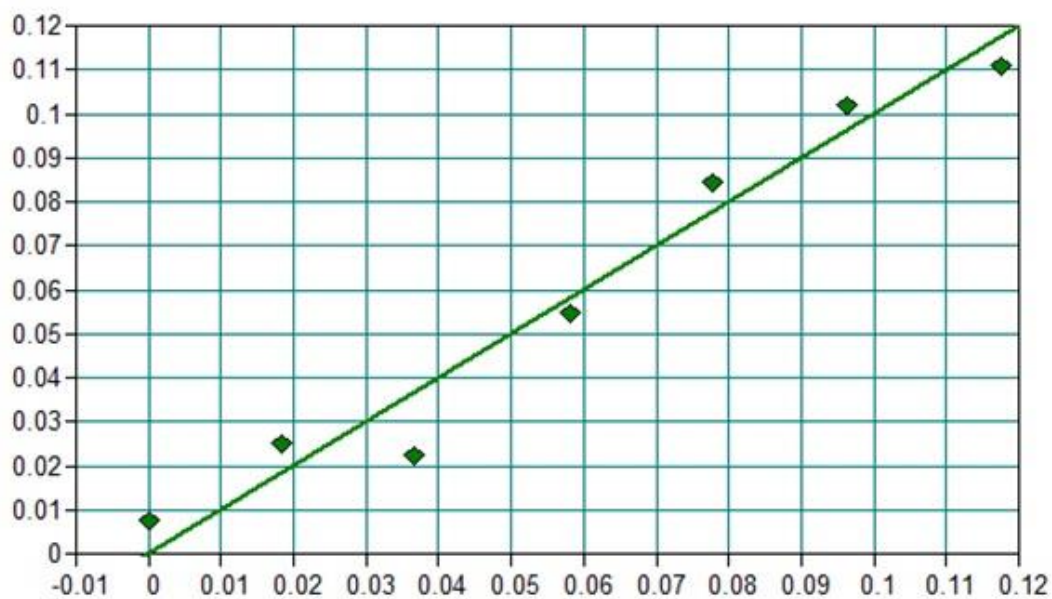
Tabuľka 9: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M31+PET

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1715	$Y=0,5417x-0,0010$	0,9166	0,0288
1406	$Y=0,2226x+0,0016$	0,8728	0,0365
1238	$Y=0,5689x+0,0071$	0,9136	0,0294

3.5.1.2 Kalibrácia série M33+PET



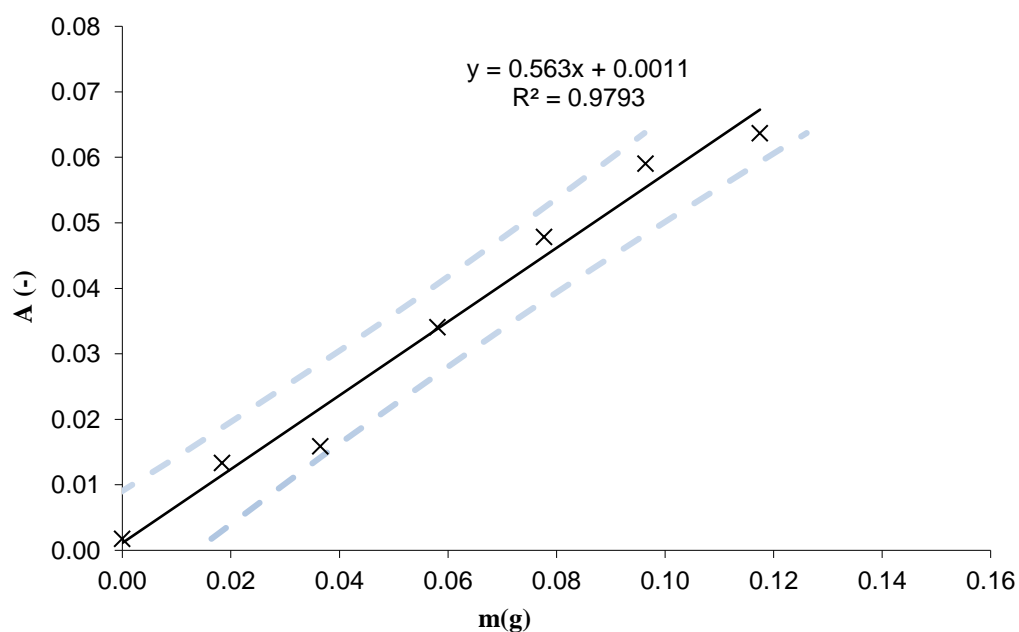
Obrázok 18: ATR absorpčné spektrá série M33+PET, čistej M33 (sivá) a čistého PET (oranžová)



Obrázok 19: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M33+PET a tretí pás

Tabuľka 10: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M33+PET

Oblasť pre kalibráciu (cm ⁻¹)	Rovnica	Korelačný koeficient
1755,4 – 1674,86	$Y=+0,0010452+0,037586*X$	0,974
1427,01 – 1389,83	$Y=-0,015526+0,14262*X$	0,839
1284,5 – 1197,75	$Y=-0,02156+0,026126*X$	0,980

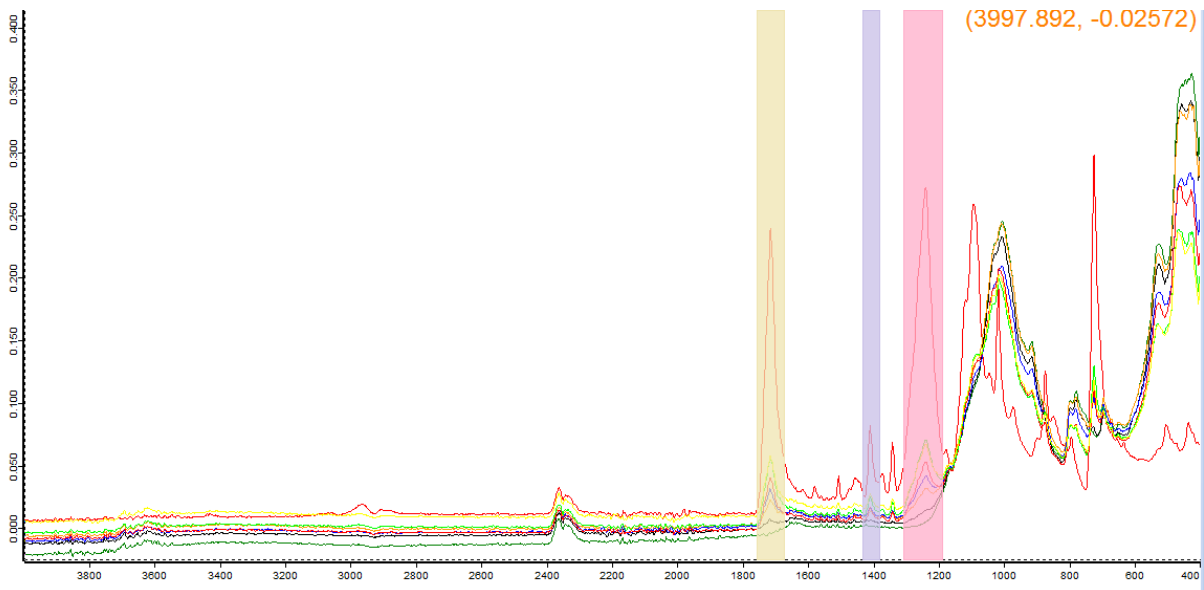


Graf 2: Kalibračná priamka závislosti absorbancie od hmotnosti plastu pre sériu M33+PET a prvý pík

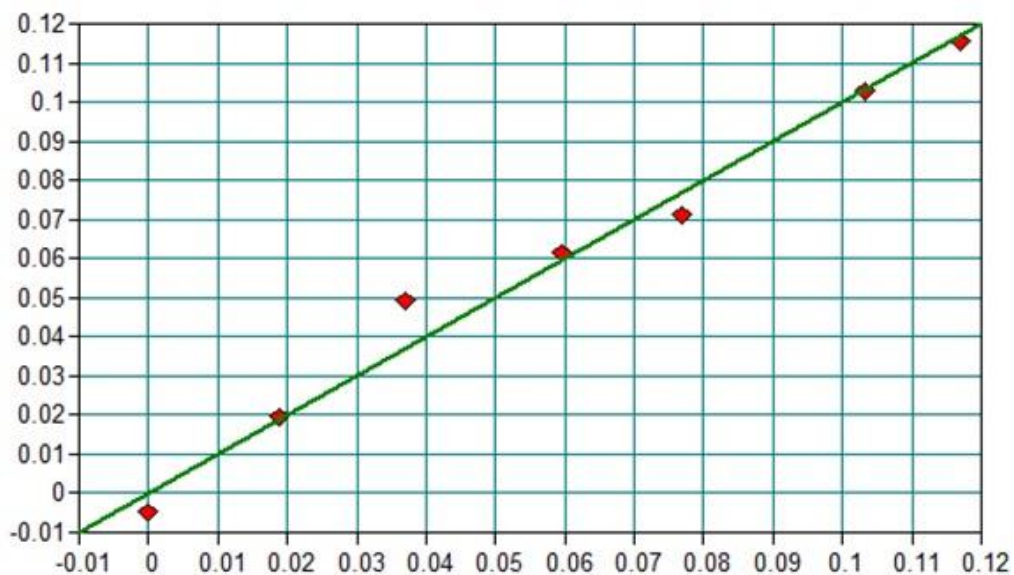
Tabuľka 11: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M33+PET

