



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

INTERAKCE TOXICKÝCH PRVKŮ A MIKROPLASTŮ V MOKŘADNÍCH EKOSYSTÉMECH

INTERACTION OF TOXIC ELEMENTS AND MICROPLASTICS IN WETLAND ECOSYSTEMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Hana Chrastinová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2013/2024

Akademický rok: 2024/25

Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí

Studentka: **Bc. Hana Chrastinová**

Studijní program: Environmentální chemie a technologie

Studijní obor: bez specializace

Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová
Weissmannová, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Interakce toxických prvků a mikroplastů v mokřadních ekosystémech

Zadání diplomové práce:

1. Rešerše zaměřená na problematiku toxických prvků a mikroplastů v mokřadních systémech.
2. Sorpční experimenty, analýza modelových mokřadních systémů.
3. Vyhodnocení dat a interpretace výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2025:

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

Bc. Hana Chrastinová
studentka

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

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 3.2.2025

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem adsorpce těžkých kovů (Pb, Cu, Zn) na biologicky rozložitelném polymeru poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB) v prostředí simulujícím mokřadní ekosystém. Cílem bylo zhodnotit adsorpci kovů na PHB samotném i ve spojení s půdou. Experimenty proběhly ve třech systémech: PHB ve vodním prostředí, mokřadní systém a jejich kombinace. Koncentrace kovů v roztocích byla stanovena pomocí FAAS, přičemž pevné vzorky analyzovány ATR–FTIR. Adsorpční chování bylo popsáno Langmuirovým, Freundlichovým, Temkinovým a Dubinin–Radushkevichovým modely, přičemž nejvhodnější model závisel na typu kovu a systému. Výsledky ukázaly, že adsorpce probíhala převážně fyzikálními interakcemi. ATR–FTIR analýza potvrdila drobné změny v oblasti funkčních skupin PHB po adsorpci. Studie přispívá k pochopení chování těžkých kovů v mokřadních systémech s biodegradabilními polymery.

ABSTRACT

This thesis focuses on adsorption of heavy metals (Pb, Cu, Zn) onto the biodegradable polymer poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) in a simulated wetland ecosystem. The aim was to evaluate the adsorption of metals onto PHB alone and in combination with soil. Experiments were conducted in three systems: PHB in an aqueous environment, a wetland system, and their combination. Metal concentrations in the solutions were determined by FAAS, while solid samples were analyzed by ATR–FTIR. Adsorption behavior was described using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich models; the best-fitting model depended on the type of metal and system. Adsorption occurred predominantly through physical interactions. ATR–FTIR analysis confirmed slight changes in the functional groups of PHB after adsorption. This study contributes to the understanding of heavy metal behavior in wetland systems containing biodegradable polymers.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké kovy, adsorpce, poly(3-hydroxybutyrát), PHB, mokřadní ekosystémy, biodegradabilní polymery, izotermní modely, ATR–FTIR, FAAS

KEYWORDS

heavy metals, adsorption, poly(3-hydroxybutyrate), PHB, wetland ecosystems, biodegradable polymers, isotherm models, ATR–FTIR, FAAS.

CHRASTINOVÁ, Hana. Interakce toxických prvků a mikroplastů v mokřadních ekosystémech. Online, diplomová práce. Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025.
Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/162156>. [cit. 2025-05-02].

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Bc. Hana Chrastinová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost při vypracování této práce. Mé poděkování dále patří rodině a přátelům za jejich obrovskou podporu během celého studia.

OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část	8
2.1. Mokřadní ekosystémy a jejich funkce	8
2.2. Plasty.....	10
2.2.1. Mikroplasty	11
2.2.2. Typy a vlastnosti mikroplastů.....	11
2.2.3. Dopady mikroplastů na živé organismy a ekosystémy	12
2.2.4. Dopady mikroplastů na mokřadní ekosystémy	13
2.3. Biodegradabilní polymery	13
2.3.1. Typy biodegradabilních polymerů a jejich vlastnosti.....	13
2.3.2. Polyhydroxybutyrát – vlastnosti a význam.....	16
2.3.3. Biodegradační mechanismus	17
2.4. Charakteristika těžkých kovů.....	19
2.4.1. Toxicita těžkých kovů a environmentální dopady	21
2.4.2. Mobilita těžkých kovů a jejich biologická dostupnost v životním prostředí .	22
2.4.3. Znečištění mokřadních ekosystémů těžkými kovy	24
2.4.4. Mobilita těžkých kovů a jejich biologická dostupnost v mokřadních ekosystémech	25
2.5. Interakce těžkých kovů a mikroplastů z konvenčních a biodegradabilních polymerů v životním prostředí.....	26
2.6. Adsorpce – zásadní proces v osudu těžkých kovů v životním prostředí	28
2.6.1. Langmuirův model adsorpční izotermy	29
2.6.2. Freundlichův model adsorpční izotermy	30
2.6.3. Temkinův model adsorpční izotermy	30
2.6.4. Dubinin–Radushkevichův model adsorpční izotermy	31
2.7. Atomová adsorpční spektrometrie pro analýzu těžkých kovů.....	32
2.7.1. Princip atomové absorpční spektrometrie.....	32
2.7.2. Typy atomové absorpční spektrometrie	32
2.8. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací pro charakterizaci mikroplastů a půdy.....	33
3. Experimentální část.....	35
3.1. Použité chemikálie a materiály	35
3.2. Použité přístroje a zařízení.....	35
3.2.1. Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (FAAS)	35
3.2.2. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	36

3.3.	Návrh experimentu.....	38
3.4.	Kalibrace a zpracování dat.....	39
4.	Výsledky a diskuze	42
4.1.	Adsorpční experimenty	42
4.1.1.	Adsorpce olova	42
4.1.2.	Adsorpce zinku	45
4.1.3.	Adsorpce mědi	46
4.2.	Srovnání adsorpce Cu, Zn a Pb napříč všemi systémy	48
4.3.	ATR–FTIR jako doplňková analýza pro 3. systém – simulovaný mokřadní ekosystém s přítomností PHB	51
5.	Závěr	53
6.	Seznam použitých zdrojů	54
7.	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	65
8.	Seznam příloh	67

1. ÚVOD

Mikroplasty byly nalezeny nejen v lidských placentách, ale i v kojenecké stolici, mateřském mléce či v umělé dětské výživě. Tak praví studie výzkumné skupiny Liu a kol., vydaná v roce 2023, v rámci které bylo ve vzorcích identifikováno celkem šestnáct typů mikroplastů. [1]

Svět čelí masivnímu nárůstu mikroplastů v životním prostředí, které se nacházejí ve vodě, půdě, vzduchu a živých organismech. Zvyšující se množství mikroplastů představuje hrozbu pro životní prostředí a lidské zdraví, přičemž slouží jako nosiči těžkých kovů s toxickými vlastnostmi. Tato situace zvyšuje mobilitu mikroplastů a jejich biologickou dostupnost v životním prostředí.

Biologicky rozložitelné polymery představují slibnou alternativu k tradičním plastům, neboť snižují ekologickou zátěž. Jejich vliv na životní prostředí však dosud nebyl dostatečně prozkoumán. Před rozložením mohou tyto plasty ohrožovat suchozemské a vodní organismy tím, že slouží jako přenašeči kontaminantů v potravním řetězci. Studie naznačuje, že mohou přenášet těžké kovy, což vyžaduje další šetření a posouzení jejich vhodnosti oproti konvenčním plastům. [2]

Jednou z méně zkoumaných oblastí je interakce biodegradabilních polymerů s těžkými kovy, přičemž není jasné, jaké mají tyto polymery adsorpční vlastnosti. Interakce polymerů mohou být různé v různých složkách životního prostředí. Je potřeba prozkoumat adsorpční kapacitu biodegradabilních polymerů pro toxické kovy a porovnat ji s konvenčními plasty, což by umožnilo posoudit rizika obou skupin polymerů.

Kombinace vlastností různých složek může představovat environmentální problém, který je třeba zkoumat nejen v kontextu půdního a vodního prostředí, ale také mokřadních ekosystémů. Nelze vyloučit možnost, že interakce půdy a vody v mokřadech vede k podmínkám podporujícím mobilitu těžkých kovů a jejich dostupnost pro adsorpci.

V rámci diplomové práce byl polyhydroxybutyrát (PHB) zvolen jako modelový biodegradabilní polymer. Ten je využíván jako ekologická alternativa syntetických plastů, což z něj činí vhodný materiál pro studium interakcí s těžkými kovy v mokřadních systémech.

Cíle práce jsou následující:

- Stanovení adsorpční kapacity PHB pro těžké kovy (Pb, Zn, Cu) v různých prostředích: voda a mokřadní systém.
- Vyhodnocení vlivu kombinace půdy a vody v mokřadním systému na adsorpci těžkých kovů na PHB ve srovnání s jejich samostatným působením.

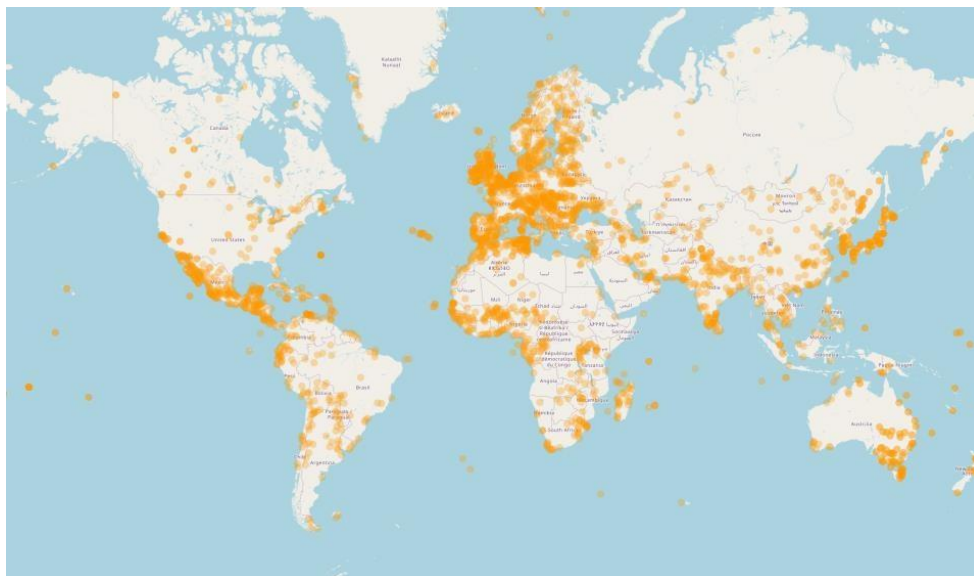
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Mokřadní ekosystémy a jejich funkce

„Úmluva o mokřadech“ (Ramsar, Írán, 1971), lidově nazývaná „Ramsarská úmluva“ je mezinárodní smlouva, která je jednou z prvních moderních mnohostranných environmentálních dohod o ochraně a udržitelném využívání přírodních zdrojů. Tato smlouva stanovuje mimo jiné i závazky na úrovni lokalit i na úrovni národní politiky. Úmluva klade důraz především na ochranu a rozumné využívání mokřadů především jako stanovišť pro vodní ptactvo. Postupně se rozšířila a všechny aspekty ochrany mokřadů a jejich rozumného využívání byly pokryty [3].

Mokřady jsou oblasti, kde hlavním aspektem řídící životní prostředí a s ním související rostlinný a živočišný život je voda. Najdeme je v oblastech, kde hladina podzemní vody dosahuje povrchu země, vyskytuje se v její blízkosti nebo je povrch země pokrytý vodou. Jedná se o jedinečný ekosystém, který je zaplavován vodou (trvale, sezónně) a kde anoxické procesy (procesy bez přístupu kyslíku) dominují. Od jiných vodních ploch je odlišuje především charakteristická vegetace vodních rostlin přizpůsobených specifitě hydrické půdy [9].

Úmluva (článek 1.1) definuje mokřady jako „plochy bažin, slatinišť, rašelinišť nebo vodních ploch, přírodních i umělých, trvalých či dočasných, se stojatou nebo tekoucí, sladkou, brakickou nebo slanou vodou, včetně mořských vod, jejíž hloubka při odlivu nepřesahuje šest metrů.“ Článek 2.1 stanovuje, že mokřady, které mají být zahrnuty na Seznam mokřadů mezinárodního významu Ramsarské úmluvy, „mohou zahrnovat pobřežní a říční zóny přiléhající k mokřadům, a ostrovy nebo části mořských vod hlubších než šest metrů při odlivu, pokud se nacházejí uvnitř mokřadů“ [3]. Obrázek 1 zobrazuje mapu výskytu mokřadů.

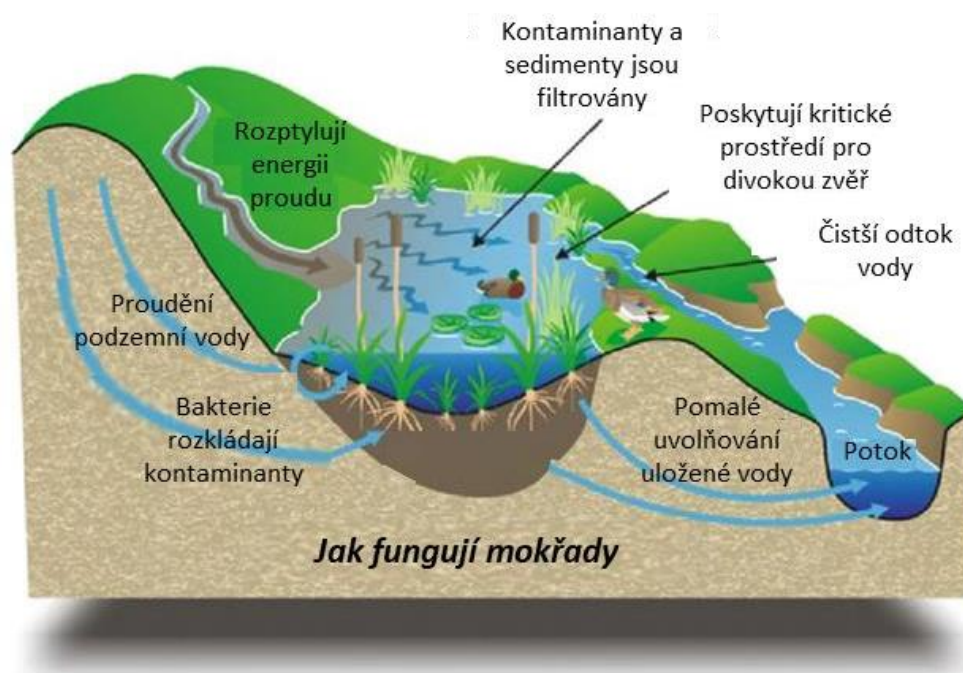


Obrázek 1: Mapa zobrazující polohu více než 2000 mokřadů mezinárodního významu [114]

Mokřadní systémy jsou oblasti, které jsou po určitou část vegetačního období vlhké nebo mají vlhké půdy. Představují specifický typ ekosystému, který se vyznačuje složitostí, dynamikou a rozmanitostí. K jejich studiu je nutno přistupovat z ekosystémového nebo krajinného pohledu. [10] Jednou z hlavních funkcí je zachyt znečištění, které je přirozeně filtrováno, díky čemuž dochází ke zlepšování kvality vody [5, 8]. Zároveň plní řadu dalších funkcí a poskytují

mnoho ekonomických, ekologických i kulturních benefitů, jako je například prostor pro rostliny a zvířata, regulace klimatu a povodní či podpora ekoturistiky [4,6]. Mokřady regulují dynamiku mezi odtokem povrchové vody a řekami, čímž snižují vrcholné záplavy až o 60 %. [5].

