

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2021

Bc. Eliška Kameníková



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

OSUD MIKROPLASTŮ V PŮDĚ

FATE OF MICROPLASTICS IN SOIL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eliška Kameníková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1528/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Bc. Eliška Kameníková**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Osud mikroplastů v půdě

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování literární rešerše na téma půda (složení, ekosystémové funkce; procesy); kvalita a zdraví půdy; mikroplasty v půdě (vliv na vlastnosti, osud, analýza).
2. Experimenty: příprava modelových půd, kontaminace půdy vybranými mikroplasty při různých koncentracích; inkubace půdy a analýza ovlivnění půdy v čase.
3. Analýza dat, statistické zpracování a diskuse výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

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

Bc. Eliška Kameníková
student(ka)

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

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

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Problematika mikroplastů, malých plastových částic unikajících do životního prostředí, je dnes velmi diskutovaným tématem. Ukazuje se totiž, že mikroplasty nejsou zcela inertní a mají vliv na jednotlivé složky životního prostředí. Existují studie popisující negativní vliv mikroplastů například na faunu a flóru nebo na lidské zdraví, vlivy na kvalitu půdy ale stále nejsou dostatečně popsány. Tato práce si klade za cíl sledovat některé krátkodobé a střednědobé účinky které by mikroplasty na půdu mohly mít.

V rámci této práce byla provedena série experimentů s cílem zmapovat osud mikroplastů v půdě. Sledovány byly změny termické stability půdní organické hmoty, půdní respirace, množství vody a půdní agregace v závislosti na čase inkubace. Testovány byly tři typy zemědělské půdy (černozem, kambizem a černice), které byly kontaminovány různými koncentracemi mikroplastů PET a pryže z pneumatik.

Výsledky práce potvrdily specifické účinky mikroplastů na vlastnosti půdy, které byly pozorovány i u neinkubovaných vzorků (tedy v čase inkubace 0 měsíců), mikroplasty se v půdě nechovaly inertně a měly vliv například na vlastnosti, texturu a respiraci půdy.

Klíčová slova

Mikroplasty, PET, pneumatika, termogravimetrie, změny půdních vlastností.

Abstract

The problems with microplastics, small plastic particles contaminating the environment, is a subject of heated discussions today. It has been recognized that the microplastics are not inert, but instead they have an impact on all environmental compartments. There are studies describing the negative effects of microplastics, for example on fauna and flora or on human health, but the effects on soil quality have not been sufficiently described. The aim of this thesis was to assess the short and medium term effects that microplastics could have on the soil.

In this work, a series of experiments were performed to elucidate the fate of microplastics in the soil. Changes in soil organic matter thermal properties, soil respiration, amount of water and soil aggregation depending on the incubation time were monitored. Three types of agricultural land (chernozem, cambisol and phaeozem), which were contaminated with different concentrations of PET and tyre rubber, were tested.

The results confirmed the specific effects of microplastics on soil properties, which were observed in non-incubated samples (i.e. at the time of incubation 0 months), microplastics did not behave inertly in the soil and affected, for example, soil properties, texture and respiration.

Key words

Microplastics, PET, tyre, thermogravimetry, changes in soil properties.

KAMENÍKOVÁ, Eliška. Osud mikroplastů v půdě. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131509>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé práce panu prof. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za jeho cenné rady, připomínky a velmi vstřícné vedení. Dále děkuji panu Ing. Jakubu Fojtovi za konzultace a pomoc v době pandemie. Velký dík patří i paní laborantce Pavle Kleinové za ochotné zapůjčování potřebného vybavení a panu Ing. Robertu Sedláčkovi za obrovskou podporu a významnou pomoc s optimalizací pracovních postupů.

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem ve své práci neporušila autorská práva (ve smyslu Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

V Brně dne 27. května 2021

.....
Bc. Eliška Kameníková

Obsah

Obsah	6
1 Předmluva	8
2 Teoretická část	9
2.1 Půda	9
2.1.1 Vznik půdy	9
2.1.2 Složky půdy	9
2.1.3 Eroze půdy	11
2.1.4 Kontaminace půdy	11
2.2 Mikroplasty	11
2.2.1 Vznik mikroplastů	12
2.2.2 Vlastnosti mikroplastů	13
2.3 Poškození životního prostředí plasty a mikroplasty	13
2.3.1 Poškození životního prostředí plasty a jejich produkcí	14
2.3.2 Poškození životního prostředí mikroplasty	15
2.3.3 Poškození složek životního prostředí mikroplasty	18
2.4 Produkce a recyklace plastového odpadu	22
2.4.1 Recyklace plastového odpadu	22
2.4.2 Shrnutí recyklace konvenčních druhů plastů	22
2.5 Současné trendy v oblasti plastů a mikroplastů	24
2.5.1 Bioplasty	24
2.5.2 Oxoplasty	27
2.5.3 Single use plastics	27
2.6 Možné metody detekce mikroplastů	28
2.6.1 Metody stanovení mikroplastů	29
3 Cíl práce	32
4 Experimentální část	33
4.1 Vzorky použité pro analýzu	33
4.1.1 Použité půdy	33
4.1.2 Použité plasty	35
4.2 Příprava vzorků	36
4.3 Parametry měření	37
4.4 Vyhodnocení dat termogravimetrické analýzy	39
4.5 Určení respirace a biologické aktivity půdy	39

5	Výsledky	41
5.1	Termogravimetrická analýza použitých mikroplastů	41
5.2	Výsledky termogravimetrické analýzy v čase 0 měsíců	41
5.3	Změny nekontaminovaných půd	45
5.3.1	Termogravimetrická analýza nekontaminovaných půd	45
5.3.2	Distribuce částic	48
5.3.3	Půdní respirace	49
5.4	Půda kontaminovaná mikroplasty PET	50
5.4.1	Termogravimetrická analýza	50
5.4.2	Distribuce částic	63
5.4.3	Půdní respirace	66
5.5	Půda kontaminovaná mikroplasty pneumatik	70
5.5.1	Termogravimetrická analýza	70
5.5.2	Distribuce částic	82
5.5.3	Půdní respirace	85
5.6	Stanovení meze detekce metody	89
6	Shrnutí a diskuse výsledků	92
6.1	Porovnání získaných výsledků	92
6.1.1	Použité půdy	92
6.1.2	Vzorky s obsahem PET	93
6.1.3	Vzorky s obsahem mikroplastů pneumatik	96
6.2	Celkové shrnutí výsledků	98
7	Závěr	104
	Seznam obrázků	120
	Seznam tabulek	123
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	124

1 Předmluva

Plasty jsou polymery s vysokou molekulovou hmotností, získávané obvykle z fosilních paliv [1]. Mají vynikající chemické a fyzikální vlastnosti jako například odolnost proti korozi, nízkou hustotu, chemickou odolnost [2] nebo velmi dobrou zpracovatelnost [3], [1]. Díky těmto pozitivním vlastnostem si získaly velkou oblibu a jejich produkce začala prudce vzrůstat.

V současné době je ale právě tato stále se zvyšující produkce plastů a s ní související likvidace plastového odpadu, produkce odpadní vody nebo zpracování velkého množství nerostných surovin jedním z velmi často diskutovaných problémů v souvislosti s ochranou životního prostředí. Nesprávné nakládání s plasty a zpracování plastového odpadu může mít za následek poškození složek životního prostředí. Mimo únik toxických látek, které jsou využívány při jejich výrobě můžou z plastového odpadu mechanickými nebo biologickými vlivy vznikat mikroplasty [4], které mají prokazatelný negativní vliv na flóru a faunu [5]. Z důvodu snahy o zamezení těchto vlivů jsou kladeny stále větší nároky na uvědomělé využívání plastů a redukci odpadu související s jejich produkcí a použitím.

Dále se do popředí dostávají různé alternativní a nové přístupy jako například uplatnění plastového odpadu jakožto suroviny, vývoj bioplastů nebo oxoplastů, nahrazování plastů jinými materiály (papírové tašky), omezení plastových výrobků na jedno použití (single use plastics), nebo produkce téměř bez obalů (hnutí zero waste).

2 Teoretická část

2.1 Půda

Půda je jedním z nejdůležitějších přírodních zdrojů a má přímé i nepřímé účinky na kvalitu životního prostředí. Představuje základní složku všech suchozemských ekosystémů a zastává v nich mnoho důležitých funkcí jako jsou například produkce biomasy, koloběh látek, výměna tepelné energie, transport a akumulace vody, zdroj surovin nebo kulturní prostředí pro člověka.

Půda je složitý, heterogenní systém skládající se ze vzduchu, vody, minerálů, organického materiálu, je prostředím pro život mnoha půdních živočichů a zároveň také poskytuje zdroj potravy [6].

Půda vzniká procesem pedogeneze, během níž dochází k přeměně hornin a organických látek, tento proces je ale velmi pomalý, odhaduje se, že za vhodných klimatických podmínek trvá vytvoření půdní vrstvy o tloušťce jednoho centimetru v našem klimatickém prostředí asi 200 až 400 let [6].

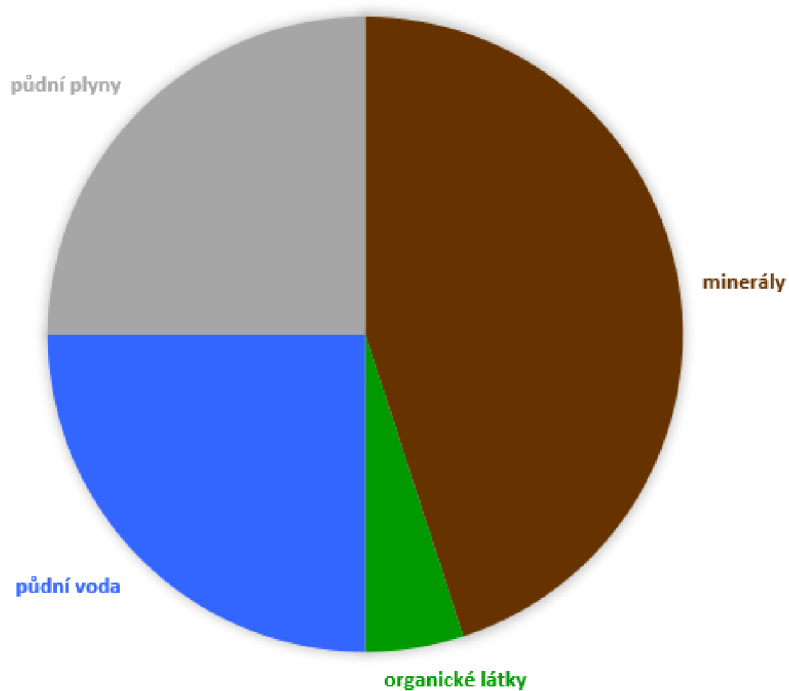
Půda je považována za neobnovitelný zdroj a na její kvalitě je přímo závislá kvalita životního prostředí, z tohoto důvodu jsou tedy nezbytné důkladné studie související s kvalitou a znečištěním půd.

2.1.1 Vznik půdy

Půda vzniká tzv. půdotvornými procesy z minerálů a hornin. Tyto změny jsou výsledkem působení biologického faktoru (například vegetace, intenzity aktivity edafonu nebo dekompozice), klimatických podmínek (změny teplot nebo působení vody a ledu), spodní vody, reliéfu a antropogenní činnosti a způsobují rozrušení a rozpad hornin (zvětrávání)[7]. Celý proces tvorby půdy je velmi pomalý, závisí na klimatických podmínkách a vlastnostech matečné horniny [7].

2.1.2 Složky půdy

Jak již bylo řečeno, půda je heterogenní směs vzduchu, vody, anorganických a organických částic různého složení a mikroorganismů [8]. Vhodný poměr kapalné, plynné složky a obsah půdních pórů je nezbytný pro úrodnost a kvalitu půdy a pro život organismů půdního edafonu. Například v typické hlinité půdě vhodné pro růst rostlin je obsaženo asi 50 % objemu pevné složky (45 % minerálů a 5 % organických látek), 20-30 % půdních plynů (vzduch) a 20-30 % vody (distribuce vody a plynu je pak závislá na klimatických podmínkách a může se v závislosti na faktorech okolí rychle měnit) [9] (obrázek 2.1). Zastoupení jednotlivých složek a jejich vzájemné reakce pak určují základní fyzikální a chemické vlastnosti půd.



Obr. 2.1: základní složky půdy a jejich poměr v typické hlinité půdě.

Pevnou fázi půdy tvoří organické a anorganické částice různých rozměrů. Dělíme ji na minerální (tvoří ji minerály z nichž se skládají horniny) a organickou (humus, humusotvorný materiál a organismy) [9]. Organická hmota v půdě zajišťuje zadržování vody, dostupnost živin pro rostliny a imobilizaci cizorodých látek a může podstupovat různé přeměny jako například karbonizaci, mineralizaci nebo rašelinění [10].

Půdní roztok je jednou z nejdůležitějších fází v půdě, je definován jako kapalná fáze půdy a jejích rozpuštěných organických (jednoduché organické kyseliny a uhlovodíky) i anorganických látek (Mg, Na, K, Cl) a umožňuje průběh téměř všech chemických reakcí jako jsou například hydratace, hydrolýza nebo oxidačně redukční reakce a komplexace[11].

Půdní plyn neboli půdní vzduch je další z významných složek půdy. Mezi jednotlivými částicemi obsahuje půda póry, které mohou být vyplněny vodou nebo právě půdním plynem pocházejícím z atmosféry. Tento půdní vzduch má tedy podobné vlastnosti jako plyn atmosferický, avšak vlivem některých biochemických reakcí může docházet i k jeho obohacování o jiné složky [8].

2.1.3 Eroze půdy

Eroze půdy je proces, při kterém dochází k rozrušování půdního povrchu a transportu půdních částic na jiné místo a k jejich následnému usazování. K erozi půdy může docházet přirozenou cestou (geologická eroze) nebo v důsledku antropogenní činnosti (zrychlená eroze)[12].

Zatímco geologická eroze přirozeně a postupně přetváří půdní reliéf, při zrychlené erozi dochází ke smývání v takovém rozsahu, že částice nemohou být nahrazeny půdotvornými procesy. Při vodní erozi dochází k rozrušení půdy vlivem srážek nebo táním sněhu, při erozi větrné jsou pak částice unášeny větrem[12]. Při zrychlené erozi je nejvíce zasažena horní (nejúrodnější) vrstva půdy, dochází tak k významnému ovlivnění kvality půdy. Z toho důvodu je zrychlená eroze půdy aktuálně primárním problémem způsobující klesající úrodnost půdy [13]. Rychlost eroze závisí hlavně na vegetaci, složení a způsobu obdělávání půdy, vlivu člověka, délce a sklonu svahů nebo klimatu. Jedním z následků eroze je zanášení a znečišťování vodních toků a nádrží, tento jev je často spojen s kontaminací hnojiv a pesticidy z polí a následná eutrofizace [12].

2.1.4 Kontaminace půdy

V půdě může být obsažena řada kontaminantů, které je mnohdy díky heterogenitě půdního systému obtížné spolehlivě odhalit. Mezi nejčastější kontaminanty patří rostlinné živiny (například dusičnany nebo fosforečnany), těžké kovy (kadmium, chrom, olovo), organické chemikálie, anorganické kyseliny, ropa nebo radionuklidy. Zdrojem těchto látek mohou být například zemědělská hnojiva, pesticidy a herbicidy, ale také depozice, odpadní materiály, munice, splavy nebo radioaktivní spad [8].

Kontaminace může jednak ovlivnit úrodnost půdy, ale také může významně poškodit živé organismy v půdě, což následně vede k narušení ekosystému a dalšímu znečištění půdy. Kontaminanty mohou také způsobit změny v metabolismu mikroorganismů a rostlin, což vede ke ztrátám výtěžnosti a následně vyššímu riziku eroze. Dále se mohou půdní kontaminanty infiltrovat do podzemních vod a způsobit tak jejich poškození, nebo mohou mít negativní vliv na lidské zdraví (kontakt s pokožkou, vdechování, požití a bioakumulace v organismu) [14].

2.2 Mikroplasty

Mikroplasty, malé plastové částice různých tvarů (obrázek 2.2), jsou dnes v životním prostředí již všudypřítomné a mohou způsobovat značné ekologické riziko, kterým je nutné se důsledně zabývat.



Obr. 2.2: přehled některých tvarů mikroplastů [15].

2.2.1 Vznik mikroplastů

Jedním z problémů týkající se produkce plastového odpadu a plastů obecně je potenciální vznik mikroplastů, které podle vzniku můžeme dělit na primární a sekundární [16], [1].

Primární mikroplasty jsou záměrně vyrobeny již jako malé částice a jsou využívány jako brusivo a abrazivo. Použití mohou najít například při odstraňování nátěrů nebo rzi [17], jako náhrada písku [18], nebo se využívají jako přísady do kosmetiky nebo ve zdravotnictví [19], [20].

Jedním z potenciálních zdrojů mikroplastů tedy mohou být úniky při výrobě nebo použití a odpadní voda [21].

Sekundární mikroplasty naopak vznikají štěpením z větších plastových částic.

Mnoho běžně používaných plastů totiž může ve vodě nebo v půdě podléhat fotodegradaci, termooxidační degradaci a mechanickému oděru, čímž mohou vznikat právě mikroplasty. Touto degradací změní plast svoji strukturu, velikost a barvu [16], [22]. Tyto změny pak mají za následek změnu fyzikálně chemických vlastností, jako jsou například teplota tání, struktura povrchu (praskání) nebo krystalinita [16], [4]. Tyto změny vlastností mohou výrazně snížit schopnost další degradace, zvýšit perzistenci a riziko poškození životního prostředí [4], což vede k akumulaci mikroplastů v životním prostředí [22]. Mikroplasty se dále mohou uvolňovat například z mulčovacích fólií používaných v zemědělství [23] nebo během praní syntetického textilu [19], [24] a následně pak dlouhodobě zůstat v životním prostředí a významně interagovat s různými environmentálními maticemi [25], [1].

Další možností vzniku mikroplastů je pak biodegradace¹, kdy dojde k připojení mikroorganismu na povrch polymeru, který je následně využit jako zdroj uhlíku.

¹biologické odbourání organických látek, tedy rozklad sloučenin mikroorganismy, za přítomnosti kyslíku, za vzniku vody, oxidu uhličitého, minerálních solí a nové biomasy (ČSN EN ISO 17556)

Touto cestou jsou pak štěpeny na polymery s nižší molekulovou hmotností, oligomery případně až na monomery, vodu a oxid uhličitý [26].

Většina komerčně využívaných plastů (PE, PP, PET a další) mají ale strukturu rezistentní k těmto degradacím a mikroorganismy je tedy nejsou schopny plně mineralizovat, což následně vede k jejich kumulaci v životním prostředí. Některé studie pak ukazují, že jejich životnost by mohla dosahovat až několik stovek let [27]. Degradace těchto polymerů v prostředí je pak spojena hlavně s fotodegradací a termooxidací (kterou může významně podpořit zbytkový katalyzátor nebo obsah kovů), následně pak s částečným vlivem mikroorganismů (naleptání povrchu biofilmem). Po vystavení plastu těmto vlivům lze pozorovat praskání nebo celkové oslabení materiálu, které může zvýšit riziko fragmentace nebo abraze [22].

Změny struktury plastového materiálu, a s ní související vznik mikroplastů, jsou tedy způsobeny všemi těmito vlivy (činností mikroorganismů, štěpením řetězce, obrušováním ale také zesítním nebo reakcí jiných funkčních skupin s povrchem částice) [22].

2.2.2 Vlastnosti mikroplastů

V přírodě se plasty vyskytují v několika rozměrech, přestože jejich hranice nejsou přesně definovány, obecně se pro lepší orientaci zavádějí tyto čtyři kategorie (jednotlivé hranice se mohou lišit podle zdroje):

- **makroplasty**, o velikosti větší než 2,5 cm (někdy až 5 cm)
- **mesoplasty**, přechod mezi makro a mikroplasty, s rozměry pohybujícími se v intervalu od 2,5 cm do několika milimetrů
- **mikroplasty** s velikostmi mezi 5 mm a 100 nm
- **nanoplasty** které jsou menší než 100 nm [28], [24]

Ve srovnání s makroskopickým plastovým odpadem mají mikroplasty velmi malý objem, velkou měrnou plochu povrchu a dobrou schopnost sorbovat na svůj povrch znečišťující látky [1].

Díky své malé hmotnosti také podléhají dálkovému transportu větrnými a oceánskými proudy [1], dále může dojít k jejich transportu i půdními živočichy, vodou nebo aplikací čistírenských kalů a kompostů na zemědělské půdy. Jakmile se pak mikroplast dostane do půdy, stává se součástí půdní organické hmoty a minerálních substituentů, díky čemuž se ještě zvýší jeho perzistence [29].

2.3 Poškození životního prostředí plasty a mikroplasty

Množství produkce plastů se každoročně zvyšuje, což přináší rizika pro životní prostředí. Plastový odpad a drobné plastové částice se mohou dostávat do potravního

řetězce nebo narušit některé vlastnosti půdy. Dále mohou vznikat nebezpečné požáry plastového odpadu (spojené především s uvolňováním nebezpečných látek do ovzduší), případně může docházet k únikům nebezpečných látek používaných při výrobě plastů.

2.3.1 Poškození životního prostředí plasty a jejich produkcí

Mezi největší bezpečnostní rizika patří v plastikářském průmyslu úniky nebezpečných látek, které jsou používány při jejich výrobě. Mezi tyto látky mohou patřit například těkavé organické sloučeniny, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), polychlorované bifenylly (PCB), bromované retardéry hoření (BFR), kovy nebo různé vedlejší produkty spalování [30], [31]. Při tepelném zpracování plastů (při výrobě nebo recyklaci) se tedy může velké množství těchto látek uvolnit do prostředí [32].

Dalším významným problémem souvisejícím s plastovou produkcí je nesprávné zacházení s plastovým odpadem které je spojeno s kontaminací životního prostředí. V případě kontaminace oceánu mořské proudy spolu s větrem a atmosferickým tlakem vytvoří cirkulaci nesoucí odpad a vytvoří tak tzv. odpadkový nebo plastový ostrov. Tyto ostrovy obsahují odpady všech druhů a velikostí (nejvíce však plastů, 60-80 %) a jejich poloha se shoduje s oceánskými proudy (obrázek 2.3) [33]. Největší z těchto ostrovů se nachází v Tichém oceánu a váží odhadem 80 000 tun, má rozlohu 1,6 milionu kilometrů čtverečních a obsahuje 1,8 miliardy kusů plastu [34], [33]. Mikroplasty tvořené rozpadem tohoto plastového odpadu mohou klesat ke dnu nebo se vznášet mezi odpadem kde hrozí výrazné riziko požití mořskou faunou. Jakmile mikroplasty vstoupí do mořského potravního řetězce, je vysoce pravděpodobné, že se dostanou dále do lidské potravy [33].



Obr. 2.3: Poloha tzv. odpadkových nebo plastových ostrovů [33].

2.3.2 Poškození životního prostředí mikroplasty

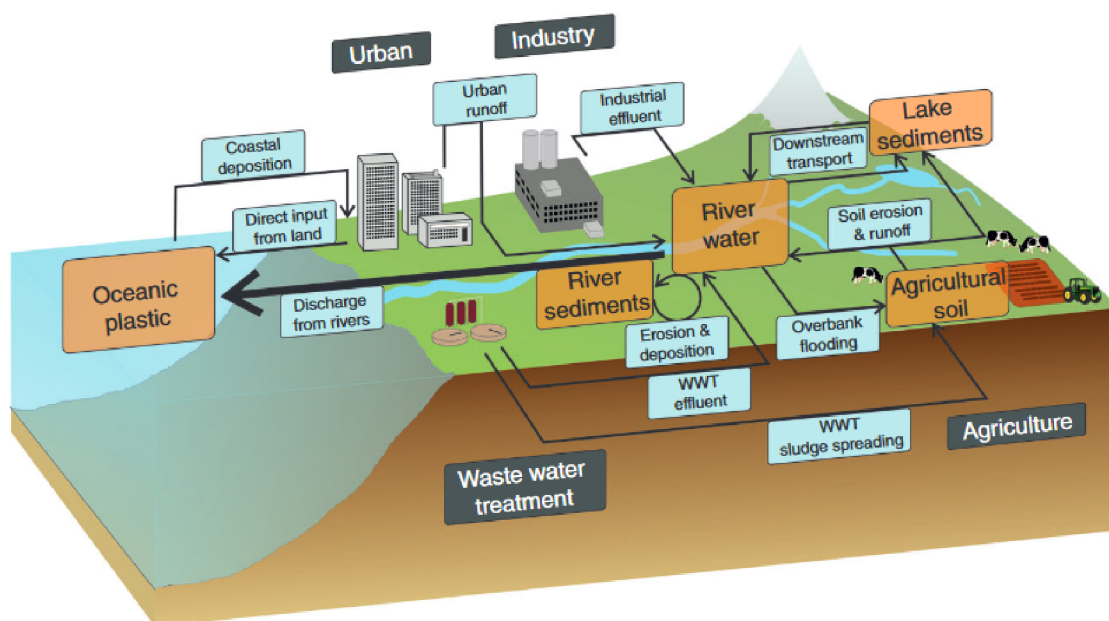
Bodové zdroje mikroplastů a plastový cyklus v přírodě

Mikroplasty jsou nyní nejčastější formou znečištění tuhými odpady [35], [36]. Většinou jsou velmi špatně, nebo vůbec, biologicky rozložitelné a v důsledku toho tedy dochází k jejich významné akumulaci v životním prostředí [37].

Nejvýznamnější cestou kontaminace je přímý vstup mikroplastů do prostředí vlivem nesprávného zacházení s odpady (např. úniky ze špatně zajištěných skládek nebo vypouštění plastového odpadu do oceánů) [19]. Dále také vypouštění odpadních vod, které jsou jedním z hlavních zdrojů mikroplastů ve vodním prostředí. Mikroplasty v odpadních vodách pocházejí zejména z kosmetiky a čistících prostředků [1] nebo z praní oblečení ze syntetických materiálů [19]. Obsah mikroplastů v povrchových vodách a oceánech je tedy způsoben zejména nesprávným nakládáním s odpady nebo městským odtokem obsahujícím mimo jiné fragmenty pneumatik a silničních barev [38],[39], vypouštěním odpadů do moře nebo například zbytky rybářských sítí [1], [40]. Další významnou cestou vstupu jsou zemědělské aplikace, tedy použití mulčovací fólie nebo kontaminovaného čistírenského kalu. Díky své malé hmotnosti jsou mikroplasty také přenášeny vzduchem jako městský prach [41].

Lze tedy říci, že mikroplasty byly detekovány ve všech složkách a částech životního prostředí včetně zemědělské půdy nebo ledovců a díky jejich malé velikosti

a všudypřítomnosti představují celou řadu hrozeb [42]. Schéma příkladu plastového cyklu v přírodě je uvedeno na obrázku 2.4.



Obr. 2.4: Schéma plastového cyklu a bodových zdrojů znečištění v přírodě [38].

Syntetické textilie

Textilní výroba a praní syntetických textilií jsou velmi významným zdrojem mikroplastů. Bylo prokázáno, že až 35 % mikroplastů nalezených ve vodním prostředí jsou úlomky syntetických textilních vláken [43].

Primární mikroplasty z kosmetiky

Primární mikroplasty jsou široce využívány jako abrazivo pro různé druhy přípravků osobní péče, jako jsou například peelingová mýdla, sprchové gely a šampony, pleťové gely, zubní pasty nebo make-up [44]. Průměrné množství mikroplastů v peelingových produktech pak může dosahovat až 20 000 částic na gram takového produktu [43].

Mikroplasty v čistírenských kalech

Čistírny odpadních vod odstraňují mikroplasty z odpadních vod a koncentrují je v čistírenských kalech, ze kterých je konvenčním způsobem nelze spolehlivě odstranit [45]. Typicky lze na čistírně odpadních vod v odpadních kalech zakonzentrovat

70-99 % mikroplastů, což ale vede k vysoké koncentraci těchto mikroplastů v odpadním kalu [46]. Při aplikaci těchto kalů v zemědělství následně prudce vzroste obsah mikroplastů, odhaduje se, že množství mikroplastů v půdách při této aplikaci může dokonce výrazně převýšit množství mikroplastů v oceánech [47]. Podle některých studií se může v půdě každý rok nahromadit až 300 000 tun mikroplastů [48], z tohoto důvodu se použití čistírenských kalů postupně zakazuje.

Mulčovací fólie a plasty v zemědělství

Nejčastěji používanými plastovými produkty v zemědělství jsou netkané textilie, mulčovací fólie, kolíky, plastové kryty, skleníky, stínící sítě, obaly silážních hnojiv nebo svorky pro uchycení. Všechny tyto produkty mohou být potenciálním zdrojem kontaminace [22]. Rovněž existují domněnky, že mikroplasty se do půdy mohou dostávat i prostřednictvím organických zemědělských hnojiv [49].

Použití plastového mulče má významný vliv na půdu a její úrodnost, zamezuje výměny vzduchu a vody, což zvyšuje teplotu, vlhkost a do jisté míry i biologickou aktivitu půdy [50]. Toto lepší využití vody (díky sníženému odpařování se obvykle zvýší účinnost využití vody o 20-60 % [51]) vede k nižší potřebě zavlažování a tedy i ke snížení zasolení, vyluhování živin, hnojiv a pesticidů [52]. Plastové mulče dále brání výměně plynů mezi půdou a atmosférou, což lze vyřešit použitím mulče se speciální povrchovou úpravou. Plastový mulč má rovněž vliv na zvýšený růst kořenů a stabilizaci půdního ekosystému a vede k lepší pórovitosti a celkovému provzdušnění půdy [51]. Následně se také zvýší i rychlost metabolismu dusíku a uhlíku [53] a půda je krátkodobě chráněná proti erozi [51]. Pokud je ale plastový mulč v půdě ponechán, začne procházet degradačními procesy, štěpit se na menší fragmenty a následně až na mikroplasty [47]. V současné době se odhaduje, že je v půdě takto ponecháno přibližně 24 % veškerého použitého mulče [54].

Některé studie uvádějí, že mulčovací fólie mohou mít negativní vlivy na zadrž pesticidů a zvyšovat jejich koncentraci v životním prostředí. Rovněž bylo prokázáno, že rostliny pokryté plastovým mulčem vykazují zvýšený příjem těžkých kovů (až o 90 % v porovnání s nekrytými rostlinami)[55] a může také zvyšovat obsah mykotoxinů v půdě [51]. Dále se může měnit redoxní potenciál půdy, což vede k narušení nitrifikace a podpoření methanogeneze. V konečném důsledku tak může docházet ke zvýšení emisí oxidů dusíku a methanu v atmosféře [56]. Kontaminace půdy zbytky plastových filmů a mulčovacích fólií také prokazatelně snižuje kvalitu a obsah půdní organické hmoty, celkovou úrodnost a tedy i růst rostlin [25].

Mikroplasty pneumatik a PET

Jak již bylo řečeno, mezi hlavní zdroje mikroplastů patří mimo tuhý komunální odpad, kosmetiku a průmyslová zařízení využívající plastové peletky také praní syntetického prádla [42], stavební průmysl, umělé trávníky [43] nebo oděr pneumatik [57].

Podle některých odhadů dokáže například oděr pneumatik vyprodukovat až 20 gramů uvolněných mikroplastů na 100 najetých kilometrů. Takto uvolněné mikroplasty se následně mohou dostávat do půdy, ovzduší nebo povrchových vod kde se usazují v sedimentu [57], [43]. Odhaduje se, že 26-74 % všech mikroplastů by mohlo pocházet právě z pneumatik [43].

Dalším významným zdrojem mikroplastů mohou být také obalové materiály. Mikroplasty byly například dokázány až v 93 % balené vody. Dominujícím polymerem byl v tomto případě právě PET ze kterého jsou nápojové láhve vyráběny [43].

2.3.3 Poškození složek životního prostředí mikroplasty

Vlivy mikroplastů na kvalitu půdy

Je obecně známo, že použití plastových produktů v zemědělství může zvýšit účinnost a výtěžky zemědělství a zároveň významně chránit potraviny před klimatickými vlivy. Z důvodu nesprávného zacházení s následným plastovým odpadem (mulčovací fólie) nebo aplikací čistírenských kalů a kompostů, se každoročně rapidně zvýší obsah plastů a mikroplastů v půdě (asi 50-250 kg/ha)[46]. Akumulace mikroplastů v půdních ekosystémech pak může mít na půdu negativní vlivy.

Mikroplasty mají například vliv na fyzikální vlastnosti půdy, mění její pórovitost, zadrž a distribuci vody. Dále mohou negativně ovlivnit úrodnost a narušovat mikrobiální společenství, čímž dojde k ovlivnění cyklů živin a kvality půdy [25]. Změny půdních vlastností závisí na typu a tvaru nalezeného mikroplastu (mikroplasty mající tvar a velikost podobný půdním částicím půdu ovlivní méně) a studované půdě[25].

Mikroplasty mohou mít dále vliv na chemické vlastnosti půdy, mohou výrazně zvýšit koncentraci organického uhlíku, anorganického dusíku a celkového fosforu [58].

Navíc bylo zjištěno, že mikroplasty se přes půdní živočichy jako jsou žížaly nebo chvostoskoci mohou přenášet potravním řetězcem na další organismy a potenciálně i na lidskou populaci [59]. Půdní živočichové ale mohou mikroplasty transportovat i směrem dolů, čímž dochází ke kontaminaci spodních vod [25].

Osud mikroplastů v půdě

Po kontaminaci půdy mohou být mikroplasty velmi dobře zařazeny do půdní matrice procesy jako je orba, bioturbace (procesy přehrabávání a převrácení sedimentu

živočichy) nebo činností vody [60], [61]. Mimo posouzení vlivu mikroplastů jako polutantů je tedy nezbytné zamyslet se nad jejich dalším osudem v půdě, na jejich vlivy na základní půdní pochody, vztahy a funkce mikroorganismů [62].

V minulosti byly provedeny experimenty sledující osud mikroplastů v půdě [61], [60]. V těchto experimentech již po pěti týdnech nebylo možno částice mikroplastu (polyamid) spolehlivě odlišit od půdní matrice. Protože významná degradace mikroplastů je velmi nepravděpodobná, lze předpokládat, že mikroplasty budou skutečně zabudovány do půdní matrice. Dále tyto studie odhalily i ovlivnění pórovitosti, schopnosti zadržovat vodu, tvorbu agregátů nebo změny na struktuře půdy [61]. Při těchto studiích hrál klíčovou roli hlavně tvar a typ mikroplastu (vlákna vykazovaly větší potenciál ke změně půdních vlastností) [61], [60], zároveň by tyto změny mohly také úzce souviset i s obsahem jílů v půdě [61]. Studie tedy odhalily významný potenciál mikroplastů změnit základní vlastnosti půdy, přestože zatím není zcela jisté, jak tyto změny následně ovlivní zdraví půdy [61].

Dalším diskutovaným parametrem byly funkce mikroorganismů přítomných v půdě, které jsou velmi silně ovlivněny fyzikálními a chemickými podmínkami v okolním prostředí. Je dokázáno, že právě uspořádání půd do agregátů, pórovitost prostoru a hydrologické vlastnosti dané půdy dokážou velmi ovlivnit mikrobiální procesy a rozklad organické hmoty [61]. Pokud tedy mikroplasty způsobí změny v půdním prostředí, představují velké riziko pro půdní biotu [61].

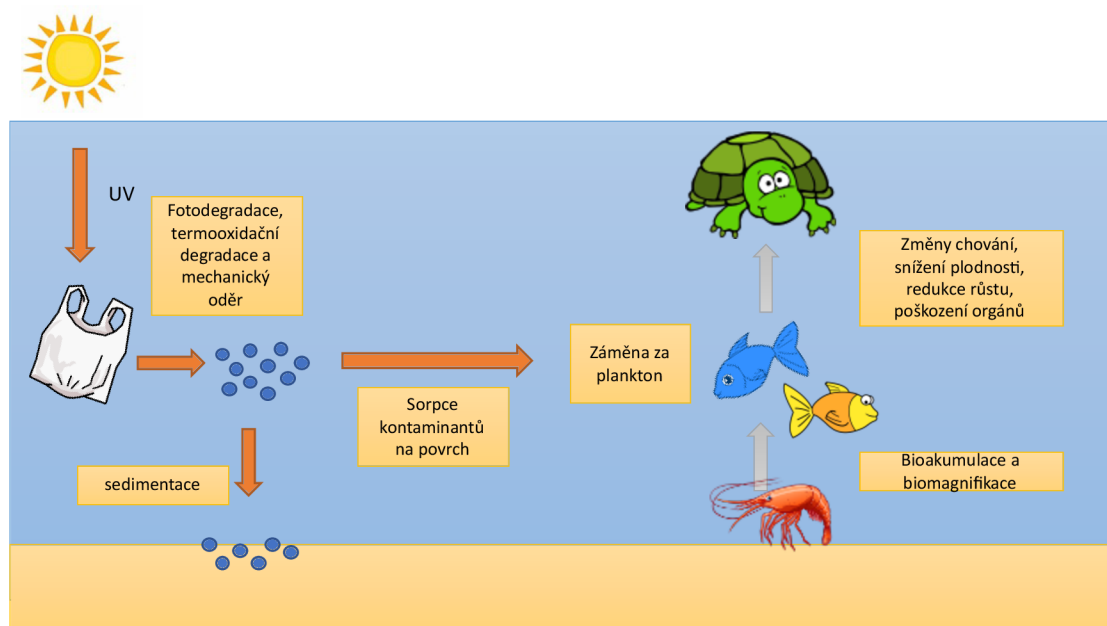
Jakmile jsou mikroplasty postupně integrovány do půdních agregátů s další organickou hmotou, přispějí také ke zvýšení organického uhlíku v půdě. Kontaminace mikroplasty tedy nebude na první pohled patrná a bude na ni pohlíženo jako na další zdroj organického uhlíku. Při následných analýzách půdy je tedy nutné tento uhlík (a stejně tak uhlík z jiných kontaminantů jako jsou například saze) zohlednit a odlišit tak "přirozený" a "nepřirozený" uhlík v půdě. Tento "nepřirozený" uhlík totiž interaguje odlišně s půdními mikroorganismy, je vyroben jinou cestou a nelze jej tedy zaměnit za uhlík v půdě "přirozený" [62]. Vzhledem ke stále se zvyšující kontaminaci půd mikroplasty bude nezbytné vyvinout spolehlivou metodu pro analýzu tohoto uhlíku, podrobněji sledovat jeho osud a následně vyloučit uhlík z tohoto zdroje jako část půdního uhlíku [62].

Vlivy mikroplastů na faunu a flóru

Makroplasty v životním prostředí mohou sloužit jako nosiče některých druhů organismů a přenášet je na nová, pro ně nepřirozená stanoviště, kde mohou následně významně poškodit ekosystém [63]. Mikroplasty pak mohou vykazovat bioakumulační a biomagnifikační vlastnosti. A u nanoplastů hrozí riziko, že budou pronikat

buněčnými membránami [22].

Tyto částice mohou být také přijímány různými organismy od planktonu, ryb až po ptáky a savce [64]. V rámci různých studií byly pozorovány efekty mikroplastů na bezobratlých, obratlovcích, mořských ptácích a savcích [65]. Bylo odhadnuto, že mikroplasty je kontaminováno více než 250 mořských druhů. Tyto organismy žijící v kontaktu se zdroji plastového znečištění nejsou schopny je rozlišit od přírodní kořisti, což vede k aktivnímu nebo náhodnému požití, které následně vede k rozsáhlým poškozením organismu [64] (obrázek 2.5).



Obr. 2.5: schéma pohybu mikroplastů v potravním řetězci.

Existující studie prokázaly širokou škálu negativních účinků expozice mikroplasty [66]. Konzumace mikroplastů, například jako záměna za plankton a další druhy potravy, má za následek přenos toxických látek, poškození vnitřních orgánů (fyziologie jater [66]), změny chování, snížení plodnosti [65], zánětlivé reakce, redukce rychlosti růstu, blokaci živin, metabolismu a činnosti trávicí soustavy [66] (poškození schopnosti krmení a činnosti střev a žaludku). Tyto změny mohou mít za následek až úmrtí organismu, čímž mohou mikroplasty měnit populační strukturu [67], [36]. Dále byl po expozici pozorován zvýšený příjem potravy ústřic, což ukazuje na kompenzaci příjmu energie. Mikroplasty také narušily filtrační schopnost těchto organismů a měly zánětlivé účinky [68].

Mikroplasty mohou také sloužit jako nosiče hydrofobních organických kontaminantů a sorbovat na svůj povrch sladidla [66] nebo mít karcinogenní účinky [65]. Studie Koelmans a kol. [69] popisuje souvislost mezi požitím mikroplastů a obsa-

hem toxických látek ve vodních organismech. Bylo zjištěno, že požití mikroplastů zvýší bioakumulaci některých chemických látek (POPs, změkčovadla, atd.)

I přes stále rostoucí produkci plastů však nebylo studií Beer a kol. [65] v letech 1987-2015 prokázáno výrazné zvýšení koncentrace plastů v trávicím traktu ryb z málo znečištěných oblastí, což nás vede k úvaze, že obsah mikroplastů v životním prostředí úzce souvisí se zacházením s plasty a plastovým odpadem. Byly však zjištěny výrazně vyšší koncentrace mikroplastů v okolí obydlených a turistických míst nebo v okolí výpustí z čistíren odpadních vod. Byla tedy prokázána korelace mezi osídlením a plastovým zatížením, což ukazuje, že se stále se zvyšující hustotou zalidnění bude vzrůstat koncentrace mikroplastů v prostředí [64].

Vlivy mikroplastů na lidské zdraví

Nedávné studie prokázaly obsah mikroplastů v lidské stolici, což naznačuje, že lidé přijímají mikroplasty ve vodě nebo potravě [70]. Mikroplasty a látky na nich sorbované tedy představují riziko i pro zdraví lidí. Například bisfenoly a ftaláty uvolňující se z jejich povrchu mohou narušovat endokrinní nebo imunitní systém [71]. Ftaláty používané jako změkčovadla nejsou kovalentně vázány na plastovou matici a může tedy docházet k jejich snadnému vyluhování a tudíž i vysoké expozici u člověka. Bisfenoly používané při výrobě plastů se pak mohou uvolňovat při zvýšené teplotě, v kyselých podmínkách nebo díky enzymatickým procesům. Hlavním zdrojem expozice jsou nápoje a potraviny, které byly ve styku s materiály vyrobenými s těmito sloučeninami [71].