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1715	$Y=0,5630x+0,0011$	0,9793	0,0136
1406	$Y=0,2026x+0,0061$	0,8625	0,0374
1238	$Y=0,6056x+0,0092$	0,9746	0,0151

3.5.1.3 Kalibrácia série M34+PET



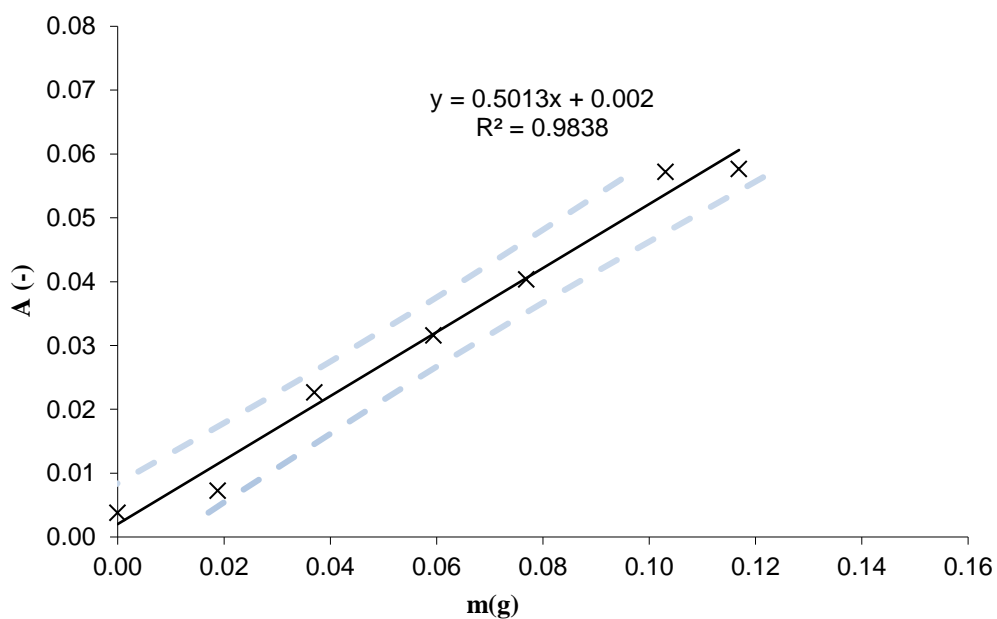
Obrázok 20: ATR absorpčné spektrá série M34+PET, čistej M34 (zelená) a čistého PET (ružová)



Obrázok 21: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M34+PET a prvý pás

Tabuľka 12: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M34+PET

Oblasť pre kalibráciu (cm ⁻¹)	Rovnica	Korelačný koeficient
1761,6 – 1681,05	$Y=+0,0084532+0,040434*X$	0,990
1433,2 – 1377,44	$Y=-0,013261+0,12218*X$	0,944
1296,9 – 1191,6	$Y=-0,020605+0,025223*X$	0,989

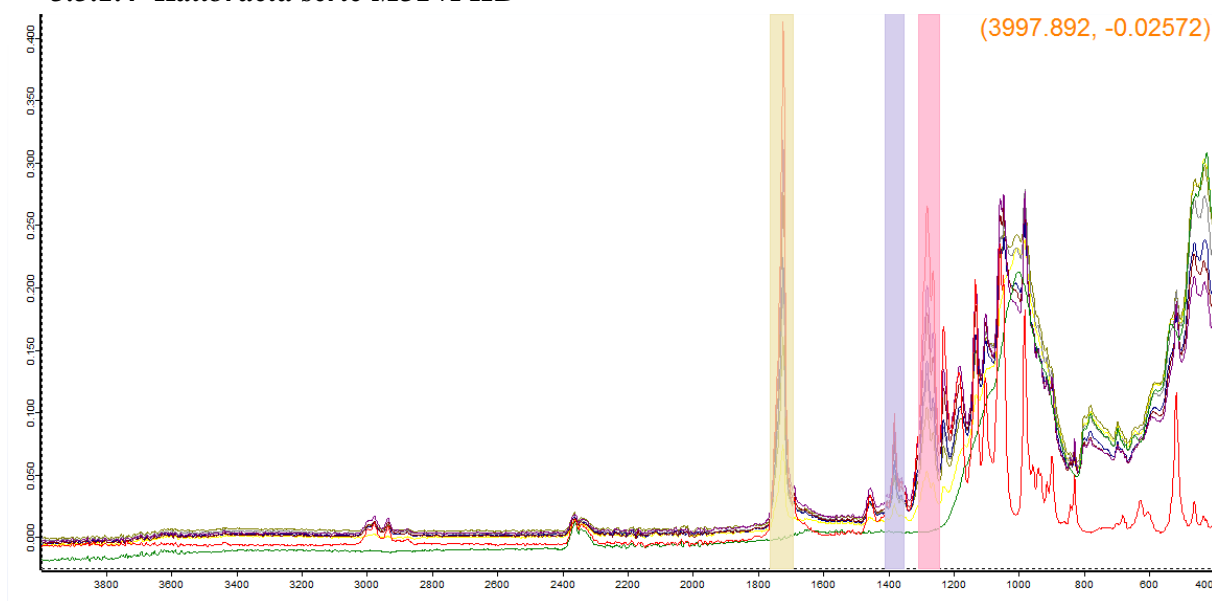


Graf 3: Kalibračná priamka závislosti absorbancie od hmotnosti plastu pre sériu M34+PET a prvý pík

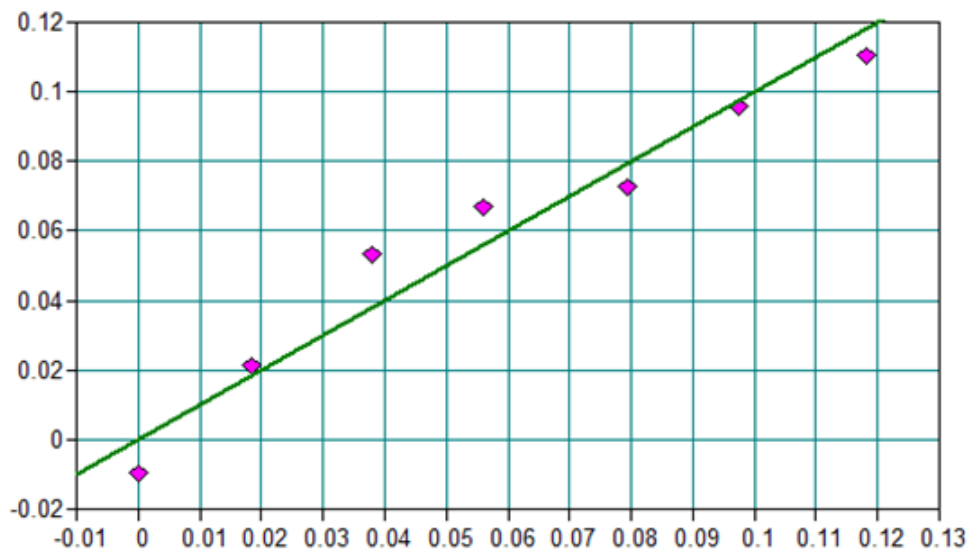
Tabuľka 13: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M34+PET

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1715	Y=0,5013x+0,0020	0,9838	0,0122
1406	Y=0,2069x+0,0030	0,9623	0,0189
1238	Y=0,5708x+0,0068	0,9732	0,0158

3.5.1.4 Kalibrácia série M31+PHB



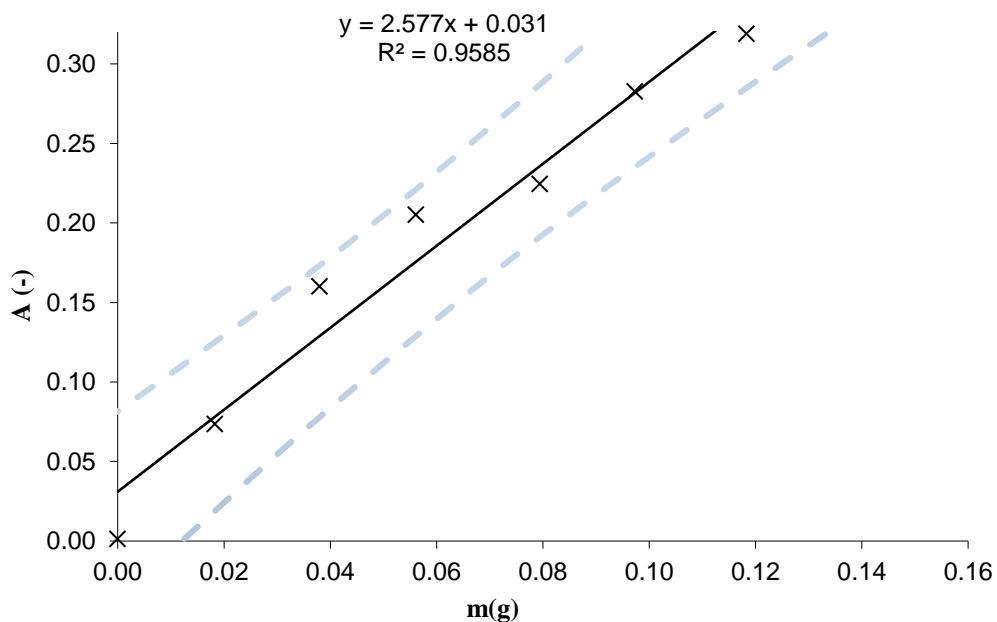
Obrázok 22: ATR absorpčné spektrá série M31+PHB, čistej M31 (zelená) a čistého PHB (ružová)