Princip fungování mokřadů je znázorněn viz Obrázek 2 Povrchová voda, která přitéká do mokřadu, svůj tok zpomaluje. Důsledkem je sedimentace pevných částic. Znečišťující látky jsou filtrovány a vlivem bakterií zároveň dochází k biologickému rozkladu organických látek. Díky nasycené rašelině, která umožňuje postupné pronikání vody zpět do krajiny, mokřady fungují zároveň i jako zásobárna vody. Mokřadní systémy tak v principu poskytují životní prostor pro široké spektrum rostlin a živočichů, čímž přispívají ke zvýšení celkové kvality vody [5, 8].



Obrázek 2: Grafické znázornění funkce mokřadního ekosystému, upraveno [5]

Při studiu funkce mokřadů je nutné zvážit několik faktorů, jelikož každý mokřad nese svá specifika. Běžnými specifiky jsou biodiverzita, klima, voda a hydrologický režim, ekosystémové služby, půda a sedimenty, antropogenní závislost a činnost, stav znečištění apod. v mokřadech a jejich okolí, které jsou na sobě závislé [6].

Mokřadní půdy se vyznačují anaerobními podmínkami a zároveň jsou bohaté na organickou hmotu z rostlinné biomasy, což z nich ve srovnání s terestrickými (vodními) či suchozemskými půdami činí oblast s jedinečnými vlastnostmi. Jsou rovněž periodicky zaplavovány. Vzhledem k anoxickému a vlhkému prostředí dochází k akumulaci organického materiálu, čímž přispívají ke vzniku zásob uhlíku. Klíčovými reakcemi jsou oxidačně-redukční reakce, jež jsou řízeny mikroorganismy. Tyto procesy zahrnují ukládání, přeměnu či uvolňování uhlíku ve formě methanu (CH_4) a oxidu uhličitého (CO_2) a také živin jako dusíku (N) nebo fosforu (P), které mají přímý vliv na růst rostlin [8].

Existuje několik typů mokřadních ekosystémů. Obecně mokřady dělíme na přirozené a umělé. Dle Agentury pro ochranu životního prostředí (z angl. Environmental Protection Agency; EPA) rozlišujeme následující hlavní kategorie mokřadů: močály, bažiny, slatiniště a rašeliště [7].

Mezi podtypy patří mangrovový les, rákosina, pocosin, záplavové oblasti, vrchoviště, tůň, krasové propadliny a mnoho dalších [9].

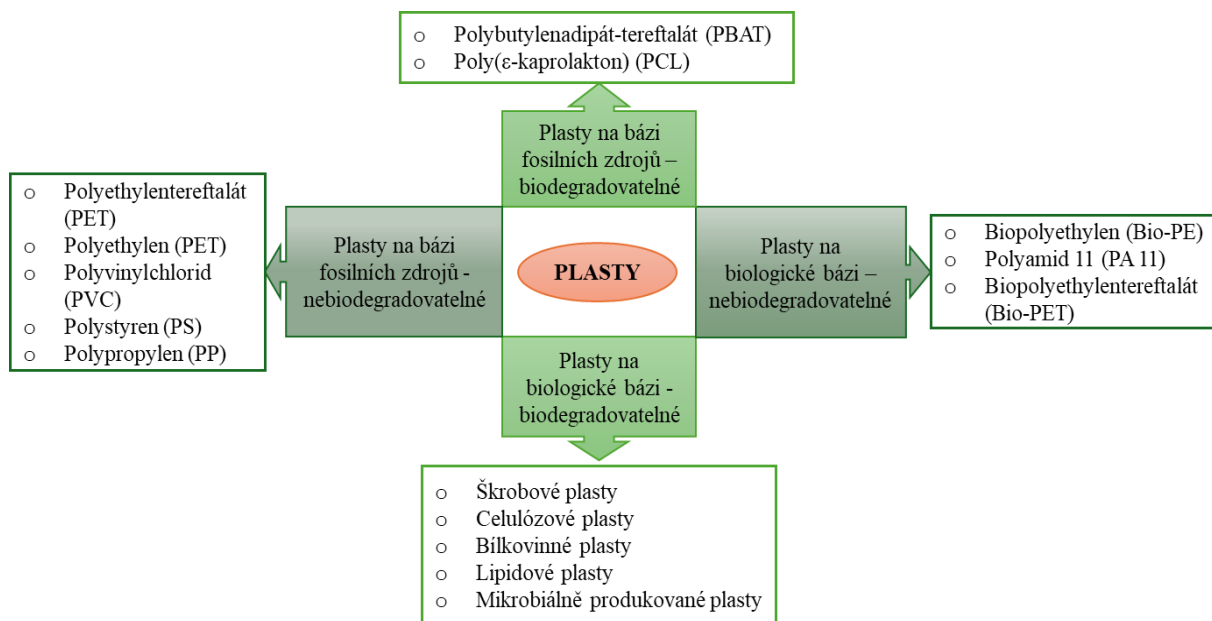
Kontaminované půdy představují důležitý problém, který potenciálně ovlivňuje terestrické a vodní společenství z důvodu odvodnění a povrchovému odtoku znečišťujících látek do vody z kontaminovaných lokalit [11]. V důsledku nadměrné zemědělské činnosti, industrializaci

a urbanizaci čelí mokřadní systémy různým problémům po celém světě. Některé z těchto problémů vznikají kvůli nedostatečnému monitorování a udržitelným opatřením. [9] Mezi významné polutanty v mokřadních ekosystémech patří organické polutanty (např. polychlorované bifenyls, polyaromatické uhlovodíky, pesticidy, herbicidy aj.), sloučeniny dusíku a fosforu vedoucí k eutrofizaci (nadměrné obohacení dusíkem a fosforem), různé patogeny a v neposlední řadě těžké kovy (především olovo, kadmium, rtuť, zinek, měď, chrom, arsen, nikl aj.) a mikroplasty (polyethylen, polypropylen aj.) [25].

2.2. Plasty

Plasty jsou široká skupina syntetických či polosyntetických polymerních materiálů. Díky svým vlastnostem (lehkost, odolnost, snadné zpracování) nacházejí uplatnění v širokém spektru průmyslových odvětví. Nicméně představují i významnou ekologickou výzvu z důvodu jejich obtížné rozložitelnosti a akumulaci v životním prostředí.

Plasty se vyrábí z fosilních surovin (ropa, zemní plyn). Pozornost je v současné době věnována bioplastům, které se získávají z obnovitelných zdrojů. Plasty je možné rozlišit podle schopnosti degradace na biodegradovatelné a nebiodegradovatelné (Obrázek 3) [93].



Obrázek 3: Rozdělení plastů podle původu a schopnosti biodegradace, upraveno [93]

Plastové odpady jsou obecně jedním z nejhojnějších zástupců perzistentních kontaminantů v životním prostředí. Většina plastů na bázi ropy (tj. syntetických plastů) je pevná, pružná a odolná vůči většině environmentálních vlivů. Díky své odolnosti přetrvávají v životním prostředí po velmi dlouhou dobu, čímž přispívají ke znečištění půdy a vodních ekosystémů [39].

Dlouhodobé využívání syntetických plastů způsobilo rozsáhlý výskyt plastového odpadu v řekách a oceánech. Mikroskopická plastová vlákna mohou pronikat do tkání a orgánů mořských organismů [16]. Nahromaděné plasty v životním prostředí se mohou rozkládat na malé fragmenty a postupně vytvářet mikroplasty, nebo dokonce nanoplasty [43, 44].

2.2.1. Mikroplasty

První evidence o přítomnosti mikroplastů v životním prostředí byly zaznamenány již v 70. letech 20. století [16, 17]. Mikroplasty (MP), jsou plastové fragmenty, vlákna nebo částice menší než 5 mm [12–14]. Na základě jejich původu se rozdělují na dvě kategorie – primární a sekundární.

Primárními MP rozumíme syntetické polymery s vláknitou nebo sférickou strukturou, hladkým povrchem a účelově vyráběnou mikrovelikostí [15]. Jsou používány například v kosmetických přípravcích, čisticích prostředcích, při výrobě syntetického oblečení a v barvivech [18]. Do životního prostředí se MP z produktů osobní péče (PCPs) či z farmaceutických výrobků dostávají skrze odpadní vody [15].

Sekundární MP jsou fragmenty větších plastových předmětů, které lze vlivem fragmentace nalézt v mořských i suchozemských ekosystémech [15, 20]. Povětrnostní vlivy rovněž způsobují rozpad větších plastů na menší částice [15, 21]. Dalším procesem je fotodegradace působením UV záření ze slunečního světla, které vede k narušení chemických vazeb v polymerní matici oxidací [15, 19].

2.2.2. Typy a vlastnosti mikroplastů

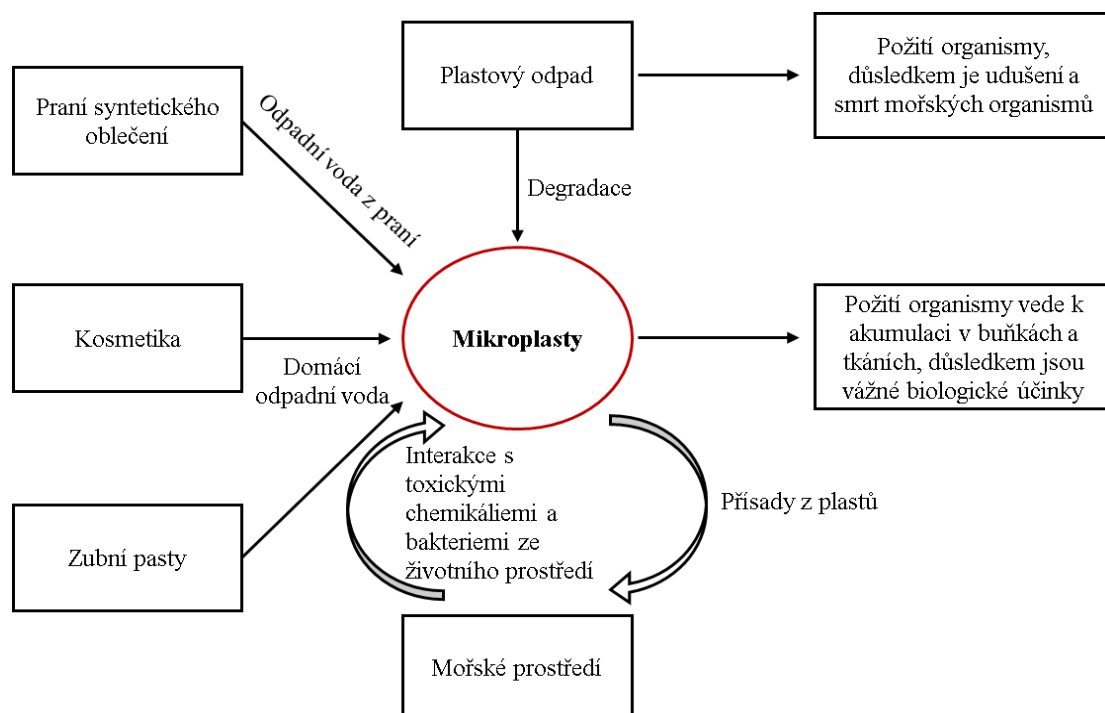
Fyzikálně chemické vlastnosti MP, včetně velikosti, barvy, tvaru, typu polymeru, morfologie a mobility, ovlivňují biologickou dostupnost znečišťujících látek pro organismy [25]. Charakterizace fyzikálně–chemických vlastností MP je nezbytná ke zkoumání souvislostí mezi expozicí MP a jejich toxickými účinky na organismy [22]. Jedním z klíčových fyzikálních parametrů ovlivňující distribuci a biologickou dostupnost ve vodním prostředí je hustota (Tabulka 1) [23].

Tabulka 1: Nejběžnější typy polymerů a jejich hustota, upraveno [24]

Zkratka	Polymer	Hustota (g/cm ³)
PS	Polystyren	0,01–1,06
PP	Polypropylen	0,85–0,92
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou	0,89–0,93
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou	0,94–0,98
	Sladká voda	1,00
	Mořská voda	1,03
PA, PA 6,6	Polyamid, Nylon 6,6	1,12–1,15
PC	Polykarbonát	1,20–1,22
PU	Polyuretan	1,20–1,26
PET	Polyethylentereftalát	1,38–1,41
PVC	Polyvinylchlorid	1,38–1,41

2.2.3. Dopady mikroplastů na živé organismy a ekosystémy

MP představují globální hrozbu pro vodní ekosystémy. Mezi jejich schopnost se řadí adsorpce kontaminantů ze životního prostředí a mohou sloužit jako přenašeči toxických látek a patogenů. Obrázek 4 znázorňuje zdroje MP, jejich cestu do životního prostředí a dopad na organismy [15]. Toxikologické účinky MP na organismy je důležité studovat nejen samostatně, ale i ve spojení s jinými znečišťujícími látkami [24]. MP snadno pronikají do organismů kontaktem s kůží, inhalací vzduchu či požitím potravy, čímž může dále docházet k jejich šíření potravinovým řetězcem. Tento fakt představuje potenciální riziko pro vodní organismy, ptáky, savce i člověka [32].