Studie prováděné na zvířatech například ukázaly, že i nízké expozice bisfenolu A v perinatálním období (od 28. týdne těhotenství do sedmého dne postnatálního života [72]) mohou vést k neurologickým, metabolickým, reprodukčním a karcinogenním účinkům [73] nebo mohou poškodit imunitní systém [71].

Interakce mikroplastů s dalšími polutanty

Po uvolnění do životního prostředí mohou být mikroplasty vystaveny perzistentním organickým polutantům z antropogenních zdrojů (polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, pesticidy, herbicidy a další), které na sebe díky svému velkému specifickému povrchu mohou snadno sorbovat [47]. Sorpcí na povrch mikroplastů se následně usnadní pohyb těchto látek v životním prostředí. Mimo perzistentní organické polutanty mohou mikroplasty na svůj povrch vázat i další kontaminanty, jako například těžké kovy a tím významně zvýšit jejich adsorpci v terestrických ekosystémech [74]. Adsorpce těžkých kovů na povrch se pak může nadále zvyšovat vlivem působení UV záření [75], [76].

Mezi další významné kontaminanty u kterých hrozí riziko sorpce na povrch mikroplastů patří antibiotika a další druhy léčiv [47]. Zdrojem antibiotik může být odpadní voda, aktivovaný kal, případně hnůj ze zemědělské produkce použitý pro hnojení [77]. Antibiotika sorbované na částice mikroplastů mohou hůře degradovat, také měnit svoji biodostupnost a tím více poškodit půdní ekosystém [78]. Schopnost sorpce těchto polutantů se liší podle typů, struktury a vlastností mikroplastů [25].

2.4 Produkce a recyklace plastového odpadu

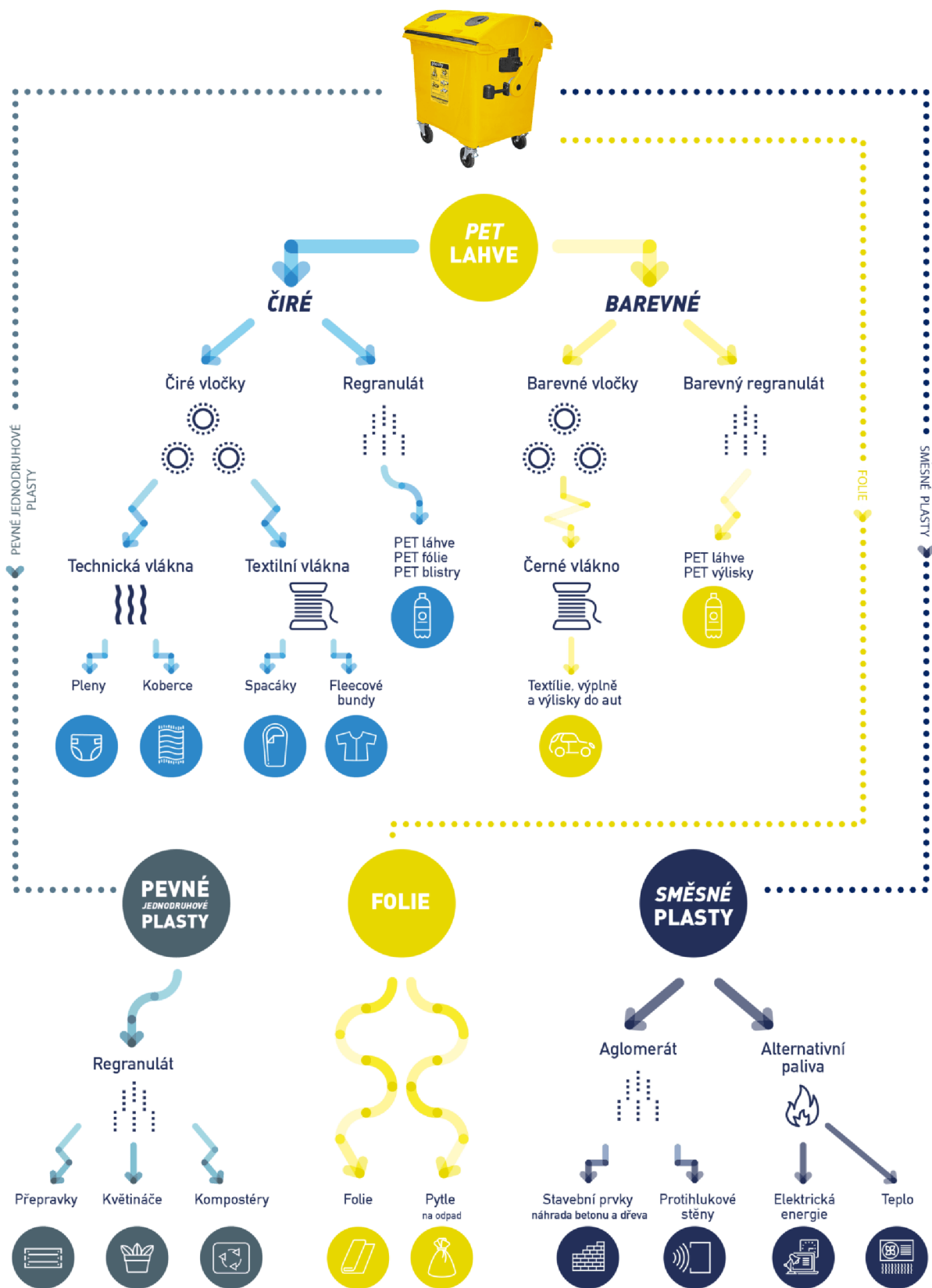
Se zvyšujícími se možnostmi využití plastových materiálů prudce vzrůstá jejich produkce. Jedním z největších problémů je, že velká část plastového odpadu není nijak dále zpracovávána, tříděna nebo recyklována a často je pouze skládkována. Úniky ze špatně zajištěných skládek nebo špatné nakládání s plastovým odpadem pak může vést k významnému poškozování životního prostředí [38]. Vzhledem ke stále se zvyšující produkci plastů a s ní spojeným vznikem obrovského množství odpadu, vzniká potřeba přicházet s novým efektivnějším řešením recyklace a maximálním omezením vzniku těchto odpadů (obzvláště těch na jedno použití).

2.4.1 Recyklace plastového odpadu

Recyklace plastů je proces renovace zbytkových nebo odpadních plastů a následné zařazení materiálu do dalších produktů, v některých případech odlišných, než byly produkty původní. Účelem je redukce množství odpadu a využití dalších surovin, čímž se sníží zátěž životního prostředí. Plastový odpad se tak stává surovinou pro další výrobu. Přestože účinnost recyklace plastů roste, problémem může být fakt, že v důsledku mechanické, biologické a chemické degradace dochází ke změnám vlastností recyklovaného plastu. U některých druhů plastů se tak recyklace stává velmi problémovou a některé plastové materiály recyklovat vůbec nejde, případně je to velmi nákladný a nevýhodný proces [79], [80], [81], [82].

2.4.2 Shrnutí recyklace konvenčních druhů plastů

Obecně jsou plasty (až na některé výjimky) relativně dobře recyklovatelné materiály [79]. Problémem při jejich recyklaci může být vysoká cena, díky níž je proces často nevýhodný. Dále existuje riziko, že při stále se opakujícím recyklačním cyklu může být recyklát poškozen vlivem změny fyzikálních vlastností, nebo délky řetězců [81]. Obecně existuje několik možností jak plasty recyklovat (obrázek 2.6).



Obr. 2.6: schéma cest recyklace jednotlivých plastů a výrobků z nich [83].

Použití mechanické recyklace je výhodné v případě, je-li k dispozici jednotný vstupní materiál o dobré čistotě. Jedná se o proces, kdy je materiál přetvořen na nový výrobek beze změny chemické struktury [81], [84].

Chemická recyklace je založena na chemickém rozkladu polymeru na oligomery a monomery a jejich následné opětovné polymerizaci. Mezi hlavní výhodu tohoto procesu patří nižší nároky na kvalitu a čistotu vstupní suroviny, proces je ale nákladný a na realizaci mnohem náročnější než recyklace mechanická [79], [85], [86].

Surovinová recyklace je proces při němž se plastový odpad rozloží na směs plyných a kapalných uhlovodíků za použití procesů jako jsou hydrogenace, karbonizace nebo pyrolýza. Produkty jsou pak následně využity jako palivo, suroviny chemického průmyslu nebo k syntéze dalších polymerů [87].

Energetická recyklace lze popsat jako environmentálně akceptovatelné spalování. Je při něm využita velká výhřevnost plastového materiálu. V porovnání s ostatními typy recyklace je nejméně efektivní, ale velmi dobře využitelná pro plasty obsažené v komunálním odpadu nebo velmi znečištěný a nekvalitní materiál, který by jinou cestou recyklovat nešlo [87].

Recyklace dalších alternativních druhů plastů, jako jsou například bioplasty nebo oxoplasty, je pak ve velké většině pouze obměnou těchto metod.

2.5 Současné trendy v oblasti plastů a mikroplastů

V poslední době se stává významným trendem omezovat polymery vyráběné z fosilních zdrojů a nahrazovat je materiály z biologických zdrojů a zajistit tak jejich přirozenou odbouratelnost v přírodě nebo je nahradit produkty jinými (např. papírovými taškami) [80], [88].

2.5.1 Bioplasty

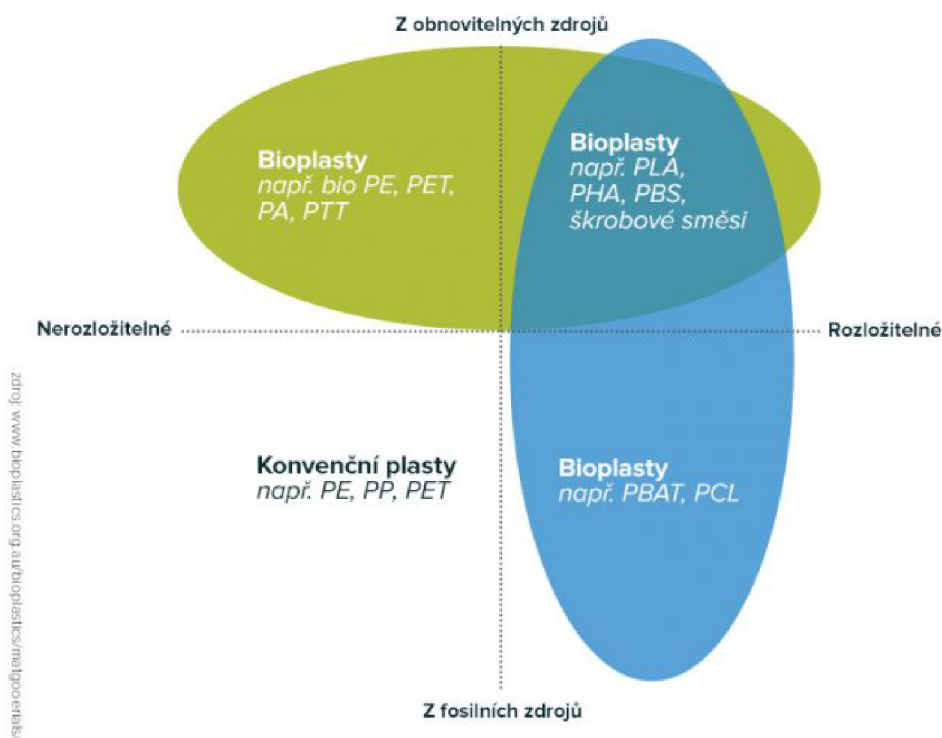
Pojem bioplast doposud není jasně definován, proto mezi bioplasty mohou někteří autoři řadit i kompozity bioplastů a konvenčních druhů plastů nebo plasty které podléhají fyzikální degradaci (oxoplasty).

Obecně ale můžeme polymer nazývat bioplastem, jestliže je vyroben z biologického materiálu nebo pokud je biodegradabilní. Nemusí být ale splněny obě tyto podmínky. Bioplastem tedy nazýváme i polymer, který v přírodě nelze přirozeně degradovat, ale je vyroben z biologického materiálu. Naproti tomu polymer, který je vyroben z fosilních zdrojů, ale je biodegradabilní, je taktéž nazýván bioplastem

(obrázek 2.7). V současné době existuje kolem 300 druhů bioplastů, které se liší použitými výrobními materiály a způsoby rozkladu a které nejsou dostatečně prostudovány. Některé z těchto materiálů se například mohou rozkládat vlivem působení slunečního záření (jsou oxodegradabilní). Jiné mohou být biodegradabilní, nebo kompostovatelné, což ovšem neznamená rozložitelné v domácím kompostu, zde totiž není možné dosáhnout ideálních podmínek pro degradaci bioplastu [89], [88].

Průmyslová výroba bioplastů spočívá především v rafinerii potravinářských substrátů na bázi cukru a škrobu. Tento fakt může znamenat možnou konkurenci zemědělské výrobě potravin (podobně jako biopaliva první generace)[88].

Jak již bylo řečeno, biodegradaci bioplastů nelze jednoduše dosáhnout a je možná pouze za velmi specifických podmínek (teplota, pH, vlhkost, prostředí vhodné pro mikroorganismy) v průmyslových kompostech. Jedním z prvních a nejdůležitějších kroků degradace je biofragmentace, která závisí na typu a počtu enzymů pro jejichž vylučování jsou vyžadovány specifické podmínky. Pokud tyto podmínky nejsou splněny, začnou vznikat mikroplasty jejichž osud v životním prostředí není (na rozdíl od konvenčních druhů plastů) důkladně prostudován. Momentálně tedy není možné odhadnout potenciální negativní vlastnosti těchto biomikroplastů [90].



Obr. 2.7: přehled různých druhů bioplastů [91].

Možné metody recyklace bioplastů

Recyklace bioplastů je velmi obtížná. Největším problémem je, že bioplast musí být zpracován odděleně od ostatních druhů plastů, hrozí totiž riziko kontaminace a následné znehodnocení recyklátu [88].

Jejich průmyslové kompostování je nevýhodné, pro správné funkce kompostu je totiž nezbytné dodržení správného poměru uhlíku a dusíku ve vsádce. Při kompostování bioplastů by tedy bylo nezbytné dodávat uměle velké množství dusíku, případně i jiných živin, což výrazně zvýší náklady na proces. Dalším problémem pak může být dlouhá doba rozkladu bioplastu [88], [92].

Tyto plastové materiály jsou v současné době ve velké většině spalovány, přičemž při další expanzi produkce bioplastů bude nezbytné vyvinout spolehlivější a výhodnější cestu jak tyto materiály recyklovat [89].

Dalším řešením může být i mechanická, nebo chemická recyklace bioplastů, které ovšem nejsou tak výhodné jako u konvenčních druhů plastů.

Mechanická recyklace bioplastů zahrnuje stejně jako recyklace konvenčních plastů vyráběných z fosilních paliv separaci na jednotlivé druhy materiálů, odstranění kontaminantů a následné mletí a drcení za účelem získání homogenního materiálu [93]. Významným problémem ovšem je, mimo rozmanitost jednotlivých druhů bioplastů, prudce klesající kvalita recyklátu. V rámci studie zabývající se mechanickou recyklací PHB bylo provedeno několik cyklů a bylo pozorováno výrazné zhoršení fyzikálních vlastností již po dvou cyklech [94].

Dalším rizikovým krokem mechanické recyklace je nutnost mít při vstupu homogenní materiál, tvořený ideálně jedním druhem polymeru, čehož v praxi nelze dosáhnout. Je tedy nezbytné oddělit jednotlivé polymery od sebe (například na základě rozdílné hustoty), což je velmi nákladný proces [88].

Chemickou recyklaci bioplastů lze uplatnit v případě, že je mechanická ekonomicky velmi nevýhodná (směs různých druhů plastů, které lze obtížně oddělit)[88].

Jednou z cest chemické recyklace je depolymerace, při níž jsou polymery štěpeny na nižší molekulovou hmotnost a následně až na monomery, které mohou být použity pro syntézu dalších polymerů nebo kopolymerů [95]

Další možností je přeměnit biopolymery na materiály využitelné jako paliva nebo chemikálie, nejčastěji pomocí pyrolýzy [88]. Pyrolýzou PHB například získáme jako dominantní produkt kyselinu krotonovou, kterou můžeme využít pro tvorbu materiálů jako je zubní cement, herbicidy, kosmetické výrobky nebo změkčovadla [96]. Při procesu pyrolýzy může být limitující tepelná nestabilita bioplastu a s ní související problémové určení složení produktů [96].

Další aktuálně studovanou cestou pro chemickou recyklaci je mikrovlnná reakce v zelených rozpouštědlech (voda, methanol, ethanol) za alkalických podmínek. Použitím mikrovlnného procesu se významně sníží čas a teplota nutná pro rozklad [97].

2.5.2 Oxoplasty

Jedním z aktuálně opouštěných trendů je částečné nahrazení plastů na jedno použití (nákupní tašky, obalové materiály, jednorázové sáčky na zvířecí exkrementy) oxoplasty. Tedy plasty, které se mohou rozkládat vlivem působení slunečního záření (oxodegradabilní). To ve skutečnosti znamená, že jsou vyrobeny z polyethylenu s přídavkem činidla, které při reakci se vzduchem, působením světla nebo tepla zajistí rozpad plastu na menší částičky [80]. Díky přísadám jsou polymerní řetězce štěpeny na nízkomolekulární látky, které mohou být konzumovány mikroorganismy [80]. Oxodegradabilní plasty se tedy, stejně jako bioplasty, jeví jako řešení problému narůstajícího množství plastového odpadu. Není ale konkrétně známo jakým způsobem se oxodegradabilní plasty konkrétně rozkládají a zda netvoří mikroplasty [80], [88].

Přestože obsah a typ látek přidaných do vstupní suroviny mají rozhodující vliv pro jeho následnou recyklaci bylo zjištěno, že při přimíchání tohoto polymeru k běžné konvenční směsi recyklovaných plastů nedojde k výraznému poškození recyklátu [80]. Oxodegradabilní plasty lze tedy recyklovat stejným způsobem jako konvenční druhy plastů bez výrazné změny vlastností [80].

2.5.3 Single use plastics

V souvislosti s neustále se zvyšující produkcí plastů, zejména plastů na jedno použití tzv. "single-use plastics" je nezbytné se zamýšlet nad jejich opětovným použitím, nebo nákladově efektivnější recyklaci. Z tohoto důvodu schválila Rada Evropské unie směrnici² o zákazu jednorázových plastů s cílem snížit množství úniku plastů do životního prostředí. Touto směrnicí si Rada Evropské unie mimo redukcii plastového odpadu slibuje také pokles mikroplastů v životním prostředí [98].

V rámci této směrnice (platnost od 20. června 2021) jsou prosazovány přístupy v duchu oběhového hospodářství, jsou upřednostňovány udržitelné a opětovně použitelné výrobky a některé výrobky jsou úplně zakázány nebo omezeny (tabulka 2.1). Mezi tyto výrobky patří mimo jiné vatové tyčinky, talíře a příbory, brčka, míchátko, tyčky k uchycení a podpoře balónků nebo produkty z oxorozložitelných plastů a bioplastů. Dále směrnice ukládá povinnost zavést opatření k významnému snížení plastových dóz na potraviny, tabákových výrobků s filtry, vlhčených ubrousků nebo

²Směrnice Evropského Parlamentu 2019/904 a Rady o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí, Brusel 5.června 2019

lehkých plastových nákupních tašek. Výrobcům bude také uložena povinnost připevnit víčka k PET lahvím (s objemem do 3 litrů) a bude nutné spotřebitele informovat o negativních dopadech odpadu na životní prostředí. Tato informační povinnost se týká produktů jako jsou hygienické vložky a tampony, vlhčené ubrousky nebo balónky [98].

Tab. 2.1: přehled zakázaných a omezených produktů směrnicí o zákazu jednorázových plastů [98].

omezení produktů	příklady produktů
snížení spotřeby	nápojové kelímky (včetně uzávěrů a víček), nádoby na potraviny (určené ke spotřebě na místě nebo odnesení s sebou)
omezení uvádění na trh	vatové tyčinky, příbory, talíře, brčka, nápojová míchátko, tyčky k uchycení a podpěře balónků, nádoby na nápoje a potraviny, nápojové kelímky vyrobené z expandovaného polystyrenu, výrobky z oxoplastů a bioplastů
požadavky na výrobu	nádoby na nápoje (povinnost připevnění víčka)
požadavky na označení	hygienické vložky a tampony, vlhčené ubrousky (pro hygienu i péči o domácnost), tabákové výrobky s filtry, nápojové kelímky

2.6 Možné metody detekce mikroplastů

K posouzení vlivů a míry poškození životního prostředí mikroplasty je nezbytné provádět jak kvalitativní tak kvantitativní analýzy mikroplastů ve vodných, i v půdních vzorcích [23]. Vzhledem k velikosti, různorodosti mikroplastů a charakteru rozšíření (ve vodě jsou například obsaženy v celém vodním sloupci, sedimentu a rostlinných i živočišných tkáních) je jejich analýza, a hlavně oddělení od původní matrice bez poškození studovaného mikroplastu, velmi obtížná [36].

Vzhledem k výraznému poškozování půdy obsaženými mikroplasty bychom měli jejich obsah pečlivě sledovat i v půdě. Při použití běžných vzorkovacích a analytických metod je ale velmi obtížné mezi sebou spolehlivě porovnat půdy různých typů z různých regionů [25].

2.6.1 Metody stanovení mikroplastů

Jak již bylo řečeno, mikroplasty obsažené ve vzorcích jednak pochází z různých zdrojů, mají ale také odlišné vlastnosti (barvu, tvar nebo složení). Jejich kvantitativní analýza je tedy obtížná a je to kritický krok při výzkumu mikroplastů.

Úprava vzorku

Většina odebraných vzorků mikroplastů obsahuje velké množství interferujících nečistot a není obvykle možné je analyzovat bez předchozích (často velmi náročných) úprav [1]. Mezi tyto metody patří například prosévání, filtrace, separace na základně odlišné hustoty nebo další způsoby separace [99], které ovšem mohou odstranit i sledované mikroplasty [100].

Další možností je přidání nasyceného roztoku solanky ke vzorku sedimentu. Vzorek se solí se důkladně promíchá, nechá sedimentovat a následně jsou odebrány plovoucí a suspendované mikroplasty [100], [99]. $NaCl$ je běžně používaná flotační kapalina, jeho hustota je však relativně nízká a pro některé polymery (jako PET nebo PVC) tedy nevhodná [101]. V těchto případech je možno použít například NaI , $ZnCl_2$ [100], [102]. Pro půdní vzorky můžeme použít například $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$, který poskytuje možnost izolovat volné organické látky (například plasty) a půdní organickou hmotu [100].

Další možností je snížení rušení matrice přidávkem kyseliny, hydroxidu nebo peroxidu vodíku. V tomto případě ale hrozí riziko rozkladu samotného mikroplastu [1], [100].

Některé možné metody detekce mikroplastů

Vizuální kontrola je snadná metoda pro analýzu mikroplastů. Mikroplasty jsou pozorovány (pouhým okem, nebo mikroskopem) a identifikovány podle tvaru a barvy v prostředí. Při použití této metody zanáší velkou chybu operátor a je tedy vhodná pouze jako kontrola další použité metody [103]. I přes tyto nedostatky se stále jedná o běžně používanou metodu pro analýzu mikroplastů (hlavně díky nízké ceně a jednoduše obsluze) [1].

Spektroskopické metody jsou také běžně využívané pro analýzu mikroplastů [1]. Jednou z těchto metod je například analýza pomocí infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací s technikou zeslabeného úplného odrazu (FTIR-ATR) nebo Ramanova spektroskopie [104]. Mezi výhody těchto metod patří nepochybně rychlost a přesnost analýzy [1]. Metoda FTIR je rovněž schopna poskytnout informace nejen o typu a struktuře plastových částic, ale také detekuje stupeň zvětrávání, který pak může hrát důležitou roli při posouzení vstupu a zdroje mikroplastů [105].

Mezi jejich nevýhody patří vysoká časová náročnost, tato metoda dále není schopna detekovat mikroplasty menší než 20 mm nebo tmavé a neprůhledné částice [106].

Metody založené na pyrolýze jsou rovněž velmi využívané při analýze mikroplastů [1]. Pyrolýzní metody s následným zachycením a analýzou pyrolýzních plynů identifikují obsaženou látku i typy přísad [107].

Pyrolýzní plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie je běžně používanou metodou pro analýzu mikroplastů a byla úspěšně použita pro kvantitativní analýzu PE, pro stanovení PET byla pouze kvalitativní [36],[107]. Mezi další nevýhody této metody patří také časová náročnost.

Alternativou může být on-line termogravimetrie-hmotnostní spektrometrie, která analyzuje plyny, které se během ohřevu vzorku vyvíjejí. Tyto plyny lze pak odlišit podle teploty jejich vzniku a použít ke kvalitativní i kvantitativní analýze [108].

Všechny výše diskutované metody analýzy mikroplastů mají celou řadu nevýhod a s výjimkou metod založených na termickém rozkladu nejsou vhodné pro kvantitativní analýzu půdních vzorků.

Termogravimetrická analýza

Díky výrazné heterogenitě půdního systému je velmi náročné a finančně nákladné mikroplasty reprodukovatelně analyzovat. Pro tuto analýzu je nezbytné použití celé řady metod zahrnující oddělení mikroplastu od původní matrice a riskovat tedy jeho poškození a tím pádem nedostatečně reprezentativní a zkreslené výsledky.

Jak již bylo řečeno, jako jedna z aktuálně nejlépe využitelných metod analýzy mikroplastů v půdě se jeví termogravimetrie. Její největší výhodou je možnost analýzy bez předchozích výrazných úprav vzorku, jako je například frakcionace, filtrace nebo rozklady v kyselinách a hydroxidech. Tyto úpravy totiž mohou výrazně poškodit analyt (způsobit jeho další degradaci) nebo matici.

Termogravimetrie je založena na stanovení hmotnosti vzorku v závislosti na změně teploty [109]. Obecně tedy materiál podrobíme teplotnímu režimu a monitorujeme změny hmotnosti tohoto materiálu v inertní (např. dusík), oxidační (vzduch) nebo speciální (např. methan) atmosféře [110].

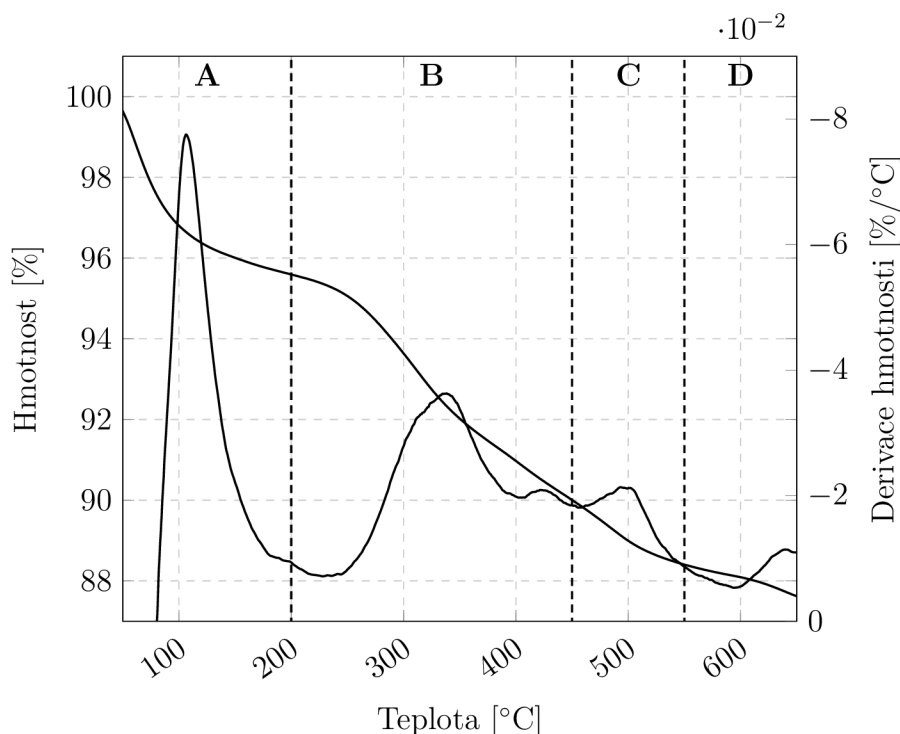
Tato změna hmotnosti je pak způsobena oxidací, reakcí s atmosférou nebo redukcí, štěpením chemických vazeb termickou dekompozicí, nebo uvolněním plynných složek [4].

Termogravimetrie je vhodnou metodou pro analýzu půdních vlastností, ale i biologických vzorků, polymerů, potravin, kosmetiky, organických i anorganických látek a dalších látek [4], [110], [28].

Termogravimetrie půdních vzorků je v současné době jednou z metod analýzy mikroplastů v půdě. Lze ji použít jako relativně rychlou, nenáročnou a levnou metodu. Bez nutné předchozí úpravy vzorku je možné analyzovat půdní vlastnosti jako jsou například obsah půdní organické hmoty, uhlíku, dusíku, jílu, stanovení volné a vázané vlhkosti nebo lze kvalitativně i kvantitativně stanovit některé druhy polutantů s charakteristickým chováním při daném teplotním režimu nebo v dané atmosféře [28], [110].

Další z výhod použití termogravimetrie pro analýzu půdních vzorků je charakteristické chování půd [28], [111], [112]. Hmotnostní úbytek půdních vzorků v závislosti na teplotě obvykle vykazuje čtyři kroky (obrázek 2.8). Do 100 °C je tento úbytek způsoben ztrátou volné vody obsažené ve vzorku, do 200 °C pak vody vázané (část A). Mezi 200 a 450 °C dochází k rozkladu tepelně labilní organické hmoty (část B) a do 550 °C degradují organo-jílové komplexy, tedy stabilizovaná organická hmota (část C). Nad 550 °C pak dochází k rozkladu půdních uhličitánů (část D). Lokální minimum derivace termogravimetrické přímky vyjadřuje změnu v degračním mechanismu, která je dána změnou ve složení degradujícího materiálu [111].

Díky významnému ovlivnění volnou a vázanou vodou ve vzorku je nezbytné vzorky před analýzou vystavit konstantní a definované vlhkosti, čehož můžeme dosáhnout vystavením vzorku stálé relativní vlhkosti (prostředí s roztokem soli udržující při laboratorní teplotě stálou vlhkost) [4].



Obr. 2.8: termogravimetrická křivka znázorňující degradaci půdních vzorků.

3 Cíl práce

Jak již bylo řečeno, kontaminace životního prostředí mikroplasty představuje velké ekologické riziko a je tedy nezbytné se zabývat studii, které odhalí jejich vlivy a pohyb v životním prostředí. V teoretické části práce se tedy snažíme shrnout současné informace o vlivech mikroplastů na jednotlivé složky životního prostředí a nastínit možná řešení, které se v této problematice aktuálně diskutují (např. problematika bioplastů, oxoplastů a jejich recyklace nebo single use plastics).

Cílem práce bylo zjistit, jakým způsobem mikroplasty PET a pneumatik ovlivňují půdní vlastnosti. Jednotlivé půdy byly inkubovány a následně byly sledovány jejich termické vlastnosti, půdní respirace nebo distribuce částic pro odhalení tvorby agregátů.

Jak vyplývá z teoretické části práce, osud mikroplastů v půdě je stále ještě ne zcela probádané téma. Proto jsme navrhli a provedli několik experimentů v nichž se sledoval vliv mikroplastů na vlastnosti půd s pomocí termogravimetrie a analýzou množství oxidu uhličitého uvolněného při půdní respiraci. Před samotnou analýzou jsme si položili několik otázek, na které se v rámci experimentů budeme snažit hledat odpovědi:

- Jak ovlivní inkubace vlastnosti nekontaminované půdy?
- Bude se mikroplast vůči půdě při inkubaci chovat inertně?
- Jak ovlivní inkubace půdy s mikroplastem hmotnostní úbytky v teplotě maximální rychlosti degradace?
- Jakým způsobem ovlivní mikroplast půdní vlastnosti v oblastech mimo degradaci organické hmoty dané mikroplastem?
- Ovlivní přídavek mikroplastu obsah a zadrž volné a vázané vody?
- Jak přídavek mikroplastu ovlivní respiraci půdy?
- Lze pozorovat biodegradaci mikroplastu?
- Ovlivní inkubace texturu půdy?

Další důležitou otázkou je pak i použitelnost předkládaných metod v praxi, tedy nalezení meze detekce a kvantifikace a posouzení, zda lze metodu použít i pro neznámý vzorek.

4 Experimentální část

4.1 Vzorky použité pro analýzu

4.1.1 Použité půdy

Pro přípravu vzorků byly použity půdy s různými vlastnostmi (tabulka 4.1) a místy odběru (obrázek 4.1), ty nám byly dodány pracovníky Mendelovi univerzity v Brně. Všechny použité půdy byly ornice (horní horizont), tedy vrchní vrstva půdy s hloubkou odběru 10-15 cm a nejvyšším obsahem humusu i mikroorganismů. U půd byly sledovány vlastnosti jako obsah a kvalita humusu¹, obsah živin jako je dusík a fosfor, pH, obsah jílu a jílnatých částic nebo půdní typ.

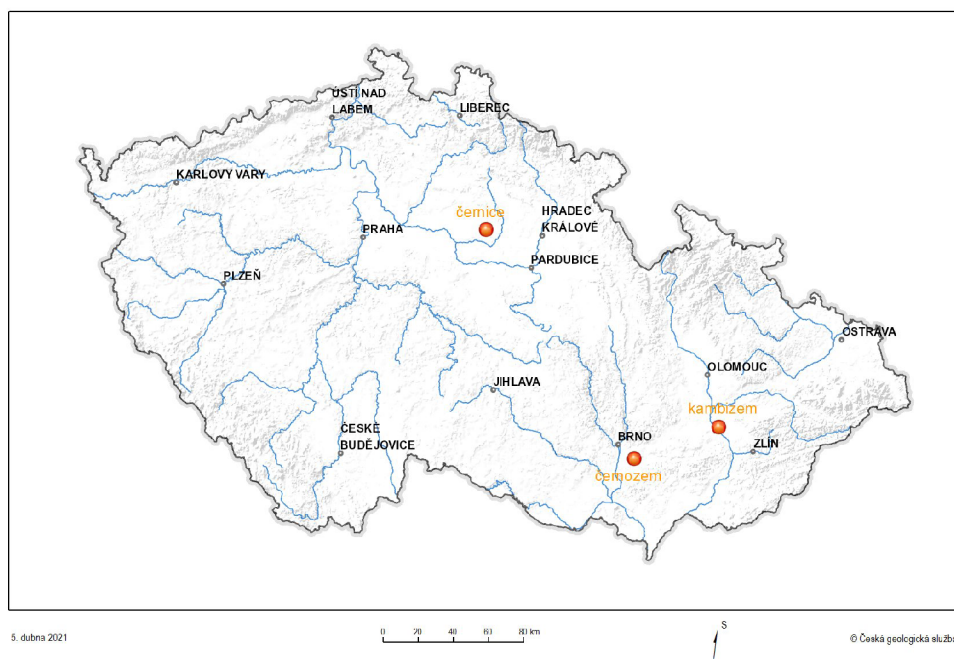
Půdy byly nejprve sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě po dobu dvou týdnů a následně přesety. Použita byla pouze frakce o velikosti částic 2 mm a menší (tzv. jemnozem).

Všechny použité půdy jsou zemědělské a nelze tudíž vyloučit jejich kontaminaci jinými látkami jako jsou mikroplasty, kovy, hnojiva a pesticidy nebo jinými polutanty. Přítomnost mikroplastů v surové půdě nebyla v rámci práce ověřována, protože to pro tuto práci nebylo relevantní.

Tab. 4.1: přehled některých sledovaných vlastností půd.

půda	černice	černozem	kambizem
lokalita	Sloveč	Šaratice	Postoupky
půdní typ	černice pelická	černozem černická	kambizem luvická
humus [%]	3,89	3,73	1,43
pH	7,18	7,09	4,86
obsah jílu (<0,002 mm) [%]	48	46	22
obsah jílovitých částic (<0,01 mm) [%]	62	85	30
pórovitost [%]	44	46	38
celkový obsah dusíku [%]	0,38	0,21	0,32
dostupný fosfor [mg/kg]	67	37	97
kvalita humusu [HK/FK]	0,59	0,56	0,89

¹poměr huminových (HK) a fulvinových (FK) kyselin, tedy stabilní a labilní organické hmoty v půdě [113].



Obr. 4.1: místa odběru jednotlivých sledovaných půd [114].

Půda černice byla odebrána na území obce Sloveč, okres Nymburk a určena jako pelická černice.

Černice bývají obecně půdy úrodnější, s vyšším obsahem humusu než černozemě, položené dále od vodních toků a nenarušované záplavami [115].

Ze všech použitých půd má půda černice nejvyšší pH a to 7,2. Tato půda se tedy řadí mezi půdy slabě alkalické. Dále obsahuje nejvíce dusíku a relativně dost dostupného fosforu.

Půda černozem pochází z obce Šaratice, okres Vyškov a byla určena jako černozem černická s obsahem humusu 3,73 % a pH 7,1 patří tedy mezi půdy neutrální s vyšším obsahem humusu. Obecně jsou černozemě sorpčně nasycené, úrodné půdy s obsahem humusu od 2 do 4,5 % [115].

Půda černozem obsahuje nejvíce jílovitých částic a vykazuje také největší pórovitost ze všech použitých půd. Dále obsahuje nejméně dusíku i dostupného fosforu a má nejnižší kvalitu humusu.

Obec Šaratice je všeobecně velmi známá jako významný zdroj sírano-sodno-hořečnaté minerální vody, které může ovlivňovat vlastnosti i kvalitu půdy nacházející se v její blízkosti.

Půda kambizem byla odebrána na území města Kroměříž, Postoupky a byla určena jako kambizem luvická. Kambizemě jsou typické ve svažitých územích pahorkatin, vrchovin a hornatin a jejich původními společenstvy jsou listnaté a smíšené lesy [115].

Z námi použitých půd má tato půda nejnižší pH a to 4,9 a řadí se tedy mezi půdy kyselé, zároveň má nejnižší obsah jílu, nejmenší pórovitost a také obsahuje nejméně humusu. Dále má velmi vysoký obsah celkového dusíku, volného fosforu a vysokou kvalitu humusu, je tedy velmi pravděpodobně, že byla v minulosti intenzivně hnojena.

4.1.2 Použité plasty

Kontaminace životního prostředí mikroplasty je v současnosti velmi diskutované téma. Jak již bylo řečeno mezi jejich hlavní zdroje patří tuhý komunální odpad, kosmetika, průmyslová zařízení využívající plastové peletky, praní syntetického prádla [42], stavební průmysl, umělé trávníky [43], nebo oděr pneumatik [57]. Některé výzkumy ukazují, že obsah mikroplastů pneumatik může být v půdách v okolí silnic průmyslových oblastí až 7 % [60].

Pneumatiky patří k jednomu z nejvýznamnějších zdrojů mikroplastů vůbec. Proto jsme jako jeden ze studovaných mikroplastů vybrali právě mikroplasty pneumatik. Jako druhý mikroplast bylo vybráno PET, mezi jehož nejvýznamnější zdroje patří například obalové materiály nebo úniky z průmyslu.

Mikroplasty pneumatik byly použity jako první sledovaný polymer.

Pro přípravu vzorků byla použita drť pneumatik získaná ve firmě Gumsel s.r.o., která obsahovala vedle nečistot, jakými jsou například zbytky ocelových lan z výztuží nebo chemlonová vlákna z kordu pneumatik [116], hlavně styren-butadienový kaučuk získaný při ekologické likvidaci starých pneumatik obsahující přibližně 0,2 % dusíku, 68,5 % uhlíku, 5,8 % vodíku a 0,5 % síry.

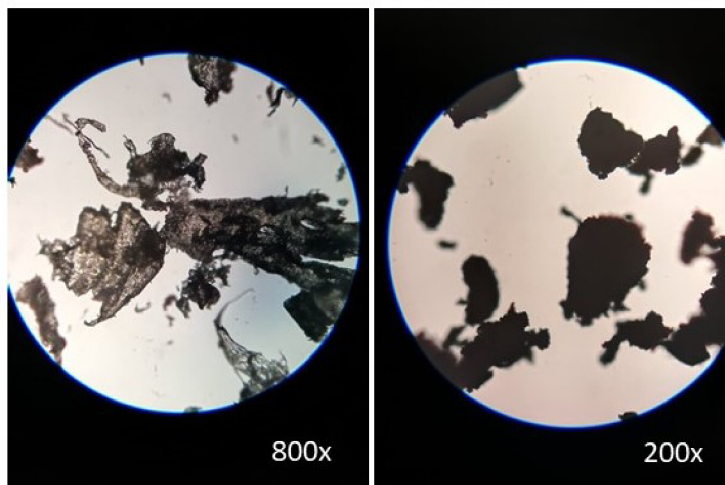
Tato drť byla následně také přeseta a pro půdy černice a černozem byla použita frakce o velikosti částic 500 μm a menší, pro půdu kambizem pak byla kvůli nedostatku vzorku použita frakce o velikosti částic 1 mm a menší. Takto upravená drť pak byla použita pro přípravu kontaminovaných vzorků.

Tvar částic použitý pro přípravu vzorků je vidět na obrázku 4.2.

Polyethylen tereftalát byl použit jako druhý sledovaný polymer. Tento PET byl firmou Petka cz a.s. získán recyklací a pravděpodobně tedy mohl obsahovat další kontaminující látky jako lepidla, papír, změkčovačla, barviva a další.

PET použitý pro přípravu kontaminovaných vzorků o různých koncentracích byl nejprve namletý za pomoci oscilačního mlýnu (5 minut, frekvence 25 Hz) za předchozího ochlazení kapalným dusíkem, který způsobí zkrěhnutí polymeru, a následně přeseť na velikost částic 500 μm a menší.

Tvar částic použitý pro přípravu vzorků je vidět na obrázku 4.2.