Obrázok 23: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M31+PHB a tretí pás

Tabuľka 14: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M31+PHB

Oblasť pre kalibráciu (cm ⁻¹)	Rovnica	Korelačný koeficient
1773,99 – 1681,05	$Y = -0,010654 + 0,013431 * X$	0,967
1414,62 – 1346,46	$Y = -0,025019 + 0,042831 * X$	0,946
1321,67 – 1247,32	$Y = -0,014693 + 0,01313 * X$	0,974

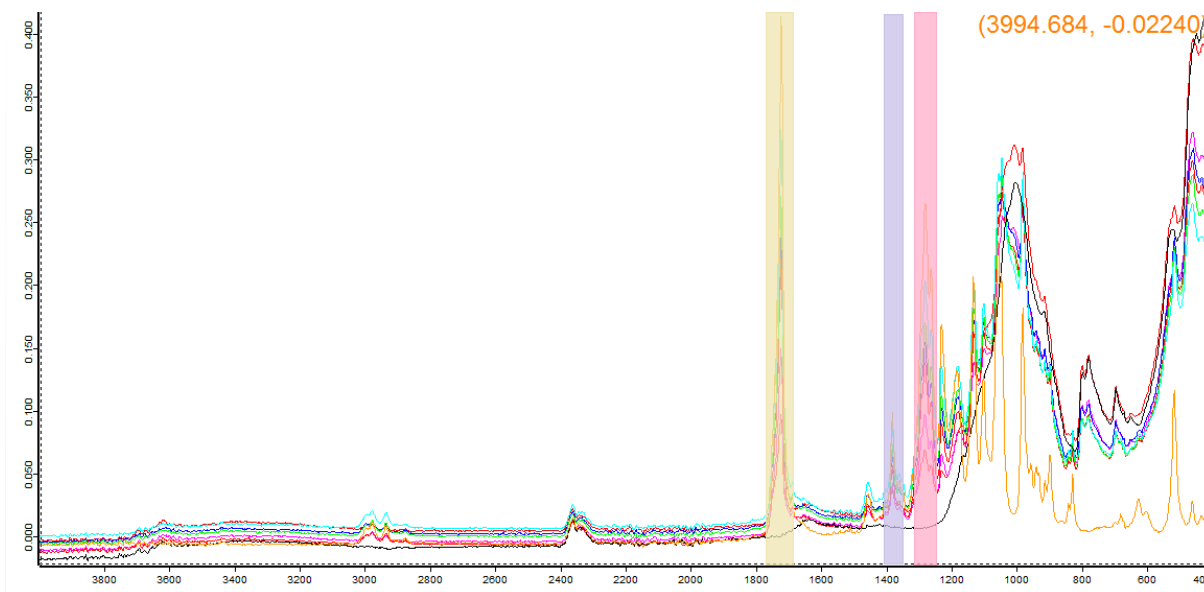


Graf 4: Kalibračná priamka závislosti absorbancie od hmotnosti plastu pre sériu M31+PHB a prvý pík

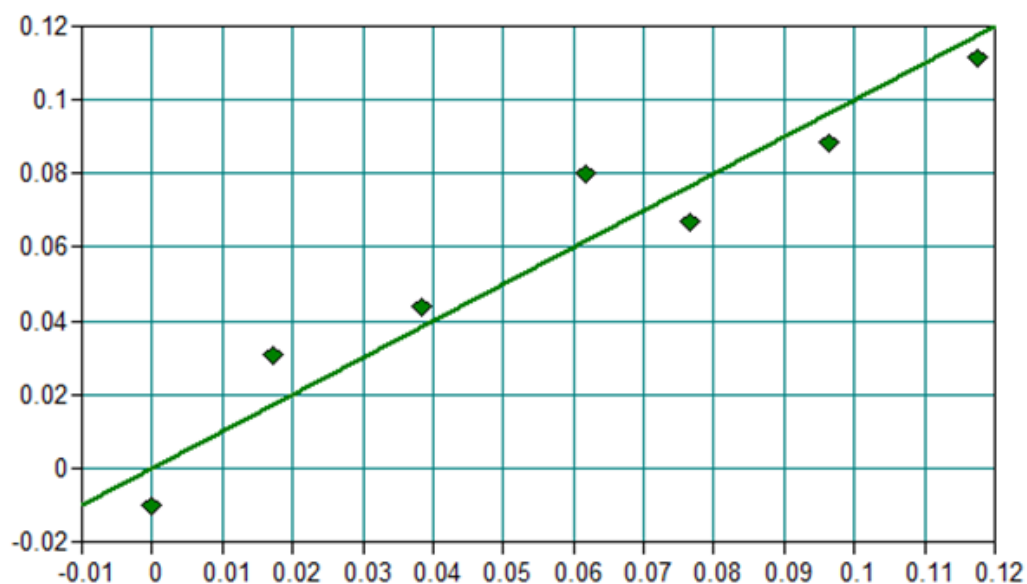
Tabuľka 15: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M31+PHB

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1721	$Y=2,5770x+0,0310$	0,9585	0,0197
1379	$Y=0,6489x+0,0142$	0,9358	0,0247
1279	$Y=1,5851x+0,0243$	0,9553	0,0204

3.5.1.5 Kalibrácia série M33 + PHB



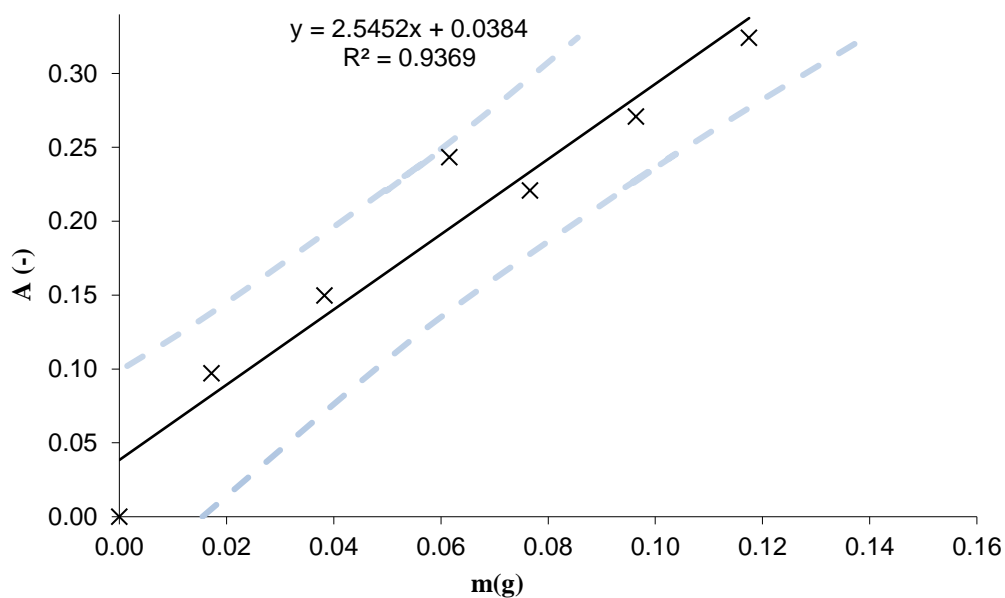
Obrázok 24: ATR absorpčné spektrá série M33+PHB, čistej M33 (čierna) a čistého PHB (oranžová)



Obrázok 25: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M33+PHB a tretí pás

Tabuľka 16: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M33+PHB

Oblasť pre kalibráciu (cm ⁻¹)	Rovnica	Korelačný koeficient
1773,99 – 1687,25	$Y=-0,012072+0,013923*X$	0,952
1414,62 – 1352,66	$Y=-0,02798+0,046992*X$	0,896
1321,67 – 1241,13	$Y=-0,018251+0,012831*X$	0,960