Obrázek 4: Různé zdroje mikroplastů a jejich dopad na mořský život, upraveno [15]

MP narušují půdní strukturu, poškozují půdní mikrobiotu a mimo jiné snižují dostupnost živin v půdě. Jejich adsorpce rostlinami má za důsledek omezení růstu rostlin [33]. Mezi ekotoxikologické účinky na zdraví vodních organismů patří snížený růst, poruchy reprodukčního systému a vliv na kvalitu vylíhnutí vajíček, v důsledku čehož dochází k narušení životních funkcí a populace vodních organismů [26]. Podle způsobu vstupu do lidského organismu mohou MP způsobovat různá onemocnění, včetně negativních účinků na endokrinní systém [33]. Lékařské studie, které byly provedeny na potkanech i lidech, prokázaly translokaci částic PS a PVC <150 μm z dutiny střeva do lymfatického a oběhového systému [28].

MP mohou prostřednictvím sorpce a bioakumulace zvyšovat biodostupnost jiných znečišťujících látek v ekosystémech. Působí totiž jako vektory organických znečišťujících látek, těžkých kovů, antibiotik a mikroorganismů prostřednictvím elektrostatické adsorpce, komplexace a vodíkových vazeb [27, 36]. Důsledkem je ovlivnění migrace MP v ekosystémech, což vede ke vzniku závažnějšího, komplexnějšího znečištění.

2.2.4. Dopady mikroplastů na mokřadní ekosystémy

Znečištění mokřadních systémů MP ovlivňuje jejich funkci na lokální i globální úrovni, což představuje významnou hrozbu pro životní prostředí a změnu klimatu [31]. Vnitrozemské mokřady včetně říčních mokřadů, konstruovaných mokřadů a jezer, poskytující důležité ekosystémové služby, mohou představovat významné rezervoáry MP [29]. Vnitrozemské mokřady mají schopnost zachytávat MP jak z vody, tak z atmosférických zdrojů [30]. Domácí a průmyslové odpadní vody představují významné zdroje MP ve vnitrozemských mokřadech [35]. Dalším z podstatných zdrojů jsou skládky [34]. MP mohou ovlivňovat fyzikálně–chemické vlastnosti půdy, její pórovitost, vlhkost, pH, obsah organického uhlíku a aktivního fosforu [32].

Konstruované mokřady mohou odstraňovat MP díky různým procesům, jako je např. filtrace substrátem, zachycování MP biofilmem nebo interakcí s rostlinami. Ačkoliv slouží konstruované mokřady k odstranění MP, mohou na druhé straně přispívat k jejich dalšímu šíření do vnitrozemských mokřadů. Mokřady mohou rozkládat MP na nanoplasty, které mohou do ekosystému snadněji pronikat [36].

Recyklace syntetických plastů částečně zmírňuje problém jejich přítomnosti v životním prostředí, nicméně samotný proces spotřebovává podstatné množství energie a existují další faktory, které proces komplikují. Alternativu k tradičním polymerům v mnoha aplikacích představují biodegradabilní polymery [38].

2.3. Biodegradabilní polymery

Biologicky rozložitelné polymery (označované jako biodegradabilní polymery) jsou materiály, které mohou být působením různých environmentálních mikroorganismů (bakterie, houby) rozloženy za vzniku vody a oxidu uhličitého [39]. Mechanismus biologického rozkladu neboli dekompozice je zahájen na povrchu polymeru působením extracelulárních enzymů mikroorganismů, které generují oligomery. Oligomery následně pronikají do buněk mikroorganismů. Slouží jako zdroj uhlíku a jsou metabolizovány na vodu a oxid uhličitý [39]. Proces biodegradace biopolymerů je závislý na biotických a abiotických faktorech – kyslík, teplota, vlhkost a specifické mikroorganismy [43].

Biodegradabilní polymery (BDP) jsou označovány jako zelené nebo ekologicky šetrné právě díky své rozložitelnosti a nízké environmentální zátěži při likvidaci. Jsou široce využívány především díky svým specifickým vlastnostem. Jsou schopny degradovat biologickými procesy (biodegradace) a je možné je vyrobit z obnovitelných surovin. Nahrazují tak plasty na bázi ropy, čímž přispívají ke zlepšení kvality životního prostředí [40]. Biopolymery lze na základě způsobu výroby rozdělit na přírodní a syntetické polymery [41].

2.3.1. Typy biodegradabilních polymerů a jejich vlastnosti

Termín biopolymer může odkazovat buď na plasty na přírodní bázi, anebo na plasty, které jsou vyráběny z fosilních paliv včetně alifatických plastů, např. polybutylensukcinát (PBS), který lze taktéž využívat mikroorganismy [42]. Přírodní polymery jsou především polymery syntetizované z obnovitelných zdrojů – z rostlin a biomasy. Patří mezi ně např. kyselina polylaktónová (PLA), polyhydroxyalkanoáty (PHA), polymery na bázi škrobu, celulózoové plasty, proteinové plasty atd. V praktických aplikacích jsou často mísena s dalšími materiály a aditivy

za účelem zlepšení jejich vlastností [41]. Tabulka 2 shrnuje základní vlastnosti těchto polymerů [38].

Tabulka 2: Přehled biopolymerů, jejich vlastností a aplikace [38, 41]

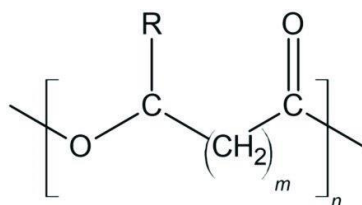
Plasty na bázi škrobu	
Výhody	Široká dostupnost, nízká cena, úplná biologická rozložitelnost bez toxických zbytků
Nevýhody	Špatné mechanické vlastnosti, hydrofobicita, nízká tepelná stabilita
Aditiva	Oktanoát cínu (II)
Aplikace	Různé typy tašek a pytlů, zemědělské a zahradnické aplikace, hygienické a kosmetické výrobky
Kyselina polymléčná (PLA)	
Výhody	Dobré termomechanické vlastnosti: vysoký modul pružnosti v tahu, dobrá pevnost, vysoká zpracovatelnost a průhlednost
Nevýhody	Křehkost, zvýšená absorpce vlhkosti
Aditiva	-
Aplikace	Balení, skladování potravin, textilie, hygienické výrobky, fólie pro zemědělství a přístroje, jednorázové nádoby, vyfukované obaly (např. lahve a dózy)
Polyhydroxy-alkanoáty (PHA)	
Výhody	Dobrá biokompatibilita a rozložitelnost
Nevýhody	Nízká tepelná stabilita, křehkost, obtížné zpracování
Aditiva	-
Aplikace	Kosmetické výrobky, hygienické produkty, obalové materiály, golfová týčka
Plasty na bázi celulózy	
Výhody	Výborné fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti: vysoká krystalinita, vysoká míra recyklace, vysoká adsorpce vody a schopnost jejího udržení, vysoká pevnost v tahu, vysoká elasticita, výborná biokompatibilita a biologická rozložitelnost
Nevýhody	Špatná antibakteriální a antioxidační aktivita
Aditiva	Kyselina octová
Aplikace	Cigarety, hygienické výrobky, oděvy, kosmetika, povlaky
Plasty na bázi proteinů	
Výhody	Dobrá bariérová vlastnost vůči plynům
Nevýhody	Vysoké náklady, křehkost, špatná zpracovatelnost, nízké mechanické vlastnosti
Aditiva	-
Aplikace	-

Polykaprolakton (PCL)	
Výhody	Dobrá tažnost, tepelná stabilita
Nevýhody	Vysoká krystalinita, nízký bod tání
Aditiva	-
Aplikace	Lékařské aplikace (stehy, dodávání léčiv, tkáňové inženýrství, stomatologie)
Polybutylen sukcinát (PBS)	
Výhody	Dobrá biokompatibilita a biologická rozložitelnost, nízké výrobní náklady, vysoký bod tání, dobré mechanické vlastnosti, tepelná odolnost, barvicí vlastnosti
Nevýhody	Nízká molární hmotnost, malý počet vazeb v polymerním řetězci, nízká viskozita v taveném stavu, omezená pevnost materiálu, neefektivní degradace enzymatickými procesy
Aditiva	Titan, zirkonium, cín, germanium
Aplikace	Balení, nákupní tašky, zemědělské mulčovací fólie a plachty, květináče, hygienické produkty, potravinářství
Polyethylen sukcinát (PES)	
Výhody	Mechanická pevnost podobná polyolefinům (PP, LDPE), dobrá flexibilita, tepelná stabilita, rychlá degradace
Nevýhody	Špatná procesní výkonnost
Aditiva	Titan tetraizopropoxid
Aplikace	-
Polybutylen adipát–tereftalát	
Výhody	Vynikající houževnatost, biologická rozložitelnost, zpracovatelnost
Nevýhody	Nízká pevnost
Aditiva	Titan tetrabutoxid
Aplikace	Kompostovatelné organické pytle, zemědělské mulčovací fólie, obalové materiály, jednorázové nádoby

V porovnání s polymery pocházejícími z rostlinných nebo živočišných zdrojů jsou polymery získané z mikroorganismů, zejména bakteriálních druhů, hojně a jejich růst je rychlejší a jednodušší. Mezi polymery produkované bakteriemi patří exopolysacharidy, proteiny, lipidy a polyestery, jako jsou polyhydroxyalkanoáty (Obrázek 5) [44].

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou lineární polyestery, které lze syntetizovat chemicky pomocí polymerace s otevřením kruhu β -laktonů, nebo je lze přirozeně produkovat gram pozitivními či gram negativními bakteriemi za nepříznivých růstových podmínek (fyzikální nebo nutriční stres). Jsou biologicky rozložitelné, biokompatibilní a mechanicky pevné [45]. Jedná se o alifatické polyestery, které vznikají výhradně bakteriální fermentací [50]. Kultivace bakterií ve velkém množství pro izolaci PHA je relativně jednoduchá. Změnou růstových podmínek lze upravovat požadovanou strukturu a molekulovou hmotnost PHA. Existuje více než 150 možných monomerů PHA klasifikovaných podle délky uhlíkového řetězce v monomeru:

- PHA s krátkým řetězcem – např. poly(3-hydroxybutyrát) (PHB), poly(3-hydroxyvalerát) (PHV) a poly(3-hydroxybutyrát-ko-valerát) (PHBV)
- PHA se středně dlouhým řetězcem – např. polyhydroxyoctanoát (PHO), polyhydroxynonanoát (PHN), polyhydroxyhexanoát (PHHx) či polyhydroxyheptanoát (PHHp)
- PHA s dlouhým řetězcem [45].



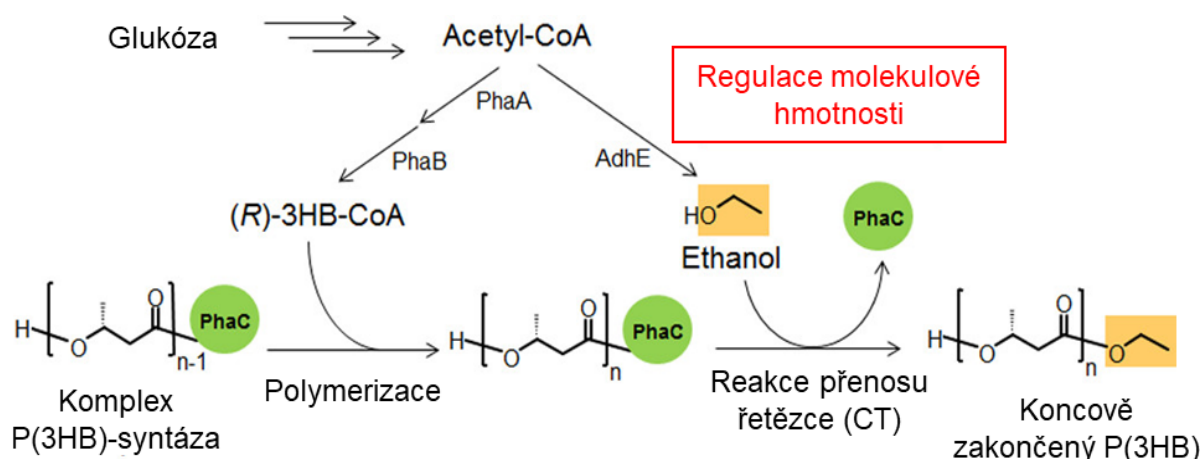
Obrázek 5: Obecná struktura polyhydroxyalanoátů (PHA), m se pohybuje v rozmezí 1 až 3, nejběžnější hodnota je 1 jako u polyhydroxybutyrátů (PHB). Stupeň polymerizace vyjadřuje n s hodnotami od 100 do 30 000. Proměnná R představuje alkylovou skupinu s různými délkami a strukturami u PHB. Pro PHB: R = methyl [46]

2.3.2. Polyhydroxybutyrát – vlastnosti a význam

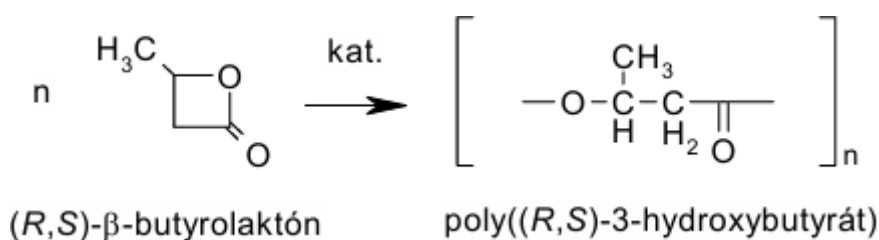
Homopolymer (tzn. složen pouze z jednoho typu monomeru) (R)-3-hydroxybutyrátu [P(3HB); běžně označovaný jako PHB] je nejběžnější typ PHA, který je v přírodě akumulován bakteriemi. Jedním z přirozených producentů PHB je bakterie *Ralstonia eutropha*. Obrázek 6 vysvětluje biosyntézu PHB z acetylkoenzymu A. Polymer je v bakterii syntetizován z acetylkoenzymu A (acetyl-CoA) prostřednictvím reakce, na které se podílejí tři enzymy – 3-ketothioláza (PhaA), NADPH-dependentní acetocatelyl-CoA reduktáza (PhaB) a PHA-syntáza (PhaC). Enzymy PhaA a PhaB produkují (R)-3-hydroxybutyryl-CoA (3HB-CoA), který je posléze polymerizován PhaC za vzniku PHB. Expresí těchto enzymů lze umožnit syntézu PHB i u nepřirozených producentů PHA, a to např. *Escherichia coli* [47, 48].