Obr. 4.2: fotografie částic mikroplastů PET (vpravo) a pneumatik (vlevo) použitých pro přípravu vzorků (zvětšeno 200x a 800x)

4.2 Příprava vzorků

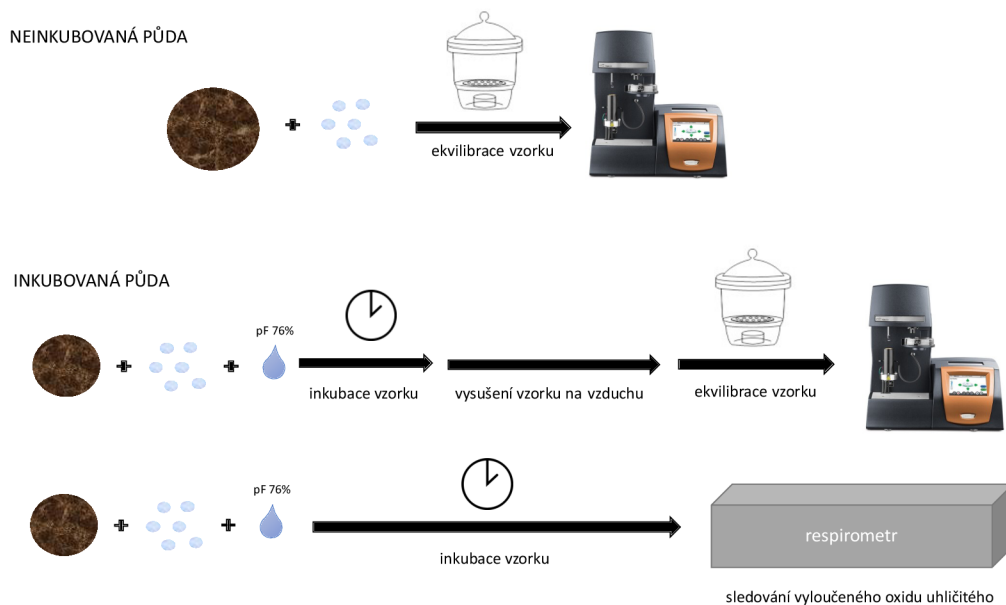
Připraveny byly vzorky různých typů půd kontaminovaných mikroplasty o různé koncentraci (koncentrace 0,1; 0,5; 1 a 3 % pro PET a 0,5; 1; 3 a 5 % pro vzorek pneumatiky) (obrázek 4.3). Všechny vzorky byly připraveny vždy v šesti sériích pro studium změny půdních vlastností v závislosti na čase ($t=0$; 3; 6; 9; 12 a 15 měsíců) a vždy ve dvou opakováních pro minimalizaci potenciálních chyb a statisticky spolehlivější výsledky.

Před samotnou inkubací vzorků je bylo nutno nasýtit na 76 % jejich půdní vodní kapacity přidáním přesného množství vody (pF_{76} % odpovídající 1,09 ml na 5 g půdy černice; 1,22 ml na 5 g půdy černozem a 0,97 ml na 5 g půdy kambizem).

Pro nekontaminované vzorky a vzorky o nejvyšší koncentraci polymeru (tedy 3 % pro PET a 5 % pro vzorek pneumatiky) byly připraveny i vzorky určené ke kontrole probíhající degradace. Tyto vzorky byly umístěny do respirometru Respicond IV. a bylo u nich sledováno množství uvolněného oxidu uhličitého, následně pak byly kontaminované vzorky porovnávány s nekontaminovanými.

Po ukončení inkubace byl vzorek vždy vysušen 2 týdny na vzduchu a následně 3 týdny ekvilibrován v exikátoru v prostředí soli udržující stálou vlhkost (K_2CO_3 udržující při 20 °C relativní vlhkost 43 ± 1 %).

Po tomto experimentu byla provedena síťová analýza inkubovaných půd pro sledování tvorby agregátů v porovnání s nekontaminovanou půdou.



Obr. 4.3: schéma přípravy inkubovaných i neinkubovaných vzorků.

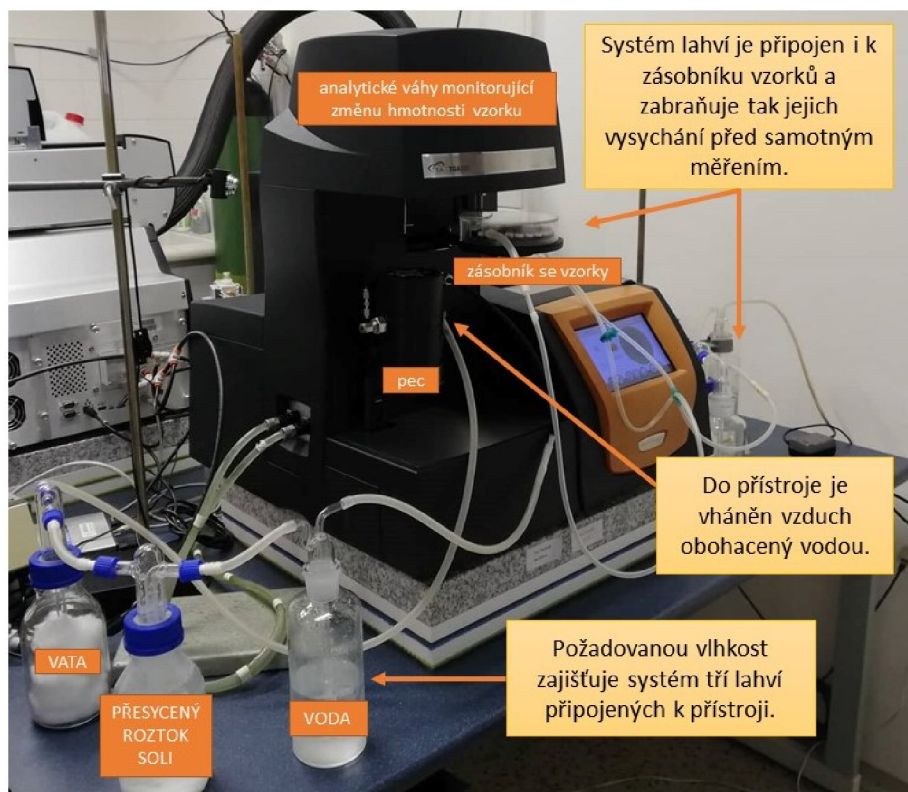
4.3 Parametry měření

U všech vzorků byl po ekvilibraci měřen hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě za pomoci termogravimetru TGA 550 TA Instruments.

Měření vzorků bylo prováděno v oxidační atmosféře vzduchu (90 ml/min) obohaceného vodou na relativní vlhkost 43 ± 1 % (za pomoci přesyceného roztoku uhličitany draselného). Vlhkost byla zajištěna napojením přístroje na systém tří lahví (s vodou, uhličitany nebo jinou solí zajišťující určitou relativní vlhkost a vatou filtrující případné nečistoty a krystalky soli)(obrázek 4.4).

Měření probíhalo vždy od laboratorní teploty po teplotu 750 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/min. K měření vzorků byly využity pánvičky typu Alumina a jako ochranný plyn vah byl použit dusík (10 ml/min). Přesto, že měření bylo prováděno do 750 °C pro vyhodnocení byl použit teplotní interval do 650 °C, kde končí degradace organické hmoty, uhličitany a další anorganické složky půdy již nebyly předmětem studie. Všechny parametry měření jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Měření všech vzorků bylo opakováno několikrát, odlehlé hodnoty byly vyloučeny a pro další zpracování dat byl použit aritmetický průměr z několika měření.



Obr. 4.4: termogravimetr TGA 550 TA Instruments modifikovaný pro měření při relativní vlhkosti $43 \pm 1 \%$.

Tab. 4.2: přehled parametrů měření.

parametry	
ochranný plyn vah	dusík (10 ml/min)
reakční plyn	vzduch obohacený vodou (90 ml/min)
rychlost ohřevu	5 °C/min
počáteční teplota měření	cca 25 °C
koncová teplota měření	750 °C
typ pánvičky	Alumina

4.4 Vyhodnocení dat termogravimetrické analýzy

Při vyhodnocení dat termogravimetrické analýzy půd se jako nejvýhodnější postup jeví získat hmotnostní úbytky v 10°C intervalech, které následně použijeme k porovnání kontaminované a nekontaminované půdy [110].

Uvažujeme inertní chování půdy vůči mikroplastu a surovou půdu jako nekontaminovanou. Z tohoto důvodu kontaminovanou půdu pouze odečteme od půdy nekontaminované. Z důvodu změny půdních vlastností v průběhu inkubace byla pro tento odečet použita nekontaminovaná, neinkubovaná půda, tedy půda v čase $t = 0$ měsíců.

Všechna měření byla prováděna několikrát a použity byly vždy ty měření, které nevykazovaly žádné odlehle hodnoty. Z tohoto důvodu nejsou v práci uváděny směrodatné odchylky, které jsou malé vůči velikosti bodu.

4.5 Určení respirace a biologické aktivity půdy

Jak již bylo řečeno, na začátku experimentu byly vzorky nasyceny vodou na 76 % jejich půdní vodní kapacity, čímž byla ve vzorcích podpořena aktivita mikroorganismů a začala tedy vzrůstat půdní respirace.

Nekontaminované vzorky a vzorky s nejvyšší koncentrací polymeru (3 % pro PET a 5 % pro mikroplasty pneumatik) byly umístěny do respirometru Respicond VI. pro kontrolu respirace vzorku, tedy celkového množství oxidu uhličitého emitovaného půdními organismy při metabolizaci (především labilní) půdní organické hmoty. Podle sledované respirace jsme následně určili procentuální biodegradaci vzorku. K tomuto určení byla využita norma ČSN EN ISO 17556, kde je biodegradabilita chápána, jako množství látky, které je mineralizováno, toto množství lze určit na základě akumulovaného oxidu uhličitého.

Nejdříve je nezbytné určit teoretické množství uvolněného oxidu uhličitého, které vypočítáme s využitím znalosti složení degradovaného materiálu (v našem případě přidaného plastu) jako:

$$ThCO_2 = \frac{M_r(CO_2)}{A_r(C)} \cdot m \cdot w_c \quad (4.1)$$

kde, $ThCO_2$ je teoretické množství uvolněného oxidu uhličitého při degradaci testovaného materiálu [mg]

$M_r(CO_2)$ je relativní molekulová hmotnost oxidu uhličitého

$A_r(C)$ je pak relativní atomová hmotnost uhlíku

m je hmotnost testovaného materiálu při experimentu [mg]

a w_c je obsah uhlíku ve vzorku určený jako:

$$w_c = \frac{A_r}{M_r} \quad (4.2)$$

pro PET tedy:

$$w_c = \frac{10 \cdot A_r(C)}{M_r(10 \cdot C + 8 \cdot H + 4 \cdot C)} \quad (4.3)$$

pro pneumatiku je potom tato hodnota určená rozborem, tedy 68,5 %.

Při porovnání teoretického a reálného vyloučeného oxidu uhličitého lze pak určit procentuální degradaci vzorku jako:

$$degradabilita(\%) = \frac{\Sigma m_t - \Sigma m_B}{ThCO_2} \cdot 100 \quad (4.4)$$

kde, Σm_t je množství oxidu uhličitého v jednotlivých vzorcích [mg]

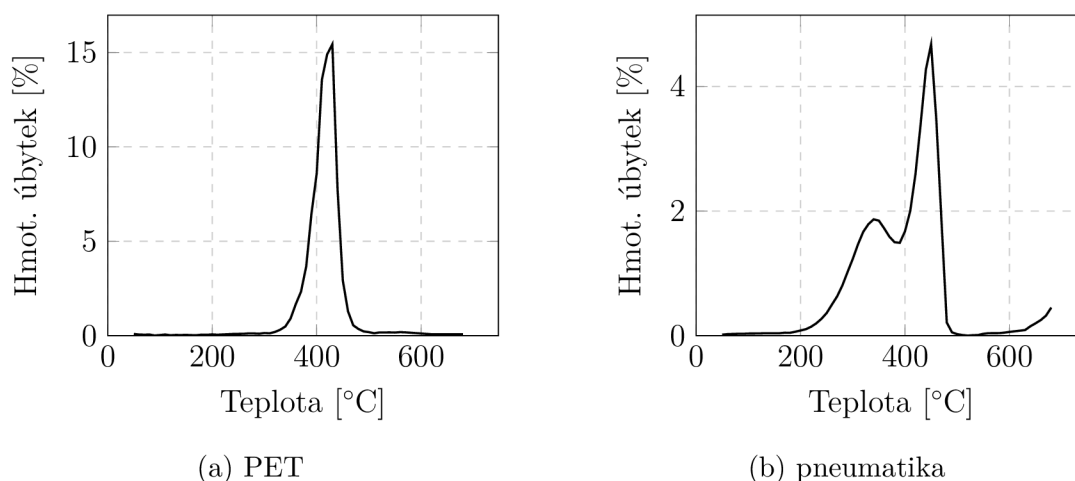
Σm_B je množství oxidu uhličitého uvolněného z nekontaminované půdy [mg].

5 Výsledky

5.1 Termogravimetrická analýza použitých mikroplastů

Pro správnou interpretaci výsledků a porovnání změn půdních vlastností bylo nezbytné provedení termogravimetrické analýzy i pro samotné mikroplasty.

Na obrázku 5.1 vidíme, že mikroplasty PET degradují v intervalu od 320 do 500 °C s maximem v teplotě 420-430 °C. Mikroplasty pneumatik mají díky jejich směsnému složení interval termické degradace širší a degradují ve třech krocích. V intervalu od 200 do 500 °C, s maximy v teplotách 340-350 a 440-450 °C a při teplotě nad 630°C, kde pravděpodobně degraduje anorganická složka pneumatik.



Obr. 5.1: hmotnostní úbytky mikroplastů PET a pneumatik.

5.2 Výsledky termogravimetrické analýzy v čase 0 měsíců

Cílem této práce bylo posoudit ovlivnění půdních vlastností mikroplasty PET a pneumatiky. Pro toto porovnání musela být nejprve provedena analýza neinkubovaných vzorků (tedy v čase 0 měsíců), která byla následně použita pro porovnání změn půdních vlastností. Při vyhodnocování dat bylo uvažováno inertní chování půdy vůči mikroplastu a kontaminovaná půda tedy byla pouze odečtena od půdy nekontaminované.

Po vynesení hmotnostních úbytků v 10 °C intervalech je jasně patrné, že polymer PET degraduje ve všech koncentracích v půdách černice a kambizem v teplotním

intervalu od 320 do 520 °C s maximem degradace v teplotě 390-400 °C (obrázek 5.2), tedy v teplotě nižší než v případě samotného mikroplastu. V případě půdy černozem je interval degradace mírně posunutý, na 340-500°C a je tedy užší než u ostatních půd s maximem rychlosti degradace v teplotě 400- 410 °C, tedy opět v teplotě nižší než pro samotný polymer.

Samotné mikroplasty pneumatik degradují díky jejich směsnému složení ve třech krocích, v teplotním intervalu od 220 do 650 °C, s maximy rychlosti degradace v prvních dvou krocích v teplotách 300-310 a 490-500 °C, po smíchání s půdou se tyto teploty změny. Pro půdu černice pozorujeme maximum rychlosti degradace v teplotách 320-330 a 510-520 °C pro půdu kambizem a pro půdu černozem potom v teplotách 340-350 a 540-550 °C (obrázek 5.3). Předpokládáme, že při teplotě nad 600 °C končí degradace organické hmoty, anorganická složka pneumatik nebyla v této práci sledována, proto jsme třetí krok degradace již nebrali v úvahu.

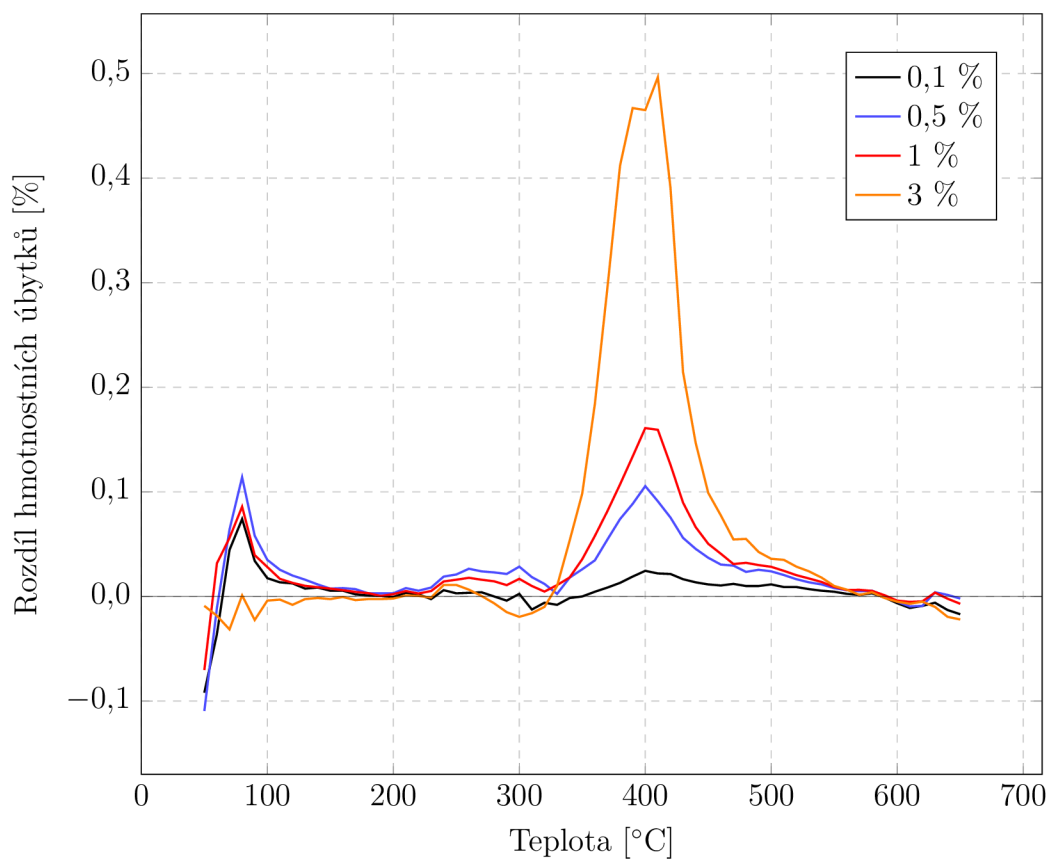
Teplota maximální rychlosti degradace v prvním kroku se tedy smícháním s půdou černice a kambizem sníží, pro půdu černozem zůstane toto maximum stejné. První dva kroky intervalu degradace se smícháním mikroplastu s půdou ve všech případech rozšíří oproti mikroplastu samotnému (tedy první krok 200-390, druhý 390-490 °C).

Ve všech případech se hmotnostní úbytky zvýší se zvyšující se koncentrací přidaného mikroplastu ve vzorku. Obsažený mikroplast tedy prokazatelně ovlivní hmotnostní úbytek vzorku.

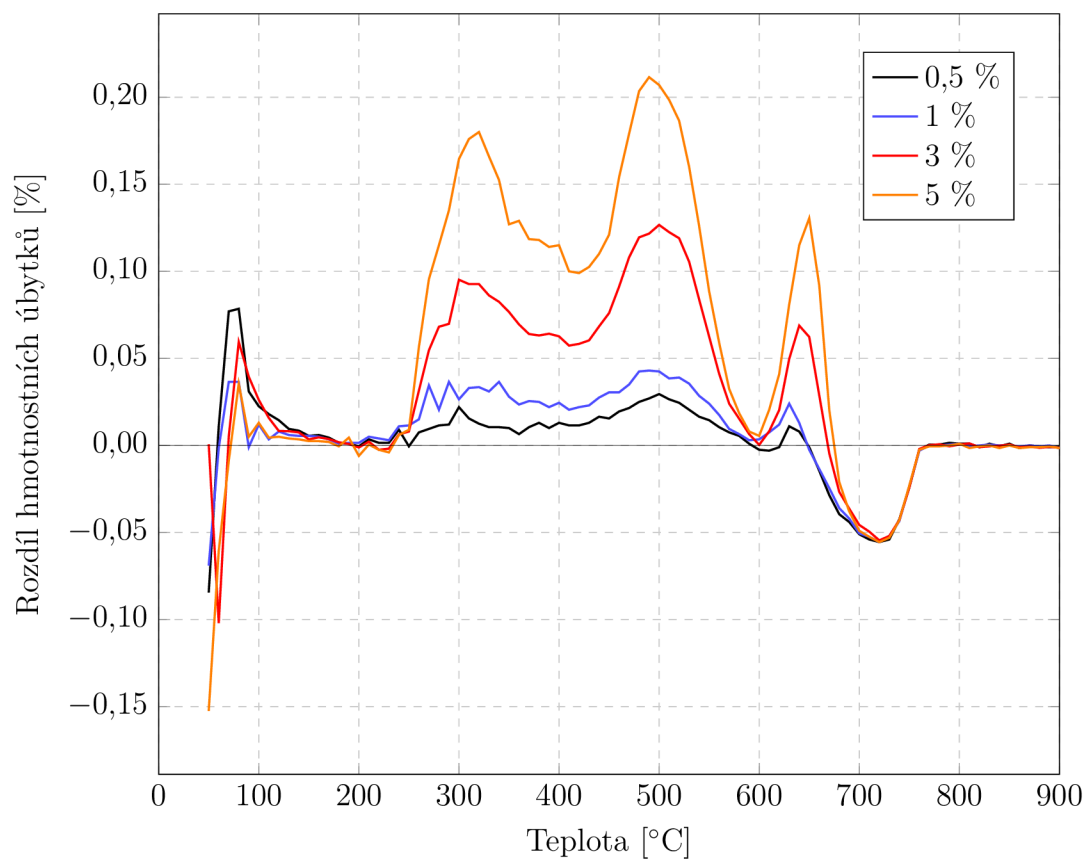
V teplotním intervalu do 200°C, je v obou případech ztráta způsobena volnou a vázanou vodou. Při teplotě okolo 90 °C je ve vzorku voda vázaná slabě, do teploty 200 °C potom silně. Po přidání mikroplastu PET do půdy černice je zádrž volné vody ovlivněna mírně negativně (pouze však do teploty okolo 60 °C), zádrž vody vázané je pak po přidání mikroplastu ovlivněna pozitivně. V případě půdy kambizem je volná voda ovlivněna pozitivně, vázaná pak negativně, u půdy černozem je potom tento trend opačný a volná voda je tedy ovlivněna negativně a vázaná pozitivně (tedy podobně jako u půdy černice).

Zádrž vody po přidání mikroplastu je tedy ve všech případech ovlivněna, přestože vzorek ještě nebyl inkubován a je tedy malá pravděpodobnost, že by byl mikroplast nějak inkorporován do půdy, nebo že by ve vzorku probíhaly mikrobiální procesy.

V případě mikroplastu pneumatiky je volná i vázaná voda ovlivněna velmi podobně jako v případě mikroplastů PET. Množství volné a vázané vody se po přidání mikroplastu u všech použitých půd sníží v závislosti na koncentraci přidaného mikroplastu.



Obr. 5.2: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků vzorků s různými koncentracemi PET v čase 0 měsíců (půda černice).



Obr. 5.3: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků vzorků s různými koncentracemi mikroplastů pneumatik v čase 0 měsíců (půda černice).

5.3 Změny nekontaminovaných půd

5.3.1 Termogravimetrická analýza nekontaminovaných půd

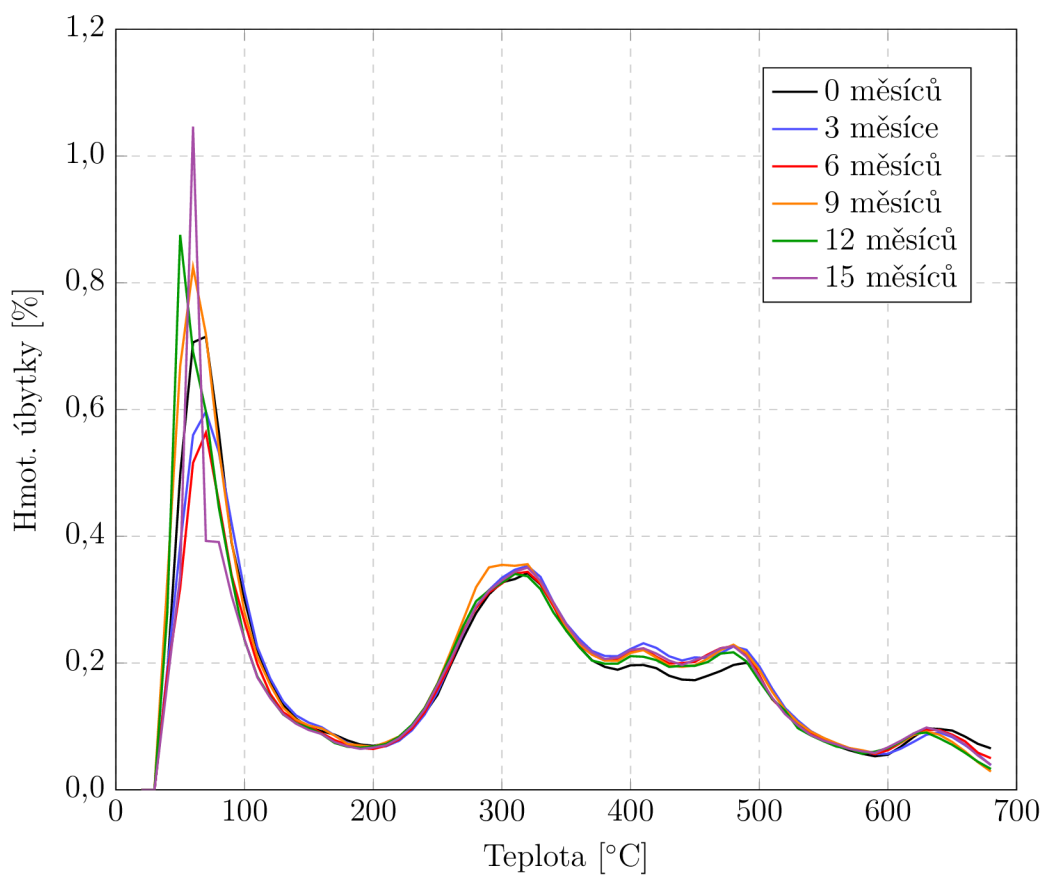
Při porovnání rozdílů hmotnostních úbytků v jednotlivých krocích termogravimetrických záznamů (obrázek 5.4) je jasně patrné, že i samotná půda při inkubaci nějakým způsobem mění svoje termické vlastnosti.

Inkubací se ve všech případech změní rozdíly hmotnostních úbytků v oblasti volné a vázané vody (tedy do 200°C). Množství volné a vázané vody se s časem inkubace postupně snižuje, v devíti měsících se ale zvýší nad úroveň neinkubované půdy (tedy 0 měsíců) a následně se začne opět snižovat (obrázek 5.5).

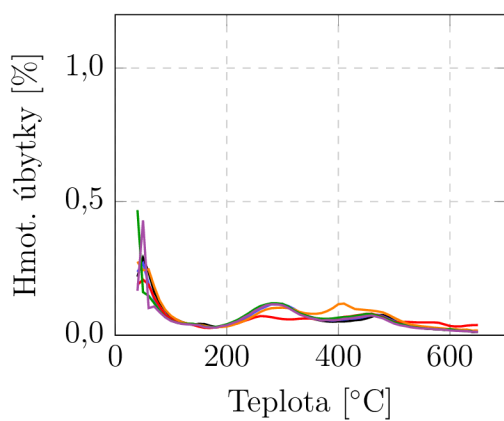
V oblasti od 350 do 500 °C (tedy v oblasti degradace organo-jílových komplexů a částečně i v oblasti degradace tepelně labilní organické hmoty) dojde ke zvýšení rozdílů hmotnostních úbytků, které jsou ve všech případech vyšší než v čase 0 měsíců.

Hmotnostní úbytky se s inkubací dále mění v závislosti na použité půdě. Nejvýraznější změnu těchto vlastností pozorujeme u půdy černice. U půdy černozem jsou tyto rozdíly jen velmi nepatrné.

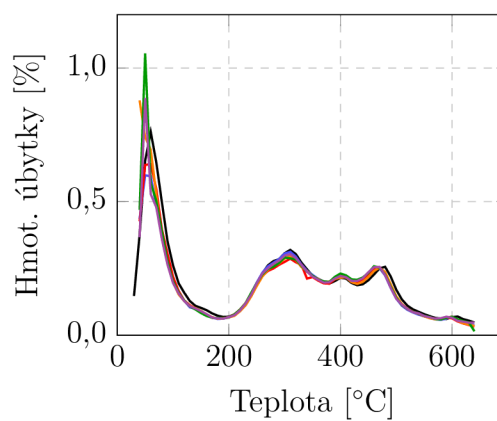
Pro půdu kambizem můžeme v čase 6 a 9 měsíců pozorovat výraznou anomálii, pro kterou v tuto chvíli nemáme vysvětlení, mohlo by jít o chybu měření a případné znehodnocení celé série vzorků, nebo o výraznou změnu v půdních vlastnostech.



(a) půda černice

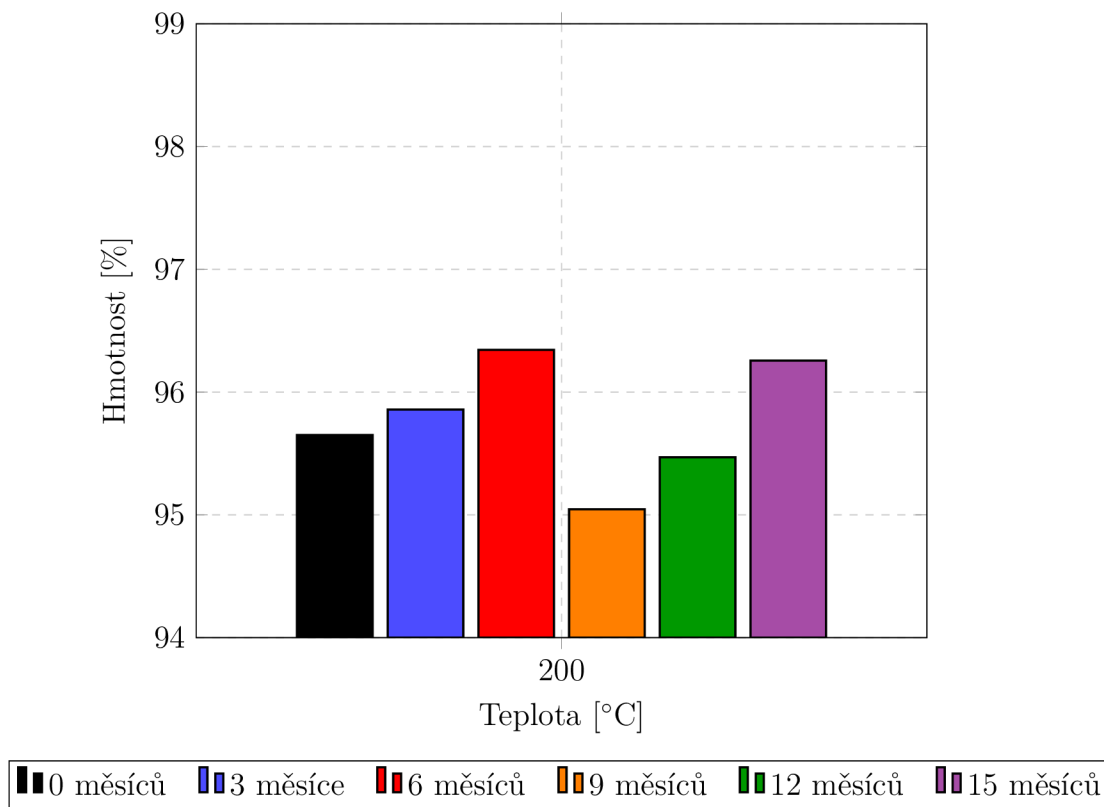


(b) půda kambizem

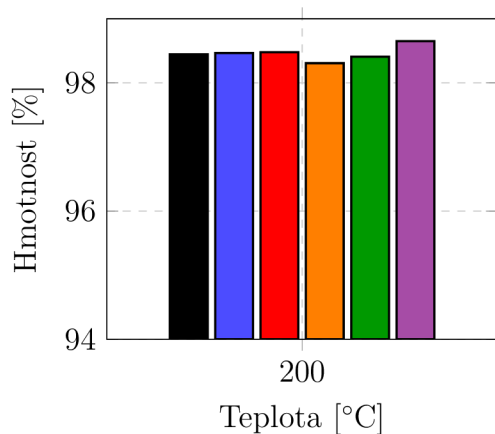


(c) půda černozem

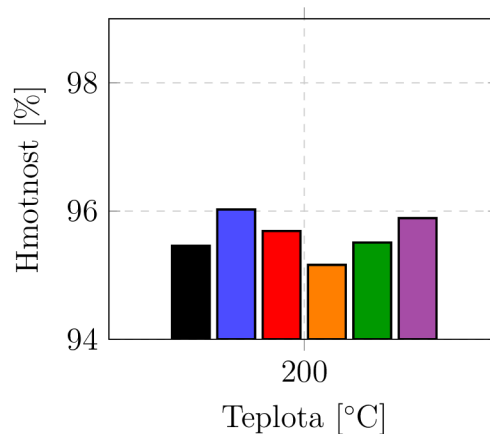
Obr. 5.4: porovnání hmotnostních úbytků nekontaminovaných půd v různých časech inkubace.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.5: porovnání hmotnosti vzorku do teploty 200 °C (tedy oblast volné a vázané vody) nekontaminovaných půd ve všech časech inkubace.

5.3.2 Distribuce částic

Pro lepší představu o půdních dějích jsme na inkubovaných vzorcích ($t=12$ měsíců), sledovali i distribuci částic a tu porovnali s neinkubovanými půdami (jemnozem, přeseta na 2 mm).

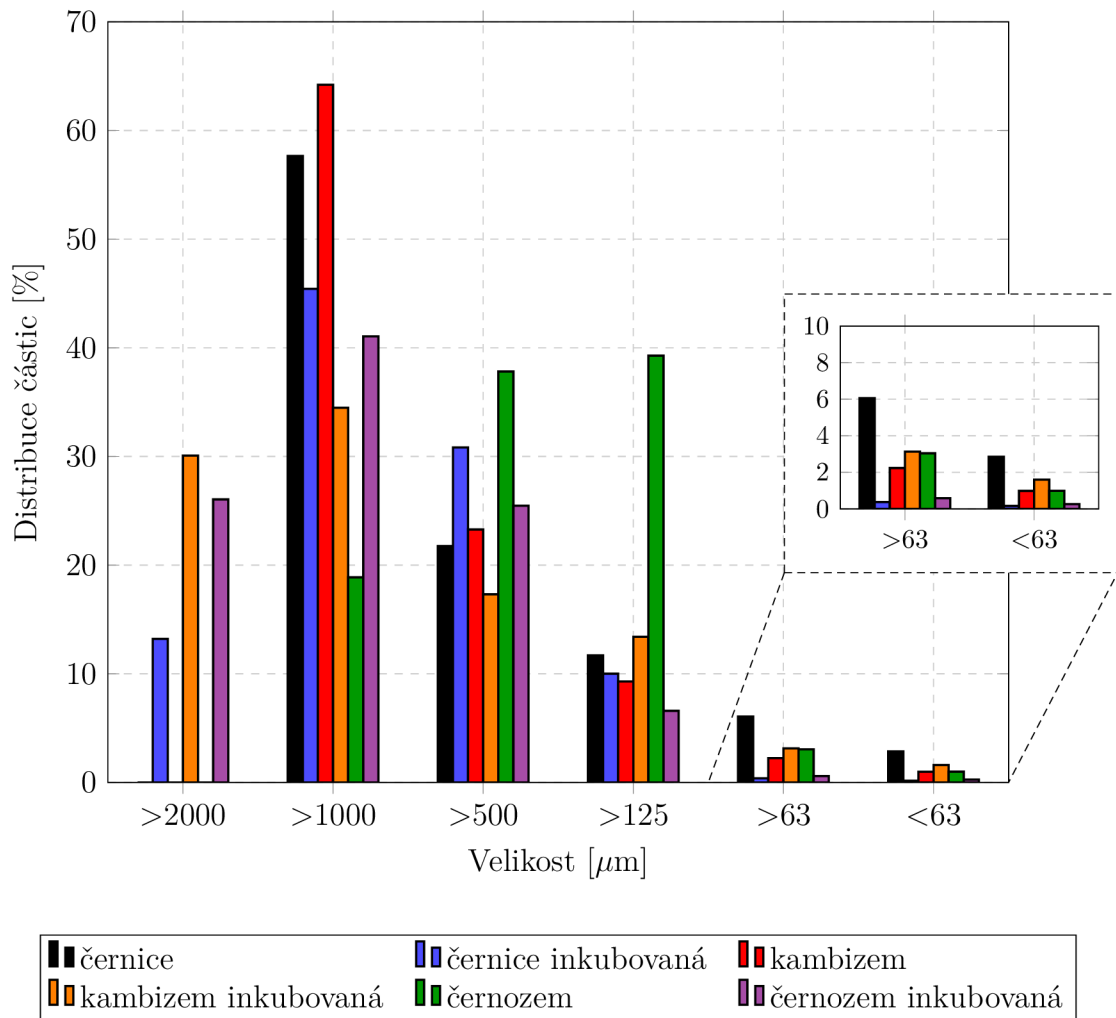
Je jasně patrné (obrázek 5.6), že v porovnání s neinkubovanými půdami se inkubací začnou ve všech případech tvořit agregáty a všechny sledované půdy mají po inkubaci vyšší zrnitost v rámci frakce >2 mm. Další frakce jsou ovlivněny pro každou půdu specificky, což bude pravděpodobně způsobeno jejich rozdílným složením.

Z důvodu malého množství vzorku nebylo možné měření opakovat a výsledky tedy musíme brát pouze jako orientační.

Půda černice vykazuje po inkubaci snížení množství všech frakcí až na >500 μm . Lze tedy říct, že inkubací půda agreguje a dojde ke snížení množství jílové i prachové frakce.

Inkubací půdy kambizem dojde ke snížení množství všech písčových frakcí (>1 mm, >500 μm). V případě prachové i jílové frakce dojde naopak k nárůstu.

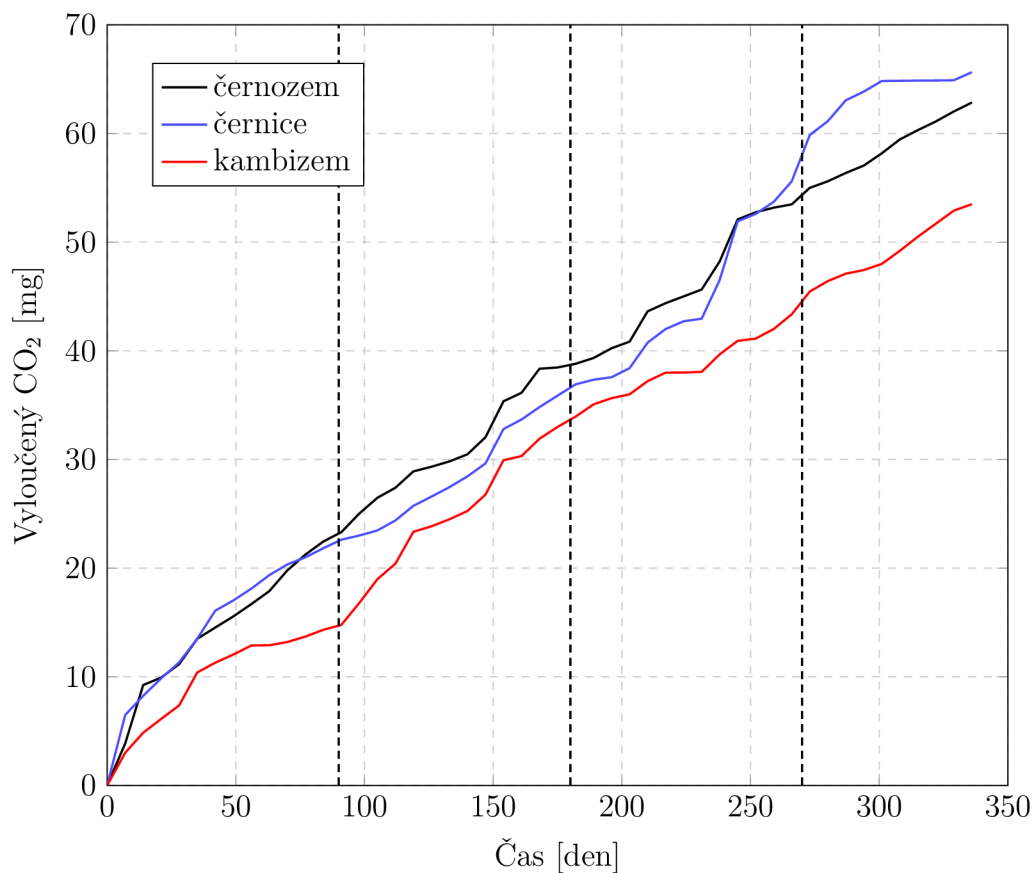
V případě půdy černozem dojde inkubací k výraznému poklesu množství prachové, jílové i jemné písčové frakce. U písčové frakce o velikosti částic >1 mm dojde k nárůstu. V půdě černozem tedy, stejně jako v případě půdy černice, dojde ke snížení prachové i jílové frakce, což může být dáno jejich podobnými vlastnostmi.



Obr. 5.6: porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných a neinkubovaných, nekontaminovaných půd. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy $> 63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$.

5.3.3 Půdní respirace

Při porovnání respirace jednotlivých nekontaminovaných půd (obrázek 5.7) vidíme, že nejnižší respiraci půdy spojenou s aktivitu mikroorganismů můžeme pozorovat při inkubaci půdy kambizem, ta obsahuje nejméně humusové složky ze všech sledovaných půd, která s touto respirací souvisí. Půdy černozem a černice (které by i podle definic [115] měli mít podobné vlastnosti a složení) se od sebe výrazně neodlišují a jejich respirace je vyšší než u již zmíněné kambizemě.