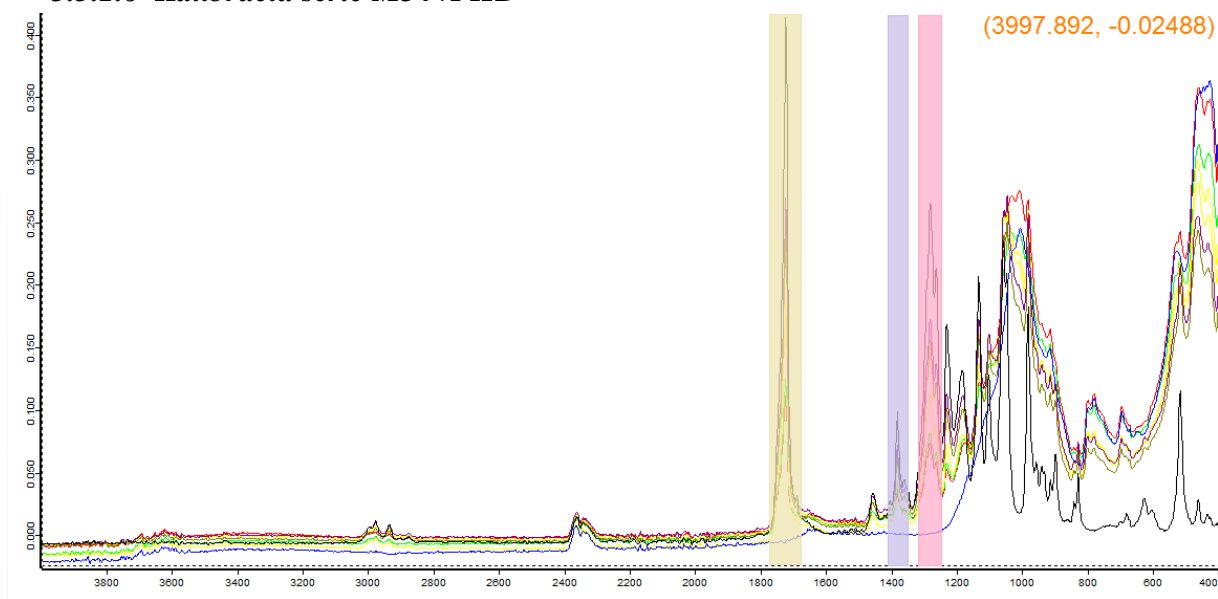


Graf 5: Kalibračná priamka závislosti absorbancie od hmotnosti plastu pre sériu M33+PHB a prvý pík

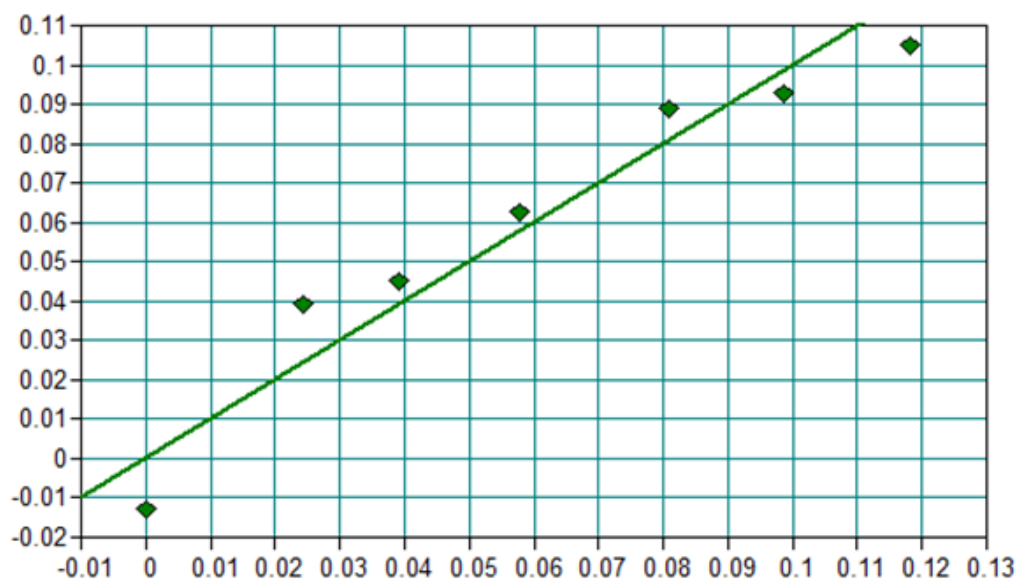
Tabuľka 17: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M33+PHB

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1721	$Y=2,5452x+0,0384$	0,9369	0,0245
1379	$Y=0,6072x+0,0181$	0,9011	0,0312
1279	$Y=1,5282x+0,0309$	0,9322	0,0254

3.5.1.6 Kalibrácia série M34+PHB



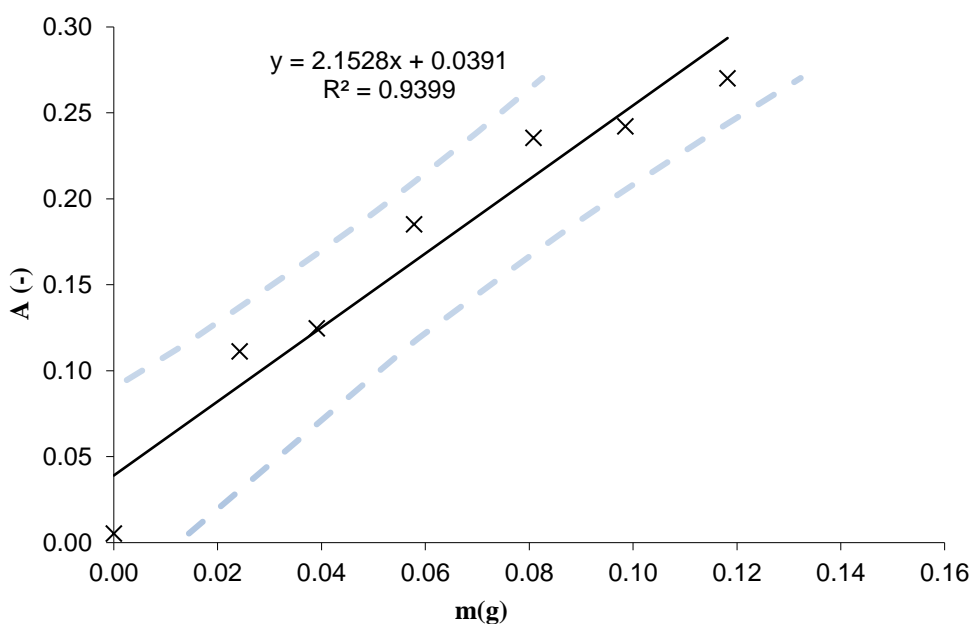
Obrázok 26: ATR absorpčné spektrá série M34+PHB, čistej M34 (svetlá modrá) a čistého PHB (tmavá modrá)



Obrázok 27: Závislosť predikovaných a skutočných hmotností (g) plastov pre sériu M34+PHB a tretí pás

Tabuľka 18: Vybrané pásy, rovnice a korelačné koeficienty pre sériu M34+PHB

Oblasť pre kalibráciu (cm^{-1})	Rovnica	Korelačný koeficient
1767,8 – 1687,25	$Y = -0,0085105 + 0,01619 * X$	0,953
1414,62 – 1352,66	$Y = -0,016349 + 0,054152 * X$	0,920
1315,48 – 1253,52	$Y = -0,014371 + 0,016489 * X$	0,966



Graf 6: Kalibračná priamka závislosti absorbancie od hmotnosti plastu pre sériu M34+PHB a prvý pík

Tabuľka 19: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre jednotlivé píky série M34+PHB

Pík (cm ⁻¹)	Rovnica	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)
1721	Y=2,1528x+0,0391	0,9399	0,0242
1379	Y=0,5471x+0,0121	0,9172	0,0288
1279	Y=1,3801x+0,0248	0,9382	0,0246

3.5.2 Validácia

Pre zostrojenie validačných modelov boli využité teoretické vypočítané hmotnosti uhlíku v pridaných mikroplastoch vždy pre každú modelovú sériu. Pri výpočtoch boli využité hodnoty molárnych hmotností C, PET a PHB uvedené v Tabuľke 20. Vypočítané hodnoty hmotností uhlíku sú uvedené v Tabuľkách 21 a 22.

Tabuľka 20: Molárne hmotnosti C, PET a PHB [33][34]

M (C)	M (PET)	M (PHB)
12,01 g.mol ⁻¹	222,24 g.mol ⁻¹	86,09 g.mol ⁻¹

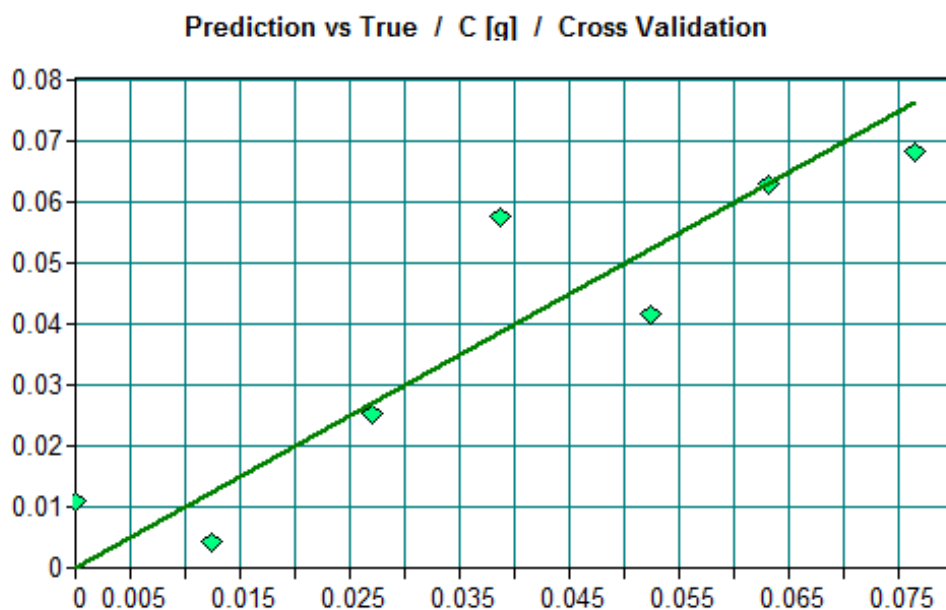
Tabuľka 21: Hmotnosti PET a hmotnosti C v PET pre všetky pôdy