PHB může být syntetizován mikrobiologicky nebo chemicky (Obrázek 7). Lze jej syntetizovat polymerizací (R- a/nebo S-)-butyrolaktonu, při které dochází k otevření cyklické struktury. Tento proces je řízen organokovovými katalyzátory na bázi hliníku a zinku. Úpravou struktury laktonu nebo použitím různých katalyzátorů lze získat homopolymery i kopolymery hydroxyalkanoátů (HA) s odlišnými vlastnostmi. Ve srovnání s biologicky syntetizovanými produkty mají tyto polymery zpravidla nižší molekulovou hmotnost a obvykle dosahují poloviny až třetiny původní hodnoty [49].

PHB je biodegradabilní, hydrofobní polymer s poměrně nízkou tepelnou stabilitou. Vzhledem k vysoké křehkosti PHB, způsobenou jeho vysokou krystalinitou (~60–80 %), je jeho průmyslové využití omezeno. Do polymerního řetězce se tak často začleňují různé kopolymery (např. jednotky 3-hydroxyvalerátu (3HV)), díky čemuž je materiál pružnější a má nižší teplotu tání. Kopolymer poly(3-hydroxybutyrát-ko-3-hydroxyvalerát) (P(HB-co-HV)) se díky své výborné biokompatibilitě a netoxicitě využívá v biomedicínském průmyslu (např. výroba vnitřních stehů) [51].



Obrázek 6: Biosyntéza poly[(R)-3-hydroxybutyrátu] (P(3HB)) z acetylkoenzymu A a regulace molekulové hmotnosti pomocí endogenního ethanolu u *Escherichia coli*., upraveno [48]



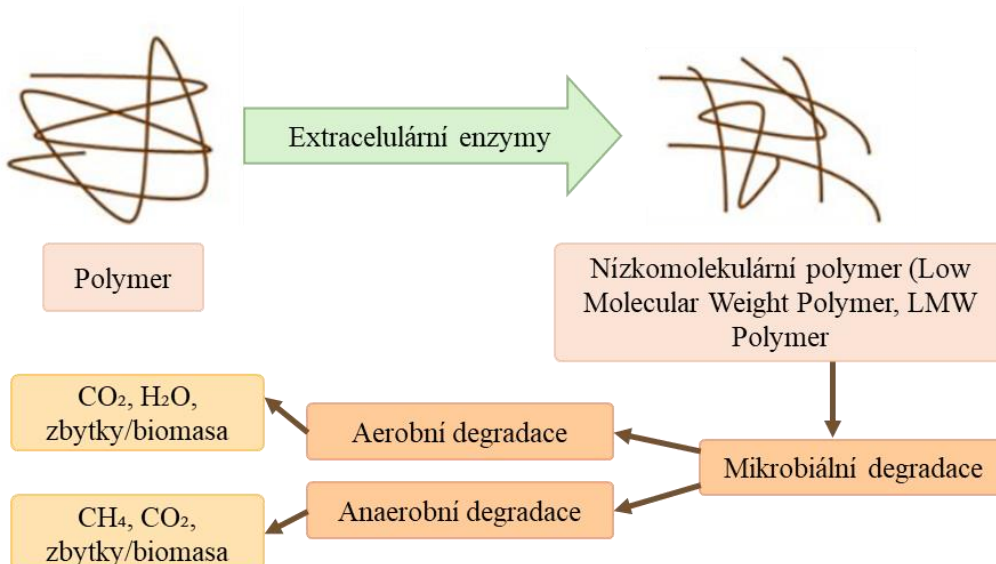
Obrázek 7: Organická syntéza PHB [49]

2.3.3. Biodegradační mechanismus

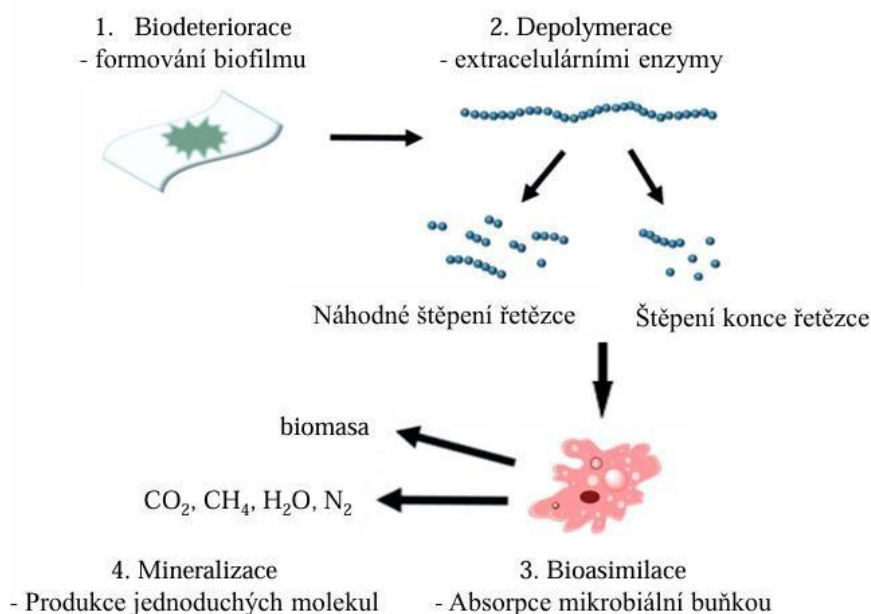
Biodegradace této skupiny polymerů závisí na biotických a abiotických faktorech. Abiotickými faktory rozumíme mechanické namáhání, teplotu nebo světlo. Biotické faktory zahrnují zapojení přirozeně se vyskytujících mikroorganismů (bakterie, houby a řasy) [43, 56]. Nelze dosáhnout plné degradace biodegradabilních plastů v přírodních podmínkách [52].

BDP v životním prostředí vedou ke vzniku biodegradabilních MP, podobně jako MP na bázi ropy [53]. Vzhledem k tomu, že biopolymery jsou náchylnější k degradačním procesům, může dojít ke vzniku více biodegradabilních MP než MP z nerozložitelných surovin ve stejném časovém úseku, což v důsledku může mít vážnější efekt znečištění [53, 54].

Biodegradaci polymerů lze rozdělit do čtyř fází: biodeteriorace, depolymerizace, bioasimilace a mineralizace (Obrázek 9). V rámci biodeteriorace se tvoří mikrobiální film, který způsobuje povrchovou degradaci. Ta vede k fragmentaci polymerního materiálu na menší částice. Extracelulární enzymy jsou mikroorganismy v biofilmu vyloučeny a následně katalyzují depolymerizaci polymerního řetězce na oligomery, dimery nebo monomery. Bioasimilace je proces, během kterého mikrobiální buňky přijímají tyto vzniklé malé molekuly a následně jsou přeměňovány na primární a sekundární metabolity. Poslední fází je mineralizace, při které dochází k mineralizaci metabolitů a uvolnění konečných produktů – CO_2 , CH_4 , H_2O a N_2 , které se uvolňují do životního prostředí [55]. O konečných produktech biodegradace rozhoduje prostředí. Jak lze vidět ve schématu (Obrázek 8), v anaerobním prostředí dochází převážně k tvorbě methanu (anaerobní degradace), zatímco v prostředí aerobním jsou produkty primárně voda a oxid uhličitý (aerobní degradace) [94].



Obrázek 8: Schéma biodegradace polymerů, upraveno [94]



Obrázek 9: Fáze biodegradace polymerů, upraveno [55]

Důležité faktory, které ovlivňují biodegradaci polymerů v životním prostředí, zahrnují chemickou strukturu, polymerní řetězec, krystalinitu a složitost chemické struktury. Polymery s méně složitou formulí, vyšším podílem amorfní části a kratším řetězcem jsou lépe degradovatelné mikroorganismy. Mezi klíčové environmentální faktory patří pH, teplota, vlhkost a obsah kyslíku [44].

Tabulka 3 znázorňuje, jak různé mikroorganismy degradují PHB za různých podmínek. Zahrnuje mimo jiné i enzymy zodpovědné za jeho rozklad, podmínky (pH, teplota a doba degradace) a jaké změny se staly s polymerem (úbytek hmotnosti, změna molekulární struktury) [55].

Tabulka 3: Degradace PHB za různých podmínek [55]

Tvar	film (10 × 10 mm ² , tloušťka 0,04–0,07 mm)	granule
Mikroorganismus	<i>A. faecalis</i> (bakterie) z mořské vody	<i>Ralstonia pickettii</i> T1, kultivovaná
Aktivita	PHB depolymeráza	PHB depolymeráza
Podmínky	pH 7,5, 37 °C, 20 h	pH 7,5, 37 °C
Degradace	úbytek hmotnosti (68 %)	změna v krystalové struktuře (detekováno pomocí AFM)

Rozdíly v chemickém složení konvenčních a biodegradabilních plastů mohou mít odlišné účinky na vlastnosti půdy. Vzhledem ke komplikacím, které jsou spojeny s recyklací tradičních, nerozložitelných plastů (PVC, PA, PP, LDPE, PS atd.), MP v životním prostředí setrvávají po dlouhou dobu [38].

2.4.Charakteristika těžkých kovů

Mezi další polutanty v životním prostředí patří těžké kovy. Tato skupina kovů je typická svou vysokou hustotou oproti ostatním kovům, z čehož plyne její název. Mají tedy vysokou specifickou hmotnost. Těžké kovy zahrnují kovy a metaloidy, jejíž hustota převyšuje 5 g/cm³ [58, 59].

Toxické se těžké kovy pro rostliny a organismy stávají tehdy, když překročí určitou prahovou koncentraci v organismu. Navíc, některé z nich mají nezastupitelné funkce v rostlinných buňkách. Taková skupina prvků se nazývá mikronutrienty neboli stopové prvky. Patří mezi ně kobalt (Co), měď (Cu), železo (Fe), mangan (Mn), molybden (Mo), nikl (Ni) a zinek (Zn). Teprve když překročí určitou vnitřní koncentraci, stávají se toxickými a jsou tak označovány jako HMs. [58] Do další kategorie spadají např. arsen (As) nebo olovo (Pb) a jedná se o prvky, které představují nebezpečí bez ohledu na výši jejich koncentrace. Rovněž mají nepříznivý dopad na životní prostředí a pro člověka nemají žádné biochemické přínosy [60].

Další klasifikace popisuje biologickou nebo chemickou roli a toxicitu (Tabulka 4). Těžké kovy jsou rozděleny do pěti kategorií. Mikroživinové prvky (=mikroživiny) jsou nezbytné pro životní procesy, ale pouze ve velmi malém množství. Makroživinové prvky (=makroživiny) jsou významné pro biologické funkce a jsou potřebné ve větším množství než mikroživiny. Dále uvádí skupinu kovů, které mají negativní důsledky pro živé organismy i ve velmi malém množství, a to vysoce toxické prvky. Zahrnuje i radionuklidy. Jedná se o radioaktivní kovy, které mohou být kvůli radioaktivnímu záření nebezpečné. Mezi vzácné prvky patří některé kovy, které vykazují vysokou ekonomickou hodnotu [62].

Tabulka 4: Klasifikace těžkých kovů [62]

Klasifikace těžkých kovů	Příklady
Mikroživinové prvky	Měď (Cu), nikl (Ni), chrom (Cr), železo (Fe), mangan (Mn), molybden (Mo)
Makroživinové prvky	Kobalt (Co), železo (Fe)
Vysoce toxické prvky	Rtuť (Hg), kadmium (Cd), olovo (Pb), stříbro (Ag), zlato (Au), palladium (Pd), bismut (Bi), arsen (As), platina (Pt), selen (Se), cín (Sn), zinek (Zn)
Radionuklidy	Uran (U), thorium (Th), radium (Ra), cer (Ce), praseodym (Pr)
Vzácné prvky	Platina (Pt), stříbro (Ag), zlato (Au), palladium (Pd), ruthenium (Ru)

Významným zdrojem kovů ve všech ekosystémech je podloží hornina planety. Existují tři hlavní faktory, které způsobují významné rozdíly v obsahu kovů na povrchu planety: rozdíly v podložních horninách (koncentrace rud), atmosférické vlivy (především sopky a lesní požáry) a znečištění způsobené antropogenní (=lidskou) činností. Mezi další zdroje patří biosféra, kde bioakumulací nebo vyluhováním z půdy dochází k uvolňování kovů [61, 62]. Cesta kovů do ekosystémů jde popsat dvěma způsoby – přirozenými zdroji a antropogenními aktivitami.

Do přirozených zdrojů spadá uvolňování těžkých kovů v důsledku sopečné erupce, degradace půdy (např. povrchová eroze) a rozpad hornin. Také sedimenty řek výrazně přispívají k jejich uvolňování v pobřežních vodních ekosystémech [60]. Výrazným příspěvkem je i ovzduší, kdy dochází k transportu těchto kontaminantů vzdušným pohybem [57]. Rovněž jsou schopné se adsorbovat na povrch jiných částic a vzdušným přenosem jsou schopné transportu na delší vzdálenost. Díky tomu jsou částice rozptýleny na povrchu země, do jezer a do oceánů [57].

K významnému nárůstu těžkých kovů v životním prostředí došlo v důsledku nárůstu industrializace. Například v průmyslových odpadních vodách vzrostlo množství kovových iontů kvůli rozvoji průmyslu, které využívají procesů pokovování, elektrolyzace, výroby baterií průmyslu, pesticidů a hnojiv, těžby, papírenského průmyslu a jiné [60, 63]. Pozornost v této práci je věnována především olovu (Pb), zinku (Zn), mědi (Cu), kadmiu (Cd) a rtuti (Hg). Tabulka 5 shrnuje nejběžnější antropogenní zdroje jednotlivých prvků [60].

Těžké kovy představují jeden z nejaktuálnějších environmentálních problémů, a to zejména kvůli jejich persistenci, toxicitě a schopnosti bioakumulace v životním prostředí [57, 64]. Mokřady neboli „ledviny Země“, sehrávají zásadní roli v regulaci klimatu, cyklech prvků a zmírňování znečištění. Vzhledem k jejich vysokému obsahu organické hmoty, silně redukčním podmínkám a častému stagnujícímu nebo periodickému zaplavení se považují za zdroje, propady a transformátory toxických kovů [65]. Mokřady se v poslední době po celém světě přeměňují na zemědělskou půdu kvůli rostoucí poptávce po potravinách související s rychlým nárůstem světové populace. V důsledku antropogenní rekultivační aktivity dochází ke změně cyklu látek a energie v mokřadních ekosystémech, čímž může docházet k ovlivnění chování toxických kovů v půdě [64, 65].