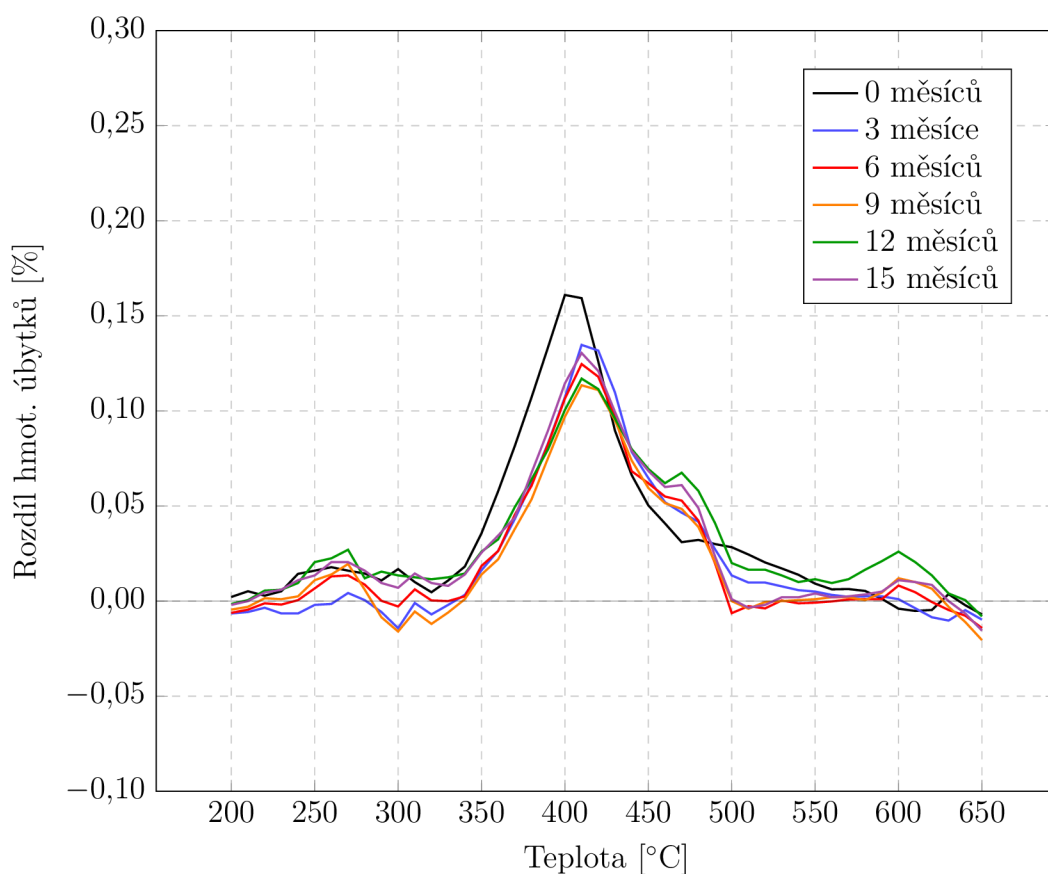
Obr. 5.7: porovnání půdní respirace nekontaminovaných půd, včetně vyznačení času odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.

5.4 Půda kontaminovaná mikroplasty PET

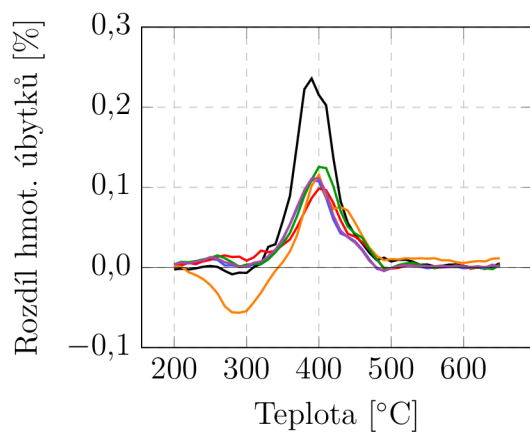
5.4.1 Termogravimetrická analýza

Jak již bylo řečeno, jelikož se při inkubaci prokazatelně mění termogravimetrické vlastnosti půdy, byla pro porovnání s kontaminovanou, inkubovanou půdou použita půda nekontaminovaná, neinkubovaná (tedy v čase 0 měsíců).

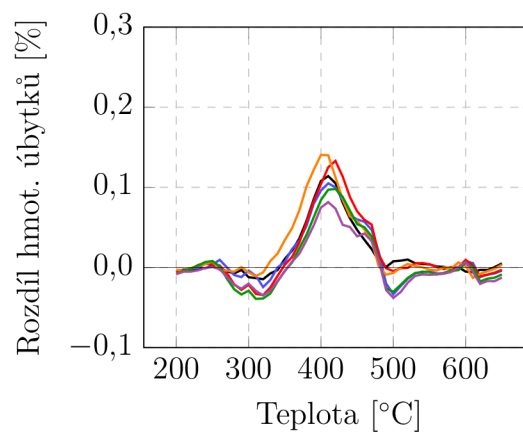
Porovnáme-li inkubovanou a neinkubovanou půdu můžeme pozorovat několik dějů, které se navzájem odlišují (obrázek 5.8). Ty jsou způsobeny přidáním mikroplastu do vzorku, který se pravděpodobně postupně asimiluje do struktury půdy, nebo degraduje. Každý z těchto dějů se odlišuje jiným způsobem a jinak závisí na přidaných koncentracích mikroplastu, použité půdě a době inkubace, což ukazuje na asimilaci mikroplastu (tedy přidaného uhlíku) do různých fází půdy a PET se tedy stává méně viditelným. Dalším možným důvodem ovlivnění půdních vlastností mohou být také plastifikátory, stabilizátory nebo lepidla, které se z mikroplastů během inkubace mohou uvolňovat.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.8: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti pro kontaminované inkubované vzorky (1 % PET). Interval do 200°C (tedy oblast volné a vázané vody) v grafu není pro lepší orientaci uveden.

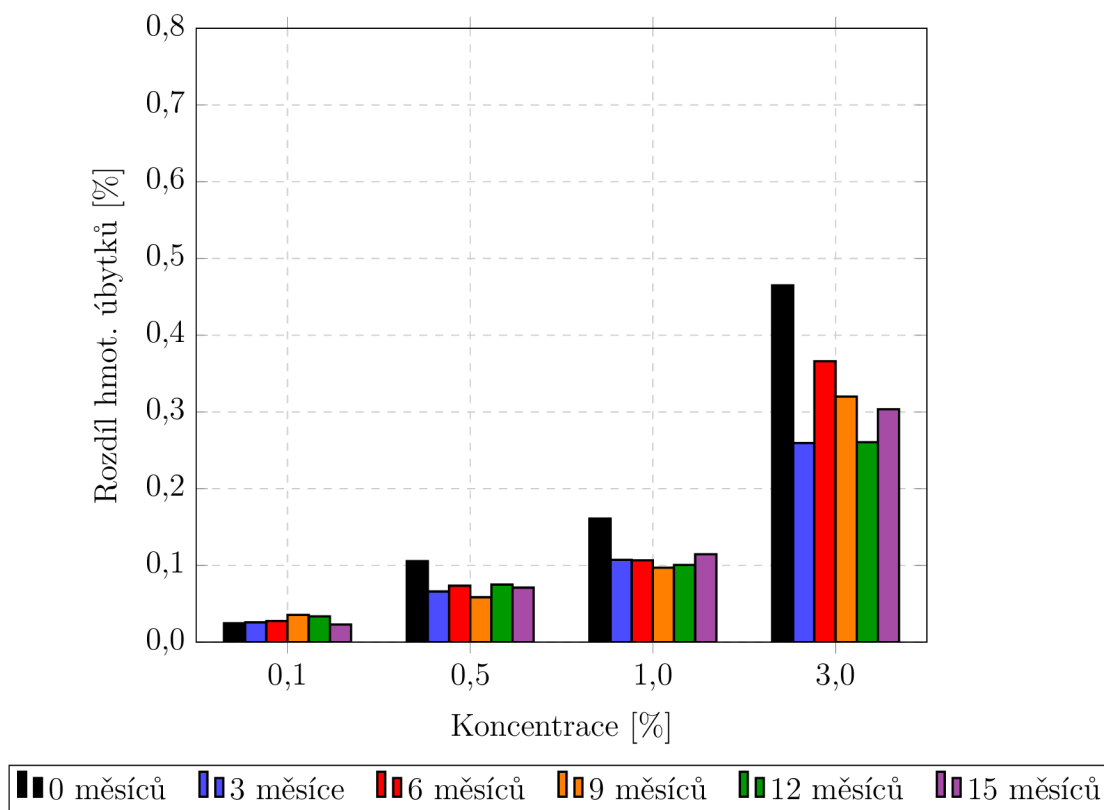
Hmotnostní úbytky v teplotě maximální rychlosti degradace

Při teplotě maximální rychlosti degradace (tedy 390-400°C) dojde v případě půd černice a kambizem s inkubací k výraznému snížení rozdílů hmotnostních úbytků, ty se snižují v závislosti na době inkubace a po jisté době se začnou opět zvyšovat (obrázek 5.9). Toto snížení může nastat vlivem částečné biodegradace nebo asimilace PET do struktury půdy.

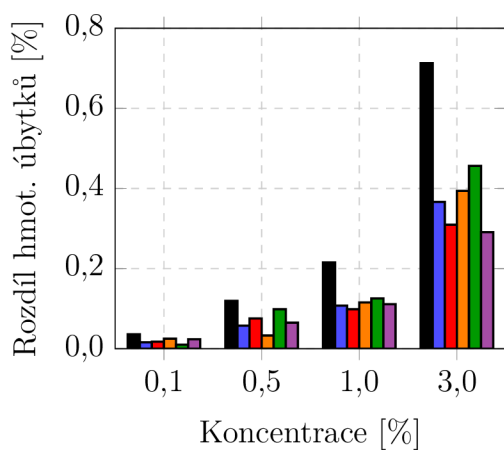
V případě půdy černozem dojde s inkubací ke snížení hmotnostních úbytků v čase inkubace tři měsíce a následně se tyto hmotnostní úbytky začnou zvyšovat až nad úroveň půdy v čase 0 měsíců. Po 12 měsících inkubace hmotnostní úbytky opět klesají. Přesto, že tento jev závisí na sledované koncentraci mikroplastu, rozdíl hmotnostních úbytků je vždy alespoň lokálně vyšší než v čase 0 měsíců. Tento jev je pozorován pouze v případě půdy černozem.

Interval degradace se nepatrně zúží a v teplotě okolo 470°C se s inkubací u všech půd začne objevovat další pík, který má tendence se s časem zvyšovat a po čase dvanácti měsíců začne opět klesat, tento pík je při různých koncentracích různě výrazný.

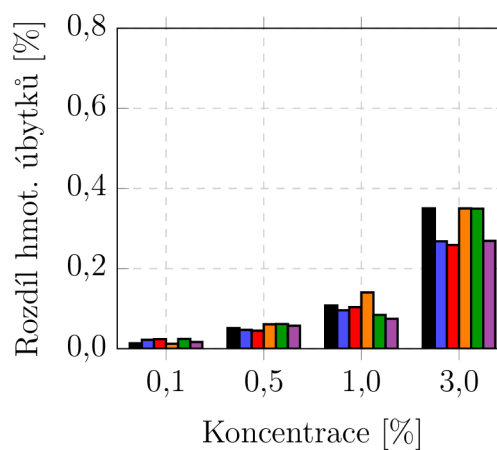
Teplota maximální rychlosti degradace u jednotlivých vzorků různě kolísá. Pro půdu černice se zvýší z původních 390-400 °C na teplotu mezi 410 a 430 °C v závislosti na době inkubace. Pro půdu kambizem se z původních 380-390 °C mírně zvýší a v závislosti na době inkubace kolísá mezi 390-410 °C. V případě půdy černozem zůstane teplota maximální rychlosti degradace ve většině případů stejná jako v čase 0 měsíců (tedy 400-410°C)(obrázek 5.8). Lze říci, že teplota maximální rychlosti degradace má tendence s inkubací vzrůstat, v některých případech až na hodnotu pro samotný polymer.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.9: porovnání procentuálních rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé vzorky s mikroplasty PET (sledovaná koncentrace 1 % PET) při teplotě 390-400°C.

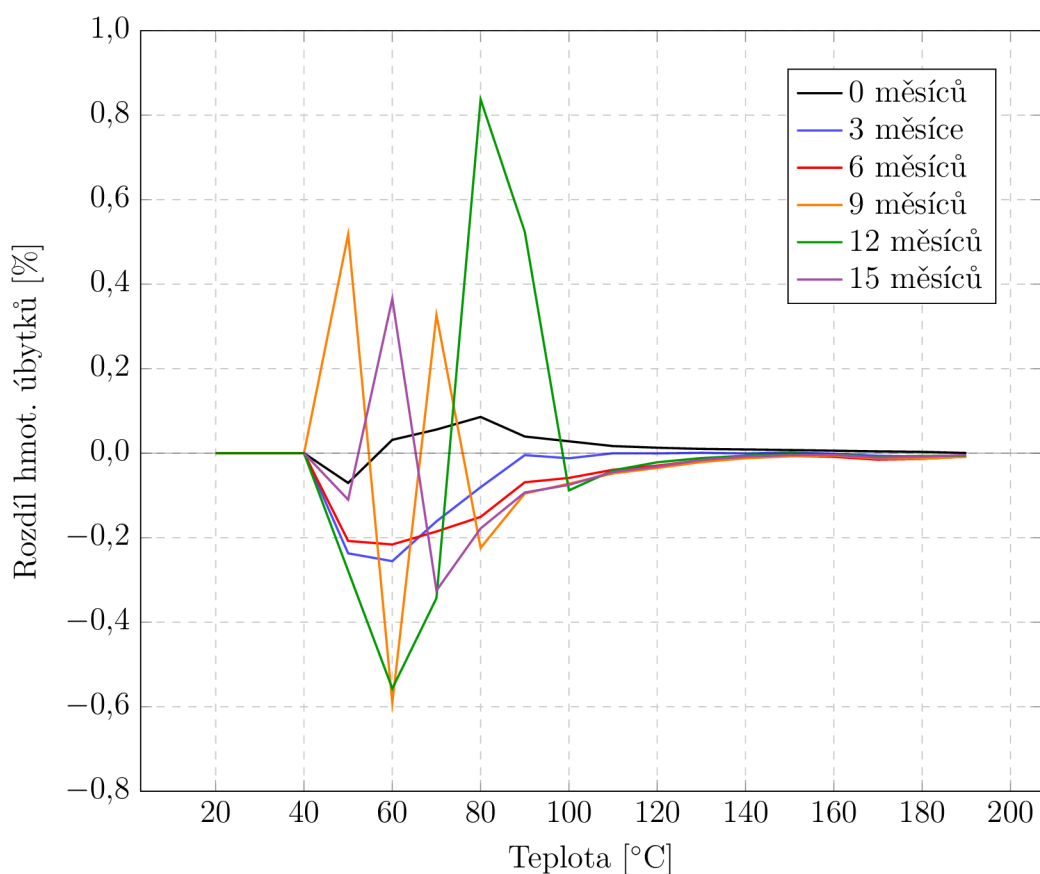
Ovlivnění volné a vázané vody

Jedna z možností osudu mikroplastu v půdě je vytvoření biofilmu na povrchu mikroplastu [117]. Vytvoření tohoto biofilmu by bylo mimo jiné znatelné ve změně vázání vody a narušení půdní struktury.

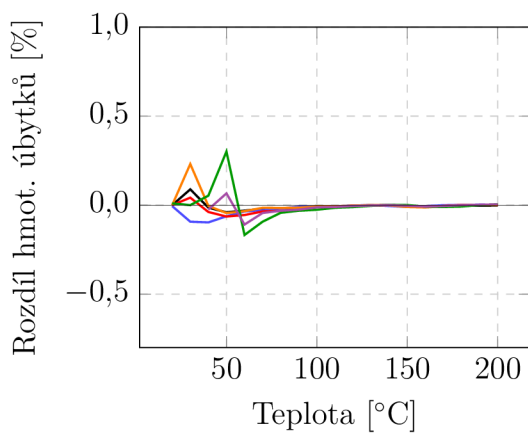
V případě půdy černice je zádrž volné a vázané vody ovlivněna ve všech případech spíše negativně a to v závislosti na době inkubace. Pro půdu kambizem můžeme v případech šesti a devíti měsíců pozorovat pozitivní ovlivnění volné vody, vázaná voda je ve všech případech ovlivněna negativně. V případě půdy černozem dojde s inkubací k negativnímu ovlivnění zádrže vázané vody. Negativní ovlivnění volné vody s inkubací klesá a v případě 12 a 15 měsíců je tato voda ovlivněna pozitivně (obrázek 5.10).

S rostoucí koncentrací mikroplastu se ve všech případech sníží množství volné a vázané vody ve vzorku. Na toto množství má výrazný vliv i inkubace vzorku a to v závislosti na koncentraci mikroplastu. S inkubací půdy černice se začne množství vody snižovat a to až do devíti měsíců, kdy se opět zvýší a následně začíná znovu klesat. V případě půdy kambizem není tato voda s inkubací ovlivněna tak výrazně jako v případě ostatních půd. V případě půdy černozem se množství vody s inkubací výrazně sníží, po třech měsících se opět zvýší (v některých případech až pod úroveň půdy v čase 0 měsíců) a následně začne opět klesat (obrázek 5.11). Množství volné a vázané vody je ale ve všech případech inkubace nižší než v případě neinkubované půdy.

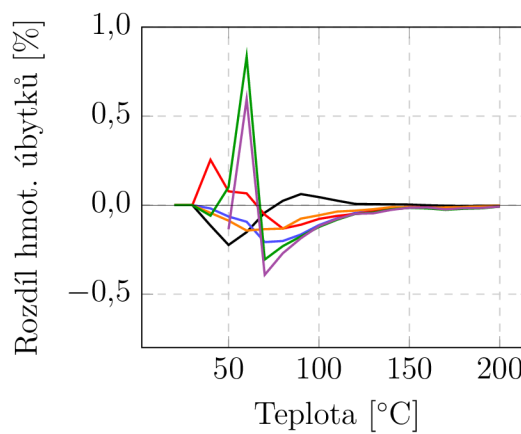
Lze tedy říci, že přídavek mikroplastu PET sníží množství volné a vázané vody (oproti půdě samotné) a to různě výrazně podle použitého typu půdy. S inkubací dojde k ovlivnění množství i zádrže volné a vázané vody a to specificky podle koncentrace mikroplastu, době inkubace i použité půdě. To může souviset s mikrobiální aktivitou a vytvořením biofilmu na povrchu mikroplastu.



(a) půda černice

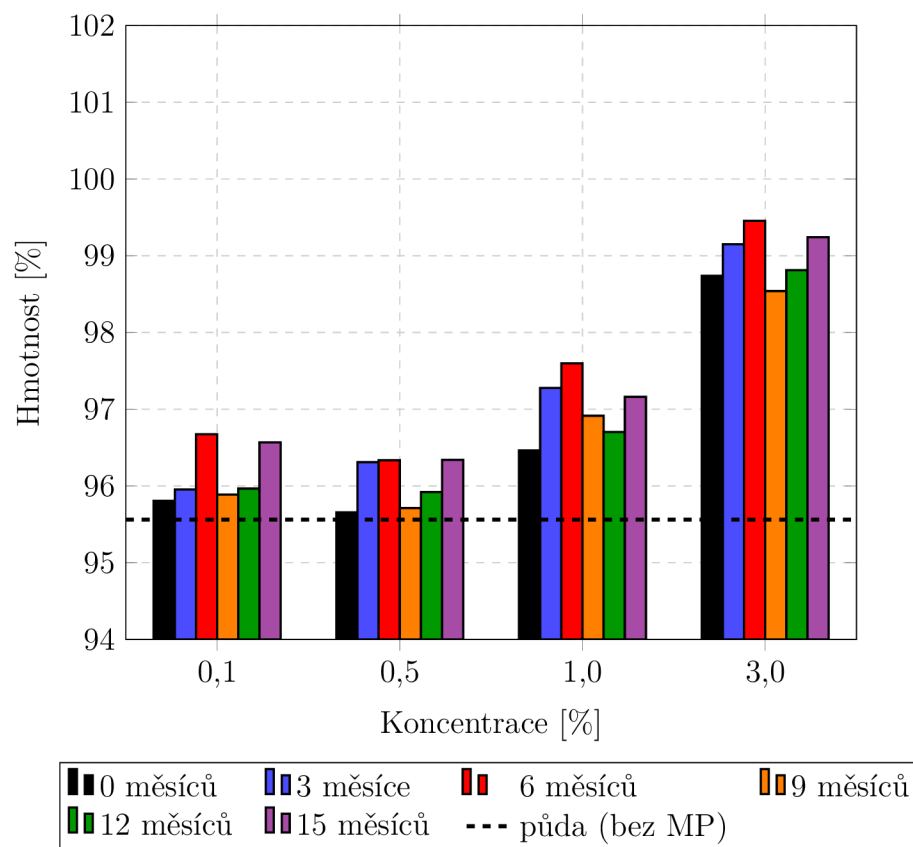


(b) půda kambizem

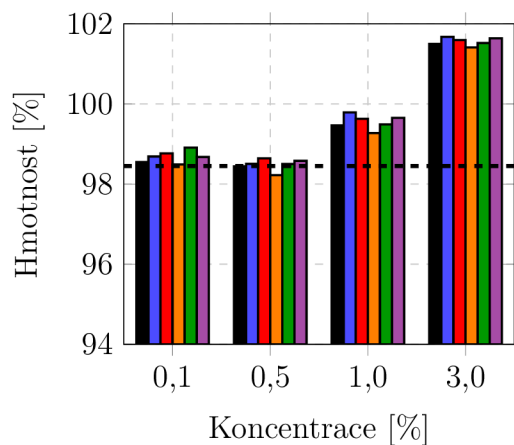


(c) půda černozem

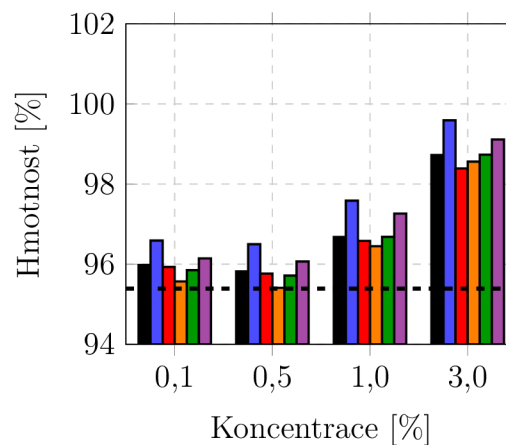
Obr. 5.10: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti do teploty 200°C, tedy zadrž volné a vázané vody pro různé časy inkubace PET (sledovaná koncentrace 1 % PET).



(a) pŭda černice



(b) pŭda kambizem



(c) pŭda černozem

Obr. 5.11: porovnání hmotnosti při 200°C, tedy množství bez volné a vázané vody pro různé časy inkubace PET (sledovaná koncentrace 1 % PET).

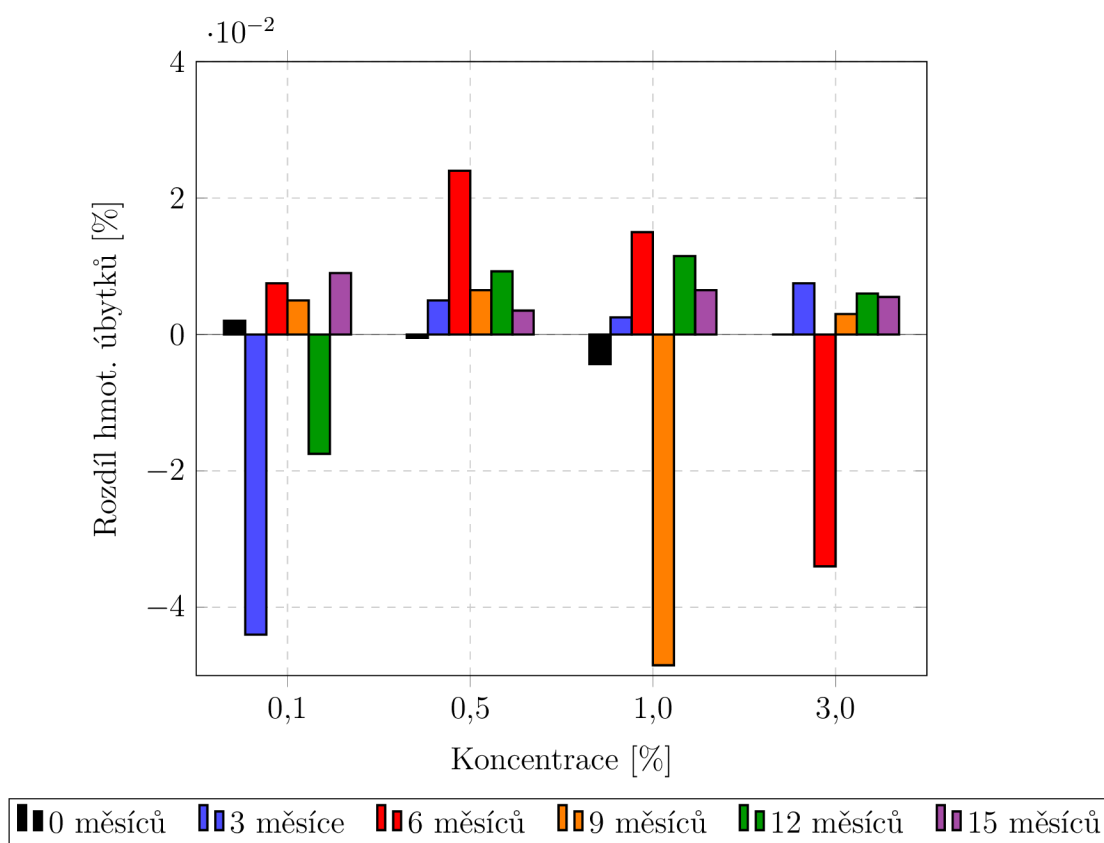
Změny v intervalu 200-300°C

Při inkubaci vzorku s obsahem mikroplastu PET dojde k výraznému ovlivnění rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti v intervalu od 200 do 300°C (obrázek 5.8). Tato změna je pravděpodobně ovlivněna možnou rekonformací labilní složky půdy nebo jinými fyzikálními ději v půdě.

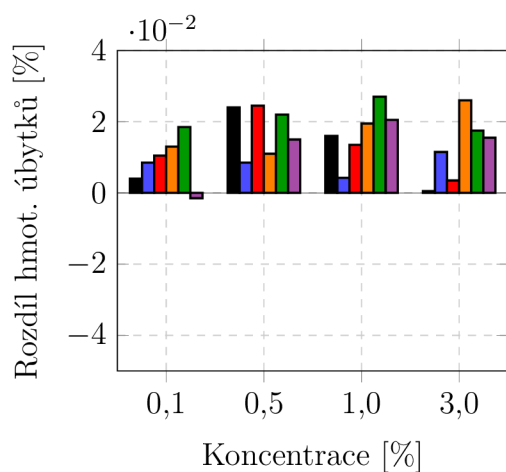
Ve všech případech tedy pozorujeme různě výrazný pík s maximem v teplotě okolo 270 °C, v případě půdy černozem je maximum tohoto píku posunuto až na teplotu 280-290 °C.

V případě půdy černice tento pík výrazně poklesne s dobou inkubace tři měsíce, následně začne opět vzrůstat a po dvanácti měsících klesne na úroveň okolo půdy v devíti měsících. Tento jev lze pozorovat pouze při koncentraci 1 % PET, při dalších koncentracích se půda chová odlišně. Pro koncentraci 0,1 % například výška píku s časem inkubace lineárně vzrůstá a po patnácti měsících prudce klesne až pod úroveň půdy neinkubované. Pro koncentraci 3 % pak výška píku ve třech měsících vzroste, následně klesne, v devíti měsících opět prudce vzroste a následně s dobou inkubace lineárně klesá (obrázek 5.12). V případě půdy kambizem je tento pík méně výrazný, v některých případech klesá do záporných hodnot a není na době inkubace nijak výrazně závislý, ve všech případech se ale v porovnání s půdou v čase 0 nějak změní. V případě půdy černozem, která má maximum tohoto píku posunuto na 280-290°C, má tento pík ve většině případů záporný charakter a má tendence se s dobou inkubace spíše snižovat.

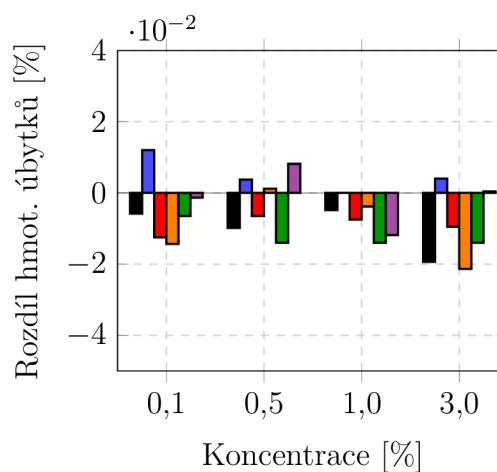
Můžeme tedy říci, že vlivem mikroplastu se půda v intervalu 200-300 °C bude chovat odlišně. Tyto odlišnosti ale pravděpodobně nejsou závislé na koncentraci přidaného mikroplastu ani době inkubace.



(a) půda kambizem



(b) půda černice



(c) půda černozem

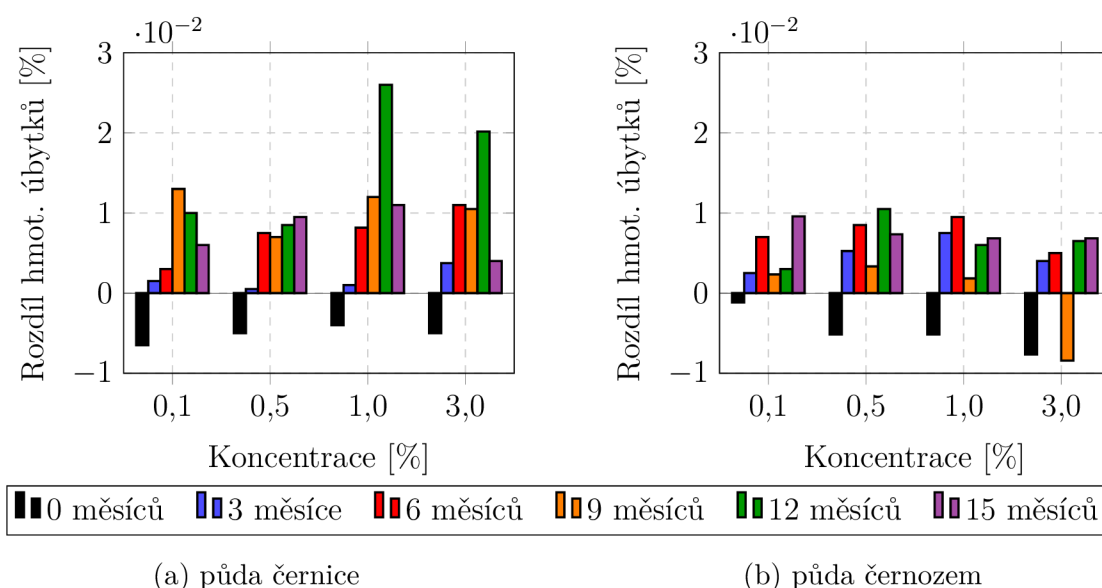
Obr. 5.12: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé vzorky s obsahem mikroplastů PET při teplotě 260-270°C (sledovaná koncentrace 1 % PET).

Změny v teplotě nad 500°C

Při vysokých teplotách (jako jsou právě teploty nad 500°C) by úbytky hmotnosti měly být způsobeny stabilními organo-jílovými minerály nebo uhličitany.

Ve všech inkubovaných vzorcích půdy černice a černoze se v teplotě 590-600°C objevuje charakteristický pík, který není závislý na koncentraci mikroplastu. Tento pík je v půdě černice ve třech měsících ještě málo znatelný, postupně se ale zvyšuje a po jisté době (charakteristické pro danou koncentraci) začne opět klesat (vždy nad hranici neinkubované půdy, tedy 0 měsíců). V případě půdy černoze se tento pík výrazně zvyšuje i při inkubaci po dobu 3 měsíců a dále má zvyšující se charakter až do doby 9 měsíců kdy prudce klesne (obrázek 5.13). U půdy kambizem tento pík není pozorován.

Pro půdu černoze po inkubaci dále pozorujeme charakteristický pík (klesající do záporných hodnot) v teplotním intervalu od 480 do 550°C, s maximem rychlosti degradace v teplotě 490-500°C. Tento pík není závislý na koncentraci přidaného mikroplastu, je jasně patrný již při inkubaci po dobu tří měsíců a je pozorován pouze v případě půdy černoze (obrázek 5.8).



Obr. 5.13: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé vzorky půdy černice a černoze s mikroplasty PET (sledovaná koncentrace 1 % PET) při teplotě 590-600°C. Pro půdu kambizem tento pík nebyl patrný.

Rovnice kalibrace při teplotě maximální rychlosti degradace

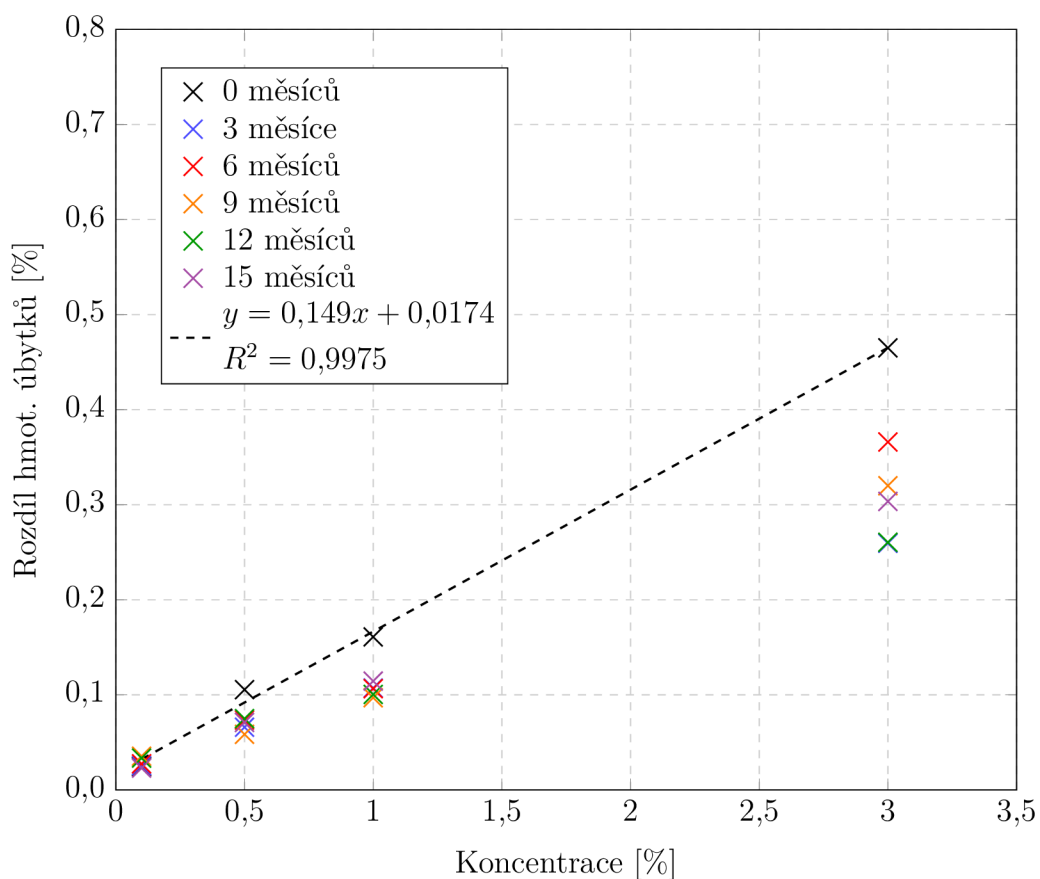
Naším původním záměrem [118] bylo dát předkládanou metodu do souvislosti s metodou univerzálního půdního modelu a vytvořit tak metodu použitelnou pro kvanti-

tativní nebo semikvantitativní analýzu reálných vzorků půd obsahující mikroplasty. Tato metoda je založena na rovnicích autokorelačních vztahů mezi hmotnostními úbytky v jednotlivých teplotách (charakteristických pro určité vlastnosti) na základě kterých by mělo být možné určit množství "cizorodého" uhlíku v neznámém vzorku [28].

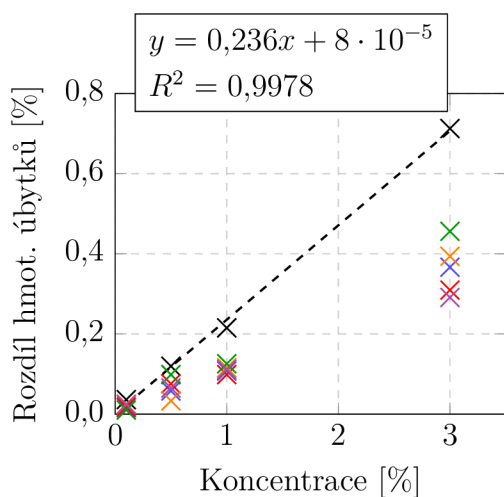
Vyneseme-li si (obrázek 5.14) hmotnostní úbytky v teplotě maximální rychlosti degradace jednotlivých vzorků (byla sledována teplota maximální degradace pro čas 0 měsíců, tedy 390-400°C) je jasně patrné, že úbytky ve všech časech inkubace jsou závislé na koncentraci přidaného mikroplastu.

Mimo to ale vidíme, že se od sebe jednotlivé série vzorků (časy inkubace) velmi výrazně odlišují, tedy že se při teplotě 390-400°C hmotnostní úbytky mění s časem inkubace nelineárně a není možné odhadnout chování vzorků pro další časy inkubace. Pro lepší demonstraci tohoto tvrzení si můžeme do rovnice regrese dosadit hmotnostní úbytek například pro čas 3 měsíce a půdu černici, aktuální koncentrace mikroplastu ve vzorku (o původní koncentraci 3 %) by pak musela být 1,62 %, ve vzorku by tedy musel nastat téměř 50% úbytek mikroplastu, což je po čase tří měsíců velmi nepravděpodobné. Dosadíme-li si do stejné rovnice úbytek pro čas 15 měsíců, aktuální koncentrace by musela vzrůst na množství 1,92 %, tedy na koncentraci větší než v již zmíněných třech měsících. Mikroplast pravděpodobně do takové míry nedegraduje a pouze se stává více nebo méně "viditelným" v závislosti na probíhajících půdních dějích. Tento fakt nám opět ukazuje na důležitost všech probíhajících půdních procesů, které mohou mít několik fází (například tvorba a narušení biofilmu, nebo agregace) a v průběhu kterých se mikroplast stává hůře viditelným a detekovatelným.

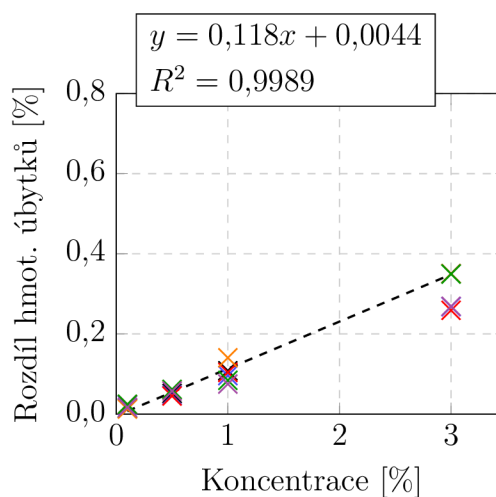
Je tedy patrné, že při půdních procesech hraje velkou důležitost čas inkubace vzorku, který nebude možné u reálných vzorků nijak určit. Z důvodu nedostatečné znalosti těchto půdních procesů nebude tedy pravděpodobně možné tuto metodu použít pro analýzu reálných vzorků.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

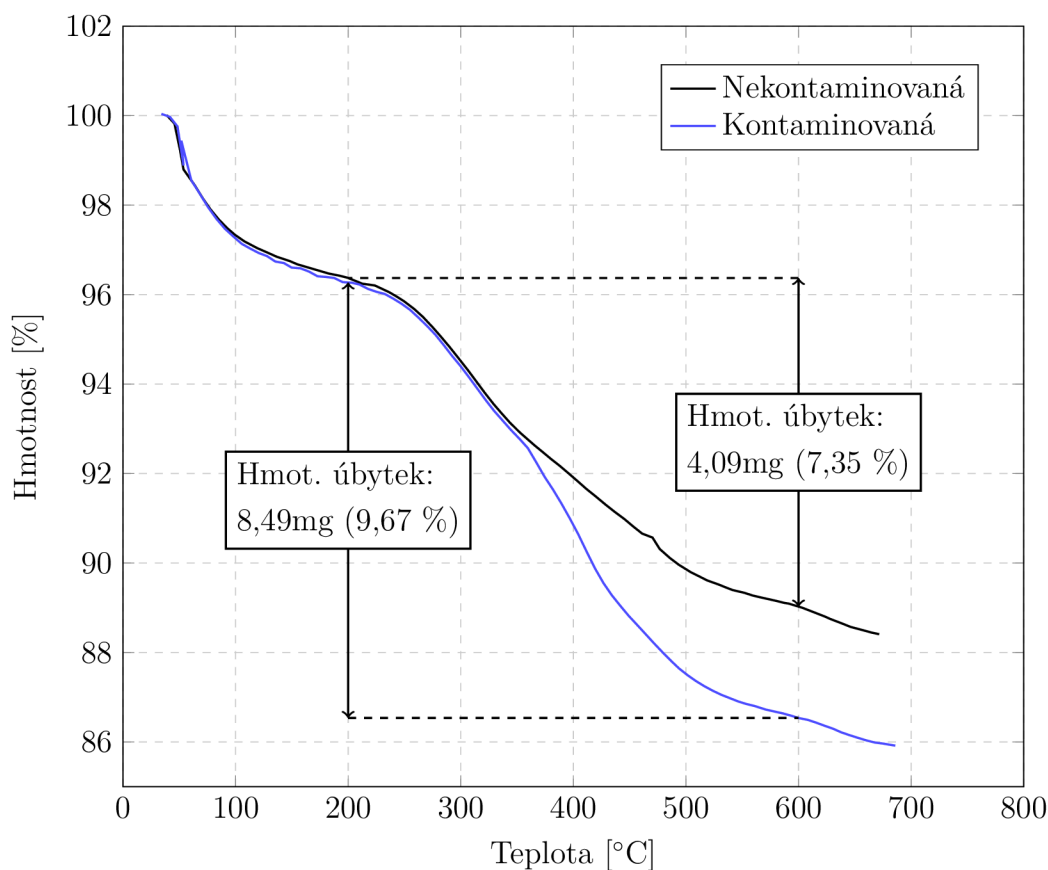
Obr. 5.14: porovnání hmotnostních úbytků v teplotě maximální rychlosti dearadace (tedy 390-400°C) pro inkubované vzorky s mikroplasty PET.