PET+M31		PET+M33		PET+M34	
m (PET)	m (C)	m (PET)	m (C)	m (PET)	m (C)
0,0192	0,01245	0,0184	0,01193	0,0188	0,01219
0,0416	0,02698	0,0365	0,02367	0,0370	0,02399
0,0596	0,03865	0,0581	0,03768	0,0594	0,03852
0,0807	0,05233	0,0777	0,05039	0,0769	0,04987
0,0974	0,06316	0,0964	0,06251	0,1031	0,06686
0,1179	0,07646	0,1175	0,07620	0,1169	0,07581

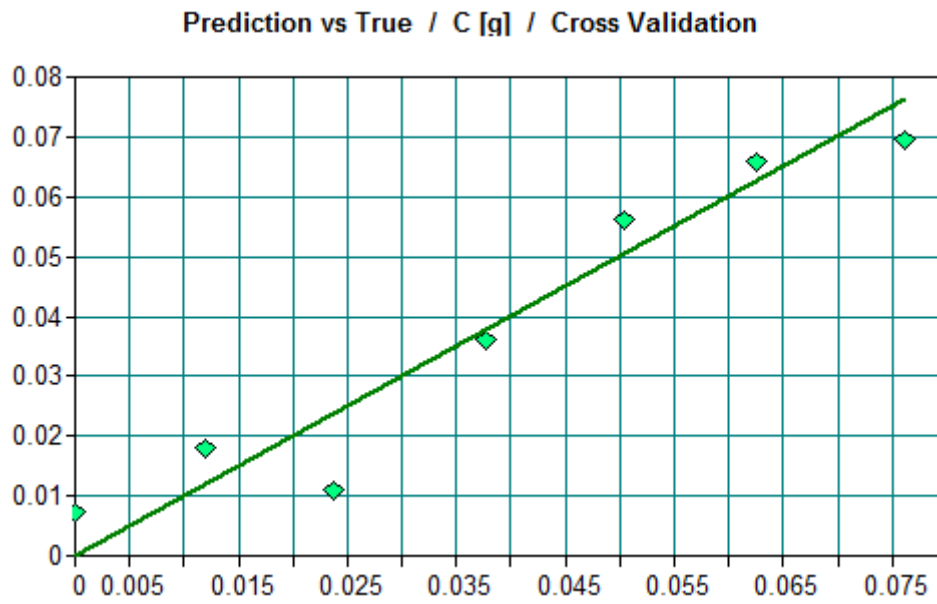
Tabuľka 22: Hmotnosti PHB a hmotnosti C v PHB pre všetky pôdy

PHB+M31		PHB+M33		PHB+M34	
m (PHB)	m (C)	m (PHB)	m (C)	m (PHB)	m (C)
0,0183	0,01021	0,0172	0,00960	0,0242	0,01350
0,0380	0,02120	0,0383	0,02137	0,0391	0,02182
0,0561	0,03130	0,0616	0,03437	0,0578	0,03225
0,0794	0,04431	0,0766	0,04274	0,0808	0,04509
0,0973	0,05430	0,0964	0,05379	0,0985	0,05497
0,1183	0,06601	0,1175	0,06557	0,1182	0,06596

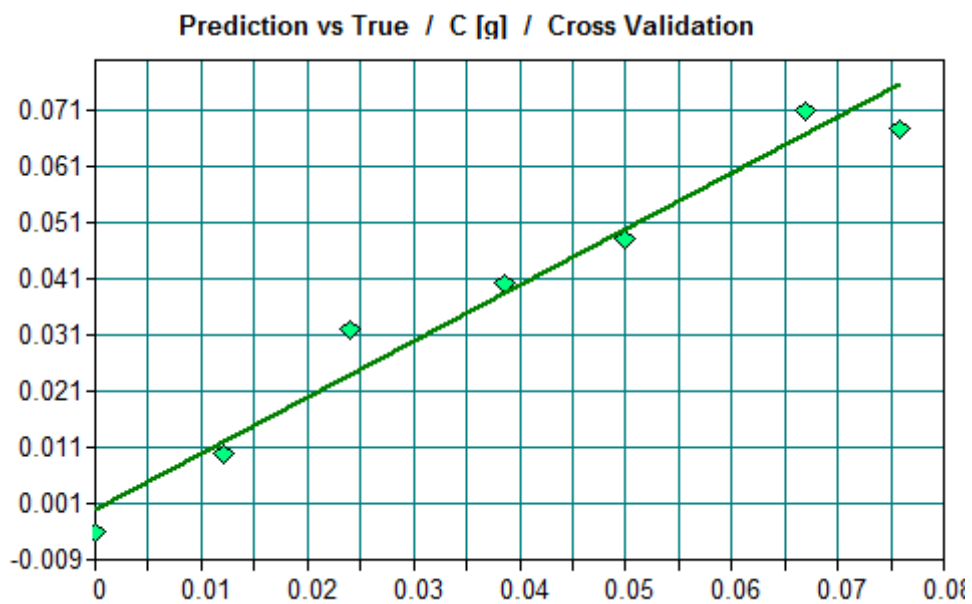
Pre všetky validácie boli použité pásy, z ktorých boli počítané kalibračné závislosti. Na Obrázkoch 28 – 33 sú validačné modely pre jednotlivé série modelových pôd. Všetky vykazujú lineárny trend a dobrú koreláciu medzi predikovanými a skutočnými hmotnosťami uhlíka v plastoch. Môžeme teda konštatovať, že hmotnosť uhlíka je vhodná charakteristika k určeniu celkovej hmotnosti plastu v pôde.



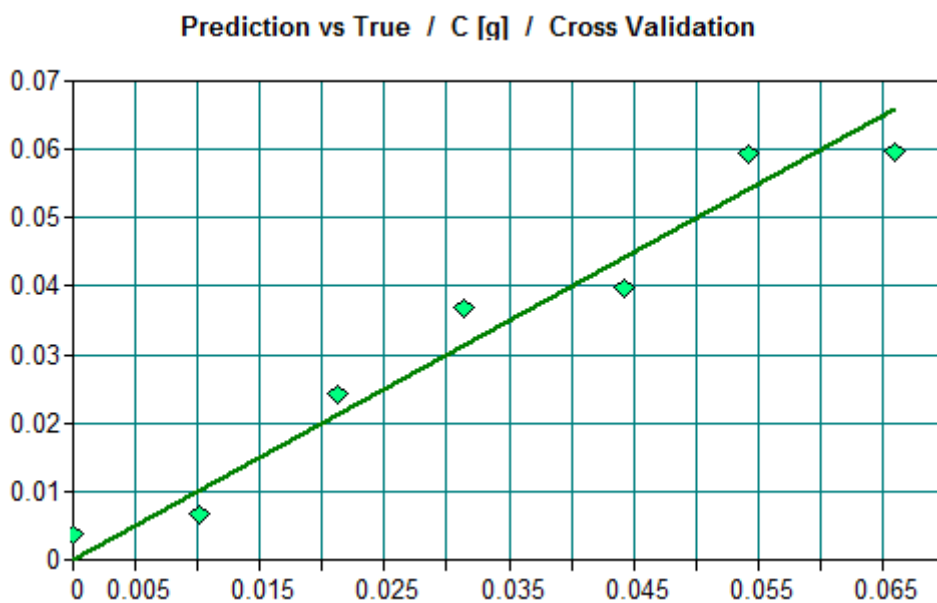
Obrázok 28: Validačný model pre sériu M31+PET s využitím hmotnosti uhlíku



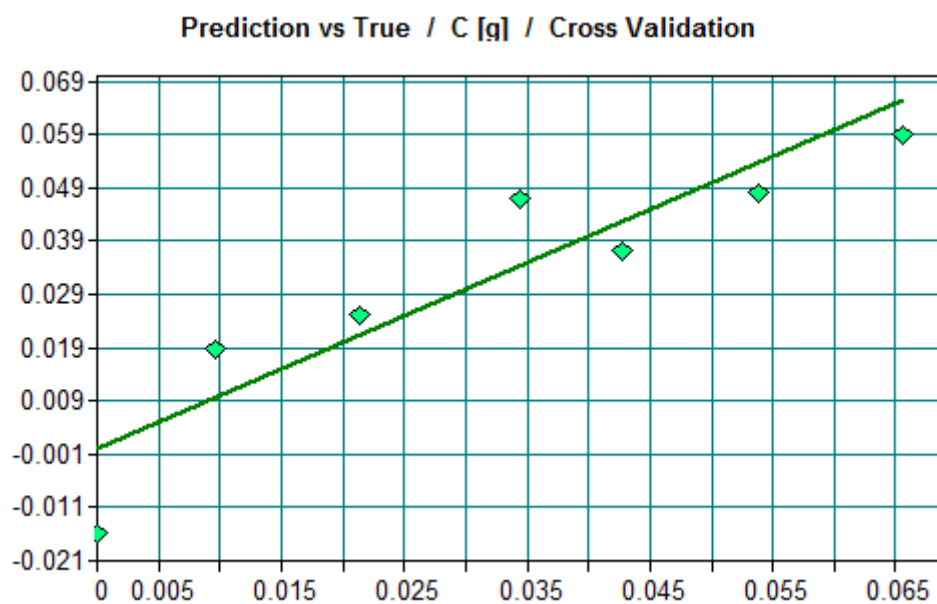
Obrázok 29: Validačný model pre sériu M33+PET s využitím hmotnosti uhlíku