Tabulka 5: Charakteristika vybraných těžkých kovů, jejich oxidační stavy a antropogenní zdroje [60]

Typ kovu	Oxidační stavy	Stabilní forma	Zdroje uvolňování kovu do životního prostředí
Olovo (Pb)	Pb^{-4} až Pb^{+4}	Pb (II), Pb (IV)	Zpracování kovů, těžba, bateriový průmysl, elektrolytické pokovování, hutnictví, výroba barev a barviv, plastový průmysl, textilie, výroba jachet, tiskařský průmysl, trubky obsahující olovo, konzervační materiály, keramický průmysl, kabely a recyklace oceli, katodové zářivkové trubice, výroba ložisek, letecké palivo, stínění jaderných reaktorů a výroba nádob na radioaktivní látky
Zinek (Zn)	Zn^{-2} až Zn^{+2}	Zn (II)	Pokovování mosazí, práce související s mosazí a zinkem, výroba dřevní buničiny, ocelářské práce spojené s povlakováním trubek, výroba papíru, průmysl barev, výroba barviv a farmaceutických a kosmetických produktů
Měď (Cu)	Cu^{-2} až Cu^{+4}	Cu (I), Cu (II)	Těžba, kožedělný průmysl, pokovování kovů a výroba elektroniky

2.4.1.Toxicita těžkých kovů a environmentální dopady

Přítomnost těžkých kovů v životním prostředí představuje vážné riziko pro všechny organismy zahrnující zvířata, rostliny a lidi [66]. Tato skupina řadí mezi prioritní znečišťující látky, jelikož jsou typické pro svou toxicitu, nebiodegradovatelnost a bioakumulaci v různých složkách životního prostředí. [67] HMs mohou být ve vodním prostředí snadno absorbovány živými organismy. Po vstupu do potravního řetězce se mohou hromadit v lidském těle ve vysokých koncentracích [82].

V důsledku zvýšené antropogenní činnosti se do vodních ekosystémů uvolnilo velké množství toxických kovů. Zejména mořské ekosystémy jsou zranitelné kvůli snížené samočisticí schopnosti. Průmyslové odpadní vody, zemědělství a urbanizace výrazně ovlivnily sladkovodní ekosystémy. Ve vodních ekosystémech dochází k hromadění kontaminantů a dochází k ohrožení zdraví různých organismů včetně ryb a lidí (Tabulka 6). Jejich vysoké koncentrace ve vodě a sedimentech mají několik ekologických dopadů – dochází ke snížení úrodnosti a produktivity půdy a zároveň se mohou přenášet potravním řetězcem. Ohrožují tak zdraví konzumentů [66].

Tabulka 6: Zdravotní rizika expozice člověka vybraným těžkým kovům

Kov	Zdravotní rizika expozice těžkým kovům
Olovo (Pb)	Poškození centrálního nervového systému (mozku) u kojenců a plodů; u dětí může způsobit poruchy chování a problémy s učením, jako jsou potíže se soustředěním a osvojováním si znalostí. Je spojováno s anémií a zvýšeným krevním tlakem a také s vysokým výskytem krevních onemocnění, poškozením nervového systému, onemocněním a/nebo poškozením ledvin a duševními poruchami.
Zinek (Zn)	Spojováno s různými zdravotními riziky, včetně vyčerpání, zvýšené žízně, skleslosti a nervozity.
Měď (Cu)	Krátkodobě může způsobit zvýšený krevní tlak, nespavost, zrychlené dýchání, záchvaty a křeče. Má tendenci se hromadit v různých částech těla, jako je mozek, kůže a slinivka, což vede k závažným toxikologickým problémům a poškození, zejména jater a ledvin, při dlouhodobé expozici. Je také spojena s Wilsonovou chorobou a Menkesovým syndromem.

Kovy obsažené v sedimentech se vyskytují v různých formách a jsou navázány na různé složky sedimentu. Změny v podmínkách prostředí, jako je pH, redoxní potenciál nebo salinita, mohou vést k jejich uvolnění (remobilizaci), čímž se stanou biologicky dostupnými nebo toxickými pro bentické organismy žijící na mořském dně. Mobilita a biologická dostupnost těchto kovů závisí nejen na jejich celkové koncentraci, ale také na formě, v jaké jsou vázány. Při transportu řekami procházejí kovy řadou fyzikálních, chemických a biologických reakcí, které se mění v závislosti na interakcích mezi řekou a oceánem. Pro pochopení dopadů zvýšených koncentrací kovů v sedimentech je důležité identifikovat a kvantifikovat jejich geochemické formy [83].

Těžké kovy v půdě mění její přirozené složení. Např. v přímořské zóně dochází ke snížení strukturální a funkční diverzity mikroorganismů v půdě. Různé kovy mají odlišné účinky na mikrobiální diverzitu v přístavních oblastech. Jsou rovněž známy pro své toxické účinky na zvířata a rostliny žijící v přímořské půdě, což může vést k jejich nízkým mírám přežití. Např. Cu a Zn mohou poškodit chlorofylové pigmenty mořské trávy [71].

Mokřadní ekosystémy je nutné monitorovat a spravovat jako bezkontaminační habitaty, jelikož kovy neovlivňují pouze společenstva vodních ptáků, nýbrž i lidské zdraví. Z mokřadů se totiž získávají výživné potraviny jako ryby, měkkýši a korýši, které jsou konzumovány lidmi, a dochází tak k ohrožení lidského zdraví [70].

Toxické kovy v půdách mohou degradovat kvalitu půdy, mohou být transportovány do potravních systémů plodin či prosáknout do podzemní vody. Důsledkem je akumulace v lidském těle prostřednictvím potravního řetězce [72].

2.4.2. Mobilita těžkých kovů a jejich biologická dostupnost v životním prostředí

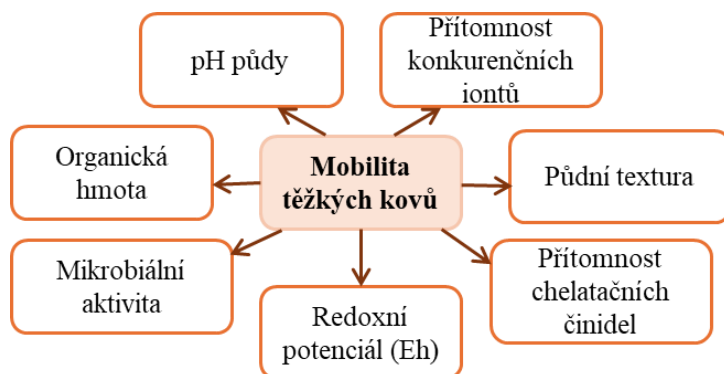
2.4.2.1. Půdní ekosystémy

Environmentální podmínky představují klíčový faktor ovlivňující pohyblivost těžkých kovů v půdním prostředí. Mezi důležité faktory ovlivňující jejich transport a přenos v půdách patří pH, obsah organické hmoty (OM; *z angl.* organic matter), redoxní potenciál (Eh), textura půdy, mikrobiální aktivita a přítomnost chelatačních činidel. Do modelování transportu a přenosu

Toxické kovy v půdách se kromě obsahu organické hmoty a minerálů zahrnuje i kationtová výměnná kapacita (CEC; z angl. cation exchange capacity). Přítomnost konkurenčních iontů (např. Ca^{2+} , Mg^{2+}) způsobuje kompetici mezi ionty a těžkými kovy o vazebná místa na půdních částicích. Organické ligandy (fulvové kyseliny, huminové kyseliny) mohou komplexovat s kovy a zvýšit jejich mobilitu, naopak některá činidla mohou mobilitu v závislosti na podmínkách snižovat [96, 97].

pH a přírodní organická hmota (NOM; z angl. natural organic matter) se identifikují jako hlavní environmentální faktory kontrolující distribuci těžkých kovů. pH je považováno za nejvýznamnější faktor, který určuje jejich přenos z půdy do rostlin, a to zejména v půdách mírného klimatického pásma, jako je Evropa. Segrává významnou roli při ovlivňování mobility iontů a biologické dostupnosti. pH přímo či nepřímo ovlivňuje rozpustnost, adsorpci, retenci, pohyb a distribuci kovů v povrchových sedimentech a jedná se o klíčový faktor, který určuje speciální formy kovů v sedimentech. Zvýšení pH zvyšuje pravděpodobnost transformace frakce kovů do oxidovatelného a reziduálního stavu, v důsledku čehož se zvýší jejich akumulace v sedimentech. Naopak nižší pH (kyselé prostředí) zvyšuje rozpustnost a mobilitu kovů. Na oxidační stav kovů má vliv redoxní potenciál (Eh), kdy redukční podmínky mohou mobilitu některých HMů zvyšovat, zatímco oxidační podmínky mohou vést ke srážení a snížení mobility [68].

Prostředí ovlivňuje i mikrobiální aktivita, jelikož mikroorganismy mohou prostřednictvím redoxních reakcí měnit chemické formy těžkých kovů. Některé mikroorganismy mohou kovy mobilizovat či imobilizovat [98]. Obrázek 10 shrnuje základní faktory, které mobilitu těchto kovů v půdním prostředí ovlivňují.



Obrázek 10: Schéma faktorů ovlivňujících mobilitu těžkých kovů v půdním prostředí [autor]

Topografie ovlivňuje koncentrace kovů v půdách tím, že mění vlastnosti půdy nebo ovlivňuje eroze půdy. Důležité složky topografie jsou sklon, orientace a nadmořská výška. Plošší svahy mohou zvyšovat dobu zdržování vody a tím pádem i koncentrace kovů. Nízká nadmořská výška napomáhá akumulaci kovů. Orientace mění vlastnosti půdy, jako je teplota, vlhkost a evapotranspirace, kvůli rozdílu v solární radiaci, což má rovněž vliv na koncentraci kovů v půdách [76, 77].

Rostlinné druhy ovlivňují koncentrace kovů v půdách různými způsoby. Mohou měnit vlastnosti půdy, jako je pH a redoxní potenciál, což ovlivňuje pohyblivost a koncentrace kovů. Rostliny také pomáhají zadržovat kovy v půdě tím, že snižují erozi. Koncentraci kovů v půdách mohou snižovat přímou absorpcí [74].

Vlastnosti půdy mají vliv na pohyblivost kovů v půdě a mění ji. Např. nízké pH půdy a redoxní potenciál (Eh) mohou zvyšovat pohyblivost kovů a dochází tím ke snížení jejich koncentrace. Naopak vysoký podíl organických látek, jílu a fosfátů v půdě mohou koncentraci kovů v půdách zvyšovat tím, že sníží jejich pohyblivost. Vliv dusičnanů na jejich koncentrace v půdě je závislý na koncentraci dusičnanů a je specifický pro kovy a lokalitu [74]. Textura půdy ovlivňuje mobilitu kovů, jelikož jílovité půdy vykazují vyšší kapacitu pro sorpci kovů, což jejich mobilitu snižuje. Naopak písčité půdy, kde je obsah jílu nižší, mohou mobilitu kovů zvýšit [97].

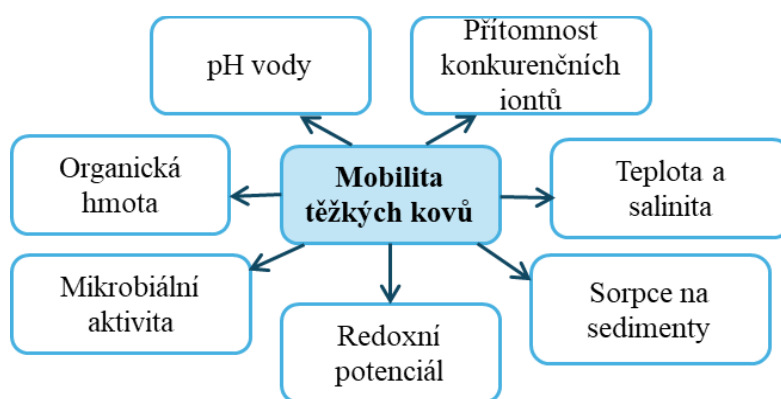
2.4.2.2. Vodní ekosystémy

V přenosu těžkých kovů ve vodních ekosystémech sehrávají sedimenty klíčovou roli. Jejich mobilita mezi vodním sloupcem a sedimenty závisí na koncentračním gradientu. Prostřednictvím různých biologických a fyzikálně–chemických procesů, jako jsou adsorpce, hydrolýza a precipitace, dochází k jejich ukládání v sedimentech (Obrázek 11) [66, 67].

Toxické kovy pronikající do jezera mohou být v povrchových sedimentech akumulovány prostřednictvím adsorpce, komplexace, precipitace a organické flokulace. V porovnání s hlubšími sedimenty vykazují povrchové sedimenty relativní obohacení s jejich rostoucí akumulací [67].

Těžké kovy se ve vodních ekosystémech vyznačují vysokou toxicitou, tendencí k bioakumulaci a nerozložitelnosti, v důsledku čehož čelí biologické společnosti významnému riziku. Fyzikálně–chemické vlastnosti vody ovlivňují migraci těžkých kovů v sedimentech a rovněž tak jejich koncentrace ve vodním sloupci [67].

Změny v podmínkách vodního prostředí mají vliv na frakcionaci těžkých kovů v sedimentech, což následně kontroluje jejich uvolňování. Např. nižší pH vody a vyšší teplota a salinita zvyšují uvolňování Cu a Zn ze sedimentů. V kyselém prostředí jsou kovy rozpustnější a snadněji se vyměňují, snadno se tak uvolňují a přenášejí k vodním organismům. [81] Aktivita kovů je v alkalickém prostředí nižší a frakce představují nižší ekologické riziko. [69] Roli sehraává i Eh, jelikož redoxní podmínky určují oxidační stav kovů a ovlivňují tak jejich rozpustnost a mobilitu [99].



Obrázek 11: Schéma faktorů ovlivňujících mobilitu těžkých kovů ve vodním prostředí [autor]

2.4.3. Znečištění mokřadních ekosystémů těžkými kovy

Mokřadní sedimenty vykazují vysokou schopnost zadržovat těžké kovy v přílivových vodách, sladkovodních řekách a dešťovém odtoku. Staly se tak hlavním zdrojem znečištění, které ovlivňuje zdraví mokřadních ekosystémů. Mezi faktory, které ovlivňují chování transformace

kovů vstupujících do mokřadu spolu s říčním odtokem, patří hydrodynamické charakteristiky a adsorpce na sedimenty. Kovy se v důsledku usazují v půdě nebo se akumulují v rostlinách. Tato skutečnost činí z mokřadů hlavní úložiště toxických kovů [64].