Určení koncentrací odečtem z termogravimetrických záznamů

Pro ověření výsledků předchozích zjištění byly jednotlivé kontaminované půdy porovnány s nekontaminovanými v daných časech inkubace i v rámci celého intervalu degradace PET, tedy 200-600 °C a byla zjišťována reálná ztráta hmotnosti (schéma tohoto odečtu vidíme na obrázku 5.15), následně byly tyto ztráty hmotnosti vynešeny do tabulky 5.1.

Oproti teoretické (připravené) koncentraci nedošlo v jednotlivých časech k výrazným změnám koncentrace. Odchytky pro koncentraci 3 % mohou být způsobeny špatným vzorkováním, nebo chybou při přípravě vzorku.

V případě záporných hodnot je hmotnostní úbytek v daném intervalu nekontaminované půdy vyšší než u půdy kontaminované. Během měření se tedy vyskytla chyba daná pravděpodobně špatným vzorkováním takto nízké koncentrace.



Obr. 5.15: schéma odečtu reálné ztráty hmotnosti v intervalu 200-600 °C z termogravimetrického záznamu (půda černice, 3 % PET a nekontaminovaná půda černice). Porovnáním těchto dvou ztrát získáme ztrátu způsobenou mikroplastem (v tomto případě tedy 2,32 %).

Tab. 5.1: odečty reálných ztrát hmotnosti [%] jednotlivých vzorků PET.

čas [měsíce]		0	3	12	15
půda černice	0,1 %	-0,1	0,2	0,2	-0,1
	0,5 %	0,8	0,5	0,5	0,6
	1 %	1,4	1,2	1,2	1,1
	3 %	3,1	2,2	2,4	2,3
půda kambizem	0,1 %	0,3	-0,1	0	0,2
	0,5 %	0,7	0,5	0,5	0,6
	1 %	1,6	0,8	0,9	0,9
	3 %	4,7	2,8	2,8	2,5
půda černozem	0,1 %	-0,1	0,6	0,1	0,2
	0,5 %	0,4	0,7	0,3	0,5
	1 %	0,8	1,1	0,7	0,5
	3 %	2,7	3,8	0,7	2,9

5.4.2 Distribuce částic

Dále byla sledována tvorba agregátů v půdě obsahující mikroplasty. Porovnávány byly vzorky s mikroplasty (inkubované 12 měsíců) s půdami neinkubovanými a inkubovanými (12 měsíců) a byla sledována změna distribuce částic.

Stejně jako v případě nekontaminovaných půd je agregace ovlivněna pro každou půdu charakteristicky. Můžeme ale říci, že ve všech případech se s inkubací začnou tvořit agregáty a inkubované půdy mají větší zrnitost v rámci frakce > 2 mm než neinkubované půdy (obrázek 5.16).

Z důvodu malého množství vzorku nebylo možné měření opakovat a výsledky tedy musíme brát pouze jako orientační

Půda černice je v porovnání s ostatními půdami v rámci frakce > 2 mm ovlivněna minimálně. V rámci frakce > 1 mm dojde přidáním mikroplasty ke snížení distribuce částic a to v závislosti na koncentraci přidaného mikroplasty. V rámci frakce > 500 μm dochází naopak ke zvýšení distribuce částic v závislosti na koncentraci mikroplasty.

V rámci frakcí > 63 μm a < 63 μm dochází přidáním mikroplasty ke zvýšení procentuální distribuce částic, která následně mírně vzrůstá s koncentrací mikroplasty. V této frakci můžeme pozorovat nejvýznamnější změnu (výrazný pokles) oproti neinkubované půdě.

S inkubací vzorky s přidáním mikroplastů PET začínají agregovat nejvýrazněji v rámci frakcí > 500 μm a > 125 μm , tedy jemné pískové a prachové frakce.

Sledujeme-li pískovou frakci o rozměrech částic > 1 mm dojde přidavkem mikroplastu naopak ke snížení a půda má tedy tendence agregovat méně. Nárůst agregace s přidavkem PET můžeme rovněž pozorovat i v případě frakce jemného prachu a jílu ($> 63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$).

U vzorků půdy černice pak dochází k nárůstu jemnějších frakcí a půda má tendence se s přidavkem mikroplastu PET tedy spíše rozpadat, než agregovat.

Půda kambizem není přidavkem mikroplastu ovlivněna tak výrazně jako půda černice. S inkubací dochází k mírnému nárůstu v závislosti na koncentraci v rámci pískové frakce (tedy frakce > 1 mm a $> 500 \mu\text{m}$). U prachové a jílové frakce dochází s inkubací k mírnému poklesu.

Frakce > 2 mm je ovlivněna výrazněji než u půdy černice. Můžeme pozorovat nárůst oproti nekontaminované půdě pro koncentraci 0,1 %, dále dojde k poklesu v závislosti na koncentraci a následně k mírnému nárůstu při sledované koncentraci 3 %.

S přidavkem mikroplastu tedy začnou vzorky půdy kambizem agregovat v rámci pískové frakce, u prachové a jílové frakce pak pozorujeme v porovnání s nekontaminovanou půdou úbytek procentuální distribuce částic.

Pro půdu černozem dochází k nejvýraznějšímu snížení procentuální distribuce částic v rámci frakce > 2 mm.

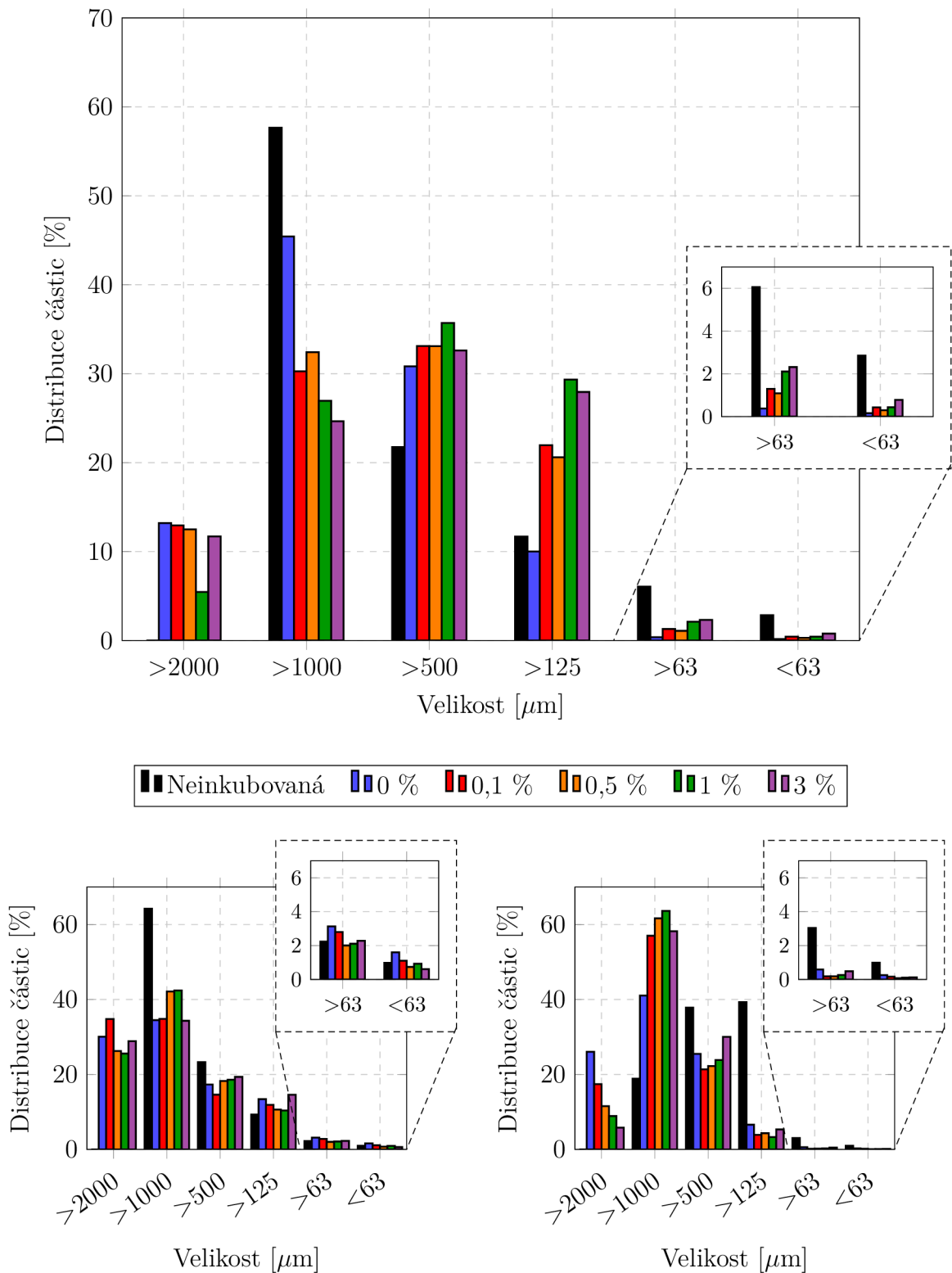
U frakcí jemného písku (tedy > 1 mm a $> 500 \mu\text{m}$) dochází k nárůstům této distribuce, u jílové i prachové frakce dochází naopak k poklesu.

S přidavkem mikroplastu se stejně jako v případě půdy kambizem začnou tvořit agregáty v rámci pískové frakce, pro prachovou a jílovou frakci pak pozorujeme úbytek.

Porovnáme-li mezi sebou jednotlivé půdy vidíme, že ve všech případech dojde s přidavkem PET ke změně v procentuální distribuci částic.

Ve všech případech dojde k různě výraznému poklesu agregace v rámci frakce > 2 mm, můžeme tedy říci, že mikroplast PET pravděpodobně nepodpoří vznik takto velkých agregátů, naproti tomu dojde vždy k tvorbě agregátů v rámci jedné z pískových frakcí.

Ovlivnění prachové i jílové frakce se pak liší v závislosti na půdě, v případě půd kambizem a černozem dojde k poklesu agregace v rámci těchto frakcí. V případě půdy černice naopak dojde k agregaci.

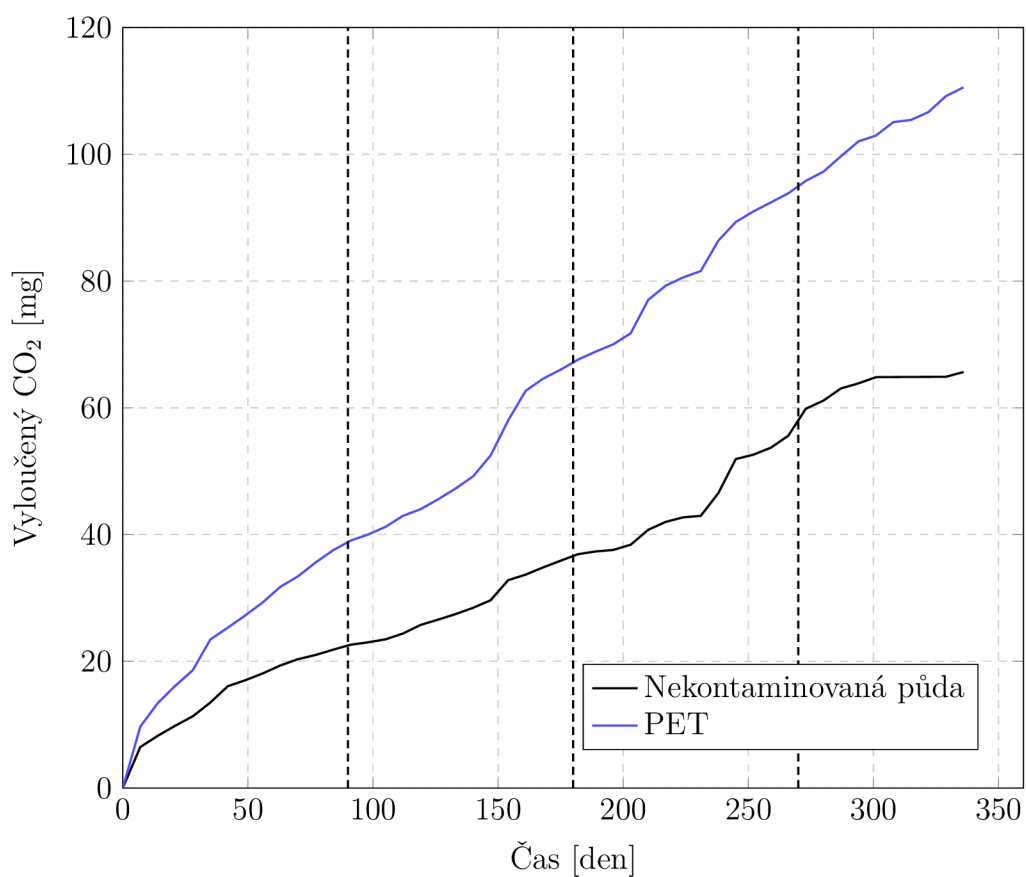


Obr. 5.16: porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných i neinkubovaných půd kontaminovaných o mikroplasty PET. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy > 63 μm a < 63 μm.

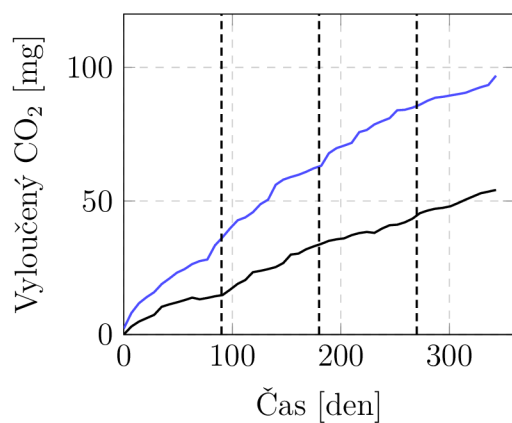
5.4.3 Půdní respirace

Při porovnání kontaminovaných a nekontaminovaných půd je jasně patrné (byly sledovány vždy nejvyšší koncentrace mikroplastu v půdě, tedy 3 % PET), že ve všech případech začne půda s přidavkem mikroplastu PET alespoň lokálně respirovat více než půda nekontaminovaná. Pro každou půdu je tento nárůst specifický. Jakmile tedy do půdy přidáme cizorodou látku, děje v půdě se významně změni.

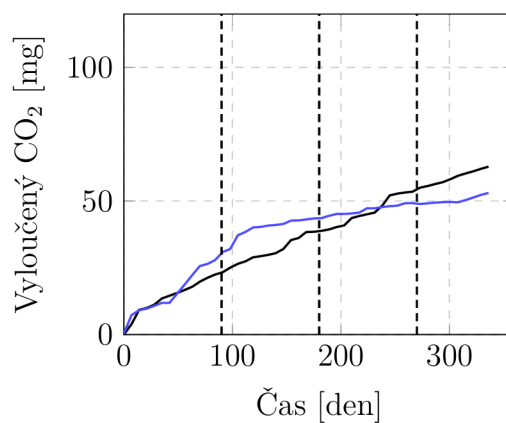
Porovnáme-li například půdy černice a černoze, které jako nekontaminované respirují velmi podobným způsobem, vidíme, že v případě přidavku mikroplastu je jejich respirace ovlivněna jiným způsobem. Přesto, že mikrobiologie v jednotlivých půdách je pravděpodobně stejná, respirace se po přidavku PET značně liší, což je pravděpodobně způsobeno rozdílným složením a texturou jednotlivých půd. V případě půdy černoze respirace po jisté době klesá pod úroveň nekontaminované půdy. To znamená, že nekontaminovaná půda respiruje více než půda s přidavkem mikroplastu (obrázek 5.17).



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

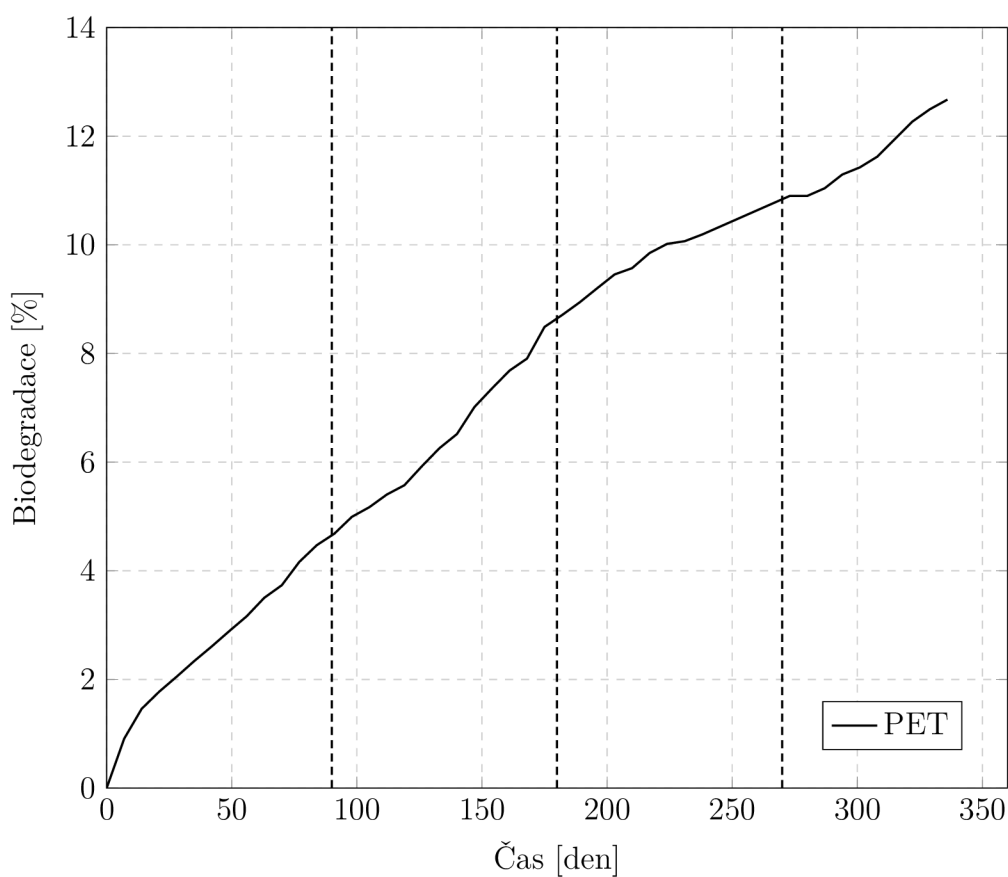
Obr. 5.17: porovnání půdní respirace jednotlivých nekontaminovaných a kontaminovaných půd včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu (byla sledována nejvyšší koncentrace, tedy 3 % PET).

Po stanovení biodegradace půdy podle normy ČSN EN ISO 17556 bychom měli být schopni vypočítat, kolik procent uhlíku přidaného do půdy bylo činností mikroorganismů rozloženo a jaká je tedy procentuální biodegradace vzorku (obrázek 5.18).

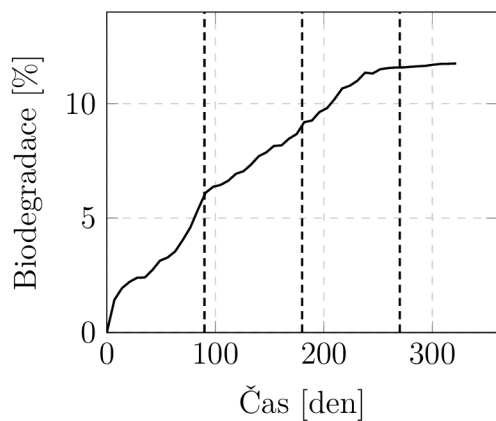
Porovnáme-li biodegradace pro jednotlivé půdy vidíme, že ve dvou případech (půdy černice a kambizem) nám pravděpodobně k biodegradaci dochází, v případě půdy černoze ale tato biodegradace klesá do záporných hodnot, což by mohlo být způsobeno například uvolňováním toxických látek z povrchu mikroplastů a následným narušením aktivity mikroorganismů.

Podle použité normy bychom po roce inkubace vzorku měli rozložit přibližně 12 % přidaného uhlíku v půdě kambizem a asi 13 % přidaného uhlíku v půdě černice, což neodpovídá našim zjištěním z termogravimetrické analýzy těchto vzorků. Není tedy jasné, zda tento uhlík pochází z obsaženého mikroplastu nebo jestli mikroplast jen podpoří degradaci půdy.

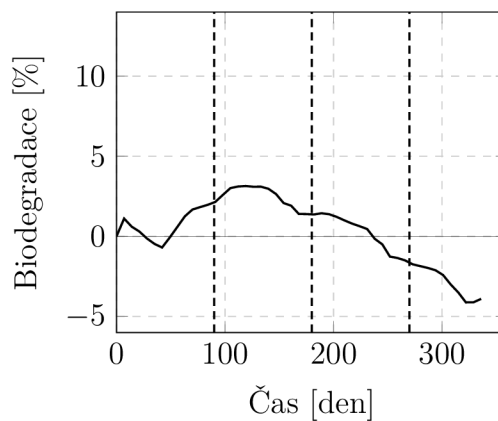
Degradace půdy může být také způsobena optimalizací pH, změnou zádrže a množství vody nebo odvětráváním oxidu uhličitého vlivem přídavku mikroplastu. Nelze rozeznat který uhlík ve vzorku má na respiraci jaký vliv, lze pouze říci, že kontaminovaný vzorek respiruje a tudíž i biodegraduje více než vzorek půdy samotné.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.18: porovnání biodegradace, určené podle normy ČSN EN ISO 17556, jednotlivých půd kontaminovaných o mikroplasty PET, včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.

5.5 Půda kontaminovaná mikroplasty pneumatik

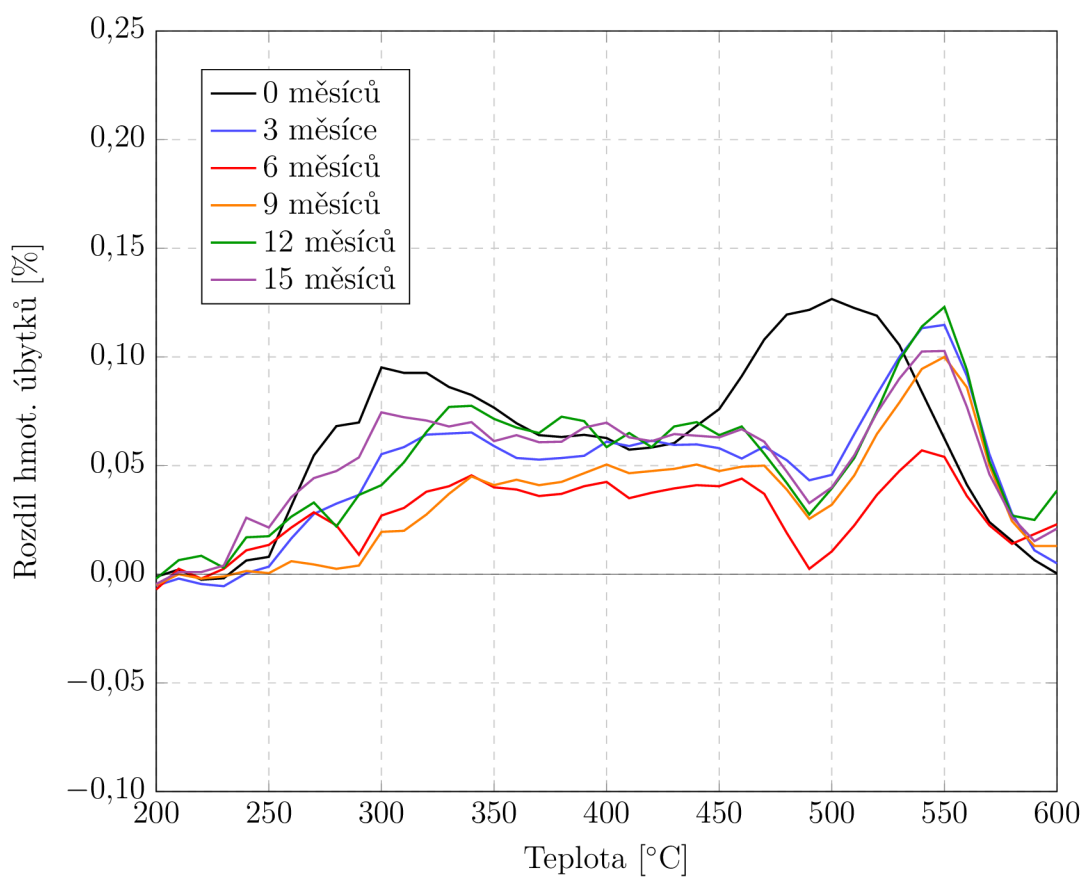
5.5.1 Termogravimetrická analýza

Stejně jako v případě PET byla při vyhodnocení výsledků pro porovnání s kontaminovanou, inkubovanou půdou použita půda nekontaminovaná, neinkubovaná (tedy v čase 0 měsíců).

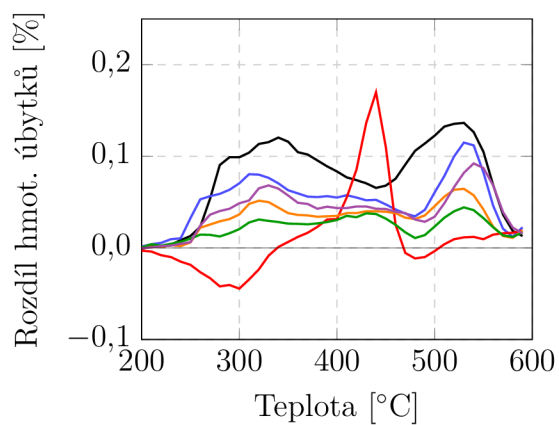
I v případě mikroplastů pneumatiky můžeme pozorovat několik dějů, které se od neinkubované půdy a mikroplastů samotných odlišují (obrázek 5.19). Každý z těchto dějů se opět odlišuje jiným způsobem a jinak závisí na přidaných koncentracích mikroplastu a době inkubace, což stejně jako v předchozím případě, ukazuje na asimilaci mikroplastu (tedy přidaného uhlíku) do různých fází půdy. Přesto, že jsou tyto děje pravděpodobně opět způsobeny přidaným mikroplastem, mají jiný charakter než v případě PET. Je tedy pravděpodobné, že mikroplast ovlivní půdní vlastnosti charakteristicky.

Můžeme říci, že přidavkem mikroplastu pneumatik se (stejně jako v případě PET) s inkubací mikroplast stává méně viditelným, z důvodu degradace nebo postupné asimilace a rovněž se mění termické vlastnosti sledovaných vzorků.

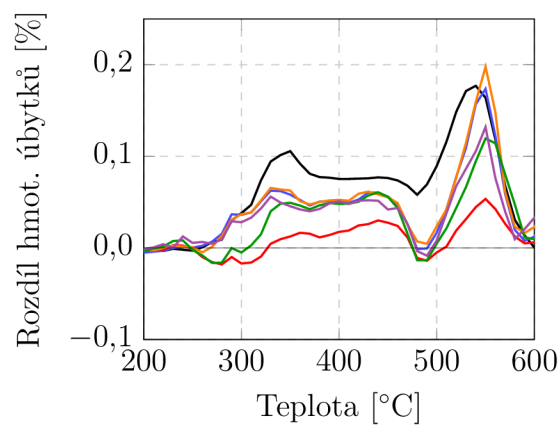
V případě půdy kambizem opět pozorujeme anomálii v čase 6 měsíců, degradační mechanismus vzorků tedy vykazuje jiný charakter.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.19: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé časy inkubace vzorků s obsahem mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).

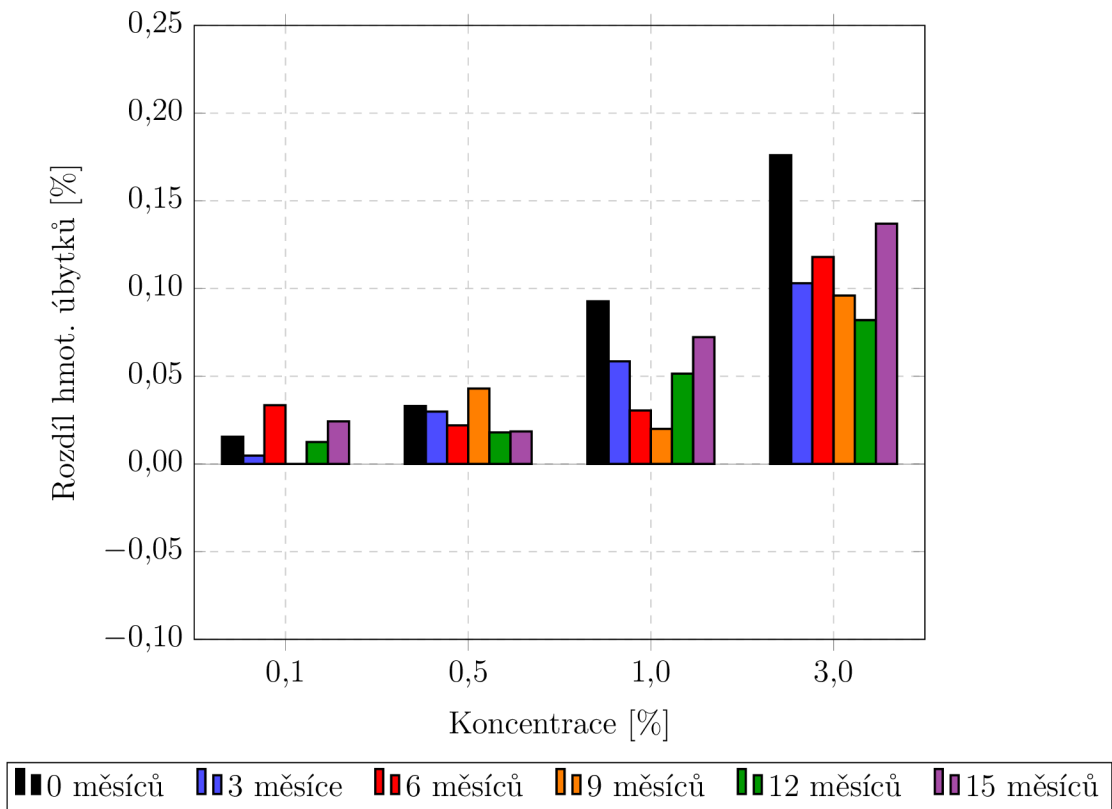
Hmotnostní úbytky v prvním kroku degradace

Jak již bylo řečeno, mikroplasty pneumatik v půdě degradují ve všech vzorcích ve třech krocích, v teplotním intervalu od 200 do 650 °C. Anorganickou část zanedbáme a sledujeme pouze první dva kroky této degradace.

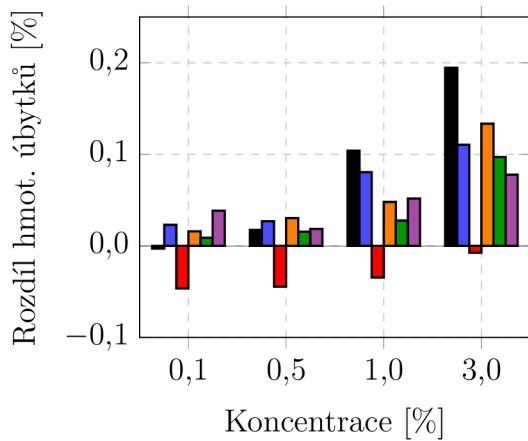
V případě inkubovaných vzorků s mikroplasty pneumatik dochází k významnému ovlivnění jednotlivých kroků degradace. V případě prvního kroku půdy černice se posune z původních 220-420 °C na 200-490 °C. Oproti vzorkům v čase 0 měsíců také dojde ke zploštění píku, maxima degradace jsou tak v prvním kroku mnohem méně výrazná a kolísají v teplotách mezi 300 a 340 °C. Na rozdíl od půdy v čase 0 měsíců je přechod mezi jednotlivými kroky mnohem výraznější.

První interval degradace se významně rozšíří i v případě půd kambizem (z původních 220-440 °C na 220-480°C) a černozem (z původních 250-480°C na 230-510°C). Stejně jako v případě půdy černice je po inkubování vzorku přechod mezi jednotlivými kroky degradace mnohem výraznější.

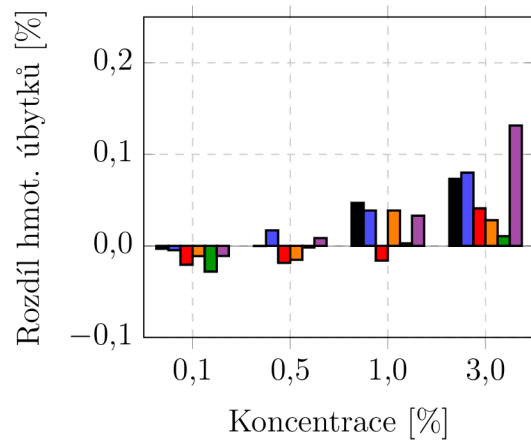
Podobně jako v případě PET se výrazně sníží hmotnostní úbytek v teplotě maximální rychlosti degradace (určena rovněž podle času 0 měsíců, tedy teplota 300-310°C) (obrázek 5.20). Hmotnostní úbytky mají v teplotě maximální rychlosti degradace klesající charakter a po určitém čase (který je charakteristický pro danou půdu) se hmotnostní úbytky opět zvyšují.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.20: porovnání procentuálních rozdílů úbytků hmotnosti pro jednotlivé vzorky při teplotě 300-310°C (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).

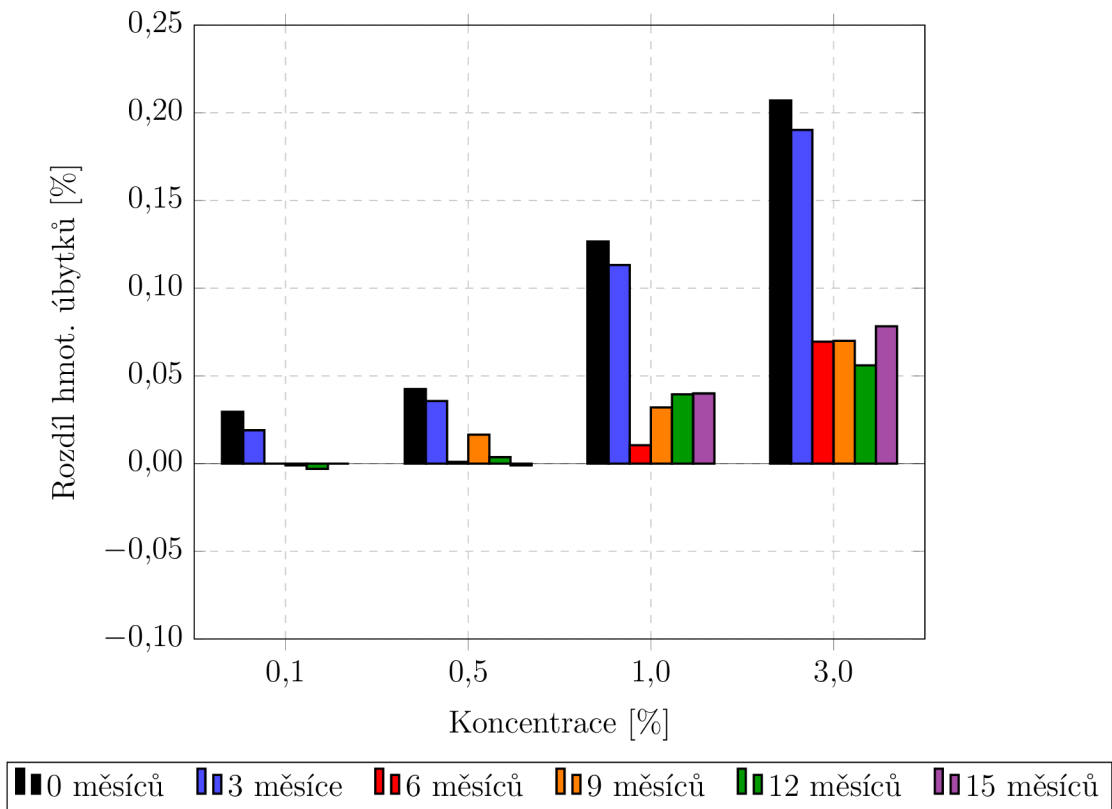
Hmotnostní úbytky ve druhém kroku degradace

Ve druhém kroku degradace se stejně jako v případě PET interval degradace zúží a teplota maximální rychlosti degradace se posune a to mnohem výrazněji než u již zmíněného PET. Z původních 490-500 °C, pro půdu černici, čas 0 měsíců se teplota maximální degradace zvýší až na 540-550 °C. I v případě půdy kambizem se teplota maximální rychlosti degradace změní, tato změna ale nemá jasný charakter v závislosti na době inkubace. V případě půdy černozem pak tato teplota zůstává výrazně nezměněna.

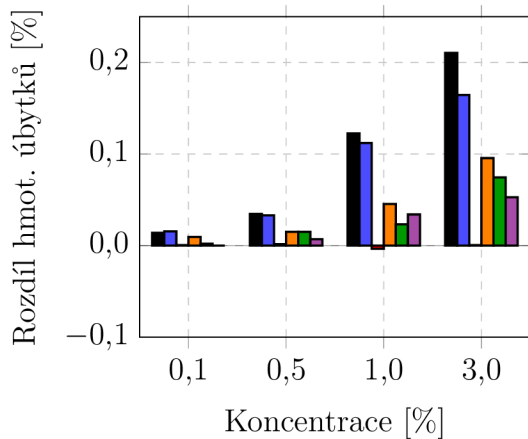
Celkový interval degradace se, stejně jako v případě PET a prvního kroku pneumatiky, v porovnání s půdou v čase 0 měsíců posune.

I v tomto kroku degradace dochází k výrazným změnám hmotnostních úbytků. V případě druhého kroku degradace ale dochází k tak výraznému posunutí teploty maximální rychlosti degradace, že hmotnostní úbytky v této teplotě nelze dostatečně spolehlivě porovnat, i v tomto případě ale lze pozorovat klesající charakter hmotnostních úbytků v závislosti na čase, který se po jisté době (charakteristické pro danou půdu) začne opět zvyšovat, ve většině případů na úroveň nižší než v čase 0 měsíců (obrázek 5.21).

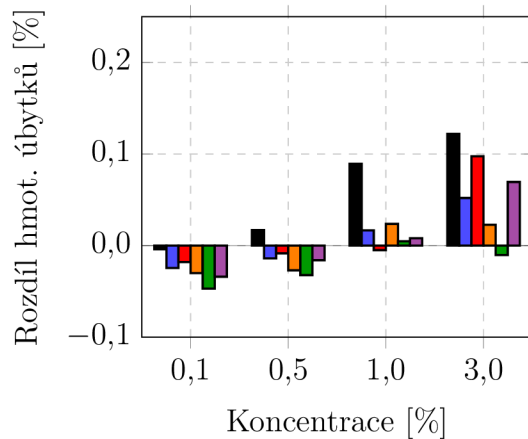
Porovnáme-li hmotnostní úbytky v teplotě 490-500 °C, tedy v teplotě maximální rychlosti degradace v čase 0 měsíců vidíme, že hmotnostní úbytky se nejprve snižují v závislosti na době inkubace a po jisté době se začnou opět zvyšovat. Tento jev je viditelný pouze v případě vyšších koncentrací (tedy 3 a 5 %) v případě nižších koncentrací (0,5 a 1 %) mají hmotnostní úbytky klesající charakter ve všech časech inkubace a v případě půdy černozem klesají až do záporných hodnot.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



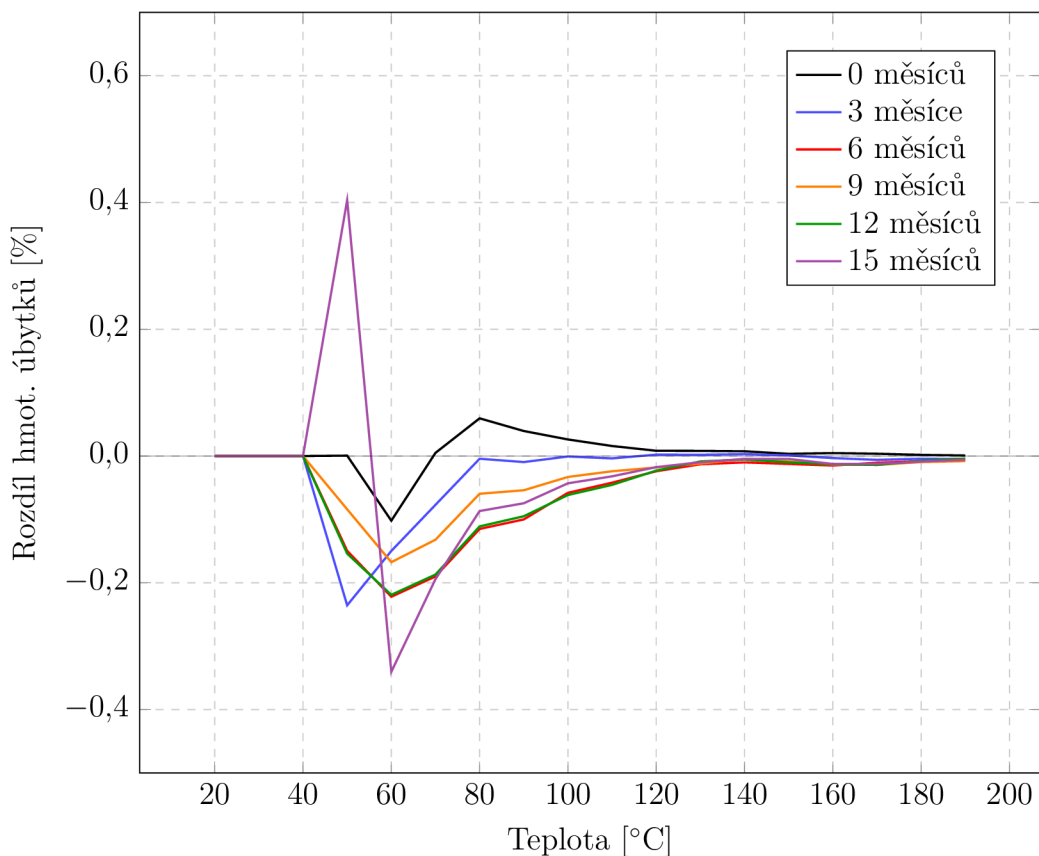
(c) půda černozem

Obr. 5.21: porovnání procentuálních rozdílů úbytků hmotnosti pro jednotlivé vzorky s mikroplasty pneumatiky (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky) při teplotě 490-500°C. V případě druhého kroku degradace došlo k tak výraznému posunutí teploty maximální rychlosti degradace, že hmotnostní úbytky nelze v této teplotě dostatečně spolehlivě porovnat.