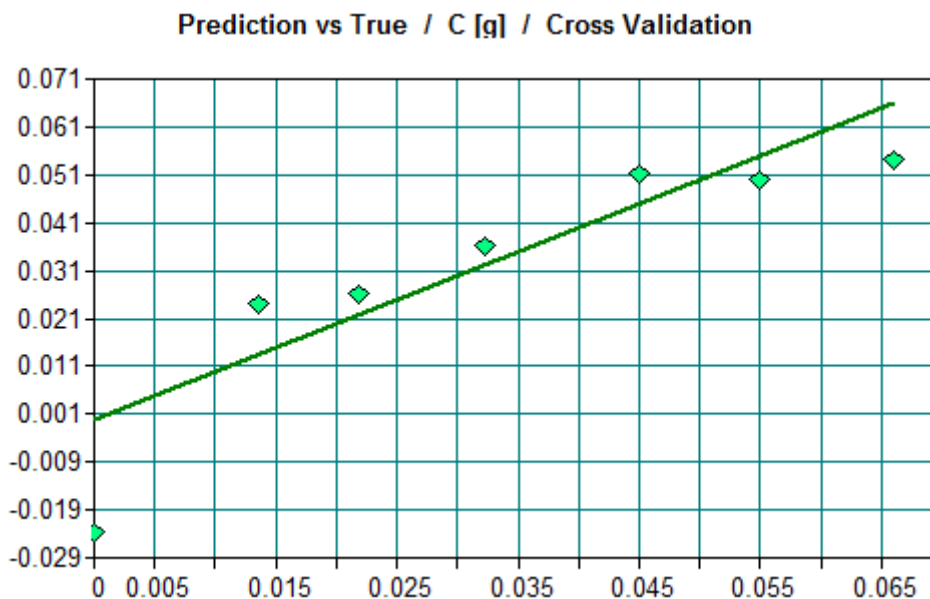
Obrázok 30: Validačný model pre sériu M34+PET s využitím hmotnosti uhlíku



Obrázok 31: Validačný model pre sériu M31+PHB s využitím hmotnosti uhlíku



Obrázok 32: Validačný model pre sériu M33+PHB s využitím hmotnosti uhlíku



Obrázok 33: Validačný model pre sériu M34+PHB s využitím hmotnosti uhlíku

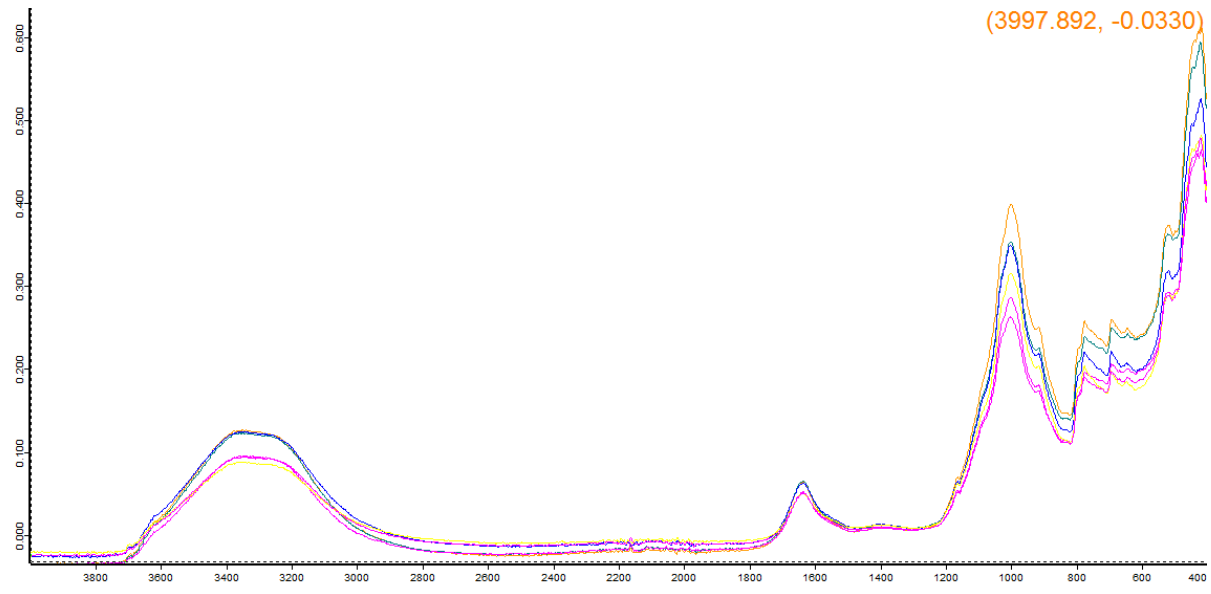
Validačné modely predstavujú koreláciu medzi vypočítanými (predikovanými) a skutočnými hodnotami určitej charakteristiky – v tomto prípade hmotnosti uhlíku v pridanom mikroplaste. Ich kvalitu je možné posúdiť pomocou koeficientu determinácie R^2 a hodnôt RMSECV a RPD. Zatiaľ čo hodnoty R^2 a RPD by mali byť čo najvyššie, hodnota RMSECV by mala byť naopak čo najnižšia. Hodnoty R^2 sa pohybovali v rozmedzí 0,7243 – 0,9635; hodnoty RMSECV v rozmedzí 0,00461 – 0,01140 a hodnoty RPD v rozmedzí 1,95 – 5,26. Prehľad jednotlivých koeficientov je zobrazený v Tabuľke 23.

Tabuľka 23: Hodnoty R^2 , RMSECV a RPD pre validačné modely jednotlivých modelových sérií

Séria	R^2	RMSECV	RPD
PET+M31	0,8384	0,01020	2,49
PET+M33	0,9244	0,00700	3,64
PET+M34	0,9635	0,00496	5,26
PHB+M31	0,9564	0,00461	4,80
PHB+M33	0,8161	0,00940	2,36
PHB+M34	0,7243	0,01140	1,95

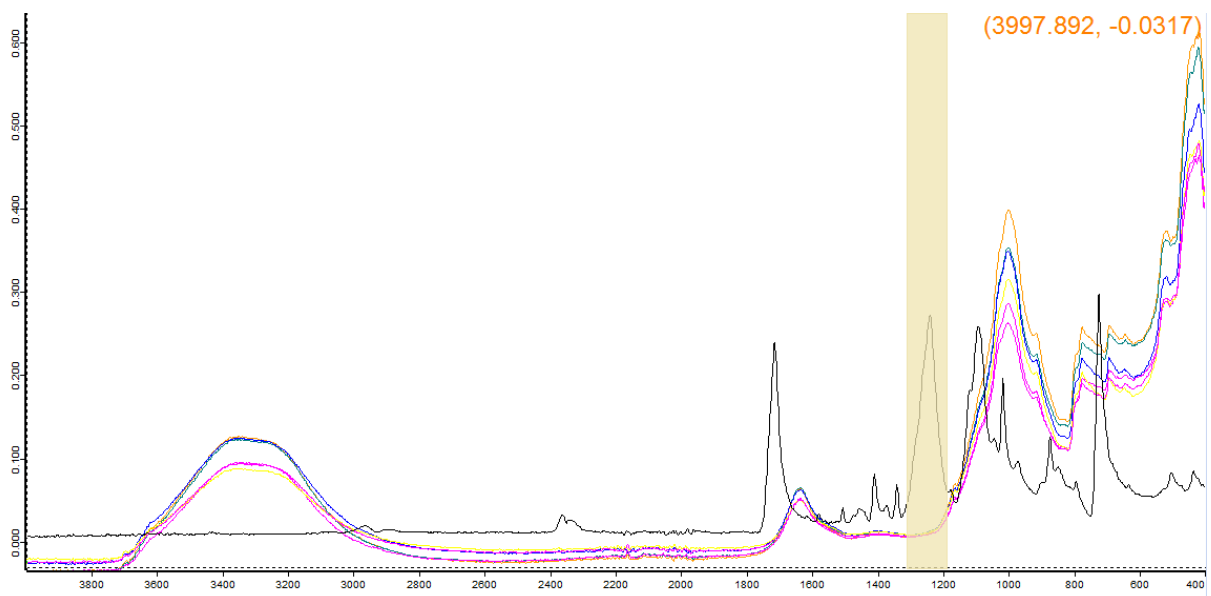
3.5.3 Reálne pôdy

Absorpčné spektrá reálnych pôd sa príliš nelíšia od spektier modelových pôd M31, M33 a M34, vykazujú iba mierne vyššie absorbancie. Okrem toho obsahujú píky v oblasti 1637 cm^{-1} a široký pík v oblasti približne 3365 cm^{-1} , ktoré môžeme prisúdiť vode a podľa ktorých môžeme usudzovať na nedostatočné presušenie vzoriek [39]. Na Obrázku 34 je možné vidieť absorpčné spektrá reálnych pôd. Tieto spektrá nevykazujú žiadne známky prítomnosti pík charakteristických pre PET alebo PHB a teda ani prítomnosti týchto plastov.