Ačkoliv rekultivační aktivity řeší problém nedostatku půdy, rekultivace mokřadů může měnit koloběh půdních látek a energie. Dochází tak ke změně environmentálního chování těžkých kovů v půdě a vzniku dalších environmentálních problémů [64]. Prvky uhlík (C), dusík (N) a fosfor (P) hrají v půdě zásadní roli pro veškeré biologické procesy. Kvůli rekultivaci pobřežních mokřadů může dojít k narušení rovnováhy několika chemických prvků v půdě a sedimentech [79]. Po rekultivaci se původní geochemické prostředí půdy mění, což následně ovlivňuje chemické formy, interakce, mobilitu, biologickou dostupnost a potenciální toxicitu kovů v půdě [80].

Mokřadní systémy jsou považovány za významný zásobník těžkých kovů díky řadě fyzikálních, chemických a biologických procesů jako jsou sedimentace, usazování, adsorpce, precipitace a absorpce. Rovněž zahrnují indukované změny v biogeochemických cyklech prostřednictvím rostlin a bakterií. Vzhledem k těmto procesům mohou mokřady akumulovat kovy na toxických úrovních a představují environmentální riziko. Mokřady se zejména v rozvojových zemích využívají pro ekonomické či sociální aktivity, v důsledku čehož se v takto zrevitalizovaných nebo odvodněných mokřadech urychlují procesy dekalifikace, desalinace a oxidace [72]. Tyto procesy mohou přímo souviset s některými významnými změnami v půdních vlastnostech, které mají vliv na speciaci a mobilitu kovů. V důsledku podporují uvolňování těžkých kovů z kombinovaných vzorců v půdních agregátech do vodních těles a organismů [72, 73].

2.4.4. Mobilita těžkých kovů a jejich biologická dostupnost v mokřadních ekosystémech

Mokřadní ekosystémy představují přechodnou zónu mezi vodním a půdním prostředím. Veškeré faktory, které ovlivňují mobilitu a biodostupnost těžkých kovů v těchto dvou ekosystémech, hrají roli i v mokřadních ekosystémech. Jedná se tak o kombinaci všech procesů a z hlediska studia mobility a biodostupnosti kovů se k nim přistupuje komplexně.

Půda mokřadů shromažďuje více než 90 % kovů, které do mokřadu vstupují. Zdraví a funkce mokřadů jsou tak výrazně ovlivněné. Na toxické kovy v půdách mokřadů a jejich chování má vliv několik faktorů – vlastnosti půdy, topografie, druhy rostlin a typ mokřadu [74]. Jedná se o tytéž faktory, které hrají roli v půdním ekosystému. Tato kapitola se zaměřuje na specifické faktory ovlivňující mobilitu a biodostupnost těžkých kovů v mokřadních ekosystémech, a to ve vztahu k půdnímu a vodnímu prostředí.

2.4.4.1. Vliv topografie půdy

Interakce mezi tokem a geomorfologií v mokřadu povodňového jezera vytváří složitý vzor různých typů mokřadů, což ovlivňuje rozložení znečišťujících látek. V porovnání s jezery v nížinách nebo na náhorních plošinách hraje topografie důležitou roli v prostorovém rozložení prvků v případě mokřadního ekosystému povodňového jezera, protože ovlivňuje zónové rozdělení rostlin a vlastností půdy [74, 78].

2.4.4.2. Vliv mikrobiální aktivity

Mikrobiální aktivita v půdě je klíčová pro zdraví mokřadů. Sehrává stěžejní roli v dynamice organické hmoty, koloběhu živin, udržování biodiverzity a biodegradaci znečišťujících látek, jelikož mění fyzikální a chemické vlastnosti půdy v mokřadech.

Klíčovou roli v imobilizaci těžkých kovů v mokřadních ekosystémech sehrávají sulfát–redukující bakterie (SRB). Jejich působením dochází k redukci sulfátů na sulfidy, které dále mohou reagovat s kovovými ionty za vzniku nerozpustných sulfidů kovů. Jejich mobilita a toxicita se tak snižuje a dochází k lokální akumulaci [100].

Biotické a environmentální faktory mají výrazný vliv na mikrobiální aktivitu v mokřadní půdě. Pokud hladina vody v mokřadech kolísá, dochází k ovlivnění mikrobiální aktivity a narušení mokřadů. Vlivem vysychání a opětovného zavodnění půdy dochází k výrazným změnám v pH a Eh. V důsledku může docházet ke změně složení a fungování mikrobiálních společenstev. Rostliny a mikrobiální společenstva v mokřadech působí jako producenti a dekompozitoři. Složení rostlinných druhů ovlivňuje specifické mikrobiální populace a jejich funkce. Dále, různé terénní rysy v mokřadech mají dopad na hydrologii mokřadů, vlastnosti půdy a rozložení rostlin a mikroorganismů [78].

2.4.4.3. Vliv rostlinných druhů

V ekosystémech, jako jsou mokřady, je tento vliv rostlinných druhů komplexnější. Vliv je složitější především z toho důvodu, že mokřadní ekosystémy jsou ovlivněny různými vodními režimy. Frekvence záplav a režim zatopení mají vliv na rozložení, rozsah typů mokřadů i na jejich velikost a heterogenitu. Stejně tak jako na růst, složení a biomasu mokřadní vegetace [75].

2.5. Interakce těžkých kovů a mikroplastů z konvenčních a biodegradabilních polymerů v životním prostředí

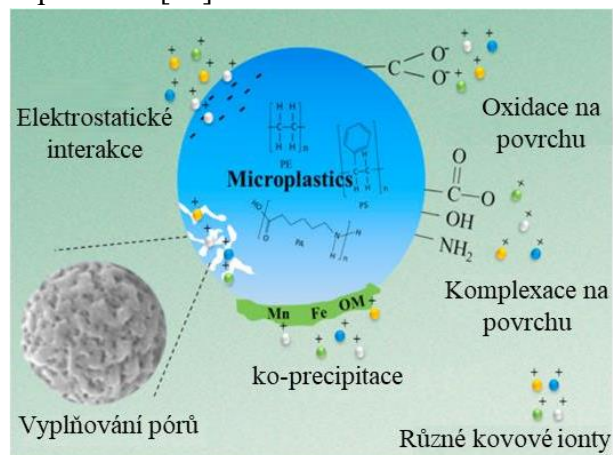
Těžké kovy jsou běžnými anorganickými kontaminanty v řekách. Interakce mezi MP a chemickými polutanty je řízena různými silami v životním prostředí. Interakce je významně ovlivňována různými environmentálními faktory – např. salinitou, pH a huminovými kyselinami (= látky, které vznikají rozkladem organické hmoty v půdě, sedimentech a vodních ekosystémech). Adsorpce kovů na MP je ovlivněna vlastnostmi samotných MP. Adsorpci této skupiny kovů (např. Pb, Cu, Cr a Cd) na různé typy MP (PE, PS, PVC), ovlivňuje více faktorů. Mezi faktory patří mimo jiné i fyzikálně–chemické vlastnosti kovů, mezi které patří iontový poloměr a náboj (Tabulka 7). Bylo zjištěno, že kovy s menším iontovým poloměrem a vyšším nábojem mohou vykazovat vyšší afinitu k povrchu MP ve vodním prostředí [84].

Tabulka 7: Fyzikálně–chemické vlastnosti těžkých kovů [90–92]

Kov	Iontový poloměr (nm)	Oxidační stavy	Adsorpční kapacita (mg/g)
Pb	0.120 (Pb^{2+})	+2, +4	200–1400
Zn	0,074 (Zn^{2+})	+2	50–300
Cu	0,072 (Cu^{2+})	+1, +2	50–300

MP mohou adsorbovat těžké kovy v mokřadních ekosystémech. Studie [85] uvádí, že jejich obsah často bývá vyšší než v sedimentech. Mobilita a transformace MP ve vodním prostředí může být adsorpcí těžkých kovů ovlivněna. Mezi hlavní mechanismy, kterými MP adsorbují těžké kovy, patří elektrostatické interakce, komplexace, hydrofobní interakce a povrchová difuze (Obrázek 12). Díky

elektrostatické interakce jsou ionty kovů přitahovány nabitým povrchem MP. Ty na svém povrchu nesou funkční skupiny (karbonylové či aminové skupiny), které umožňují tvorbu komplexů s ionty kovů. Organokovové sloučeniny nebo hydrofobní kovové komplexy a jejich adsorpce může být podporována hydrofobní povahou MP. Navíc, těžké kovy jsou schopny difundovat do povrchových vrstev MP, což může přispět k jejich zadržování v životním prostředí [85].



Obrázek 12: Schéma adsorpčních mechanismů těžkých kovů s mikroplasty (z *angl.* microplastics = mikroplasty), upraveno [85]

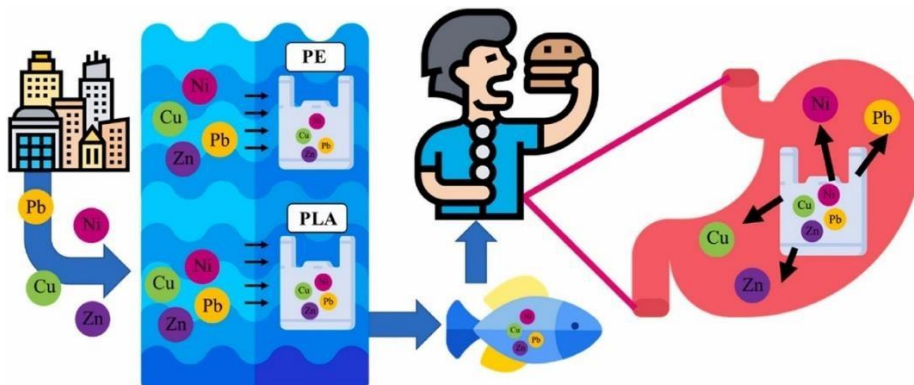
Kombinace MP a těžkých kovů může vést ke změně toxických účinků na organismy. Kombinaci popisují tři efekty – synergický, antagonistický a potencující. Synergický efekt popisuje situaci, kdy je kombinovaný účinek obou kontaminantů mnohem větší než součet účinků každých z nich samostatně. Antagonistický efekt je zase vysvětlen tak, že MP fungují jako nosiče těžkých kovů, které jsou adsorbovány na povrch a jejich koncentrace v prostředí je tak snížena, čímž se snižuje i toxicita pro organismy. Potenciace popisuje, když se k jedné chemické látce, která není toxická, přidá jiná látka, která toxicitu druhé látky výrazně zvýší [109].

V půdním prostředí mohou MP vázat kovy prostřednictvím stejných mechanismů (komplexace, elektrostatické interakce, hydrofobní interakce) jako ve vodním prostředí. Procesy mohou ovlivňovat mobilitu a biodostupnost kovů v půdě. Přítomnost MP v půdě může mít vliv na její fyzikálně–chemické vlastnosti a jejich změnou může ovlivnit chování těžkých kovů a mimo jiné jejich dostupnost pro rostliny a potenciální vstup do potravního řetězce. Navíc, kombinovaná kontaminace MP a toxických kovů může vyvolat synergické efekty či aditivní toxické účinky na půdní organismy [86]. Studie poukazuje na fakt, že po dlouhodobé kombinované kontaminaci může dojít ke zvýšení biodostupnosti kovů v půdách a dojít k ovlivnění půdního mikrobiálního společenstva a enzymatické aktivity. Zároveň poukazuje, že větší MP a kyselé, nízkoorganické a vysoce písčité půdy mohou biodostupnost těžkých kovů v půdách zvýšit [87].

MP vzniklé z biodegradabilních plastů mohou vykazovat vyšší afinitu k adsorpci těžkých kovů a organických sloučenin než MP pocházející z konvenčních plastů (na bázi fosilních paliv) [2, 89]. Vlivem větší měrné povrchové ploše, přítomností kyslíkatých funkčních skupin a nižší krystalinitě mohou mít výrazně vyšší schopnost těžké kovy adsorbovat. Navíc, biologicky rozložitelné plasty vykazují výraznější změny povrchových vlastností než konvenční MP po stárnutí. To mimo jiné dokazuje, že stárnutí sehrává rovněž důležitou roli v adsorpčních

mechanismech. Zaznamenána byla rovněž vyšší adsorpční kapacita pro těžké kovy právě u biodegradabilních MP [88].

BDP, široce využívány jako náhrada za konvenční plasty, mohou představovat hrozbu pro vodní i suchozemské organismy předtím, než se rozloží. Fungují jako vektory kontaminantů v potravním řetězci a např. Pb se může během 10 hodin zcela uvolnit do trávicího systému [2]. Schéma (Obrázek 13) ukazuje potenciální roli MP (z konvenčních i biodegradabilních polymerů) znečištění v ekosystémech včetně možné migrace kovů do organismů.



Obrázek 13: Schéma adsorpce a desorpce těžkých kovů na CPBs (z angl. Conventional plastic bags – plastové tašky z konvenčních polymerů) a BPBs (z angl. Biodegradable plastic bags – plastové tašky z biodegradabilních polymerů) v různých podmínkách prostředí [2]

2.6. Adsorpce – zásadní proces v osudu těžkých kovů v životním prostředí

Adsorpce je proces, při kterém dochází k hromadění molekul nebo iontů (adsorbát) z kapalně nebo plynné fáze na povrch pevné látky (adsorbent). Adsorpce jakožto klíčový faktor v mobilitě a biodostupnosti těžkých kovů v životním prostředí ovlivňuje, jak se vážou na různé povrchy. S tím je spojen i jejich transport, bioakumulace a jejich případné odstranění z prostředí. MP jsou jejich efektivními adsorbenty díky jejich chemickému složení, struktuře a povrchovým modifikacím. V kontextu interakce těchto dvou skupin polutantů tak adsorpce hraje zásadní roli [84].

Obecně se rozlišují dva hlavní typy adsorpce – fyzikální adsorpce (=fyzisorpce) nebo chemická adsorpce (=chemisorpce). Fyzisorpce je řízena slabými van der Waalsovými silami a děj je obvykle reverzibilní (=vratný). Při tomto ději nedochází k chemickým změnám adsorbovaných molekul a mohou tak být snadno desorbovány. Při chemisorpci dochází ke vzniku chemických vazeb mezi adsorbovanou látkou a povrchem adsorbentu. Jedná se o proces obvykle irreverzibilní (=nevratný) a vyžaduje vyšší aktivační energii než fyzisorpce. Množství adsorbované látky na pevný povrch lze určit na základě matematického vztahu (Rovnice 1). Výpočet množství adsorbovaného těžkého kovu q na sorbentu je založen na rozdílu mezi počáteční koncentrací c_0 a rovnovážnou koncentrací c_e kovu v roztoku, přičemž V je objem roztoku a m je hmotnost sorbentu. Tento vztah je běžně používán v literatuře, například v práci Vanderborghta a Van Griekena [106].