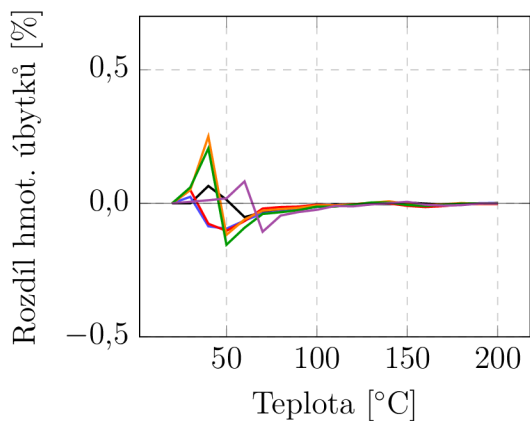
Ovlivnění volné a vázané vody

Jak již bylo řečeno, v případě vzorku s mikroplasty pneumatik dochází v čase 0 měsíců u půdy černice ke snížení zádrže volné vody, ta je tedy vázána slaběji, v případě vázané vody dochází k pozitivnímu ovlivnění a voda je vázaná silněji. S inkubací tato zádrž dále klesá, nelze ale určit trend tohoto jevu. Lze však říci, že ve všech případech inkubace je zádrž volné a vázané vody nižší než v případě 0 měsíců. V případě půdy kambizem (kde byla v čase 0 měsíců pozitivně ovlivněna pouze volná voda a vázaná voda naopak negativně) dochází s inkubací k poklesu zádrže volné i vázané vody, po čase 9 měsíců se tento trend začne měnit a volná voda je ovlivněna naopak pozitivně. V případě půdy černoze (kde je negativně ovlivněna zádrž volné i vázané vody) došlo po inkubaci 3 měsíců k výraznému snížení zádrže volné vody, tento jev nemá dále klesající charakter a s další inkubací byla volná voda naopak ovlivňována spíše pozitivně. V případě vody vázané dochází ke snižování její zádrže s dobou inkubace. Zádrž volné a vázané vody s inkubací mírně klesá, až do doby devíti měsíců, kdy se zvýší a následně opět klesá (obrázek 5.22). Tento jev lze v různých obměnách pozorovat pro všechny časy inkubace a všechny typy sledovaných půd.

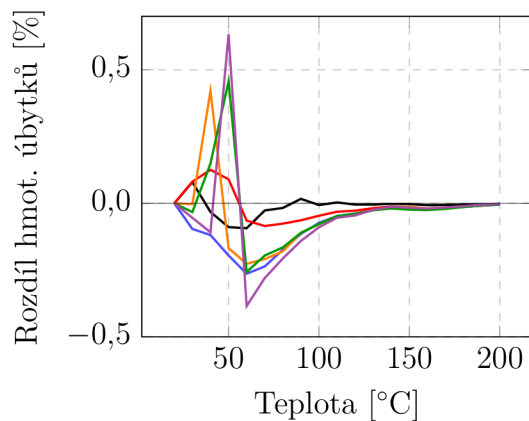
V případech půd černoze a černice se množství vody po přidavku mikroplastu výrazně sníží v porovnání s nekontaminovanou půdou. K tomuto snížení dojde i v případě půdy kambizem, není ale tak výrazné a v některých případech se obsahu vody pro nekontaminovanou půdu blíží. Lze tedy říci, že přidavkem mikroplastu pneumatik se zvýší obsah vody ve vzorku (v závislosti na koncentraci a typu půdy). Dále je množství volné a vázané vody u všech půd závislé na koncentraci přidaného mikroplastu pouze pro koncentrace vyšší než 1 %. Pro koncentraci 0,5 % je množství vody výrazně nižší než v případě ostatních koncentrací (v případě půdy kambizem toto snížení není tak výrazné, nicméně množství vody je stejně jako v případě ostatních půd nižší než u koncentrace 1 %) (obrázek 5.23). Pro toto chování nemáme v současné době vysvětlení.



(a) půda černice

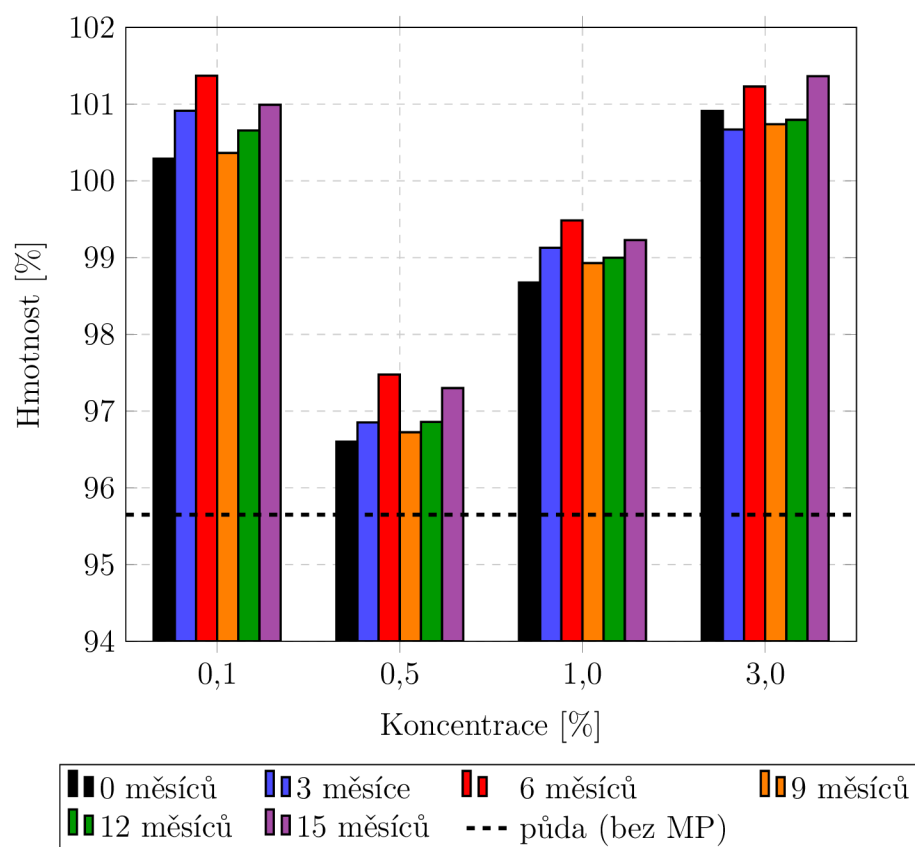


(b) půda kambizem

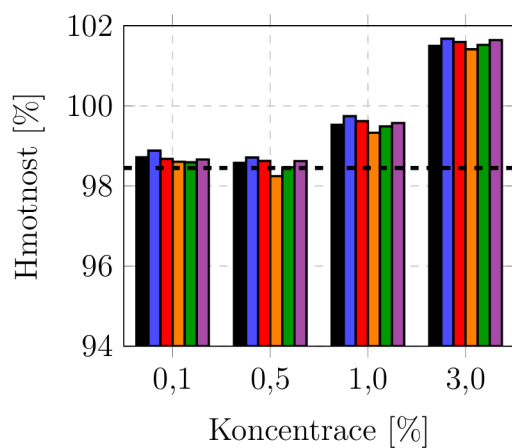


(c) půda černozem

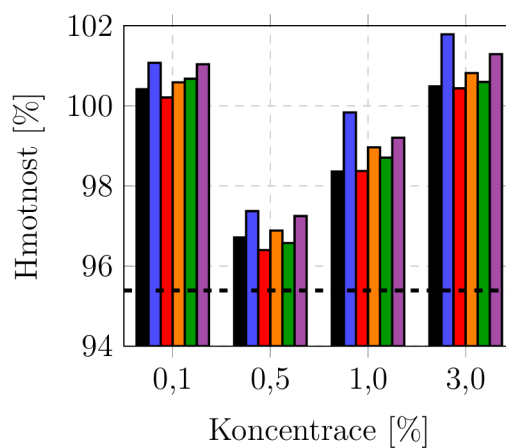
Obr. 5.22: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků do teploty 200°C, tedy zádrž volné a vázané vody pro různé čase inkubace mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

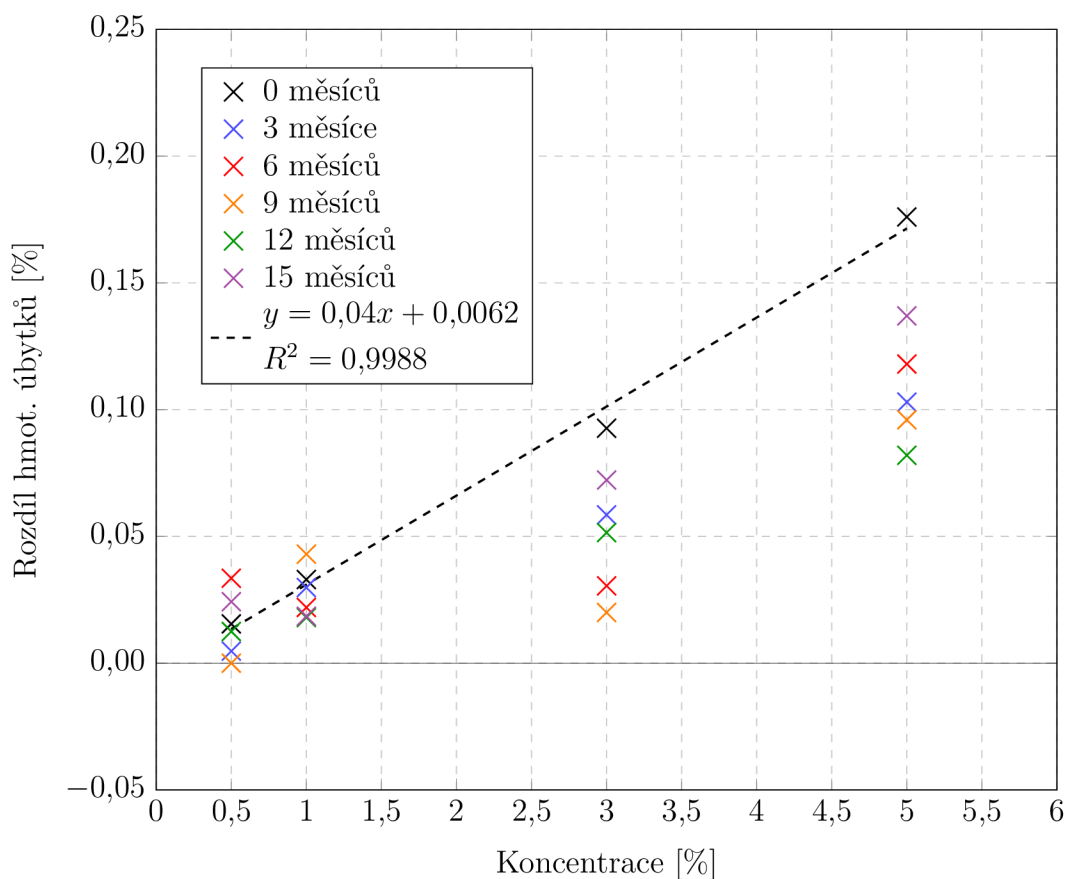
Obr. 5.23: porovnání hmotnosti při 200°C, tedy množství bez volné a vázané vody pro různé časy inkubace mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).

Rovnice kalibrace v teplotách maximální rychlosti degradace

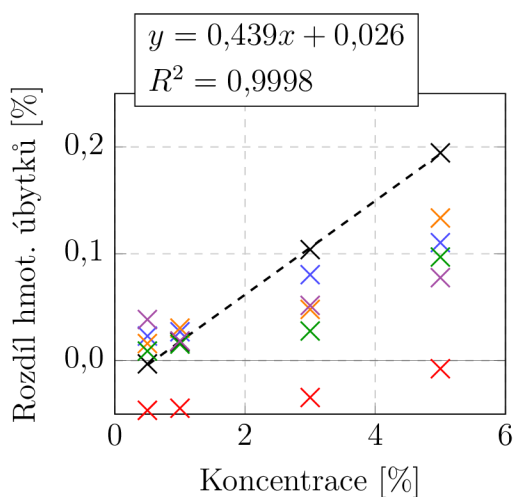
I v případě mikroplastů pneumatik byly určeny rovnice regrese pro potenciální použití při analýze reálných vzorků. Tyto rovnice byly vyneseny pro teploty maximální degradace v obou krocích (obrázky 5.24, 5.25).

Stejně jako u předchozích případů, jsou úbytky ve všech časech inkubace závislé na koncentraci přidaného mikroplastu. Proto, že se od sebe jednotlivé série vzorků významně liší, ani v tomto případě nejsme schopni odhadnout chování vzorků v dalších časech inkubace.

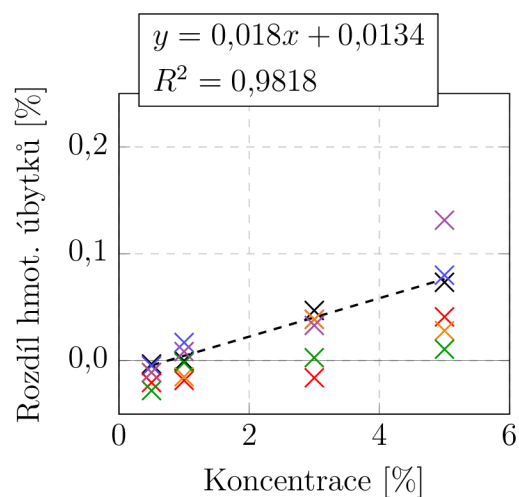
Navíc můžeme pro nízké koncentrace a půdy černice a kambizem v teplotě 300-310 °C (tedy první krok degradace) s inkubací pozorovat nárůst hmotnostních úbytků a v případě půdy černozem nízké koncentrace tyto hmotnostní úbytky klesají až do záporných hodnot.



(a) půda černice

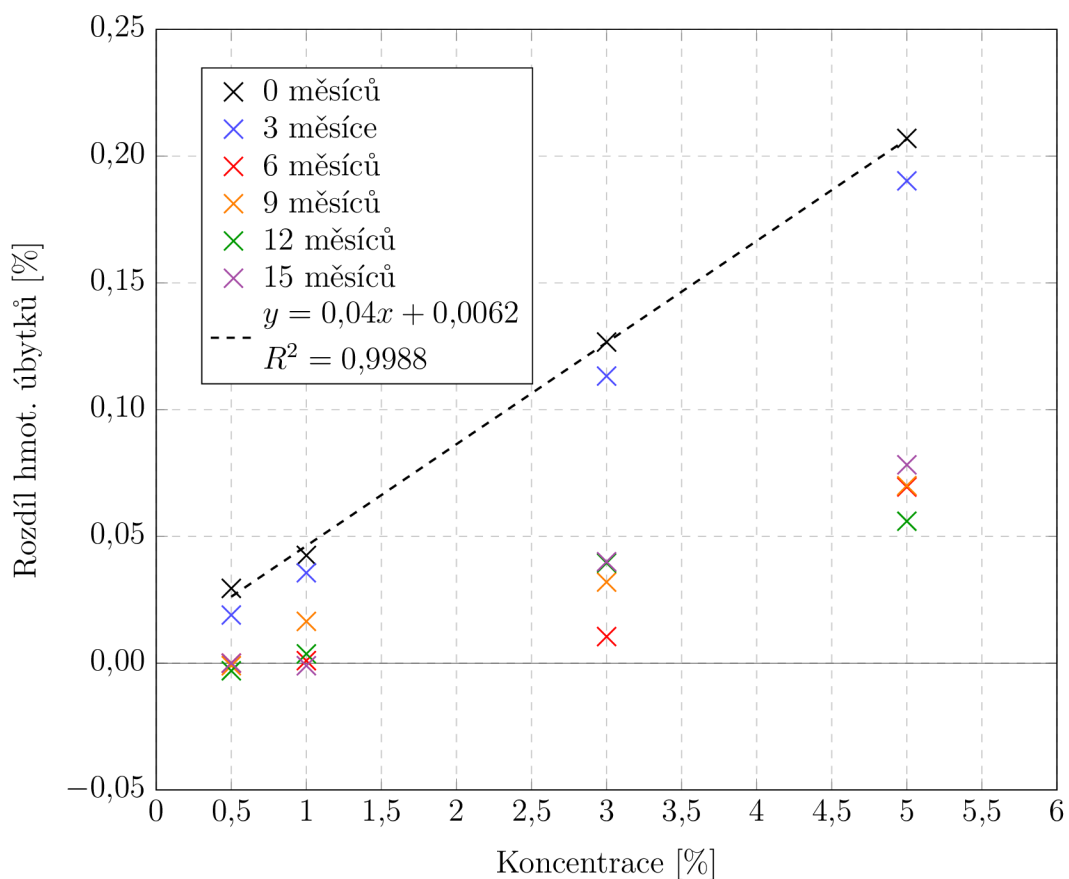


(b) půda kambizem

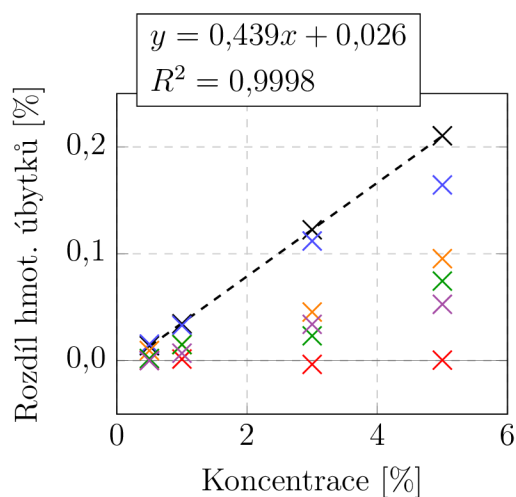


(c) půda černozem

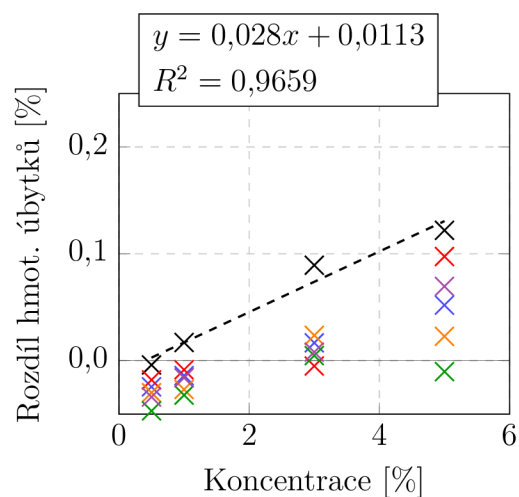
Obr. 5.24: porovnání hmotnostních úbytků při 300-310 °C, tedy v prvním kroku degradace inkubovaných vzorků (mikroplasty pneumatiky).



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.25: porovnání hmotnostních úbytků při 490-500 °C, tedy v druhém kroku degradace inkubovaných vzorků (mikroplasty pneumatiky).

Určení koncentrací odečtem z termogravimetrických záznamů

I v případě mikroplastů pneumatik byly pro ověření výsledků předchozích zjištění výsledky porovnány s odečtem z termogravimetrických záznamů v celém intervalu degradace, tedy 200-600 °C. Odečet reálných ztrát hmotnosti probíhal stejným způsobem jako v případě PET (obrázek 5.15) a tyto ztráty hmotnosti byly vyneseny do tabulky 5.2.

Je nutno říci, že reálné ztráty hmotnosti jsou určeny pouze pro interval našeho zájmu, tedy do 600 °C. Odchytky od teoretických koncentrací jsou tedy (mimo chyb při přípravě vzorků a vzorkování) způsobeny degradací přítomného mikroplastu nad teplotou 600 °C.

Tab. 5.2: odečty reálných ztrát hmotnosti [%] jednotlivých vzorků pneumatiky v intervalu od 200 do 600 °C.

čas [měsíce]		0	3	12	15
půda černice	0,5 %	0,3	0,3	0,3	0,9
	1 %	0,8	0,9	0,7	0,6
	3 %	2,2	2,3	1,7	1,8
	5 %	4,1	3,1	2,1	4,0
půda kambizem	0,5 %	0,3	0,4	0,4	0,7
	1 %	0,9	0,7	0,4	0,5
	3 %	2,9	2,1	1,4	2,0
	5 %	5,2	2,8	2,7	4,2
půda černozem	0,5 %	0,1	0,6	0,2	0
	1 %	0,7	1,5	0,8	0,7
	3 %	2,4	3,2	1,5	1,8
	5 %	4,5	5,8	2,3	4,4

5.5.2 Distribuce částic

Změna distribuce částic po kontaminaci byla sledována i v případě kontaminace mikroplasty pneumatik. Na rozdíl od kontaminace PET jsou změny mnohem méně závislé na koncentraci přidaného mikroplastu a celkově se různě výrazně vzájemně odlišují, což nás vede k domněnce, že tyto změny budou ovlivněny jak typem půdy, tak i mikroplastu.

Z důvodu malého množství vzorku nebylo možné měření opakovat a výsledky tedy musíme brát pouze jako orientační (obrázek 5.26).

V případě půdy černice u pískové frakce, tedy > 2 mm a > 1 mm, procentuální distribuce částic s přidavkem mikroplastu lineárně klesá v závislosti na koncentraci. V případě jemné pískové frakce s kontaminací distribuce částic klesá a následně se s koncentrací mikroplastu zvýší až nad úroveň půdy nekontaminované a pro koncentraci 5 % opět klesá.

V případě prachové frakce u vzorku s mikroplastem dochází k nárůstu distribuce částic, půda tedy v této frakci začne agregovat, tato změna ale není závislá na koncentraci přidaného mikroplastu. I v případě jemné prachové frakce, tedy > 63 μm , začne vzorek půdy agregovat a dochází k prudkému nárůstu pro koncentrace 0,5 a 1 %, následně můžeme pozorovat klesající charakter v závislosti na koncentraci, vždy je tato procentuální distribuce ale nad úrovní nekontaminované půdy.

U jílové frakce pak dojde s rostoucí koncentrací k mírnému nárůstu a následnému snížení množství částic při koncentraci vyšší než 3 %.

Půda černice má tedy tendence se s přidavkem mikroplastu pneumatiky spíše rozpadat, než agregovat.

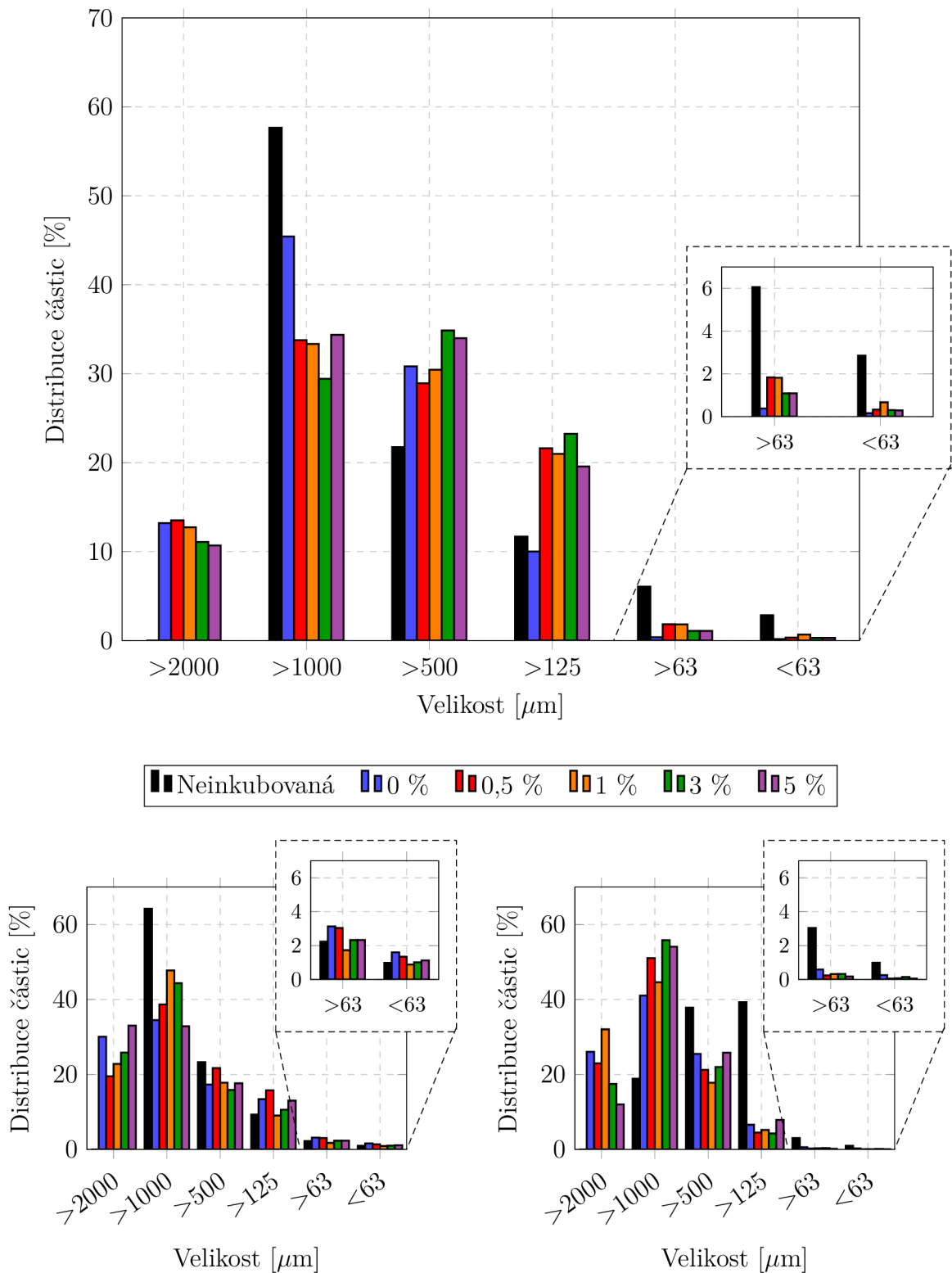
U půdy kambizem je velmi výrazně ovlivněna písková frakce o velikosti částic > 2 mm, v této frakci dochází s přidavkem mikroplastů k výraznému zvýšení procentuální distribuce v závislosti na koncentraci přidané pneumatiky. U pískové frakce o velikosti částic > 1 mm lze s mikroplastem také pozorovat nárůst distribuce částic a to až do koncentrace 1 %, dále dochází s rostoucí koncentrací k poklesu distribuce a to až pod úroveň nekontaminované půdy (pro koncentraci 5 %).

Pro prachové i jílové frakce dochází s přidavkem mikroplastu k poklesu procentuální distribuce částic a to u všech koncentrací s výjimkou 0,5 % kde dochází k výraznému lokálnímu nárůstu (v případě částic > 125 μm až nad úroveň nekontaminované půdy).

Půda kambizem s přidavkem mikroplastu pneumatik vykazuje nárůst procentuální distribuce částic ve všech pískových fracích a naopak pokles ve fracích prachových a jílových. Lze tedy říci, že mikroplasty pneumatiky v případě půdy kambizem spíše podpoří agregaci.

Pro půdu černozem můžeme pozorovat nárůst procentuální distribuce částic v rámci frakce > 1 mm a to až do koncentrace 3 % kdy začne opět klesat. V rámci frakce > 2 mm dochází s přidanou koncentrací k úbytku procentuální distribuce částic pro všechny koncentrace s výjimkou koncentrace 1 % kde dojde k prudkému lokálnímu nárůstu, který by ale mohl být způsoben chybou měření.

V rámci dalších frací dochází s přidavkem mikroplastu k úbytku procentuální distribuce částic. Můžeme tedy říci, že přídavek mikroplastů pneumatiky do půdy černozem spíše podpoří agregaci.



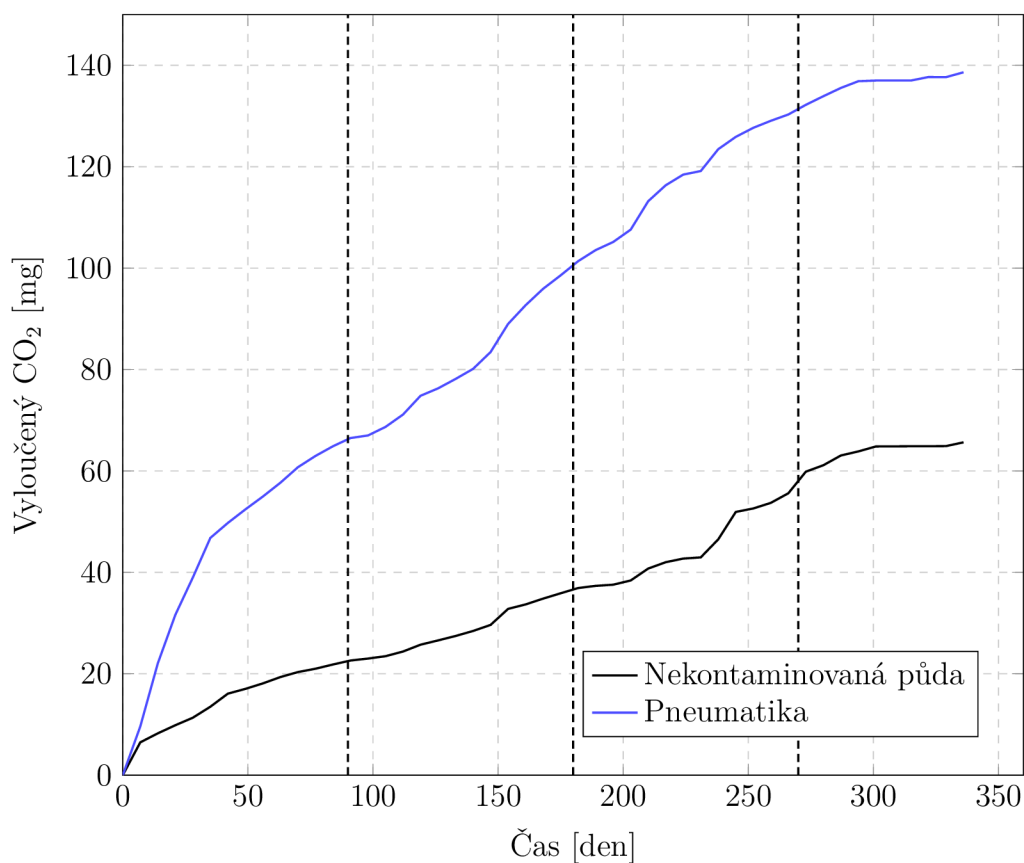
Obr. 5.26: porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných i neinkubovaných půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatik. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy $> 63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$.

5.5.3 Půdní respirace

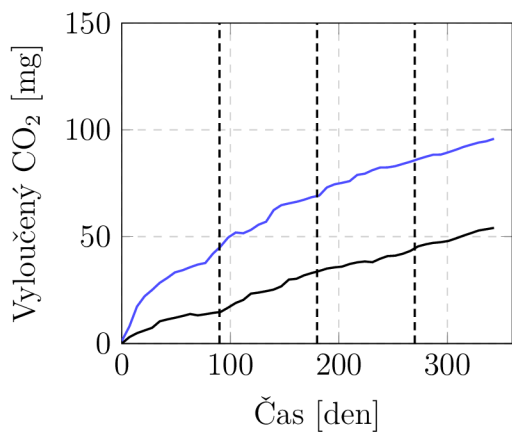
Na rozdíl od mikroplastů PET je v případě kontaminace mikroplasty pneumatik (rovněž byla sledována nejvyšší koncentrace, tedy 5 % pneumatiky) půdní respirace u všech vzorků vyšší než u nekontaminovaných půd po celou dobu sledování těchto dějů. Stejně jako v případě PET je ale tento nárůst specifický.

Porovnáme-li mezi sebou jednotlivé půdy vidíme, že stejně jako u PET pozorujeme nejnižší respiraci v případě půdy černozem, nejvíce pak po kontaminaci mikroplasty pneumatik respiruje půda černice (obrázek 5.27).

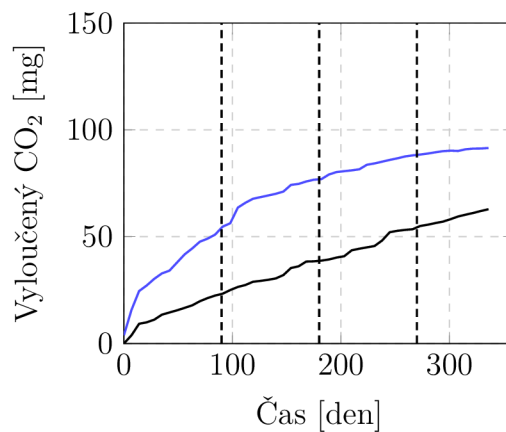
V případě půdy černice a černozem je respirace vzorků s obsahem pneumatik výrazně vyšší než v případě vzorků s obsahem PET. V případě půdy kambizem mají respirace vzorků s obsahem PET a pneumatik velmi podobný průběh a od doby přibližně 250 dní jsou téměř totožné (obrázky 5.17, 5.27).



(a) půda černice



(b) půda kambizem



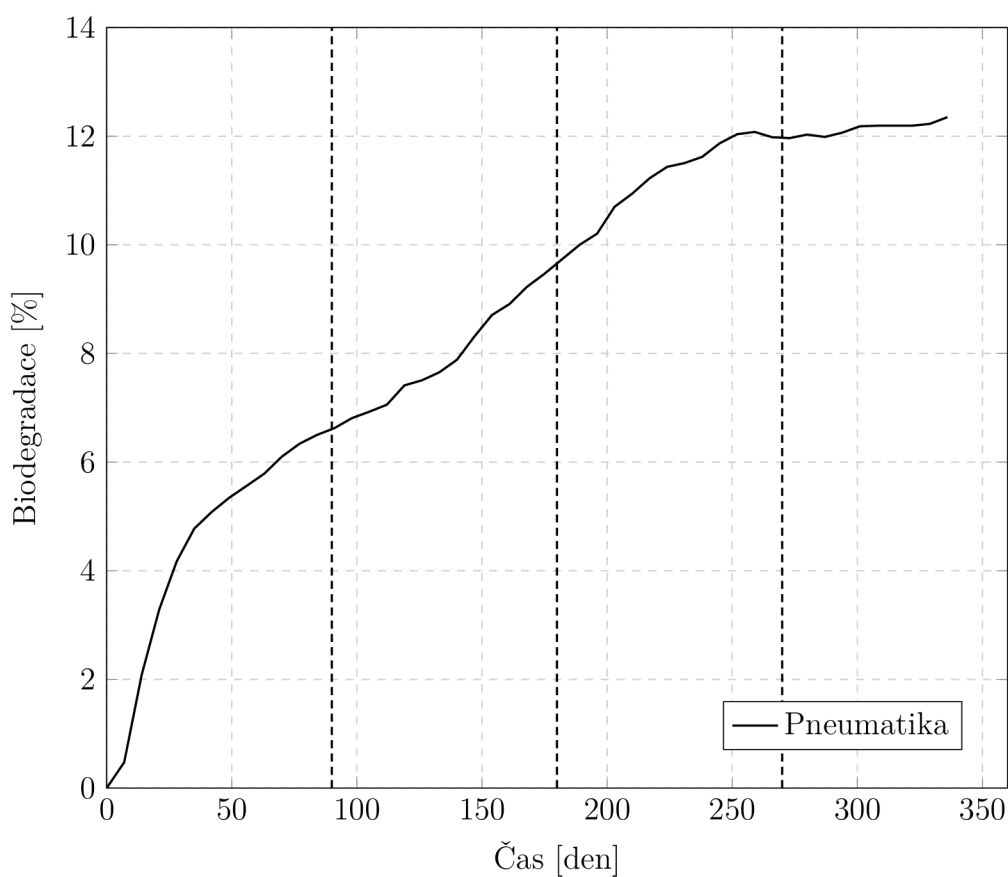
(c) půda černozem

Obr. 5.27: porovnání půdní respirace jednotlivých nekontaminovaných a půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatiky (sledována byla nejvyšší koncentrace, tedy 5 %), včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.

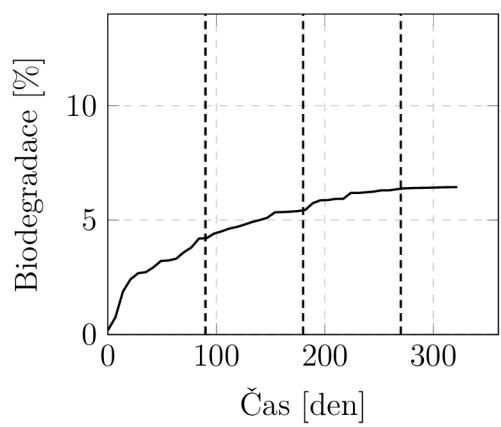
Stanovení biodegradace půdy podle normy ČSN EN ISO 17556 bylo provedeno i v případě kontaminace půd mikroplasty pneumatik.

Porovnáme-li tyto biodegradace pro jednotlivé půdy vidíme, že nejvyšší biodegradaci lze pozorovat v případě půdy černice, kde zdegradovalo přibližně 12 % uhlíku, v případě půdy kambizem pak asi 6,5 % uhlíku a nejnižší biodegradace, tedy 4 %, byla pozorována v případě půdy černozem.

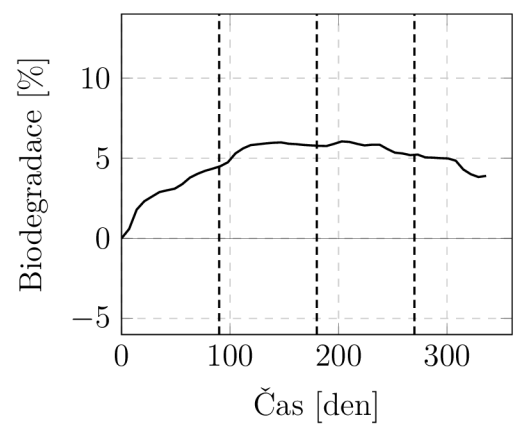
Tato degradace může být opravdu částečně způsobena degradací mikroplastu, například nečistot na jeho povrchu. Vzhledem k výsledkům termogravimetrické analýzy je ale nepravděpodobné, že inkubace půdy způsobí takto výraznou biodegradaci přidaného mikroplastu a opět tedy pravděpodobně dochází spíše k podpoření degradace půdy.



(a) půda černice



(b) půda kambizem



(c) půda černozem

Obr. 5.28: porovnání biodegradace, určené podle normy ČSN EN ISO 17556, jednotlivých půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatiky, včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.

5.6 Stanovení meze detekce metody

V rámci bakalářské práce, ze které vycházíme a která se zabývala detekcí mikroplastů PET v půdách za pomoci termogravimetrie[118], byl jako jeden z nedostatků předkládané metody uveden nedostatečný počet nízkých koncentrací polymeru, který by pomohl určit mez detekce a kvantifikace dané metody. V rámci diplomové práce jsme se tedy pokusili sledované koncentrace snížit a nalézt tak mez detekce a kvantifikace této metody.

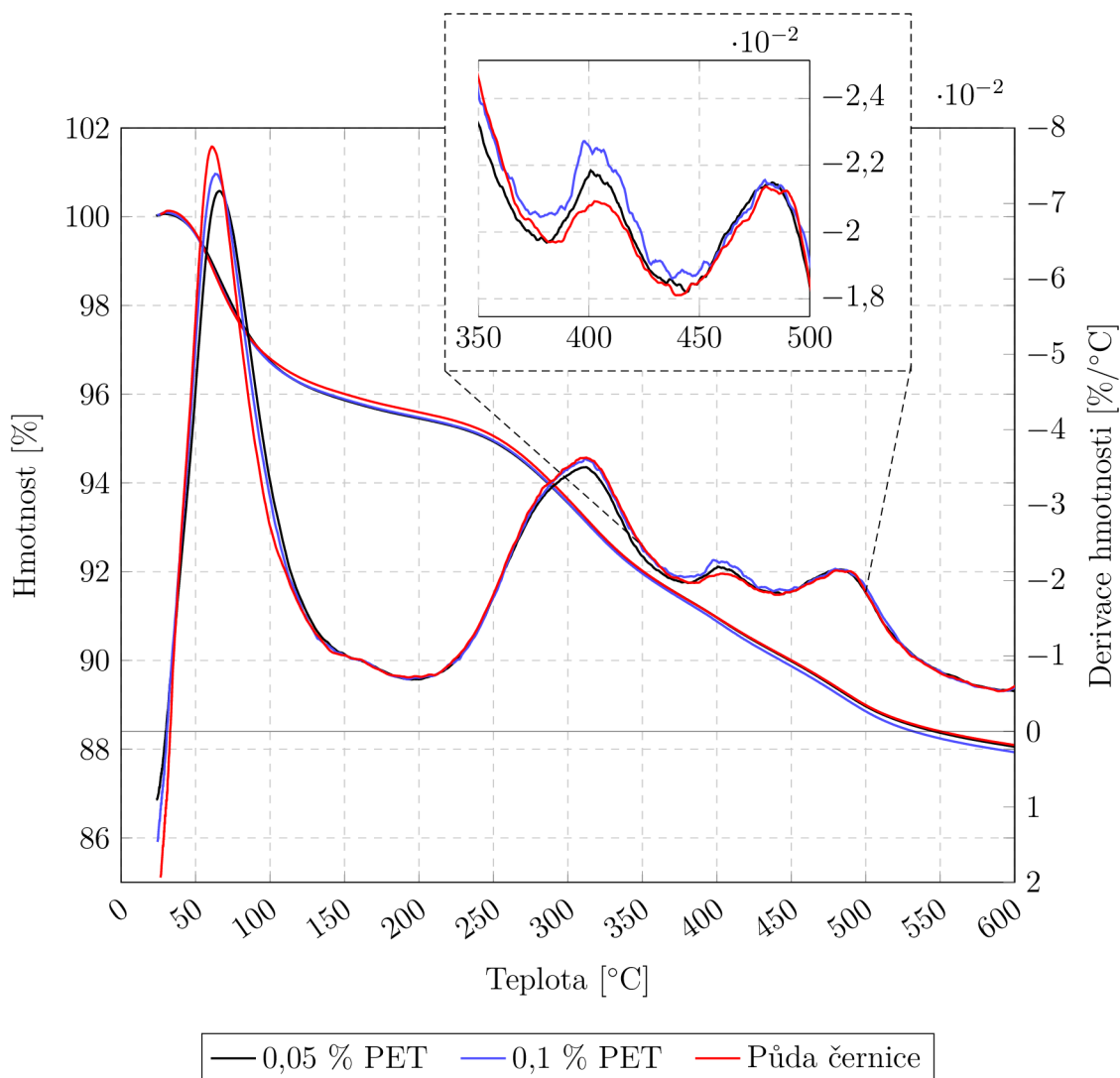
Byly připraveny vzorky půd s koncentrací polymeru PET 0,01; 0,03; 0,05 a 0,1 % a výsledky jejich analýzy byly porovnány s reálně přidanou koncentrací polymeru, dále byl sledován teplotní interval degradace, který je charakteristický pro každý polymer a může tak být využit pro kvalitativní stanovení polymeru.