Obrázok 34: ATR absorpčné spektrá reálnych pôd

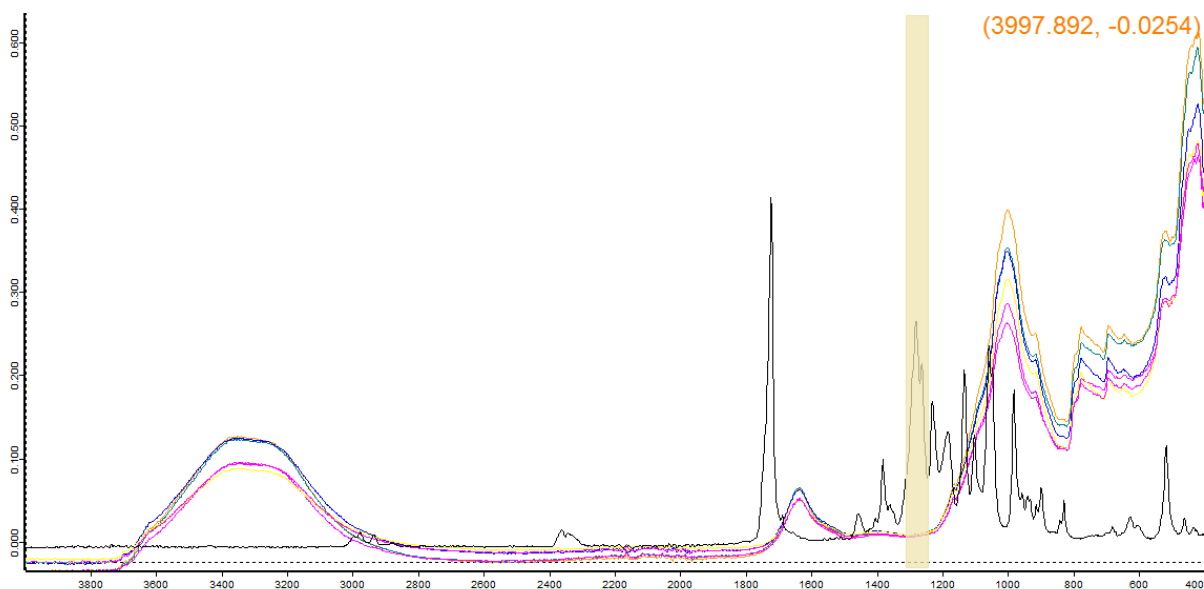
Pre overenie predpokladu, že dané pôdy neobsahujú mikroplasty, boli vybrané píky 1238 cm^{-1} pre PET a 1279 cm^{-1} pre PHB, ktoré neinterferujú s píkom 1637 cm^{-1} reálnej pôdy a ktoré majú čo najvyšší determinálny koeficient. Po dosadení do kalibračných rovníc boli spočítané hmotnosti plastov v reálnych pôdach. Na Obrázkoch 35 a 36 sa nachádzajú absorpčné spektrá reálnych pôd a mikroplastov PET a PHB s vyznačením píku použitého k výpočtu reálnej koncentrácie plastu. Tabuľky 24 a 25 poskytujú prehľad kalibračných rovníc aj s príslušnými determinálnymi koeficientmi a medzami detekcie, ktoré boli použité pre zhodnotenie reálnych vzoriek pôd.



Obrázok 35: ATR absorpčné spektrá reálnych pôd a mikroplastu PET s vyznačením píku využitého pre kalibráciu

Tabuľka 24: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre všetky modelové pôdy pre PET

Pôda	Rovnica kalibrácie	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)	Reálna pôda	m (g)
M31	Y=0,5689x+0,0071	0,9136	0,0294	OST 24	< LOD
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	
M33	Y=0,6056x+0,0092	0,9746	0,0151	OST 24	< LOD
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	
M34	Y=0,5708x+0,0068	0,9732	0,0158	OST 24	< LOD
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	



Obrázok 36: ATR absorpčné spektrá reálnych pôd a mikroplastu PHB s vyznačením píku využitého pre kalibráciu

Tabuľka 25: Kalibračné rovnice, determinačné koeficienty a medze detekcie pre všetky modelové pôdy pre PHB

Pôda	Rovnica kalibrácie	Determinačný koeficient	Medza detekcie (g)	Reálna pôda	m (g)
M31	$Y=1,5851x+0,0243$	0,9553	0,0204	OST 24	< LOD
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	
M33	$Y=1,5282x+0,0309$	0,9322	0,0254	OST 24	
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	
M34	$Y=1,3801x+0,0248$	0,9382	0,0246	OST 24	
				OST 26	
				OST 27	
				OST 28	
				OST 29	
				OST 30	

Na základe absorpčných spektier reálnych pôd je možné konštatovať, že mikroplasty sa v skúmaných vzorkách skutočne nenachádzajú. Vypočítané hmotnosti plastov v reálnych pôdach sa nachádzali výrazne pod medzami detekcie a boli pravdepodobne spôsobené iba rozdielmi v nameraných absorbanciách reálnych a modelových pôd pri daných vlnôčoch.

4. ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo posúdiť problematiku mikroplastov v pôdnych systémoch, predstaviť možnosti analýzy týchto mikroplastov a predovšetkým predstaviť a posúdiť využitie FTIR spektrometrie pre kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu pôd s obsahom mikroplastov.

Mikroplasty sa môžu do pôdy dostávať z mnohých zdrojov. Sú to najmä skládky odpadu, ale aj degradácia plastového odpadu a plastovej baliacej sieťoviny, či mulčovanie. V pôdach je ich tvorba a degradácia ďalej podporovaná rôznymi pôdnymi organizmami. Mikroplasty potom uľpievajú na poľnohospodárskych plodinách a dostávajú sa až do ľudského potravinového reťazca.

Medzi najčastejšie využívané metódy k analýze mikroplastov v pôdach patrí infračervená spektrometria, ktorá je nedeštruktívna, spoľahlivá a rýchla, a umožňuje identifikáciu častíc až do veľkosti 10 μm . Nie je však vhodná pre všetky vzorky (musia byť IČ aktívne) a inštrumentácia býva pomerne drahá. Často tiež vyžaduje vysušenie vzorky a dôkladnú purifikáciu. Mikroplasty pochádzajúce z pôdneho prostredia majú totiž často na svojom povrchu film pôdnej organickej hmoty, ktorá interferuje s analýzou.

Pri meraní experimentálnej časti bola využitá FTIR s využitím modulu ATR. Modelové zmesi boli namiešané z troch rôznych typov modelových pôd – ľahkej piesčitej, ílovito-hlinitej a hlinitej a mikroplastov PET a PHB v rôznych koncentráciách. Po identifikácii vhodných oblastí boli vytvorené kalibračné závislosti, ktoré vykazovali lineárne trendy, a boli vytvorené validačné závislosti na základe vypočítaného množstva uhlíku. Tie vykazovali dobrú koreláciu medzi predikovanými a skutočnými hmotnosťami uhlíku. Determinačné koeficienty kalibračných závislostí sa pohybovali v rozmedzí 0,8625 – 0,9838, determinačné koeficienty validačných modelov 0,7243 – 0,9635. Nakoniec boli zhodnotené reálne vzorky pôd.

Na základe štúdia modelových pôd s mikroplastmi sa metóda ATR-FTIR ukázala ako vhodná k identifikácii mikroplastov v pôdach, tie vykazovali pri štúdiu modelových zmesí dobrú odozvu. Reálne vzorky pôd vykazovali známky prítomnosti vody, ale nevykazovali žiadne známky prítomnosti mikroplastov PET ani PHB. Pôdy dané mikroplasty buď neobsahovali, alebo bolo ich množstvo pod medzou detekcie. Pred analýzou nebol vykonaný žiaden purifikačný krok ani zakoncentrovanie vzorky, čo mohlo viesť k podhodnoteniu množstva mikroplastov v reálnych vzorkách. Modelové zmesi boli tiež pripravené z pomerne vysokých koncentrácií mikroplastov v pôdach.

5. ZDROJE

- [1] AVIO, Carlo Giacomo, Stefania GORBI a Francesco REGOLI, 2017. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research* [online]. **128**, 2-11 [cit. 2020-10-30]. ISSN 01411136. Dostupné z: doi:10.1016/j.marenvres.2016.05.012
- [2] A ROUCH, Duncan. *Plastic future: How to reduce the increasing environmental footprint of plastic packaging* [online]. 2021, 5 [cit. 2021-6-25]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/337506127> Plastic future How to reduce the increasing environmental footprint of plastic packaging
- [3] KAMENÍKOVÁ, Eliška. Detekce PET mikroplastů v půdách. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115338>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.
- [4] LÖDER, Martin G. J. a Gunnar GERDTS, 2015. Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics—A Critical Appraisal. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer International Publishing, 2015-6-2, 201-227. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_8. ISBN 978-3-319-16509-7. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-16510-3_8
- [5] KRÁTKÁ, Martina. Globální distribuce organických polutantů ve vodním prostředí. Brno, 2013. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/u6t5n/DP_Kratka_Martina.pdf. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Centrum pro výskyt toxických látek v prostředí. Vedoucí práce Jana Klánová.
- [6] SHIM, Won Joon, Sang Hee HONG a Soeun Eo EO, 2017. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical Methods*. Cham: Springer International Publishing, 2015-6-2, **9**(9), 1384-1391. DOI: 10.1039/C6AY02558G. ISBN 978-3-319-16509-7. ISSN 1759-9660. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6AY02558G>
- [7] WANG, Fen, Fei WANG a Eddy Y. ZENG, 2018. Sorption of Toxic Chemicals on Microplastics. *Microplastic Contamination in Aquatic Environments* [online]. Elsevier, 2018 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1016/B978-0-12-813747-5.00007-2. ISBN 9780128137475. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128137475000072>
- [8] KARLSSON, Therese M., A. Dick VETHAAK, Bethanie Carney ALMROTH, Freek ARIESE, Martin VAN VELZEN, Martin HASSELLÖV a Heather A. LESLIE, 2017. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. *Marine Pollution Bulletin* [online]. **122**(1-2), 403-408 [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.081. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X17305799>