Rovnice 1: Výpočet množství adsorbované látky na pevný povrch

$$q = \frac{c_0 c_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

kde:

- q je množství adsorbovaného kovu na jednotku hmotnosti sorbentu (mg/g),
- c_0 je počáteční koncentrace kovu v roztoku (mg/dm³),
- c_e je rovnovážná koncentrace kovu v roztoku (mg/dm³),
- V je objem roztoku (dm³),
- m je hmotnost sorbentu (g).

Pro kvantitativní popis tohoto děje jsou používány různé izotermické modely. Jedná se o vyjádření mezi množstvím adsorbovaného materiálu a jeho koncentrací v rovnovážném stavu při konstantní teplotě. Mezi nejčastěji používané adsorpční izotermy, které popisují tento děj, patří Langmuirova, Freundlichova, Temkinova a Dubinin–Radushkevichova izotermy [101].

2.6.1. Langmuirův model adsorpční izotermy

Langmuirův model předpokládá, že rozložení reaktivních skupin na povrchu částic je homogenní a mezi adsorbovanými částicemi neprobíhá laterální interakce. Model je platný za podmínek, že adsorpce rozpuštěné látky probíhá v monomolekulární vrstvě. Dalšími podmínkami jsou, že povrch obsahuje konečný počet identických míst s jednotnou adsorpční energií a že nedochází k migraci adsorbátu v rovině povrchu. Používá se pro popis adsorpce kovových iontů, barviv a organických látek na pevné adsorbenty, tj. i MPs. Langmuirův model lze matematicky vyjádřit nelineárním (Rovnice 2) i lineárním (Rovnice 3) tvarem [102]:

Rovnice 2: Nelineární tvar Langmuirovy izotermy

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Rovnice 3: Lineární tvar Langmuirovy izotermy

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

kde:

- Q_e je rovnovážná adsorpční kapacita (mg/g)
- Q_0 je maximální kapacita adsorpce v monomolekulární vrstvě (mg/g)
- K_L je Langmuirova konstanta související s adsorpční energií (dm³/mg)
- C_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku (mg/dm³)

Důležitým parametrem modelu je separační faktor, který určuje povahu adsorpčního procesu (Rovnice 4)

Rovnice 4: Výpočet separačního faktoru

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

kde:

- C_0 je počáteční koncentrace adsorbátu (mg/dm^3) Interpretace tohoto parametru probíhá následovně:
- $R_L > 1 \rightarrow$ nepříznivá adsorpce
- $R_L = 1 \rightarrow$ lineární adsorpce
- $0 < R_L < 1 \rightarrow$ příznivá adsorpce
- $R_L = 0 \rightarrow$ ireverzibilní adsorpce

2.6.2. Freundlichův model adsorpční izotermy

Freundlichův model popisuje děj, kdy adsorbáty vytvářejí monomolekulární vrstvu na povrchu adsorbentu. Na rozdíl od Langmuirova modelu umožňuje i vícevrstvou adsorpci. Zároveň vyjadřuje heterogenitu povrchu modelu a exponenciální rozložení aktivních míst a jejich energií. Matematický popis je vyjádřen následovně (Rovnice 5, Rovnice 6) [102]:

Rovnice 5: Nelineární tvar Freundlichovy izotermy

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Rovnice 6: Lineární tvar Freundlichovy izotermy

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

kde:

- K_F je Freundlichova konstanta nebo maximální adsorpční kapacita (dm^3/mg),
- n je intenzita adsorpce nebo heterogenitu povrchu, která udává rozložení energie a heterogenitu adsorpčních míst.

Jedná se o mocninovou funkci. Tento typ byl pozorován na široké škále heterogenních povrchů, jako jsou silikáty, jíly, kovy, aktivní uhlí a polymery [102].

2.6.3. Temkinův model adsorpční izotermy

Temkinův model nebere v úvahu extrémně nízké a vysoké koncentrace. Zároveň předpokládá, že tepelná energie adsorpce všech molekul v adsorpční vrstvě neklesá konstantně, ale lineárně. Zároveň tak zohledňuje interakce mezi adsorbovanými molekulami a je vyjádřena rovnicí (Rovnice 7) [102]:

Rovnice 7: Rovnice Temkinovy izotermy

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (7)$$

kde:

- K_T je maximální vazebná energie nebo rovnovážná vazebná konstanta Temkinovy izotermy (dm^3/mol),
- b je konstanta Temkinovy izotermy související s teplem adsorpce (J/mol), R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

- T je absolutní teplota (K).

2.6.4. Dubinin–Radushkevichův model adsorpční izotermy

Dubinin–Radushkevichova izoterma je běžně používána k popisu adsorpčního mechanismu s Gaussovým rozdělením energie na heterogenním povrchu. Model často úspěšně popisuje adsorpční procesy při vysokých aktivitách sorbátu a v mezilehlých koncentracích. Lze ji matematicky vyjádřit (Rovnice 8) [103]:

Rovnice 8: Rovnice Dubinin–Radushkevichovy izotermy

$$\begin{aligned} q_e &= q_s \exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \\ \ln q_e &= \ln q_s - K_{ad}\varepsilon^2 \end{aligned} \quad (8)$$

kde:

- q_e je množství adsorbované látky v rovnováze (mg/g),
- q_s je teoretická maximální kapacita adsorpce (mg/g),
- K_{ad} je konstanta Dubinin–Radushkevichovy izotermy (mol^2/kJ^2),
- ε^2 je Dubinin–Radushkevichův parametr energie.

Tento model lze použít k rozlišení mezi fyzikální a chemickou adsorpcí kovových iontů. Střední volná energie adsorpce E (energie potřebná k odstranění molekuly z adsorpčního místa do nekonečna) se vypočítá následovně (Rovnice 9) [103]:

Rovnice 9: Výpočet střední volné energie adsorpce (kJ/mol)

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (9)$$

kde:

- B_{DR} je konstanta izotermy.

Hodnota energie E se často používá k určení, zda je charakter adsorpce fyzikální ($E < 8 \text{ kJ/mol}$) nebo chemický ($8 < E \text{ kJ/mol}$). Dubinin–Radushkevichův parametr energie lze vypočítat podle matematického vztahu (Rovnice 10) [103]:

Rovnice 10: Výpočet Dubinin–Radushkevichova parametru energie

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

kde:

- C_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu (mg/dm^3)
- R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T je absolutní teplota (K).

Tento model je charakteristický jeho teplotní závislostí. Pokud jsou adsorpční data získaná při různých teplotách znázorněna jako logaritmus rovnovážného množství adsorbátu ($\ln q_e$)

v závislosti na kvadrátu potenciální energie (ε^2) všechny odpovídající hodnoty leží na stejné křivce. Tato křivka, označovaná jako charakteristická křivka, umožňuje predikci adsorpčního chování systému nezávisle na teplotě [103].

2.7. Atomová adsorpční spektrometrie pro analýzu těžkých kovů

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je instrumentální technika, která se využívá k analýze prvků širokého spektra vzorků (např. biologické, klinické, environmentální, geologické aj.). Tato technika umožňuje kvantifikaci přibližně 70 prvků periodické tabulky, zejména kovů a polokovů [107]. Jedná se o jednu z nejrozšířenějších metod pro stopovou analýzu kovových prvků. AAS umožňuje detekci prvků již od stopových množství (v jednotkách ppb). Citlivost závisí na konkrétním prvku a podmínkách analýzy [108].

2.7.1. Princip atomové absorpční spektrometrie

Principem AAS je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu. Komponenta, která umožňuje převod atomů analytu do plynného stavu, se nazývá atomizátor. Tyto volné atomy, které se nachází v základním stavu a v plynné fázi, se po atomizaci vystavují specifickému elektromagnetickému záření, přičemž specifické atomy absorbují záření o určité vlnové délce světla. Tento světelný zdroj, kterým obvykle bývají lampy s charakteristickými délkami pro konkrétní prvek, prochází atomovým oblakem a fotony o určité vlnové délce jsou absorbovány atomy. Pro určitý druh atomů tak přináší charakteristická energetická hodnota fotonů. Množství absorbovaných fotonů, vyjadřováno jako absorbance A , je mírou množství stanovených atomů. Absorbance je přímo úměrná koncentraci analyzovaného prvku [104].

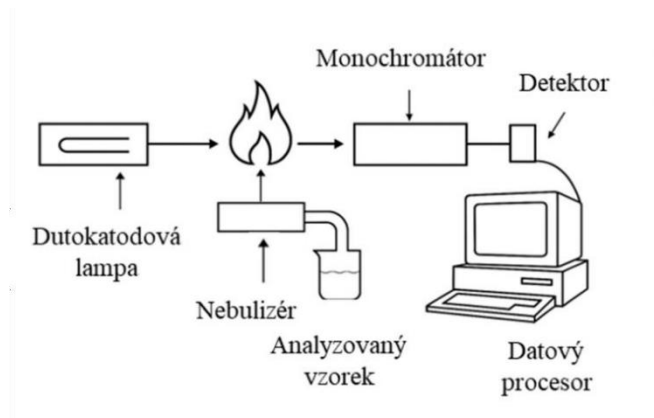
2.7.2. Typy atomové absorpční spektrometrie

Existuje několik typů AAS, které se liší zejména metodou atomizace analyzovaných prvků. Mezi nejčastější typy patří plamenová AAS (FAAS) a elektrotermická AAS (ETAAS). ETAAS umožňuje stanovení stopových až ultrastopových koncentrací (setiny až desítky ng/ml). Mezi další techniky, které jsou založené na generování páry (VGAAS, VG – z *angl.* vapour generation), patří AAS s generováním těkavých hydridů (HGAAS, HG – z *angl.* hydride generation) nebo AAS s generováním studených par (CVAAS, CV – z *angl.* cold vapour). Jednotlivé techniky rozlišuje způsob atomizace analytu, a tím i dosažitelná citlivost a detekční limity (LOD) [104].

Specifickým a hojně využívaným typem AAS, který byl využit v rámci experimentální práce, je plamenová AAS (FAAS) (Obrázek 14). Využívá se pro stanovení vyšších koncentrací (desetiny až desítky $\mu\text{g/ml}$) Základem je 6 komponentů – zdroj záření, plamenová cela, systém zavádění vzorku, monochromátor, detekční systém a výstup. Zdrojem záření obvykle bývá výbojka s dutou katodou (HCL). Z větší části je HCL liniovým zdrojem, přičemž každý kov nebo prvek, který má být analyzován, vyžaduje samostatnou lampu. [105]

Zavádění vzorku do atomizačního zařízení je obvykle prováděno pomocí pneumatického nebulizéru (zmlžovače). Vzorek je tryskou rozprašován do mlžné komory, odkud se společně se směsí paliva (např. acetylen, propan) a oxidovadla (např. vzduch, oxid dusný) nasává do plamene. Díky tomuto procesu je vzorek vystaven fázím sušení, odpaření, atomizace a případně ionizace [105].

Monochromátor je využíván pro selektivní měření požadované vlnové délky. Často se vyskytuje ve formě mřížky, která je schopna izolovat spektrální čaru odpovídající analyzovanému prvku od ostatních čar zářivého spektra zdroje. K detekci absorbovaného záření se využívá fotonásobič, který převádí signál na elektrický proud. Ten je přímo úměrný množství absorbovaného záření, a tím i koncentraci analyzovaného prvku [105].

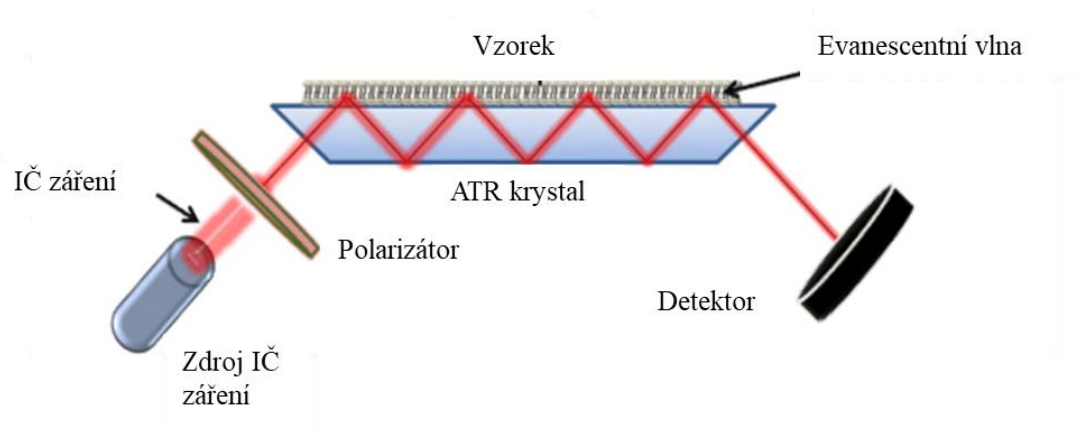


Obrázek 14: Schéma plamenové AAS, upraveno [111]

2.8. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací pro charakterizaci mikroplastů a půdy

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je analytická technika, která je založena na měření absorpce infračerveného záření, jež prochází materiálem, o různých vlnových délkách. Při průchodu tohoto záření vzorkem dochází ke změně rotačně–vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledkem analýzy je infračervené spektrum, které je závislostí energie na vlnové délce dopadajícího záření. Výsledné spektrum poskytuje informace o přítomnosti funkčních skupin a dalších chemických vlastnostech analyzovaného vzorku [119].

Specifickou modifikací FTIR je metoda zeslabené totální reflexe – ATR (angl. Attenuated Total Reflectance) (Obrázek 15). Umožňuje analýzu kapalných i pevných vzorků bez složité přípravy. Vzorek se umísťuje do kontaktu s krystalem o vysokém indexu lomu (např. ZnSe, AgCl, Si nebo Ge). Infračervené záření se odráží od povrchu krystalu, přičemž vzniká evanescentní vlna, která interaguje s povrchovou vrstvou vzorku. Tato interakce poskytuje spektrum charakteristické pro povrch vzorku, což umožňuje jeho detailní analýzu [119].