Interval termické degradace charakteristický pro PET (tedy změny v teplotním intervalu přibližně od 350 do 500 °C) byl pozorován až při koncentraci 0,05 % a vyšší (obrázek 5.29). Dále byly vyneseny naměřené reálné ztráty hmotnosti v teplotním intervalu od 200 do 600 °C a ty byly v tabulce 5.3 porovnány s připravenými koncentracemi (stejným způsobem jako v případě kontaminace mikroplasty PET a pneumatik, obrázek 5.15).

Odchytky od reálných koncentrací jsou způsobeny špatným vzorkováním, nedostatečnou homogenizací a různorodostí jednotlivých půdních systémů. Lze tedy říci, že touto metodou pravděpodobně nebude kvantitativní analýza takto nízkých koncentrací možná, také pravděpodobně nebudeme schopni kvalitativně stanovit koncentrace nižší než 0,05 %. Kvalitativní analýza takto nízkých koncentrací tedy také není možná.

Chybu při vzorkování by teoreticky bylo možné odstranit dávkováním polymeru přímo do vzorkovací pánvičky, nebo zvětšením navážky, čehož ale v našich podmínkách při této metodě nelze dosáhnout (limity přístroje a nutná ekvibrace vzorků při dané vlhkosti). Chyby při homogenizaci lze pouze eliminovat, jelikož při hrubším zacházení bychom mohli porušit vztahy mezi půdními složkami a mohlo by tedy docházet k dalším chybám.

Zároveň také nevíme, do jaké míry jsou odchytky měření způsobeny velikostí částic, typem půdy a sledovaným polymerem. Experiment byl prováděn pouze s použitím jedné frakce a jednoho typu polymeru.



Obr. 5.29: termogravimetrické křivky a jejich derivace nízkých koncentrací PET pro určení limitu detekce, v pravém horním rohu je pro lepší viditelnost vyneseno samostatně interval charakteristický pro PET (tedy 350-500 °C). Změny ve sledovaném intervalu u nižších koncentrací než 0,05 % nebyly patrné, překrývaly se se záznamem samotné půdy a pro lepší orientaci nebyly v grafu uvedeny.

Tab. 5.3: změřené a reálné koncentrace vzorků o nízkých koncentracích PET.

půda	reálná koncentrace [%]	změřená koncentrace [%]
černice	0,01	0,05
	0,03	-0,02
	0,05	-0,02
	0,1	0,13
černozem	0,01	-0,11
	0,03	-0,12
	0,05	0,23
	0,1	0,07
kambizem	0,01	0,08
	0,03	0,02
	0,05	0,35
	0,1	0,03

6 Shrnutí a diskuse výsledků

Pro lepší orientaci a ucelení informací získaných ze změřených výsledků se nyní pokusíme shrnout a dát do souvislostí všechna zjištění a následně odpovědět na otázky které byly položeny v cíli diplomové práce (kapitola 3).

6.1 Porovnání získaných výsledků

Ze všech předkládaných výsledků je patrné, že přidané mikroplasty výrazně ovlivní půdní vlastnosti a to i bez předchozí inkubace. Mikroplast se tedy vůči půdě nechová inertně, což může být způsobeno uvolňováním látek z povrchu mikroplastů z výroby nebo ovlivněním půdního uhlíku a částečnou inkorporací mikroplastu do struktury půdy. Toto ovlivnění vlastností se v závislosti na teplotě, inkubaci a koncentraci více či méně odlišuje.

6.1.1 Použité půdy

Jeden z nejvýznamnějších vlivů na půdní procesy probíhající ve vzorcích má (mimo koncentrace mikroplastu a době inkubace) typ použité půdy, případně její historie. V našem případě jsme sledovali chování mikroplastů ve třech zemědělských půdách (černice, kambizem a černozem) s různými vlastnostmi a místy odběru (tabulka 4.1, obrázek 4.1). S použitím zemědělských půd (byl použitý svrchní horizont, tedy hloubka odběru 10-15 cm) souvisí i historie půdy, její hnojení, nebo možná kontaminace jinými látkami jako jsou mikroplasty, kovy, pesticidy nebo jiné polutanty. Tuto historii ovšem v rámci práce nebylo možné sledovat.

Z rozboru použitých půd (tabulka 4.1) si lze povšimnout, že půdy černice a černozem vykazují podobné vlastnosti. Obě se řadí mezi půdy spíše neutrální s vyšším obsahem humusu. V porovnání s ostatními půdami půda černozem obsahuje nejmenší množství celkového dusíku a dostupného fosforu, což bude mít pravděpodobně vliv na chování půdních mikroorganismů a jejich aktivita tedy bude nižší, tento fakt souvisí se špatnou respirací a biodegradací (nejnižší ze všech použitých půd) vzorků této půdy kontaminovaných o mikroplasty (obrázek 5.7). Dále má ze všech sledovaných půd nejnižší kvalitu humusu (poměr stabilní a labilní složky tedy huminových a fulvinových kyselin) a tedy více biodostupné hmoty než ostatní půdy. U této půdy je také jako u jediné ze všech použitých pozorován nárůst hmotnostních úbytků s časem inkubace oproti kontaminované půdě v čase 0 měsíců (obrázky 5.8, 5.19).

Půda kambizem má ze všech použitých půd nejnižší pH a obsah humusu. I přes tento fakt ovšem významně respiruje (obrázek 5.7) a má vysoký obsah celkového

dusíku a dostupného fosforu. Je tedy velmi pravděpodobné, že tato půda byla v minulosti hnojena. Také má ze všech použitých půd nejvyšší poměr stabilní a labilní složky, tedy naopak málo biodostupné hmoty oproti ostatním půdám. Vysoká respirace půdy tedy bude pravděpodobně dána právě dostupností živin jako jsou dusík a fosfor. S touto respirační pravděpodobně souvisí i ovlivnění mikroplastu obsaženého v půdě (v případě této půdy byl pozorován nejvýznamnější pokles hmotnostních úbytků s časem inkubace) (obrázky 5.8, 5.19).

6.1.2 Vzorky s obsahem PET

V případě vzorků s obsahem mikroplastu PET byly s inkubací pozorovány významné změny termických vlastností v rámci celého sledovaného teplotního intervalu degradace (obrázek 6.1).

Porovnáme-li výsledky termogravimetrických záznamů mikroplastů a inkubovaných a neinkubovaných kontaminovaných půd vidíme, že ve všech případech je interval degradace organické hmoty dané mikroplastem změněn jiným způsobem, v závislosti na použité půdě. V případech půd černice a kambizem se i v čase 0 měsíců interval termické degradace rozšíří (v případě půdy černice se s inkubací opět zúží). V případě půdy černice zůstane interval degradace nezměněn a mikroplast v půdě bude degradovat ve stejném intervalu jako mikroplast samotný. Ve všech případech také dochází k posunu teploty maximální rychlosti degradace oproti mikroplastu samotnému (obrázek 5.8).

V případě půd černice a kambizem dojde ve všech případech inkubace k různě výraznému snížení hmotnostních úbytků, v případě půdy černozem se po třech měsících inkubace hmotnostní úbytky zvyšují až nad úroveň neinkubované půdy (obrázek 5.8).

Dále se ve všech případech inkubovaných půd začne v teplotě nad 420 °C (440 °C pro půdy černice a černozem, 420 °C pro půdu kambizem) tvořit nový, různě výrazný pík (obrázek 5.9). K dalším změnám pak dochází okolo teploty 600 °C (tedy interval degradace který by měl být ovlivněn půdními uhlíčitany), kde se začne v případě půd černice a černozem tvořit další pík, který v případě půdy černozem klesá do záporných hodnot (obrázek 5.13). Pro vznik těchto píků nemáme v současné době vysvětlení.

K dalším změnám dojde s inkubací v intervalu od 200 do 300 °C (tedy v oblasti tepelně labilní organické hmoty). V tomto intervalu se s inkubací začnou objevovat různě výrazné píky, které nejsou závislé na koncentraci ani době inkubace (obrázek 5.12).

Dále dochází s přidávkou mikroplastů a inkubací vzorků k ovlivnění zadržky a množství volné a vázané vody (obrázky 5.10, 5.11). Obecně lze říci, že po pří-

davku mikroplastu je množství vody ve vzorku ovlivněno spíše negativně, zádrž volné vody je pak v případě půd černice a kambizem ovlivněna spíše pozitivně a vázané vody spíše negativně. S inkubací má ale obecně množství i zádrž volné a vázané vody tendenci klesat v závislosti na typu půdy, času inkubace a koncentraci přidaného mikroplastu.

V případě distribuce částic můžeme nejvýraznější změny pozorovat v rámci prachové a jílové frakce. V případě půdy černice dochází s inkubací nekontaminované půdy ke snížení této frakce, v případě kontaminace mikroplastu pak ke zvýšení. V případě půdy kambizem můžeme pozorovat zvýšení této frakce v případě nekontaminované půdy, snížení pak v případě půdy kontaminované. V případě půdy černozem dochází ke snížení v rámci této frakce pro kontaminovanou i nekontaminovanou půdu (obrázek 5.16).

Dále byla sledována respirace půd po přidavku mikroplastů PET. Nejvyšší respiraci můžeme pozorovat v případě půdy černice. Nejnižší respiraci pak pozorujeme v případě půdy černozem. V tomto případě hodnota vyloučeného oxidu uhličitého klesá pod nekontaminovanou (obrázek 5.17).

Přesto, že v případech půd černice a kambizem pozorujeme s inkubací snížení hmotnostních úbytků a půdní respirace naznačuje možnou biodegradaci organické hmoty, po vynesení reálných ztrát způsobených mikroplastem je patrné, že k výrazné biodegradaci přidaného uhlíku by nemělo docházet. Je tedy pravděpodobné, že mikroplast se pouze stává součástí půdního uhlíku a tím je více či méně viditelným pro termogravimetrickou analýzu (tabulka 5.1).

		termické vlastnosti půdy					další vlastnosti půdy		
		50-200°C	200-300 °C	300-450 °C	450-600 °C	600-700°C	distribuce částic	půdní respirace a biodegradace	
PET		degradace (maximum v 430 °C)							
půda		půdní vlhkost		tepelně labilní organická hmota		organo-jílové komplexy	uhlíčitany		
		volná voda							
		vázaná voda							
půda černice	inkubovaná půda	zadrž a množství vody se s časem inkubace snižuje, v 9 měsících se zvýší nad úroveň 0 měsíců a následně se začne opět snižovat		inkubací dojde ke zvýšení hmotnostních úbytků v intervalu 350-500 °C ve všech časech, ty s dobou inkubace klesají a v 15 měsících opět vzrostou (vázy jsou nad hodnotou v 0 měsících)		agregace s inkubací, snížení prachové a jílové frakce		Nejvyšší respirace ze sledovaných půd, velmi podobný průběh i celkový vyloučený CO ₂ jako v případě půdy černozem.	
	PET + půda (čas 0 měsíců)	množství volné a vázané vody se sniží v závislosti na koncentraci mikroplastu		málo výrazný pik		degradace (320-520 °C, max v 400 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací			
	PET+ půda (inkubovaná)	zadrž vázané vody se zvyší, volné mírně sniží		různé výrazný pik, není závislý na době inkubace ani koncentraci		posun degradace (max v rozmezí 410-430 °C) snížení hmotnostních úbytků v závislosti na době inkubace (vázy nižší než v 0 měsících) nový pik, různě výrazný		frakce > 2 mm není ovlivněna dojde ke snížení v rámci pískové frakce (> 1mm) zvýšení v rámci jemné pískové, prachové frakce a jílové frakce respirace je po celou dobu vyšší než u nekontaminované půdy, nejvyšší respirace ze sledovaných půd biodegradace (12 %)	
půda kambizem	inkubovaná půda	zadrž a množství volné a vázané vody se s časem inkubace snižuje, v 15 měsících se znovu zvýší a to nad úroveň 0 měsíců		inkubací dojde ke zvýšení hm úbytků v intervalu 350-500 °C, ty s dobou inkubace dále vzrůstají, ve 12 měsících klesnou V 6 a 9 měsících pozorujeme výraznou anomálii		agregace s inkubací, snížení pískové frakce, zvýšení prachové i jílové frakce		Nejnižší respirace z použitých půd, tato respirace ale není úměrná obsahu humusu.	
	PET + půda (čas 0 měsíců)	množství volné a vázané vody se sniží v závislosti na koncentraci mikroplastu		degradace (320-520 °C, max v 400 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací					
	PET+ půda (inkubovaná)	zadrž vázané vody se sniží, volné zvýší		množství vody inkubací není tak výrazně ovlivněno jako v případě dalších půd negativně ovlivněna zadrž vázané vody, zadrž volné vody je pozitivně ovlivněna v 6 a 9 měsících.		interval degradace nezměněn (320-520 °C) teplota max. rychlosti degradace se posune (kolísá od 390 do 410°C) výrazné snížení hmotnostních úbytků, (závislost na době inkubace) nový pik, různě výrazný		u frakce > 2 mm, nárůst pro 0,1 % dále pokles v závislosti na koncentraci snížení v rámci prachové a jílové frakce zvýšení v rámci pískové frakce respirace je vyšší než u nekontaminované půdy biodegradace (12 %)	
půda černozem	inkubovaná půda	zadrž a množství volné a vázané vody se s časem inkubace snižuje, ve 12 měsících se zvýší nad úroveň 0 měsíců a následně se začne opět snižovat		inkubací dojde ke zvýšení hmotnostních úbytků v intervalu 350-500 °C. Toto zvýšení je nejméně výrazné ze všech použitých půd a nelze jednoznačně odhalit jeho trend.		agregace s inkubací, zvýšení pískové frakce, snížení prachové, jílové i jemné pískové frakce		Velmi podobný průběh i celkový vyloučený CO ₂ jako v případě půdy černice.	
	PET + půda (čas 0 měsíců)	množství volné a vázané vody se sniží v závislosti na koncentraci mikroplastu		málo výrazný záporný pik		degradace (340-480 °C, max v 410 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací			
	PET+ půda (inkubovaná)	zadrž vázané vody se zvyší, volné sniží		množství vody se s inkubací sniží, po třech měsících se zvýší a následně dále klesá s inkubací dojde k negativnímu ovlivnění zadrž vázané vody, negativní ovlivnění zadrž volné vody s inkubací klesá, ve 12 a 15 měsících je toto ovlivnění pozitivní.		interval degradace zůstává nezměněn (320-520 °C) teplota max. rychlosti degradace zůstává stejná s inkubací dojde ke snížení hm. úbytků v případě tří měsíců, dále se hm úbytky zvyšují nad úroveň půdy v čase 0 Nový pik klesající do záporných hodnot, není závislý na koncentraci přidaného mikroplastu. nový pik, různě výrazný		snížení v rámci frakce > 2 mm snížení jílové i prachové frakce zvýšení u frakcí jemného písku respirace po jisté době začne klesat pod úroveň nekontaminované půdy, nejnižší respirace ze sledovaných půd biodegradace klesá do záporných hodnot	

Obr. 6.1: přehled výsledků jednotlivých experimentů pro mikroplasty PET.

6.1.3 Vzorky s obsahem mikroplastů pneumatik

Na rozdíl od vzorků PET nejsou v případě mikroplastů pneumatik pozorovány změny mimo intervaly termické degradace organické hmoty vlivem mikroplastu a volné a vázané vody. Během inkubace nepozorujeme vznik nových píků jako tomu bylo u PET. Pozorujeme ale velmi výrazné ovlivnění v intervalu degradace organické hmoty dané mikroplastem. To může být způsobeno odlišným ovlivněním půdních vlastností v případě použití jiného mikroplastu nebo širším intervalem degradace (změny se mohly zaměnit s degradací mikroplastů).

Porovnáme-li výsledky termogravimetrických záznamů samotných půd (obrázek 6.2), mikroplastů a půd kontaminovaných o mikroplasty můžeme pozorovat výraznou změnu degradace v intervalu od 220 do 600 °C (tedy v intervalu degradace mikroplastu) (obrázek 5.19). Při smíchání s půdou dojde ve všech případech k výraznému rozšíření druhého kroku degradace mikroplastu a to až do teplot okolo 600 °C, samotný mikroplast degraduje ve druhém kroku jen do teplot okolo 480 °C, kde v případě smíchání s půdou končí první krok degradace. S inkubací se potom první krok degradace rozšíří, druhý naopak výrazně zúží. Dalším zajímavým zjištěním je, že druhý krok degradace začíná přibližně ve stejné teplotě jako by končil v případě mikroplastu samotného, celý druhý krok degradace je tedy posunutý asi o 100 °C (v případě kontaminované, inkubované půdy). Výrazně se pak liší i teploty maximální rychlosti degradace.

Změny v oblasti volné a vázané vody (jak množství, tak i zadrž) vykazují podobný charakter jako v případě mikroplastu PET (obrázky 5.22, 5.23). To nás vede k úvaze, že v tomto intervalu není půda ovlivněna charakteristicky, v závislosti na použitém mikroplastu. Velmi podobně jako v případě PET byla ovlivněna i distribuce částic (obrázek 5.26).

Průběh respirace a následně potom i biodegradace (norma ČSN EN ISO 17556) je stejně jako v případě mikroplastů PET závislý na použité půdě, ve všech případech je ale respirace po přidavku pneumatik vyšší než po přidavku PET. Nejvyšší respiraci pozorujeme u půdy černice. Nejnižší respiraci pak pozorujeme (stejně jako v případě PET) u půdy černozem, i v tomto případě má biodegradace lokálně klesající charakter, respirace ovšem neklesá až pod hodnotu pro nekontaminovanou půdu jako tomu bylo v případě PET (obrázky 5.27, 5.28).

Jak již bylo řečeno, kvůli nedostatku vzorku byla v případě půdy kambizem použita frakce 1 mm a menší. V tuto chvíli ale nemůžeme říci, zda mělo použití jiné frakce na výsledky nějaký vliv.

		termické vlastnosti půdy					další vlastnosti půdy	
		50-200°C	200-300 °C	300-450 °C	450-600 °C	600-700°C	distribuce částic	půdní respirace a biodegradace
pneu	půda	degradace						
		půdní vlhkost		první krok (max 350 °C)	druhý krok (max 450 °C)	třetí krok		
		volná voda	vázaná voda	tepelné labilní organická hmota	organo-jílové komplexy	uhlíčatany		
půda černice	inkubovaná půda	Množství volné a vázané vody se s časem inkubace snižuje, v 9 měsících se zvýší nad úroveň 0 měsíců a následně se začne opět snižovat.	inkubaci dojde ke zvýšení hm úbytků v intervalu 350-500 °C, ty s dobou inkubace dále vzrůstají, ve 12 měsících klesnou			agregace s inkubací, snížení prachové a jílové frakce		
	pneu + půda (čas 0 měsíců)	množství vody se sniží	degradace			třetí krok degradace (anorganická část) nebereme v úvahu	u pískové frakce s přídavkem MP distribuce klesá v závislosti na konc nárůst pro jemnou pískovou, prachovou i jílovou frakci (u 3 % začne klesat)	respirace je po celou dobu vyšší než u nekontaminované půdy, nejvyšší respirace ze všech sledovaných půd, výrazně vyšší než u vzorků s PET nejvyšší biodegradace (12 %)
	zadrž volné vody se sniží, vázané naopak zvýší	první krok (max 310 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací	druhý krok (max 500 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací					
množství vody s inkubací klesá (v 9 měsících se zvýší, pak zase klesá)	degradace			druhý krok (posun maxima na 450°C nízké konc./ 550°C-vysoké konc.), s inkubací se snižuje hm úbytek v teplotě max rychlosti degradace				
pneu + půda (inkubovaná)	zadrž vody je nižší, než v čase 0 měsíců (nelze určit trend)	rozšíření intervalu degradace, zploštění píku a posun maxima (nelze určit trend), výraznější přechod mezi píky, s inkubací je tendence ke snížení hm úbytku v teplotě max rychlosti degradace						
půda kermbriem	inkubovaná půda	zadrž a množství volné a vázané vody se s časem inkubace snižuje, v 15 měsících se znovu zvýší a to nad úroveň 0 měsíců	inkubaci dojde ke zvýšení hm úbytků v intervalu 350-500 °C, ty s dobou inkubace dále vzrůstají, ve 12 měsících klesnou V 6 a 9 měsících pozorujeme výraznou anomálii			agregace s inkubací, snížení pískové frakce, zvýšení prachové i jílové frakce		
	pneu + půda (čas 0 měsíců)	množství vody se snižuje v závislosti na koncentraci MP	degradace			třetí krok degradace (anorganická část) nebereme v úvahu	výrazné zvýšení u frakce >2 mm závislé na konc MP zvýšení u všech pískových frakcí pokles v pracových i jílových frakcích	respirace je po celou dobu vyšší než u nekontaminované půdy biodegradace asi 6,5 %
	zadrž volné vody se zvýší, vázané sniží	první krok (max 320 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací	druhý krok (max 510 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací					
množství vody s inkubací klesá, není tak výrazné a blíží se nekontaminované půdě	degradace			druhý krok degradace (změna teploty max rychlosti degradace), s inkubací se snižuje hm úbytek v teplotě max rychlosti degradace				
pneu + půda (inkubovaná)	s inkubací pokles zadrž volné i vázané vody (po 9 měsících se trend mění a volná voda je ovlivněna pozitivně)	rozšíření intervalu degradace, zploštění píku, výraznější přechod mezi píky, s inkubací je tendence ke snížení hm úbytku v teplotě max rychlosti degradace (lokálně klesají do záporných hodnot)						
půda černožem	inkubovaná půda	zadrž a množství volné a vázané vody se s časem inkubace snižuje, ve 12 měsících se zvýší nad úroveň 0 měsíců a následně se začne opět snižovat	inkubaci dojde ke zvýšení hmotnostních úbytků v intervalu 350-500 °C. Toto zvýšení je nejméně výrazné ze všech použitých půd a nelze jednoznačně odhalit jeho trend.			agregace s inkubací, zvýšení pískové frakce, snížení prachové, jílové i jemné pískové frakce		
	pneu + půda (čas 0 měsíců)	množství vody se sniží	degradace			třetí krok degradace (anorganická část) nebereme v úvahu	u frakce >2 mm dojde ke snížení (pro 1% lokální nárůst) výrazný nárůst frakce > 1 mm (až do konc 3 % kdy začne opět klesat) snížení v rámci dalších frakcí	respirace je po celou dobu vyšší než u nekontaminované půdy, po jisté době ale klesá, nejnížší respirace ze všech sledovaných půd, vyšší než u vzorků s PET nejnižší biodegradace (4 %)
	zadrž volné vody sniží, vázané nepatrně zvýší	první krok (max 340 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací	druhý krok (max 540 °C), hmotnostní úbytek se zvyšuje s rostoucí koncentrací					
množství vody s inkubací klesá	degradace			druhý krok degradace, s inkubací se snižuje hm úbytek v teplotě max rychlosti degradace				
pneu + půda (inkubovaná)	volná voda je ovlivněna spíše pozitivně, vázaná pak spíše negativně (snižování s inkubací)	rozšíření intervalu degradace, zploštění píku, výraznější přechod mezi píky, s inkubací je tendence ke snížení hm úbytku v teplotě max rychlosti degradace (lokálně klesají do záporných hodnot)						

Obr. 6.2: přehled výsledků jednotlivých experimentů pro mikroplasty pneumatiky.

6.2 Celkové shrnutí výsledků

V následující kapitole se pokusíme odpovědět na otázky, které byly položeny v rámci cíle práce.

Jak ovlivní inkubace vlastnosti nekontaminované půdy?

Jak se ukazuje, vlivem mikrobiální aktivity se s časem inkubace přetváří i samotná, nekontaminovaná, půda. Tyto změny jsou patrné například ve změně množství a zadržte volné i vázané vody (obrázky 5.5, 5.4).

K dalším změnám dochází v oblasti termické degradace organo-jílových komplexů a tepelně labilní organické hmoty (tedy od 350 do 500 °C). V této oblasti dochází ke zvýšení rozdílů hmotnostních úbytků, které jsou ve všech případech vyšší než v případě neinkubované půdy (obrázek 5.4).

Ve studii zabývající se změnou půdních vlastností [119] docházelo při inkubaci k opačnému chování inkubované půdy a rozdíl hmotnostních úbytků se s inkubací snižoval. Tato změna je pravděpodobně dána použitím zemědělských půd pro přípravu vzorků v naší práci, v obdělávané zemědělské půdě totiž může být vzájemná provázanost půdních procesů a vlastností v půdě již nějak narušena [4], [112]. Toto narušení nemůžeme v práci nijak zohlednit, jelikož neznáme historii půdy před nasazením experimentu (tedy před kontaminací půdy mikroplasty).

Bude se mikroplast vůči půdě při inkubaci chovat inertně?

Z předkládaných výsledků je jasně patrné, že přestože mikroplasty pravděpodobně nebudou s časem inkubace degradovat, dojde jejich vlivem k výraznému ovlivnění některých půdních vlastností. Lze tedy říci, že mikroplasty budou zasahovat do půdních procesů (a to i v případě času 0 měsíců) a nebudou se tedy vůči půdě chovat inertně. Toto ovlivnění pak bude různým způsobem závislé na použitém mikroplastu, jeho koncentraci, typu půdy a době inkubace.

Tyto naše zjištění odpovídají tvrzení, že mikroplast ovlivní základní půdní vlastnosti již při krátkých časech inkubace, i když momentálně není jasné jakým způsobem tato změna vlastností ovlivní kvalitu a zdraví půdy [29].

Jak ovlivní inkubace půdy s mikroplastem hmotnostní úbytky v teplotě maximální rychlosti degradace?

V minulosti již byly provedeny studie zabývající se osudem mikroplastů v půdách. V těchto studiích se mikroplasty velmi brzy stávaly součástí půdní organické hmoty, nešly od ní spolehlivě odlišit a stávaly se tedy méně viditelnými [29]. Z námi předkládaných výsledků je jasně patrné, že mikroplasty skutečně ovlivňují půdní vlastnosti a

budou se s časem inkubace stávat více či méně viditelnými pro termogravimetrickou analýzu.

Vyneseme-li si například hmotnostní úbytky v teplotách maximální degradace je jasně patrné, že ve všech případech jsou tyto úbytky lineárně závislé na koncentraci přidaného mikroplastu. Jednotlivé série vzorků (tedy stejné koncentrace, s jinou dobou inkubace) se ale významně liší v závislosti na použité půdě a typu mikroplastu (obrázky 5.14, 5.24, 5.25).

Sledujeme-li hmotnostní úbytky v intervalu degradace dané mikroplastem můžeme pro půdy černice a kambizem s časem inkubace pozorovat snížení hmotnostních úbytků (ty se začnou po čase, charakteristickém pro daný mikroplast a půdu, inkubace vždy opět mírně zvyšovat). Toto snížení ukazuje na ovlivnění mikroplastu půdními ději. Ten se pak stává více či méně viditelným (obrázek 5.8, 5.19). V případě mikroplastu PET a půdy černozem můžeme s inkubací pozorovat naopak nárůst hmotnostních úbytků, který souvisí s typem půdy (obrázek 5.8).

Ovlivní přídavek mikroplastu obsah a zádrž volné a vázané vody?

Jak již bylo řečeno, akumulace mikroplastů v půdních ekosystémech může mít negativní vliv na půdu samotnou, její vlastnosti, kvalitu nebo úrodnost [25]. Mikroplasty mohou mít mimo jiné i vliv na zádrž vody v půdě. Podle některých studií mohou mikroplasty v půdě zvýšit kapacitu zadržování vody a tudíž i její dostupnost [60], tato schopnost pravděpodobně souvisí s typem mikroplastu. Mikroplasty, které mají tvar a velikost podobající se částicím půdy budou mít méně výrazný vliv na vodu v půdě [25]. Jiné typy mikroplastů (například PE fólie) budou významně zvyšovat rychlost vypařování a tím negativně ovlivní vodu v půdě [120].

V rámci práce dochází ve všech případech ke snížení množství vody oproti nekontaminované půdě a to už v čase 0 měsíců, kdy vzorek ještě není inkubován a je tedy velmi malá pravděpodobnost, že by ve vzorku probíhaly nějaké mikrobiální procesy nebo by mikroplast byl inkorporován do struktury půdy (obrázky 5.11, 5.23). U inkubovaných vzorků ve všech případech pozorujeme ovlivnění množství i zádrže volné a vázané vody. V případě obou sledovaných mikroplastů je množství vody ve vzorcích ovlivněno spíše negativně a má tendenci dále klesat v závislosti na typu půdy, koncentraci mikroplastu a času inkubace. Což bude pravděpodobně souviset s typem sledovaného mikroplastu.

Zadrž volné a vázané vody je pak ovlivněna více specificky v závislosti na typu sledované půdy. V případě všech půd je zádrž vázané vody ovlivněna negativně, v případě půdy černozem a kambizem ale dojde s určitým časem inkubace k mírně pozitivnímu ovlivnění volné vody (obrázky 5.10, 5.22). Tyto jevy jsou pozorovány v případě mikroplastu pneumatiky i PET.

Jakým způsobem ovlivní mikroplast půdní vlastnosti v oblastech mimo degradaci organické hmoty dané mikroplastem?

Po inkubaci a následné analýze vzorků s obsahem mikroplastu PET (obrázek 5.8) se v oblasti od 200 do 300 °C začíná objevovat nový, různě výrazný, charakteristický pík, které není závislý na koncentraci ani době inkubace (obrázek 5.12). Tento pík je patrný u všech inkubovaných vzorků s obsahem mikroplastu PET a je pravděpodobně způsoben degradací tepelně labilní organické hmoty. Nejvýraznější je tento pík v případě půdy černice (v případě této půdy byl také pozorován nejvýznamnější pokles hmotnostních úbytků), nejnižší (klesající do záporných hodnot) pak v případě půdy černoze (kde došlo s inkubací k nárůstu hmotnostních úbytků oproti hmotnostnímu úbytku v čase 0 měsíců). Je tedy patrné, že přítomnost tohoto píku souvisí s typem půdy.

S inkubací také dochází k tvorbě nových píku v teplotách nad 420 °C a okolo teplot 600 °C (obrázek 5.13). Tyto píky by měly být způsobeny degradací stabilní organické hmoty (organo-jílových komplexů) a uhličitany a v tuto chvíli pro jejich přítomnost nemáme vysvětlení.

Ke změnám mimo intervaly degradace mikroplastu v případě mikroplastů pneumatik nedochází. Což může být způsobeno vlivem mikroplastu, nebo širším intervalem degradace, kvůli kterému tyto změny nemusí být patrné.

Jak přídavek mikroplastu ovlivní respiraci půdy?

Porovnáme-li mezi sebou respirace jednotlivých vzorků, vidíme že ve všech případech respiruje více půda po přídavku mikroplastů pneumatik, než mikroplastů PET a to hlavně na začátku inkubace (přibližně do doby 3 měsíců) (obrázky 5.17, 5.27). Tento fakt může být způsoben přítomností snadno rozložitelných organických nečistot na povrchu nebo i vně pneumatik, které tuto respiraci podpoří.

Nejvyšší respiraci pozorujeme v případě půdy černice která respirovala nejvíce i jako nekontaminovaná (obrázek 5.7). Nejnižší respiraci pak vykazuje půda černoze, kde je respirace půdy s mikroplastem PET lokálně nižší než respirace půdy samotné.

U všech sledovaných půd s kontaminací mikroplasty alespoň lokálně vzroste půdní respirace. Dále lze říci, že ve všech případech vykazuje půdní respirace jiný charakter a bude tedy závislá na použité půdě a sledovaném mikroplastu.

Lze pozorovat biodegradaci mikroplastu?

Jak již bylo řečeno, ve všech půdách dochází s přídavkem mikroplastu alespoň k lokálnímu nárůstu respirace, která by mohla souviset s biodegradací. Podle normy ČSN EN ISO 17556 tedy byla na základě půdní respirace a obsahu přidaného uhlíku určena biodegradace mikroplastů (kapitola 4.5).

Podle této normy jsme největší biodegradaci určili pro půdu kambizem v případě PET (asi 13 %) a černice v případě pneumatiky (asi 12 %). Nejnižší biodegradaci jsme pak u obou sledovaných mikroplastů pozorovali pro půdu černozem (zápornou pro PET a asi 4 % pro pneumatiku) (obrázky 5.18, 5.28).

Není ale jasné, zda biodegraduje uhlík v půdě (tj. půdní organická hmota) nebo uhlík daný přítomností mikroplastu. V případě všech vzorků byly tedy pro ověření biodegradace následně provedeny i odečty reálných ztrát hmotnosti v intervalu od 200 do 600 °C (tabulky 5.1, 5.2) ani v jednom případě jsme ale nepozorovali významné změny oproti připraveným koncentracím (mimo ty způsobené špatným vzorkováním). Což nás vede k úvaze, že mikroplast v půdě sice způsobí degradaci, tato degradace je ale dána degradací půdy samotné. Normu pro stanovení biodegradability materiálů z plastů (ČSN EN ISO 17556) tedy v tomto případě pravděpodobně nebude možné použít, protože nedokáže odlišit který uhlík biodegradaci v půdě způsobuje.

Toto zjištění opět souvisí s úvahou, že mikroplasty mohou ovlivňovat půdní vlastnosti (v tomto případě obsah organického uhlíku) a mít tak možný negativní vliv na její zdraví [58].

Ovlivní inkubace texturu půdy?

Je jasně patrné, že s inkubací se v půdě ve všech případech tvoří agregáty a všechny vzorky mají po inkubaci vyšší zrnitost v rámci frakce >2 mm (obrázek 5.6).

Porovnáme-li mezi sebou distribuci částic pro jednotlivé kontaminované půdy vidíme, že ve všech případech je distribuce částic po přidavku mikroplastu nějakým způsobem ovlivněna (obrázky 5.16, 5.26). Toto ovlivnění je pak závislé na použité půdě. Obecně lze říci, že půda černice má tendence se po přidavku mikroplastu spíše rozpadat než agregovat. Kontaminace mikroplasty u půd kambizem a černozem pak agregaci spíše podpoří. Podrobné porovnání poklesu a nárůstu procentuální distribuce částic je shrnuto v tabulce 6.1. Lze říci, že mikroplasty ve vzorcích prokazatelně ovlivní půdní agregaci. Je přitom dokázáno, že právě uspořádání půd do agregátů má velký vliv na mikrobiální procesy a rozklad organické hmoty a jeho narušení může mít velký vliv na půdní biotu [29].

Ve studiích zabývajících se půdní agregací vlivem přítomností mikroplastů se agregace posuzuje nejčastěji v souvislosti s tvarem částic, které mají na chování mikroplastů v půdě velký vliv [61], například vláknité mikroplasty mohou "zaplétat" částice k sobě" podobným způsobem jako kořeny rostlin a tím podpořit půdní agregaci [121], [122]. Agregace půdy by také mohla souviset s hydrofobicitou daného mikroplastu, který by v půdě mohl sloužit jako pojivo [123]. Dále by ale mikroplasty

mohly půdní agregaci i snížit a to vlivem narušení vztahů mikroagregátů a makroagregátů [124]. Změny agregace by také mohli souviset s obsahem jílu v půdě [61].

Ve studii [122] také zaznamenali změny agregace v závislosti na koncentraci mikroplastu v půdě. I v našem případě se agregace v závislosti na koncentraci mikroplastu mírně mění, nelze však spolehlivě odhalit trend těchto změn.

Tab. 6.1: porovnání poklesu (-) a nárůstu (+) procentuální distribuce částic jednotlivých půd s obsahem mikroplastů pneumatiky a PET oproti procentuální distribuci nekontaminovaných inkubovaných půd.

sledovaná frakce		písková			prachová		jílová
		>2 mm	>1 mm	>500 μm	>125 μm	>63 μm	<63 μm
černice	PET	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
	pneu	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)
kambizem	PET	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)
	pneu	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)
černozem	PET	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)
	pneu	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)

Mez detekce a kvantifikace dané metody.

Jednou z nejdůležitějších otázek, která byla pokládána i v rámci bakalářské práce, ze které vycházíme, je mez detekce a kvantifikace dané metody. Z tohoto důvodu byla připravena série vzorků o nízkých koncentracích pomocí kterých jsme se pokusili tuto mez detekce (byly sledovány teploty degradace, které jsou charakteristické pro každý polymer) a kvantifikace (byly sledovány reálné ztráty v intervalu od 200 do 600 °C) nalézt. Jak je patrné (obrázek 5.29), interval degradace charakteristický pro PET (tedy 300-500 °C) byl pozorován až při koncentraci PET 0,05 % a vyšší. Reálné ztráty pak byly porovnány v tabulce 5.3 a naznačují, že analýza nižších koncentrací než 0,1 % nebude možná. Zároveň ale nevíme, do jaké míry jsou odchylky způsobeny velikostí částic, typem půdy a sledovaným polymerem. Jelikož tento experiment byl prováděn pouze s použitím jedné frakce a jednoho typu polymeru.

Sledujeme-li inkubované vzorky u kterých byly porovnávány hmotnostní ztráty s inkubací (tabulky 5.1, 5.2), lze si povšimnout, že ve všech případech byly u nízkých koncentrací vyšší odchylky od reálných koncentrací než u ostatních vzorků, což je dáno obtížným vzorkováním takto nízkých koncentrací. Dále byla lepší mez detekce než v čase 0 pozorována u inkubovaných půd, což může souviset s agregací půdy a tedy právě lepším vzorkováním. Pro použitelnost této metody jako kvantitativní nebo alespoň semikvantitativní by ale bylo nutné zvolit systém s většími navážkami,

nebo přípravy vzorků přímo do vzorkovnic ve kterých probíhá měření (zde by ale byl problém s ekvibrací na danou vlhkost). V našich podmínkách tento systém momentálně využít nelze, systémy pro termogravimetrii s vyššími navážkami ale existují a můžeme předpokládat, že meze detekce i kvantifikace by s takovým systémem byly lepší.

Analýza neznámých vzorků

V našem případě všechny změny ve vlastnostech půd a mikroplastů porovnáváme s půdou nekontaminovanou, neinkubovanou, je tudíž potřeba ji mít k dispozici, což u reálných vzorků nebývá možné.

Proto se jako řešení nabízelo použití univerzálního půdního modelu, kde je nekontaminovaná půda nahrazena standardem. Naším původním záměrem tedy bylo předkládanou metodu dát do souvislosti právě s univerzálním půdním modelem a vyvinout tak metodu vhodnou pro kvantitativní nebo semikvantitativní analýzu mikroplastů v neznámých půdních vzorcích.

Tato metoda je založena na rovnicích autokorelačních vztahů mezi hmotnostními úbytky v jednotlivých teplotách které jsou charakteristické pro určité půdní vlastnosti. Na základě odchylek od těchto vztahů bychom pak měli být schopní vypočítat množství cizorodého uhlíku v půdě [118], [28]. Vzhledem k výrazným odchylkám v chování kontaminovaných půd v jednotlivých teplotních intervalech tuto metodu ale pravděpodobně nebude možno použít při analýze reálných, neznámých vzorků. Výsledky totiž ukazují, že pro takovou analýzu by bylo nezbytné znát dobu inkubace mikroplastu, kterou v reálných případech není možné nijak určit.

7 Závěr

Přesto, že v současné době existuje celá řada studií zabývajících se vlivy mikroplastů na jednotlivé složky životní prostředí je souvislost mikroplastů se zdravím a kvalitou půdy stále ne zcela probádané téma. Cílem této práce tedy bylo zmapovat některé vlivy, které mohou mikroplasty na půdní vlastnosti mít. Za tímto účelem byly vybrány tři půdy o různých vlastnostech, dva plasty a bylo sledováno, jakým způsobem se budou měnit vlastnosti půd a mikroplastů s časem inkubace. Sledovány byly změny ve vázání vody, půdní respirace a s ní související biodegradace, možná půdní agregace nebo změna termických vlastností půd po kontaminaci mikroplasty.

V rámci práce bylo ověřeno, že přestože mikroplasty pravděpodobně s časem inkubace významně nedegradují, nebudou se v půdním prostředí ani chovat inertně a budou ovlivňovat půdní vlastnosti. Při inkubaci se stávají součástí půdní organické hmoty a budou se tedy stávat hůře viditelnými. Dále budou mít prokazatelný vliv na množství vody v půdě a na půdní agregaci nebo mohou podpořit degradaci půdy. Byly ověřeny i specifické účinky mikroplastů na půdní vlastnosti, ty se tedy lišily v závislosti na typu polymeru, jeho koncentraci ale i typu půdy a době inkubace.

Přestože tato práce dala do souvislosti některé zjištění o osudu mikroplastů v půdě, stále není uspokojivou odpovědí na otázky týkající se této problematiky a proto bude nutné provést další studie a tentokrát se zaměřit spíše na vliv chemických vlastností půdy na termické procesy nebo na velikost a tvar sledovaných mikroplastů. Tento osud mikroplastů v půdě pak bude nutné dát do souvislosti s dalšími půdními vlastnostmi, jako obsah organického uhlíku, anorganického dusíku, nebo dostupného fosforu, který podle literatury mikroplasty mohou ovlivňovat [58].

Dále by bylo vhodné najít souvislost předkládaných výsledků s půdními vlastnostmi a tedy rozšířit počet sledovaných půd. Rovněž je velmi pravděpodobné, že jinak se budou mikroplasty chovat v případě zemědělských a tedy upravovaných a často poškozených půd a jinak v případě půd s jinými vlastnostmi (například lesních).