- [9] HAVLÍČKOVÁ, Lucie. Detekce mikroplastů v životním prostředí. Praha, 2018. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/198202/>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Tomáš Cajthaml.
- [10] LI, Jingyi, Huihui LIU a J. PAUL CHEN, 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* [online]. **137**, 362-374 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417310515>
- [11] ZHANG, Bin, Xin YANG, Liang CHEN, Jinyu CHAO, Jia TENG a Qing WANG, 2020. Microplastics in soils: a review of possible sources, analytical methods and ecological impacts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1002/jctb.6334. ISSN 0268-2575. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.6334>
- [12] LIN, Dunmei, Guangrong YANG, Pengpeng DOU, Shenhua QIAN, Liang ZHAO, Yongchuan YANG a Nicolas FANIN, 2020. Microplastics negatively affect soil fauna but stimulate microbial activity: insights from a field-based microplastic addition experiment. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. **287**(1934) [cit. 2020-10-31]. ISSN 0962-8452. Dostupné z: doi:10.1098/rspb.2020.1268
- [13] HE, Defu, Yongming LUO, Shibo LU, Mengting LIU, Yang SONG a Lili LEI, 2018. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **109**, 163-172 [cit. 2020-11-17]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2018.10.006
- [14] MÖLLER, Julia N., Martin G. J. LÖDER a Christian LAFORSCH, 2020. Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods. *Environmental Science & Technology* [online]. **54**(4), 2078-2090 [cit. 2020-10-31]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b04618
- [15] SONG, Young Kyoung, Sang Hee HONG, Mi JANG, Gi Myung HAN, Manviri RANI, Jongmyoung LEE a Won Joon SHIM, 2015. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin* [online]. **93**(1-2), 202-209 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X15000314>
- [16] ATUGODA, Thilakshani, Hasintha WIJESEKARA, D.R.I.B. WERELLAGAMA, K.B.S.N. JINADASA, Nanthi S. BOLAN a Meththika VITHANAGE, 2020. Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology & Innovation* [online]. **19** [cit. 2020-11-15]. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2020.100971

- [17] PETERS, Colleen A., Erik HENDRICKSON, Elizabeth C. MINOR, Kathryn SCHREINER, Julie HALBUR a Susan P. BRATTON, 2018. Pyr-GC/MS analysis of microplastics extracted from the stomach content of benthivore fish from the Texas Gulf Coast. *Marine Pollution Bulletin* [online]. **137**, 91-95 [cit. 2020-11-15]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2018.09.049
- [18] FRIES, Elke, Jens H. DEKIFF, Jana WILLMEYER, Marie-Theres NUELLE, Martin EBERT a Dominique REMY, 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. **15**(10) [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1039/c3em00214d. ISSN 2050-7887. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3em00214d>
- [19] YU, Jianping, Pingya WANG, Fengli NI, James CIZDZIEL, Dongxu WU, Qiaoling ZHAO a Ying ZHOU, 2019. Characterization of microplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. *Marine Pollution Bulletin* [online]. **145**, 153-160 [cit. 2020-11-15]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2019.05.037
- [20] SERAFIM, Andrada, Romain MALLET, Florence PASCARETTI-GRIZON, Izabela-Cristina STANCU a Daniel CHAPPARD, 2014. Osteoblast-Like Cell Behavior on Porous Scaffolds Based on Poly(styrene) Fibers. *BioMed Research International* [online]. **2014**, 1-6 [cit. 2020-03-30]. DOI: 10.1155/2014/609319. ISSN 2314-6133. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/609319>
- [21] KÄPPLER, Andrea, Dieter FISCHER, Sonja OBERBECKMANN, Gerald SCHERNEWSKI, Matthias LABRENZ, Klaus-Jochen EICHHORN a Brigitte VOIT, 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. **408**(29), 8377-8391 [cit. 2020-03-25]. DOI: 10.1007/s00216-016-9956-3. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-016-9956-3>
- [22] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online], 2000. Hoboken, NJ, USA: John Wiley [cit. 2021-6-25]. ISBN 0471238961.
- [23] JAFARI, Mohammad J. *Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics* [online]. November 2017 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/320780724_Application_of_Vibrational_Spectroscopy_in_Organic_Electronics
- [24] SUBRAMANIAN, Anand a Luis RODRIGUEZ-SAONA, 2009. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* [online]. Elsevier, 2009, s. 145-178 [cit. 2020-11-16]. ISBN 9780123741363. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-374136-3.00007-9
- [25] MEYERS, Robert A., ed., 2006. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley [cit. 2020-11-16]. ISBN 0471976709. Dostupné z: doi:10.1002/9780470027318

- [26] MANZOLI, Maela, 2019. Boosting the Characterization of Heterogeneous Catalysts for H₂O₂ Direct Synthesis by Infrared Spectroscopy. *Catalysts* [online]. **9**(1) [cit. 2020-11-17]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9010030
- [27] ARAUJO, Catarina F., Mariela M. NOLASCO, Antonio M.P. RIBEIRO a Paulo J.A. RIBEIRO-CLARO, 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Research* [online]. **142**, 426-440 [cit. 2020-11-17]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2018.05.060
- [28] DVOŘÁKOVÁ, Alena. Mikroplasty v půdě. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124078>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.
- [29] BLÄSING, Melanie a Wulf AMELUNG, 2018. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* [online]. **612**, 422-435 [cit. 2020-11-17]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.086
- [30] LI, Qinglan, Jiangtong WU, Xiaopeng ZHAO, Xueyuan GU a Rong JI, 2019. Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge. *Environmental Pollution* [online]. **254** [cit. 2020-11-17]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2019.113076
- [31] COPPOCK, Rachel L., Matthew COLE, Penelope K. LINDEQUE, Ana M. QUEIRÓS a Tamara S. GALLOWAY, 2017. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution* [online]. **230**, 829-837 [cit. 2020-11-15]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.07.017
- [32] CLAESSENS, Michiel, Lisbeth VAN CAUWENBERGHE, Michiel B. VANDEGEHUCHTE a Colin R. JANSSEN, 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin* [online]. **70**(1-2), 227-233 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
- [33] Polyhydroxybutyrate, ©2015-2021. *Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2021-6-24]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymers/poly3-hydroxybutyrate.html>
- [34] *PubChem* [online]. Rockville Pike: National Center for Biotechnology Information [cit. 2021-6-24]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [35] RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, Aurelio, Celia AGUILAR-FLORES a Alejandro APARICIO-SAGUILÁN, 2019. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. *DYNA* [online]. **86**(209), 198-205 [cit. 2021-6-21]. ISSN 2346-2183. Dostupné z: doi:10.15446/dyna.v86n209.77513

- [36] LARKIN, Peter J., 2018. IR and Raman Spectra–Structure Correlations. *Infrared and Raman Spectroscopy* [online]. Elsevier, 2018, s. 85-134 [cit. 2021-6-21]. ISBN 9780128041628. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-804162-8.00006-9
- [37] MEYERS, Robert A., ed., 2006. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley [cit. 2021-6-21]. ISBN 0470027312. Dostupné z: doi:10.1002/9780470027318
- [38] LARKIN, Peter J., 2018. General Outline for IR and Raman Spectral Interpretation. *Infrared and Raman Spectroscopy* [online]. Elsevier, 2018, s. 135-151 [cit. 2021-6-21]. ISBN 9780128041628. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-804162-8.00007-0
- [39] NUZZO, A., P. BUURMAN, V. COZZOLINO, R. SPACCINI a A. PICCOLO, 2020. Infrared spectra of soil organic matter under a primary vegetation sequence. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* [online]. 7(1) [cit. 2021-6-21]. ISSN 2196-5641. Dostupné z: doi:10.1186/s40538-019-0172-1

6. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

ATR – zoslabený úplný odraz
DDT – dichlordifenyltrichloreťán
DRIFTS – infračervená spektroskopia s difúznou reflektanciou
DSC – diferenčná skenovacia kalorimetria
EDS – energetická disperzná spektroskopia
FPA – fotovoltaiický plošný MCT detektor
FTIR – infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
GC – plynová chromatografia
HCH – hexachlórkyklohexán
IČ – infračervené
LMPs – veľké mikroplasty
LOD – medza detekcie
MCT detektor – detektor na bázi teluridu ortuti a kadmia
MS – hmotnostná spektrometria
NMR – nukleárna magnetická rezonancia
PAHs – polycyklické aromatické uhľovodíky
PCBs – polychlórované bifenyly
PE – polyetylén
PET – polyetyléntereftalát
PHB – polyhydroxybutyrát
PP – polypropylén
PVC – polyvinylchlorid
 R^2 – determinačný koeficient
RMSECV – stredná kvadratická chyba krížového overovania modelu
RPD – pomer smerodatnej odchýlky súboru referenčných hodnôt a strednej kvadratickej chyby predikcie
SEM – skenovacia elektrónová mikroskopia
SMPs – malé mikroplasty
SNR – pomer signál/šum
SOM – pôdna organická hmota
TGA – termogravimetrická analýza