Použitá literatura a zdroje

1. GONG, Jian; XIE, Pei. Research progress in sources, analytical methods, eco-environmental effects, and control measures of microplastics. *Chemosphere*. 2020, roč. 254, s. 126790. ISSN 00456535. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126790.
2. DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
3. BROWN, A. E.; REINHART, K. A. Polyester Fiber: From Its Invention to Its Present Position. *Science*. 1971, roč. 173, č. 3994, s. 287–293. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.173.3994.287.
4. SIEWERT, Christian; KUČERÍK, Jiří. Practical applications of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015, roč. 120, č. 1, s. 471–480. ISSN 1388-6150. Dostupné z DOI: 10.1007/s10973-014-4256-7.
5. KOLANDHASAMY, Prabhu; SU, Lei; LI, Jiana; QU, Xiaoyun; JABEEN, Khalida; SHI, Huahong. Adherence of microplastics to soft tissue of mussels: A novel way to uptake microplastics beyond ingestion. *Science of The Total Environment*. 2018, roč. 610-611, s. 635–640. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.053.
6. İŞCAN, Fatih; GÜLER, Erkan. DEVELOPING A MOBILE GIS APPLICATION RELATED TO THE COLLECTION OF LAND DATA IN SOIL MAPPING STUDIES. *International Journal of Engineering and Geosciences*. 2021. ISSN 2548-0960. Dostupné z DOI: 10.26833/ijeg.677958.
7. TOMÁŠEK, M. *Půdy České republiky*. Praha, 2000. ISBN 80-7075-403-6.
8. SPARKS, Donald L. Environmental Soil Chemistry: An Overview. In: *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, 2003, s. 1–42. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-012656446-4/50001-3.
9. SPARKS, Donald L. Inorganic Soil Components. In: *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, 2003, s. 43–73. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-012656446-4/50002-5.
10. ONDRUCH, Pavel; KUCERIK, Jiri; STEINMETZ, Zacharias; SCHAUMANN, Gabriele E. Influence of Organic Chemicals on Water Molecule Bridges in Soil Organic Matter of a Sapric Histosol. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017, roč. 121, č. 12, s. 2367–2376. ISSN 1089-5639. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.jpca.6b10207.

11. SPARKS, Donald L. Soil Solution-Solid Phase Equilibria. In: *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, 2003, s. 115–132. Dostupné z DOI: 10.1016/B978-012656446-4/50004-9.
12. D. ZACHAR. *Soil Erosion*. 1st Editio. Elsevier Science 1982, 1982. ISBN 9780080869773.
13. LEEUWEN, Cynthia C.E. van; CAMMERAAT, Erik L.H.; VENDE, Joris de; BOIX-FAYOS, Carolina. The evolution of soil conservation policies targeting land abandonment and soil erosion in Spain: A review. *Land Use Policy*. 2019, roč. 83, s. 174–186. ISSN 02648377. Dostupné z DOI: 10.1016/j.landusepol.2019.01.018.
14. OLAWOYIN, Richard; OYEWOLE, Samuel A.; GRAYSON, Robert L. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger delta. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012, roč. 85, s. 120–130. ISSN 01476513. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.08.004.
15. THE COASTAL CENTRE. *Microplastic Awareness Project*. 2018. Dostupné také z: <https://www.lakehuron.ca/microplastic>.
16. RILLIG, Matthias C. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science & Technology*. 2012, roč. 46, č. 12, s. 6453–6454. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/es302011r.
17. ERIKSEN, Marcus; MASON, Sherri; WILSON, Stiv; BOX, Carolyn; ZELLERS, Ann; EDWARDS, William; FARLEY, Hannah; AMATO, Stephen. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*. 2013, roč. 77, č. 1-2, s. 177–182. ISSN 0025326X. Dostupné z DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.10.007.
18. COSTA, João Pinto da; SANTOS, Patrícia S.M.; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa. *Science of the Total Environment*. Sv. 566-567, (Nano)plastics in the environment - Sources, fates and effects. 2016. ISSN 18791026. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.041.
19. PINTO DA COSTA, João; PAÇO, Ana; SANTOS, Patrícia S. M.; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa. Microplastics in soils: assessment, analytics and risks. *Environmental Chemistry*. 2019, roč. 16, č. 1, s. 18. ISSN 1448-2517. Dostupné z DOI: 10.1071/EN18150.
20. BLÄSING, Melanie; AMELUNG, Wulf. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment*. 2018, roč. 612, s. 422–435. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.086.

21. COSTA, João Pinto da; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa A.P. Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment. In: 2017, s. 1–24. Dostupné z DOI: 10.1016/bs.coac.2016.10.004.
22. NG, Ee-Ling; HUERTA LWANGA, Esperanza; ELDRIDGE, Simon M.; JOHNSTON, Priscilla; HU, Hang-Wei; GEISSEN, Violette; CHEN, Deli. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of The Total Environment*. 2018, roč. 627, s. 1377–1388. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.341.
23. LIU, E K; HE, W Q; YAN, C R. ‘White revolution’ to ‘white pollution’—agricultural plastic film mulch in China. *Environmental Research Letters*. 2014, roč. 9, č. 9, s. 091001. ISSN 1748-9326. Dostupné z DOI: 10.1088/1748-9326/9/9/091001.
24. VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth; DEVRIESE, Lisa; GALGANI, François; ROBBENS, Johan; JANSSEN, Colin R. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*. 2015, roč. 111, s. 5–17. ISSN 01411136. Dostupné z DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007.
25. XU, Baile; LIU, Fei; CRYDER, Zachary; HUANG, Dan; LU, Zhijiang; HE, Yan; WANG, Haizhen; LU, Zhenmei; BROOKES, Philip C.; TANG, Caixian; GAN, Jay; XU, Jianming. Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate – A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2019, s. 1–48. ISSN 1064-3389. Dostupné z DOI: 10.1080/10643389.2019.1694822.
26. TOKIWA, Yutaka; CALABIA, Buenaventurada; UGWU, Charles; AIBA, Seiichi. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, roč. 10, č. 9, s. 3722–3742. ISSN 1422-0067. Dostupné z DOI: 10.3390/ijms10093722.
27. KYRIKOU, Ioanna; BRIASSOULIS, Demetres. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007, roč. 15, č. 2, s. 125–150. ISSN 1566-2543. Dostupné z DOI: 10.1007/s10924-007-0053-8.
28. DAVID, Jan; WEISSMANNOVÁ, Helena Doležalová; STEINMETZ, Zacharias; KABELÍKOVÁ, Lucie; DEMYAN, Michael Scott; ŠIMEČKOVÁ, Jana; TOKARSKI, David; SIEWERT, Christian; SCHAUMANN, Gabriele E.; KUČERÍK, Jiří. Introducing a soil universal model method (SUMM) and its application for qualitative and quantitative determination of poly(ethylene),

- poly(styrene), poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate) microplastics in a model soil. *Chemosphere*. 2019, roč. 225, s. 810–819. ISSN 00456535. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.078.
29. DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel; LAU, Chung Wai; TILL, Jennifer; KLOAS, Werner; LEHMANN, Anika; BECKER, Roland; RILLIG, Matthias C. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. *Environmental Science & Technology*. 2018, roč. 52, č. 17, s. 9656–9665. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.8b02212.
 30. SHAW, Susan D.; BERGER, Michelle L.; HARRIS, Jennifer H.; YUN, Se Hun; WU, Qian; LIAO, Chunyang; BLUM, Arlene; STEFANI, Anthony; KANNAN, Kurunthachalam. Persistent organic pollutants including polychlorinated and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in firefighters from Northern California. *Chemosphere*. 2013, roč. 91, č. 10, s. 1386–1394. ISSN 00456535. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.070.
 31. BRANDT-RAUF, P W; FALLON, L F; TARANTINI, T; IDEMA, C; ANDREWS, L. Health hazards of fire fighters: exposure assessment. *Occupational and Environmental Medicine*. 1988, roč. 45, č. 9, s. 606–612. ISSN 1351-0711. Dostupné z DOI: 10.1136/oem.45.9.606.
 32. OTT, M G; ZOBER, A. Morbidity study of extruder personnel with potential exposure to brominated dioxins and furans. II. Results of clinical laboratory studies. *Occupational and Environmental Medicine*. 1996, roč. 53, č. 12, s. 844–846. ISSN 1351-0711. Dostupné z DOI: 10.1136/oem.53.12.844.
 33. SHARMA, Shivika; CHATTERJEE, Subhankar. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, roč. 24, č. 27, s. 21530–21547. ISSN 0944-1344. Dostupné z DOI: 10.1007/s11356-017-9910-8.
 34. JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 2015, roč. 347, č. 6223, s. 768–771. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.1260352.
 35. BESSELING, Ellen; REDONDO-HASSELERHARM, Paula; FOEKEMA, Edwin M.; KOELMANS, Albert A. Quantifying ecological risks of aquatic micro- and nanoplastic. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2019, roč. 49, č. 1, s. 32–80. ISSN 1064-3389. Dostupné z DOI: 10.1080/10643389.2018.1531688.

36. DŮMICHEN, Erik; BARTHEL, Anne-Kathrin; BRAUN, Ulrike; BANNICK, Claus G.; BRAND, Kathrin; JEKEL, Martin; SENZ, Rainer. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*. 2015, roč. 85, s. 451–457. ISSN 00431354. Dostupné z DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.002.
37. GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017, roč. 3, č. 7, e1700782. ISSN 2375-2548. Dostupné z DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
38. HORTON, Alice A.; DIXON, Simon J. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*. 2018, roč. 5, č. 2, e1268. ISSN 20491948. Dostupné z DOI: 10.1002/wat2.1268.
39. HORTON, Alice A.; DIXON, Simon J. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*. 2018, roč. 5, č. 2, e1268. ISSN 20491948. Dostupné z DOI: 10.1002/wat2.1268.
40. BROOKS, Amy L.; WANG, Shunli; JAMBECK, Jenna R. The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science Advances*. 2018, roč. 4, č. 6, eaat0131. ISSN 2375-2548. Dostupné z DOI: 10.1126/sciadv.aat0131.
41. ALLEN, Steve; ALLEN, Deonie; PHOENIX, Vernon R.; LE ROUX, Gaël; DURÁNTEZ JIMÉNEZ, Pilar; SIMONNEAU, Anaëlle; BINET, Stéphane; GALOP, Didier. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*. 2019, roč. 12, č. 5, s. 339–344. ISSN 1752-0894. Dostupné z DOI: 10.1038/s41561-019-0335-5.
42. IRFAN, Muhammad; QADIR, Abdul; MUMTAZ, Mehvish; AHMAD, Sajid Rashid. An unintended challenge of microplastic pollution in the urban surface water system of Lahore, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, roč. 27, č. 14, s. 16718–16730. ISSN 0944-1344. Dostupné z DOI: 10.1007/s11356-020-08114-7.
43. XU, Chenye; ZHANG, Beibei; GU, Chunjie; SHEN, Chensi; YIN, Shanshan; AAMIR, Muhammad; LI, Fang. Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment? *Journal of Hazardous Materials*. 2020, roč. 400, s. 123228. ISSN 03043894. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123228.
44. CHEUNG, Pui Kwan; FOK, Lincoln. Characterisation of plastic microbeads in facial scrubs and their estimated emissions in Mainland China. *Water Research*. 2017, roč. 122, s. 53–61. ISSN 00431354. Dostupné z DOI: 10.1016/j.watres.2017.05.053.

45. BERG, Pim van den; HUERTA-LWANGA, Esperanza; CORRADINI, Fabio; GEISSEN, Violette. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. *Environmental Pollution*. 2020, roč. 261, s. 114198. ISSN 02697491. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114198.
46. QI, Ruimin; JONES, Davey L.; LI, Zhen; LIU, Qin; YAN, Changrong. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 703, s. 134722. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134722.
47. WANG, Jiao; LIU, Xianhua; LI, Yang; POWELL, Trevor; WANG, Xin; WANG, Guangyi; ZHANG, Pingping. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. *Science of The Total Environment*. 2019, roč. 691, s. 848–857. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.209.
48. NIZZETTO, Luca; LANGAAS, Sindre; FUTTER, Martyn. Pollution: Do microplastics spill on to farm soils? *Nature*. 2016, roč. 537, č. 7621, s. 488–488. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/537488b.
49. LV, Weiwei; ZHOU, Wenzong; LU, Shibo; HUANG, Weiwei; YUAN, Quan; TIAN, Minglu; LV, Weiguang; HE, Defu. Microplastic pollution in rice-fish co-culture system: A report of three farmland stations in Shanghai, China. *Science of The Total Environment*. 2019, roč. 652, s. 1209–1218. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.321.
50. SUBRAHMANYAN, K.; KALAISELVAN, P.; BALASUBRAMANIAN, T. N.; ZHOU, Weijun. Crop productivity and soil properties as affected by polyethylene film mulch and land configurations in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2006, roč. 52, č. 1, s. 79–103. ISSN 0365-0340. Dostupné z DOI: 10.1080/03650340500421786.
51. STEINMETZ, Zacharias; WOLLMANN, Claudia; SCHAEFER, Miriam; BUCHMANN, Christian; DAVID, Jan; TRÖGER, Josephine; MUÑOZ, Katherine; FRÖR, Oliver; SCHAUMANN, Gabriele Ellen. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Science of The Total Environment*. 2016, roč. 550, s. 690–705. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.153.
52. KIM, Youngsun; BERGER, Sina; KETTERING, Janine; TENHUNEN, John; HAAS, Edwin; KIESE, Ralf. Simulation of N₂O emissions and nitrate leaching from plastic mulch radish cultivation with LandscapeDNDC. *Ecological Research*. 2014, roč. 29, č. 3, s. 441–454. ISSN 0912-3814. Dostupné z DOI: 10.1007/s11284-014-1136-3.

53. ZHANG, G.S.; HU, X.B.; ZHANG, X.X.; LI, J. Effects of plastic mulch and crop rotation on soil physical properties in rain-fed vegetable production in the mid-Yunnan plateau, China. *Soil and Tillage Research*. 2015, roč. 145, s. 111–117. ISSN 01671987. Dostupné z DOI: 10.1016/j.still.2014.09.010.
54. HUANG, Yi; LIU, Qin; JIA, Weiqian; YAN, Changrong; WANG, Jie. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. *Environmental Pollution*. 2020, roč. 260, s. 114096. ISSN 02697491. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114096.
55. MORENO, Diego A.; VÍLLORA, Gemma; HERNÁNDEZ, Joaquín; CASTILLA, Nicolás; ROMERO, Luis. Accumulation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Chinese Cabbage As Influenced by Climatic Conditions under Protected Cultivation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, roč. 50, č. 7, s. 1964–1969. ISSN 0021-8561. Dostupné z DOI: 10.1021/jf011142v.
56. AKIYAMA, Hiroko; TSURUTA, Haruo. Effect of organic matter application on N₂O, NO, and NO₂ fluxes from an Andisol field. *Global Biogeochemical Cycles*. 2003, roč. 17, č. 4, n/a–n/a. ISSN 08866236. Dostupné z DOI: 10.1029/2002GB002016.
57. RØDLAND, Elisabeth S.; OKOFFO, Elvis D.; RAUERT, Cassandra; HEIER, Lene S.; LIND, Ole Christian; REID, Malcolm; THOMAS, Kevin V.; MELAND, Sondre. Road de-icing salt: Assessment of a potential new source and pathway of microplastics particles from roads. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 738, s. 139352. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139352.
58. LIU, Hongfei; YANG, Xiaomei; LIU, Guobin; LIANG, Chutao; XUE, Sha; CHEN, Hao; RITSEMA, Coen J.; GEISSEN, Violette. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. *Chemosphere*. 2017, roč. 185, s. 907–917. ISSN 00456535. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.064.
59. HUERTA LWANGA, Esperanza; GERTSEN, Hennie; GOOREN, Harm; PETERS, Piet; SALÁNKI, Tamás; PLOEG, Martine van der; BESSELING, Ellen; KOELMANS, Albert A.; GEISSEN, Violette. Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris*. *Environmental Pollution*. 2017, roč. 220. ISSN 18736424. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2016.09.096.
60. DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel; LAU, Chung W.; KLOAS, Werner; BERGMANN, Joana; BACHELIER, Julien B.; FALTIN, Erik; BECKER, Roland; GÖRLICH, Anna S.; RILLIG, Matthias C. Microplastics Can Change

- Soil Properties and Affect Plant Performance. *Environmental Science & Technology*. 2019, roč. 53, č. 10, s. 6044–6052. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.9b01339.
61. DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel; LAU, Chung Wai; TILL, Jennifer; KLOAS, Werner; LEHMANN, Anika; BECKER, Roland; RILLIG, Matthias C. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. *Environmental Science & Technology*. 2018, roč. 52, č. 17, s. 9656–9665. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.8b02212.
 62. RILLIG, Matthias C. Microplastic Disguising As Soil Carbon Storage. *Environmental Science & Technology*. 2018, roč. 52, č. 11, s. 6079–6080. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.8b02338.
 63. ROCHMAN, Chelsea M.; BROWNE, Mark Anthony; HALPERN, Benjamin S.; HENTSCHEL, Brian T.; HOH, Eunha; KARAPANAGIOTI, Hrisi K.; RIOS-MENDOZA, Lorena M.; TAKADA, Hideshige; TEH, Swee; THOMPSON, Richard C. Classify plastic waste as hazardous. *Nature*. 2013, roč. 494, č. 7436, s. 169–171. ISSN 0028-0836. Dostupné z DOI: 10.1038/494169a.
 64. ANBUMANI, Sadasivam; KAKKAR, Poonam. *Environmental Science and Pollution Research*. Sv. 25, Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. 2018. Č. 15. ISSN 16147499. Dostupné z DOI: 10.1007/s11356-018-1999-x.
 65. BEER, Sabrina; GARM, Anders; HUWER, Bastian; DIERKING, Jan; NIELSEN, Torkel Gissel. No increase in marine microplastic concentration over the last three decades – A case study from the Baltic Sea. *Science of The Total Environment*. 2018, roč. 621, s. 1272–1279. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.101.
 66. ANBUMANI, Sadasivam; KAKKAR, Poonam. Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, roč. 25, č. 15, s. 14373–14396. ISSN 0944-1344. Dostupné z DOI: 10.1007/s11356-018-1999-x.
 67. HURLEY, Rachel R.; NIZZETTO, Luca. Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2018, roč. 1, s. 6–11. ISSN 24685844. Dostupné z DOI: 10.1016/j.coesh.2017.10.006.
 68. MOOS, Nadia von; BURKHARDT-HOLM, Patricia; KÖHLER, Angela. Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel *Mytilus*

- edulis L. after an Experimental Exposure. *Environmental Science & Technology*. 2012, roč. 46, č. 20, s. 11327–11335. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/es302332w.
69. KOELMANS, Albert A.; BAKIR, Adil; BURTON, G. Allen; JANSSEN, Colin R. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies. *Environmental Science & Technology*. 2016, roč. 50, č. 7, s. 3315–3326. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.5b06069.
 70. JIANG, Baorong; KAUFFMAN, Alexandra E; LI, Lei; MCFEE, Wayne; CAI, Bo; WEINSTEIN, John; LEAD, Jamie R; CHATTERJEE, Saurabh; SCOTT, Geoffrey I; XIAO, Shuo. Health impacts of environmental contamination of micro- and nanoplastics: a review. *Environmental Health and Preventive Medicine*. 2020, roč. 25, č. 1, s. 29. ISSN 1342-078X. Dostupné z DOI: 10.1186/s12199-020-00870-9.
 71. SEGOVIA-MENDOZA, Mariana; NAVA-CASTRO, Karen E.; PALACIOS-ARREOLA, Margarita I.; GARAY-CANALES, Claudia; MORALES-MONTOR, Jorge. How microplastic components influence the immune system and impact on children health: Focus on cancer. *Birth Defects Research*. 2020, bdr2.1779. ISSN 2472-1727. Dostupné z DOI: 10.1002/bdr2.1779.
 72. TERRY, Mary Beth; MICHELS, Karin B.; BRODY, Julia Green; BYRNE, Celia; CHEN, Shiuan; JERRY, D. Joseph; MALECKI, Kristen M. C.; MARTIN, Mary Beth; MILLER, Rachel L.; NEUHAUSEN, Susan L.; SILK, Kami; TRENTHAM-DIETZ, Amy. Environmental exposures during windows of susceptibility for breast cancer: a framework for prevention research. *Breast Cancer Research*. 2019, roč. 21, č. 1, s. 96. ISSN 1465-542X. Dostupné z DOI: 10.1186/s13058-019-1168-2.
 73. FENTON, Suzanne E.; REED, Casey; NEWBOLD, Retha R. Perinatal Environmental Exposures Affect Mammary Development, Function, and Cancer Risk in Adulthood. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*. 2012, roč. 52, č. 1, s. 455–479. ISSN 0362-1642. Dostupné z DOI: 10.1146/annurev-pharmtox-010611-134659.
 74. TEUTEN, Emma L.; ROWLAND, Steven J.; GALLOWAY, Tamara S.; THOMPSON, Richard C. Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants. *Environmental Science & Technology*. 2007, roč. 41, č. 22, s. 7759–7764. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/es071737s.

75. BANDOW, Nicole; WILL, Verena; WACHTENDORF, Volker; SIMON, Franz-Georg. Contaminant release from aged microplastic. *Environmental Chemistry*. 2017, roč. 14, č. 6, s. 394. ISSN 1448-2517. Dostupné z DOI: 10.1071/EN17064.
76. BRENNECKE, Dennis; DUARTE, Bernardo; PAIVA, Filipa; CAÇADOR, Isabel; CANNING-CLODE, João. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2016, roč. 178, s. 189–195. ISSN 02727714. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ecss.2015.12.003.
77. XU, Bin; GHOSSEIN, Ronald A. The contribution of molecular pathology to the classification of thyroid tumors. *Diagnostic Histopathology*. 2018, roč. 24, č. 3, s. 87–94. ISSN 17562317. Dostupné z DOI: 10.1016/j.mpdhp.2018.02.001.
78. SUN, Mingming; YE, Mao; JIAO, Wentao; FENG, Yanfang; YU, Pingfeng; LIU, Manqiang; JIAO, Jiaguo; HE, Xiaojia; LIU, Kuan; ZHAO, Yuanchao; WU, Jun; JIANG, Xin; HU, Feng. Changes in tetracycline partitioning and bacteria/phage-comediated ARGs in microplastic-contaminated greenhouse soil facilitated by sophorolipid. *Journal of Hazardous Materials*. 2018, roč. 345, s. 131–139. ISSN 03043894. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.11.036.
79. SCHEIRS, John. *Polymer recycling: science, technology, and applications*. New York: Wiley, 1998. ISBN 978-0471970545.
80. JAKUBOWICZ, Ignacy; ENEBRO, Jonas. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, roč. 97, č. 3, s. 316–321. ISSN 01413910. Dostupné z DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011.
81. GARCIA, Jeannette M.; ROBERTSON, Megan L. The future of plastics recycling. *Science*. 2017, roč. 358, č. 6365, s. 870–872. ISSN 0036-8075. Dostupné z DOI: 10.1126/science.aag0324.
82. KOO, Hyun Jin; CHANG, Gap Shik; KIM, Seong Hun; HAHM, Wan Gyu; PARK, Seong Yoon. Effects of recycling processes on physical, mechanical and degradation properties of PET yarns. *Fibers and Polymers*. 2013, roč. 14, č. 12, s. 2083–2087. ISSN 1229-9197. Dostupné z DOI: 10.1007/s12221-013-2083-2.
83. SAMOSEBOU.CZ. *PET LÁHEV VE VŠECH SVÝCH PODOBÁCH*. 2017. Dostupné také z: <https://www.samosebou.cz/2017/10/18/pet-lahev-ve-vsech-svych-podobach/>.

84. WU, Zhong-Wei; LIU, Guang-Fu; SONG, Shou-Xu; PAN, Shao-Bo. Regeneration and recycling of waste thermosetting plastics based on mechanical thermal coupling fields. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2014, roč. 15, č. 12, s. 2639–2647. ISSN 2234-7593. Dostupné z DOI: 10.1007/s12541-014-0638-9.
85. ANUAR SHARUDDIN, Shafferina Dayana; ABNISA, Faisal; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri; AROUA, Mohamed Kheireddine. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management*. 2017, roč. 148, s. 925–934. ISSN 01968904. Dostupné z DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.046.
86. SOGANCIOGLU, Merve; YUCEL, Alize; YEL, Esra; AHMETLI, Gulnare. Production of Epoxy Composite from the Pyrolysis Char of Washed PET Wastes. *Energy Procedia*. 2017, roč. 118, s. 216–220. ISSN 18766102. Dostupné z DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.022.
87. MARCZAK, Halina. Analysis of the Energetic Use of Fuel Fractions Made of Plastic Waste. *Journal of Ecological Engineering*. 2019, roč. 20, č. 8, s. 100–106. ISSN 2299-8993. Dostupné z DOI: 10.12911/22998993/110766.
88. VU, Danh H.; ÅKESSON, Dan; TAHERZADEH, Mohammad J.; FERREIRA, Jorge A. Recycling strategies for polyhydroxyalkanoate-based waste materials: An overview. *Bioresource Technology*. 2020, roč. 298, s. 122393. ISSN 09608524. Dostupné z DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122393.
89. ALAERTS, Luc; AUGUSTINUS, Michael; VAN ACKER, Karel. Impact of Bio-Based Plastics on Current Recycling of Plastics. *Sustainability*. 2018, roč. 10, č. 5, s. 1487. ISSN 2071-1050. Dostupné z DOI: 10.3390/su10051487.
90. FOJT, Jakub; DAVID, Jan; PŘIKRYL, Radek; ŘEZÁČOVÁ, Veronika; KUČERÍK, Jiří. A critical review of the overlooked challenge of determining micro-bioplastics in soil. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 745, s. 140975. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140975.
91. ECONEA.CZ. *Bioplasty. Převratný materiál budoucnosti, nebo jen další problém?* 2019. Dostupné také z: <https://www.econea.cz/blog/bioplasty-prevratny-material-budoucnosti-nebo-dalsi-problem/>.
92. ZEMBOUAI, Idris; BRUZAUD, Stéphane; KACI, Mustapha; BENHAMIDA, Aida; CORRE, Yves-Marie; GROHENS, Yves. Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends. *Journal*

- of Polymers and the Environment*. 2014, roč. 22, č. 4, s. 449–459. ISSN 1566-2543. Dostupné z DOI: 10.1007/s10924-014-0684-5.
93. IGNATYEV, Igor A.; THIELEMANS, Wim; VANDER BEKE, Bob. Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem*. 2014, roč. 7, č. 6, s. 1579–1593. ISSN 18645631. Dostupné z DOI: 10.1002/cssc.201300898.
 94. RIVAS, Leonardo Fábio; CASARIN, Suzan Aline; NEPOMUCENO, Neymara Cavalcante; ALENCAR, Marie Isabele; AGNELLI, José Augusto Marcondes; MEDEIROS, Eliton Souto de; WANDERLEY NETO, Alcides de Oliveira; OLIVEIRA, Maurício Pinheiro de; MEDEIROS, Antônio Marcos de; SANTOS, Amélia Severino Ferreira e. Reprocessability of PHB in extrusion: ATR-FTIR, tensile tests and thermal studies. *Polímeros*. 2017, roč. 27, č. 2, s. 122–128. ISSN 1678-5169. Dostupné z DOI: 10.1590/0104-1428.2406.
 95. SOROUDI, Azadeh; JAKUBOWICZ, Ignacy. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2013, roč. 49, č. 10, s. 2839–2858. ISSN 00143057. Dostupné z DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.025.
 96. ABE, Hideki. Thermal Degradation of Environmentally Degradable Poly(hydroxyalkanoic acid)s. *Macromolecular Bioscience*. 2006, roč. 6, č. 7, s. 469–486. ISSN 1616-5187. Dostupné z DOI: 10.1002/mabi.200600070.
 97. YANG, Xi; ODELIUS, Karin; HAKKARAINEN, Minna. Microwave-Assisted Reaction in Green Solvents Recycles PHB to Functional Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014, roč. 2, č. 9, s. 2198–2203. ISSN 2168-0485. Dostupné z DOI: 10.1021/sc500397h.
 98. RADA EVROPSKÉ UNIE. *Tisková zpráva*. Rada přijala zákaz plastů na jedno použití. 2019. Dostupné také z: <https://www.consilium.europa.eu/cs/press/press-releases/2019/05/21/council-adopts-ban-on-single-use-plastics/>.
 99. HIDALGO-RUZ, Valeria; GUTOW, Lars; THOMPSON, Richard C.; THIEL, Martin. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*. 2012, roč. 46, č. 6, s. 3060–3075. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/es2031505.
 100. ALSHEHREI, Fatimah. Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology, Vol. 5, 2017, Pages 8-19*. 2017, roč. 5, č. 1, s. 8–19. Dostupné z DOI: 10.12691/JAEM-5-1-2.

101. NUELLE, Marie-Theres; DEKIFF, Jens H.; REMY, Dominique; FRIES, Elke. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*. 2014, roč. 184, s. 161–169. ISSN 02697491. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
102. VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth; VANREUSEL, Ann; MEES, Jan; JANSSEN, Colin R. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*. 2013, roč. 182, s. 495–499. ISSN 02697491. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2013.08.013.
103. SHIM, Won Joon; HONG, Sang Hee; EO, Soeun Eo. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical Methods*. 2017, roč. 9, č. 9, s. 1384–1391. ISSN 1759-9660. Dostupné z DOI: 10.1039/C6AY02558G.
104. CABERNARD, Livia; ROSCHER, Lisa; LORENZ, Claudia; GERDTS, Gunnar; PRIMPKE, Sebastian. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*. 2018, roč. 52, č. 22, s. 13279–13288. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.est.8b03438.
105. KÄPPLER, Andrea; FISCHER, Dieter; OBERBECKMANN, Sonja; SCHERNEWSKI, Gerald; LABRENZ, Matthias; EICHHORN, Klaus-Jochen; VOIT, Brigitte. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016, roč. 408, č. 29, s. 8377–8391. ISSN 1618-2642. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-016-9956-3.
106. TAGG, Alexander S.; SAPP, Melanie; HARRISON, Jesse P.; OJEDA, Jesús J. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. *Analytical Chemistry*. 2015, roč. 87, č. 12, s. 6032–6040. ISSN 0003-2700. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00495.
107. FRIES, Elke; DEKIFF, Jens H.; WILLMEYER, Jana; NUELLE, Marie-Theres; EBERT, Martin; REMY, Dominique. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2013, roč. 15, č. 10, s. 1949. ISSN 2050-7887. Dostupné z DOI: 10.1039/c3em00214d.
108. DAVID, Jan; STEINMETZ, Zacharias; KUČERÍK, Jiří; SCHAUMANN, Gabriele E. Quantitative Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Microplastics in Soil via Thermogravimetry–Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2018, roč. 90, č. 15, s. 8793–8799. ISSN 0003-2700. Dostupné z DOI: 10.1021/acs.analchem.8b00355.

109. HALLE, Alexandra ter; LADIRAT, Lucie; MARTIGNAC, Marion; MINGO-TAUD, Anne Françoise; BOYRON, Olivier; PEREZ, Emile. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environmental Pollution*. 2017, roč. 227, s. 167–174. ISSN 02697491. Dostupné z DOI: 10.1016/j.envpol.2017.04.051.
110. KUČERÍK, J., M. S. DEMYAN a C. SIEWERT. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, roč. 123(3), 2441–2450, ISSN 1388–6150.
111. KUCERIK, Jiri; DEMYAN, Michael S.; SIEWERT, Christian. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, roč. 123, č. 3, s. 2441–2450. ISSN 1388-6150. Dostupné z DOI: 10.1007/s10973-015-5141-8.
112. TOKARSKI, David; WIESMEIER, Martin; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, Helena; KALBITZ, Karsten; SCOTT DEMYAN, Michael; KUČERÍK, Jiří; SIEWERT, Christian. Linking thermogravimetric data with soil organic carbon fractions. *Geoderma*. 2020, roč. 362, s. 114124. ISSN 00167061. Dostupné z DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114124.
113. MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ. V. Vlček. Kvalita a zdraví půdy. [N.d.]. Dostupné také z: http://user.mendelu.cz/xvlcek1/kzp/OPVK%7B%5C_%7D1.pdf.
114. SLUŽBA, česká geologická. *mapové aplikace*. [N.d.]. Dostupné také z: <http://www.geology.cz/extranet/mapy/mapy-online/mapove-aplikace>.
115. USTAV PRO HOSPODÁŘSKOU ÚPRAVU LESŮ. *Taxonomický klasifikační systém půd ČR*. [N.d.]. Dostupné také z: http://www.uhul.cz/images/typologie/taxonomicky%7B%5C_%7Dklasifikacni%7B%5C_%7Dsystem%7B%5C_%7Dpud%7B%5C_%7Dv%7B%5C_%7Dcr.pdf.
116. *Naše produkty - prodej gumového prachu*. 2013. Dostupné také z: <http://www.gumsel.cz/nase-produkty-prodej-gumoveho-prachu/>.
117. HEMKEMEYER, Michael; PRONK, Geertje J.; HEISTER, Katja; KÖGELKNABNER, Ingrid; MARTENS, Rainer; TEBBE, Christoph C. Artificial soil studies reveal domain-specific preferences of microorganisms for the colonisation of different soil minerals and particle size fractions. *FEMS Microbiology Ecology*. 2014, roč. 90, č. 3, s. 770–782. ISSN 01686496. Dostupné z DOI: 10.1111/1574-6941.12436.
118. KAMENÍKOVÁ, Eliška. *Detekce PET mikroplastů v půdách*. [N.d.]. bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická.

119. KUČERÍK, Jiří; ČTVRTNÍČKOVÁ, Anna; SIEWERT, Christian. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013, roč. 113, č. 3, s. 1103–1111. ISSN 1388-6150. Dostupné z DOI: 10.1007/s10973-012-2849-6.
120. WAN, Yong; WU, Chenxi; XUE, Qiang; HUI, Xinminnan. Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. *Science of The Total Environment*. 2019, roč. 654, s. 576–582. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.123.
121. LOZANO, Yudi M.; AGUILAR-TRIGUEROS, Carlos A.; ONANDIA, Gabriela; MAASS, Stefanie; ZHAO, Tingting; RILLIG, Matthias C. Effects of microplastics and drought on soil ecosystem functions and multifunctionality. *Journal of Applied Ecology*. 2021, s. 1365–2664.13839. ISSN 0021-8901. Dostupné z DOI: 10.1111/1365-2664.13839.
122. LOZANO, Yudi M.; LEHNERT, Timon; LINCK, Lydia T.; LEHMANN, Anika; RILLIG, Matthias C. Microplastic Shape, Polymer Type, and Concentration Affect Soil Properties and Plant Biomass. *Frontiers in Plant Science*. 2021, roč. 12. ISSN 1664-462X. Dostupné z DOI: 10.3389/fpls.2021.616645.
123. ZHENG, Weishuang; MORRIS, E. Kathryn; LEHMANN, Anika; RILLIG, Matthias C. Interplay of soil water repellency, soil aggregation and organic carbon. A meta-analysis. *Geoderma*. 2016, roč. 283, s. 39–47. ISSN 00167061. Dostupné z DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.07.025.
124. ZHANG, G.S.; LIU, Y.F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. *Science of The Total Environment*. 2018, roč. 642, s. 12–20. ISSN 00489697. Dostupné z DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.004.

Seznam obrázků

2.1	základní složky půdy a jejich poměr v typické hlinité půdě.	10
2.2	přehled některých tvarů mikroplastů [15].	12
2.3	Poloha tzv. odpadkových nebo plastových ostrovů [33].	15
2.4	Schéma plastového cyklu a bodových zdrojů znečištění v přírodě [38].	16
2.5	schéma pohybu mikroplastů v potravním řetězci.	20
2.6	schéma cest recyklace jednotlivých plastů a výrobků z nich [83]. . . .	23
2.7	přehled různých druhů bioplastů [91].	25
2.8	termogravimetrická křivka znázorňující degradaci půdních vzorků. . .	31
4.1	místa odběru jednotlivých sledovaných půd [114].	34
4.2	fotografie částic mikroplastů PET (vpravo) a pneumatik (vlevo) po- užitých pro přípravu vzorků (zvětšeno 200x a 800x)	36
4.3	schéma přípravy inkubovaných i neinkubovaných vzorků.	37
4.4	termogravimetr TGA 550 TA Instruments modifikovaný pro měření při relativní vlhkosti 43 ± 1 %.	38
5.1	hmotnostní úbytky mikroplastů PET a pneumatik.	41
5.2	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků vzorků s různými koncentra- cemi PET v čase 0 měsíců (půda černice).	43
5.3	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků vzorků s různými koncentra- cemi mikroplastů pneumatik v čase 0 měsíců (půda černice).	44
5.4	porovnání hmotnostních úbytků nekontaminovaných půd v různých časech inkubace.	46
5.5	porovnání hmotnosti vzorku do teploty 200 °C (tedy oblast volné a vázané vody) nekontaminovaných půd ve všech časech inkubace. . . .	47
5.6	porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných a neinkubova- ných, nekontaminovaných půd. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy $> 63 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$	49
5.7	porovnání půdní respirace nekontaminovaných půd, včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.	50
5.8	porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti pro kontamino- vané inkubované vzorky (1 % PET). Interval do 200°C (tedy oblast volné a vázané vody) v grafu není pro lepší orientaci uveden.	51
5.9	porovnání procentuálních rozdílů hmotnostních úbytků pro jednot- livé vzorky s mikroplasty PET (sledovaná koncentrace 1 % PET) při teplotě 390-400°C.	53

5.10	porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti do teploty 200°C, tedy zádrž volné a vázané vody pro různé časy inkubace PET (sledovaná koncentrace 1 % PET).	55
5.11	porovnání hmotnosti při 200°C, tedy množství bez volné a vázané vody pro různé časy inkubace PET (sledovaná koncentrace 1 % PET). 56	
5.12	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé vzorky s obsahem mikroplastů PET při teplotě 260-270°C (sledovaná koncentrace 1 % PET).	58
5.13	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé vzorky půdy černice a černozem s mikroplasty PET (sledovaná koncentrace 1 % PET) při teplotě 590-600°C. Pro půdu kambizem tento pík nebyl patrný.	59
5.14	porovnání hmotnostních úbytků v teplotě maximální rychlosti deardace (tedy 390-400°C) pro inkubované vzorky s mikroplasty PET. . .	61
5.15	schéma odečtu reálné ztráty hmotnosti v intervalu 200-600 °C z termogravimetrického záznamu (půda černice, 3 % PET a nekontaminovaná půda černice). Porovnáním těchto dvou ztrát získáme ztrátu způsobenou mikroplastem (v tomto případě tedy 2,32 %.	62
5.16	porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných i neinkubovaných půd kontaminovaných o mikroplasty PET. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy > 63 μm a < 63 μm.	65
5.17	porovnání půdní respirace jednotlivých nekontaminovaných a kontaminovaných půd včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu (byla sledována nejvyšší koncentrace, tedy 3 % PET).	67
5.18	porovnání biodegradace, určené podle normy ČSN EN ISO 17556, jednotlivých půd kontaminovaných o mikroplasty PET, včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu. . . .	69
5.19	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků pro jednotlivé časy inkubace vzorků s obsahem mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).	71
5.20	porovnání procentuálních rozdílů úbytků hmotnosti pro jednotlivé vzorky při teplotě 300-310°C (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).	73

5.21	porovnání procentuálních rozdílů úbytků hmotnosti pro jednotlivé vzorky s mikroplasty pneumatiky (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky) při teplotě 490-500°C. V případě druhého kroku degradace došlo k tak výraznému posunutí teploty maximální rychlosti degradace, že hmotnostní úbytky nelze v této teplotě dostatečně spolehlivě porovnat.	75
5.22	porovnání rozdílů hmotnostních úbytků do teploty 200°C, tedy zadrž volné a vázané vody pro různé časy inkubace mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).	77
5.23	porovnání hmotnosti při 200°C, tedy množství bez volné a vázané vody pro různé časy inkubace mikroplastů pneumatik (sledovaná koncentrace 3 % pneumatiky).	78
5.24	porovnání hmotnostních úbytků při 300-310 °C, tedy v prvním kroku degradace inkubovaných vzorků (mikroplasty pneumatiky).	80
5.25	porovnání hmotnostních úbytků při 490-500 °C, tedy v druhém kroku degradace inkubovaných vzorků (mikroplasty pneumatiky).	81
5.26	porovnání distribuce částic jednotlivých inkubovaných i neinkubovaných půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatik. V pravém horním rohu jsou pro lepší viditelnost vyneseny samostatně dvě nejmenší frakce, tedy > 63 μm a < 63 μm.	84
5.27	porovnání půdní respirace jednotlivých nekontaminovaných a půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatiky (sledována byla nejvyšší koncentrace, tedy 5 %), včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.	86
5.28	porovnání biodegradace, určené podle normy ČSN EN ISO 17556, jednotlivých půd kontaminovaných o mikroplasty pneumatiky, včetně vyznačení časů odběrů vzorků pro termogravimetrickou analýzu.	88
5.29	termogravimetrické křivky a jejich derivace nízkých koncentrací PET pro určení limitu detekce, v pravém horním rohu je pro lepší viditelnost vynesena samostatně interval charakteristický pro PET (tedy 350-500 °C). Změny ve sledovaném intervalu u nižších koncentrací než 0,05 % nebyly patrné, překrývaly se se záznamem samotné půdy a pro lepší orientaci nebyly v grafu uvedeny.	90
6.1	přehled výsledků jednotlivých experimentů pro mikroplasty PET.	95
6.2	přehled výsledků jednotlivých experimentů pro mikroplasty pneumatiky.	97

Seznam tabulek

2.1	přehled zakázaných a omezených produktů směrnicí o zákazu jednorázových plastů [98].	28
4.1	přehled některých sledovaných vlastností půd.	33
4.2	přehled parametrů měření.	38
5.1	odečty reálných ztrát hmotnosti [%] jednotlivých vzorků PET.	63
5.2	odečty reálných ztrát hmotnosti [%] jednotlivých vzorků pneumatiky v intervalu od 200 do 600 °C.	82
5.3	změřené a reálné koncentrace vzorků o nízkých koncentracích PET.	91
6.1	porovnání poklesu (-) a nárůstu (+) procentuální distribuce částic jednotlivých půd s obsahem mikroplastů pneumatiky a PET oproti procentuální distribuci nekontaminovaných inkubovaných půd.	102

Seznam symbolů, veličin a zkratk

PET polyethylen tereftalát

PE polyethylen

PP polypropylen

PVC polyvinylchlorid

PA polyamid

PTT polytrimethylen tereftalát

PHB polyhydroxibutyrate

PHA polyhydroxialkanoát

PBS polybutylen sukcinát

PCL polykaprolaktan

PAH aromatické uhlovodíky

PCB polychlorované bifenylly

BFR bromované retardéry hoření

POPs perzistentní organické polutanty

FTIR-ATR analýza pomocí infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací s technikou zeslabeného úplného odrazu

TG termogravimetrie

HK huminové kyseliny

FK fulvinové kyseliny