Obrázek 15: Schéma ATR. V rámci schématu je zahrnut i polarizátor, který slouží k řízení polarizace IČ záření. Polarizátor generuje paralelně a kolmo polarizovaný dopadající paprsek, upraveno [110]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie a materiály

- milliQ (z angl. Millipore – ultračistá) voda, Sigma-Aldrich
- kyselina dusičná (HNO₃) (65 % p.a.), PENTA
- Kalibrační standard roztoku olova; $c(\text{Pb}) = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$, Analytika s. r. o.
- Kalibrační standard roztoku olova; $c(\text{Zn}) = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$, Analytika s. r. o., ČMI CZ 9069 (1N)
- Kalibrační standard roztoku mědi; $c(\text{Cu}) = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$, Analytika s. r. o., ČMI CZ 9015 (1N)
- Polyhydroxybutyrát (PHB) ve formě prášku, dodaný Ústavem chemie a technologie ochrany životního prostředí (ÚCHTOŽP), Fakulty chemické VUT v Brně
- Půda č. š. 22 (0,5 mm) dodaná Ústavem chemie a technologie ochrany životního prostředí (ÚCHTOŽP), Fakulty chemické VUT v Brně

3.2. Použité přístroje a zařízení

- Laboratorní třepačka – orbitální třepačka Lauda Merci (model Orbital Shaker 3005, výrobce GFL)
- Vakuová filtrační aparatura – se skleněnou filtrační násadou a membránovými filtry o velikosti pórů 0,45 μm
- Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (FAAS) – model Solar M6, Thermo Analytic
- Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) – přístroj Alpha II (Bruker) s využitím modulu ATR

3.2.1. Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (FAAS)

Pro analýzu vodných roztoků těžkých kovů byla použita technika FAAS. Parametry analýzy (Tabulka 8) pro FAAS byly nastaveny pomocí softwaru SolarAA. Pro měření byla využita směs acetylen–vzduch. Šířka hořáku byla 50 mm. Měření bylo provedeno při laboratorní teplotě 20 °C.

Tabulka 8: Parametry pro analýzu vodných roztoků těžkých kovů

	Pb	Zn	Cu
Palivo	acetylen	acetylen	acetylen
Oxidovadlo	vzduch	vzduch	vzduch
Vlnová délka (nm)	217	213,9	324,8
Průtok plynu (dm ³ /min)	1,1	1,2	1,1
Výška hořáku (mm)	7	7	7

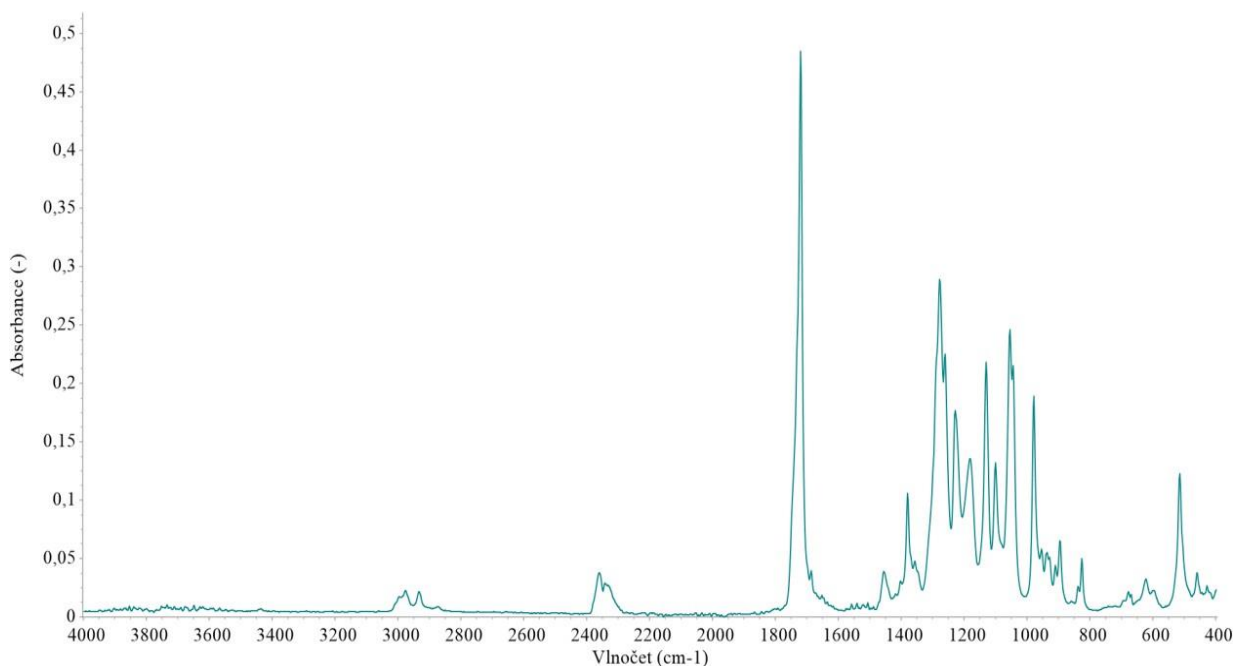
3.2.2. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Jako doplňková technika pro kvalitativní analýzu poly(3-hydroxybutyrátu) a půdy po adsorpčních experimentech byla využita metoda infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR). Měření probíhalo pomocí přístroje Alpha II (Bruker) s využitím modulu ATR. Vyhodnocení spekter probíhalo pomocí softwaru Opus 8.1. Byly nastaveny parametry analýzy (Tabulka 9).

Tabulka 9: Parametry pro měření vzorků PHB a půdy

Počet skenů	32
Vlnčet (cm^{-1})	4000–400
Čas skenování (s)	40
Rozlišení (cm^{-1})	4

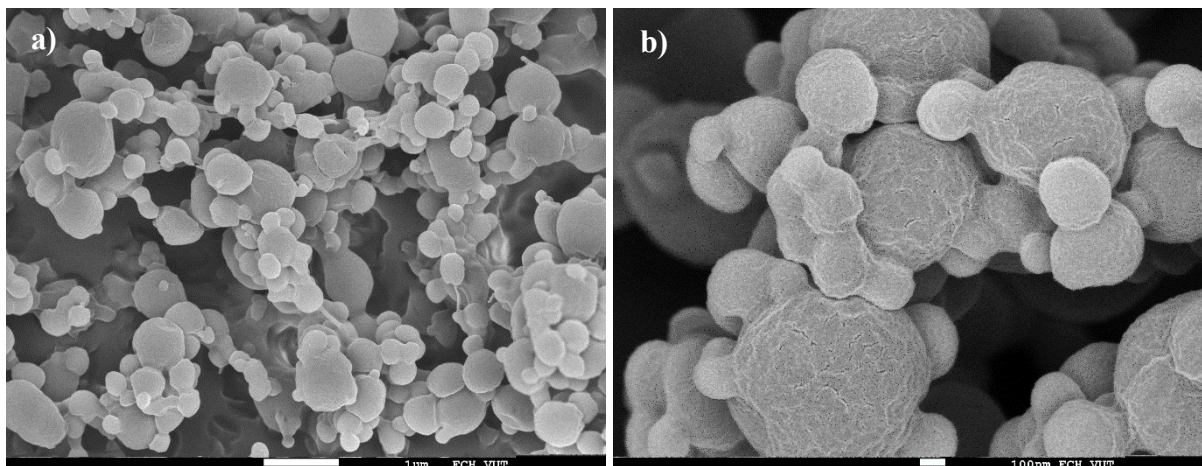
ATR–FTIR byla použita pro charakterizaci pevných materiálů – PHB (Obrázek 16) a půdy (Obrázek 18). Infračervené spektrum vyjadřuje závislost absorpce na vlnčetu (cm^{-1}).



Obrázek 16: Infračervené spektrum čistého PHB

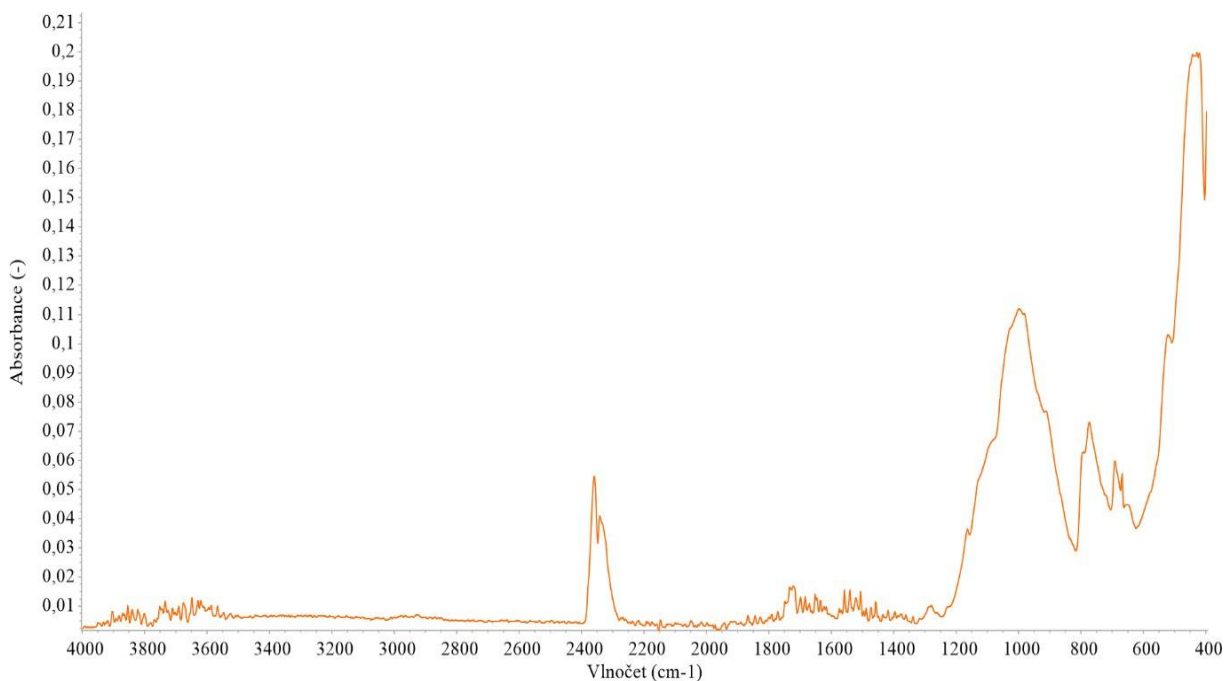
Intenzivní pás v oblasti 1721 cm^{-1} , který je pro molekulu PHB charakteristický, odpovídá vibraci karbonylové skupiny ($\text{C}=\text{O}$) v esteru. Kromě toho lze pozorovat absorpce mezi $1055\text{--}1278 \text{ cm}^{-1}$, jež odpovídají vibracím C-O vazeb v esterové skupině ($-\text{COO}-$) a potvrzují přítomnost esterových vazeb. V oblasti 1379 cm^{-1} lze pozorovat deformační vibraci CH_3 . Pás v oblasti $2900\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ popisuje valenční vibrace C-H ve vazbách CH_3 a CH_2 . Pásky pod 700 cm^{-1} mohou odpovídat skeletálním vibracím polymeru.

K detailnímu zobrazení povrchu vzorku PHB byl využit rastrovací elektronový mikroskop (SEM) (Obrázek 17).



Obrázek 17: PHB zvětšený a) 15 000×, b) 50 000×, analýza pomocí SEM (SEM–JEOL JSM7600F)

Povrch materiálu je při nižším zvětšení (Obrázek 17a) homogenní, morfologie částic je kulovitá. Při vyšším zvětšení (Obrázek 17b) je patrná jemná vrásčitá struktura na povrchu částic. Tyto mikropóry mohou naznačovat existenci různých sorpčních míst s odlišnou energií.



Obrázek 18: Infračervené spektrum půdy

Na IČ spektru půdy (Obrázek 18) lze pozorovat pás v oblasti 1722 cm^{-1} , jenž je typický pro karbonylovou skupinu ($\text{C}=\text{O}$) potvrzující přítomnost organických látek či huminových kyselin v půdě. Pásky pod 1000 cm^{-1} odpovídají vibraci $\text{Si}-\text{O}$ a ukazují na přítomnost jílu a křemičitanů. IČ spektrum tak potvrzuje přítomnost organických a minerálních látek.

3.3.Návrh experimentu

Cílem experimentální části bylo porovnat adsorpci vybraných těžkých kovů (Pb, Zn, Cu) na PHB v různých podmínkách a ověřit vliv půdy a polymeru v simulovaných mokřadních podmínkách.

Připraveny byly tři typy systémů:

- Systém 1: voda + PHB
- Systém 2: voda + půda (mokřadní systém)
- Systém 3: voda + půda + PHB (mokřadní systém s přítomností polymeru).

Adsorpční experimenty byly prováděny v plastových šroubovacích vzorkovnicích o objemu 40 ml. Do jednotlivých nádob byly naváženy definované hmotnosti PHB, půdy a jejich kombinace. Celková hmotnost pevné fáze činila 50 mg. V případě třetího systému (kombinace PHB a půdy) byly obě složky dávkovány ve stejném poměru, tedy 25 mg PHB a 25 mg půdy.

Do každého vzorku byl přidán vodný roztok kovu o známé koncentraci (Pb, Zn, Cu). Pro jednotlivé systémy byly použity následující modelové roztoky:

- Systém 1: PHB + roztok těžkého kovu
- Systém 2: půda + roztok těžkého kovu
- Systém 3: PHB + půda + roztok těžkého kovu.

Pro přípravu roztoků jednotlivých kovů byly použity následující koncentrace:

- Olovo (Pb): 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 a 40 mg/dm³
- Zinek (Zn): 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 15 a 20 mg/dm³
- Měď (Cu): 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 15 a 20 mg/dm³

Veškeré roztoky kovů byly připraveny s použitím deionizované vody typu Milli-Q. Voda byla pro účely adsorpčních experimentů mírně okyselena přídavkem HNO₃ o výsledné koncentraci 3 % (v/v) ke stabilizaci kovových iontů v roztoku. Všechny vzorky byly ponechány na třepačce po dobu 24 hodin při teplotě 20 °C a rychlosti otáčení 200 ot. /min.

Ke každému systému byl připraven blank (kontrolní vzorek) bez přítomnosti kovu, se kterým bylo manipulováno stejně jako se vzorky pro adsorpční experiment, tedy včetně třepání. Tyto vzorky sloužily k eliminaci možného vlivu samotných složek systému na výsledná měření.

Po 24 hodinách byly vzorky přefiltrovány pomocí filtrační aparatury s použitím membránových filtrů o velikosti pórů 0,45 μm, čímž došlo k oddělení pevné fáze (PHB, půda, PHB + půda) od kapalné fáze. Filtráty byly použity pro následnou analýzu kovů na FAAS. Data získaná z měření byla zpracována v programech Origin a Excel.

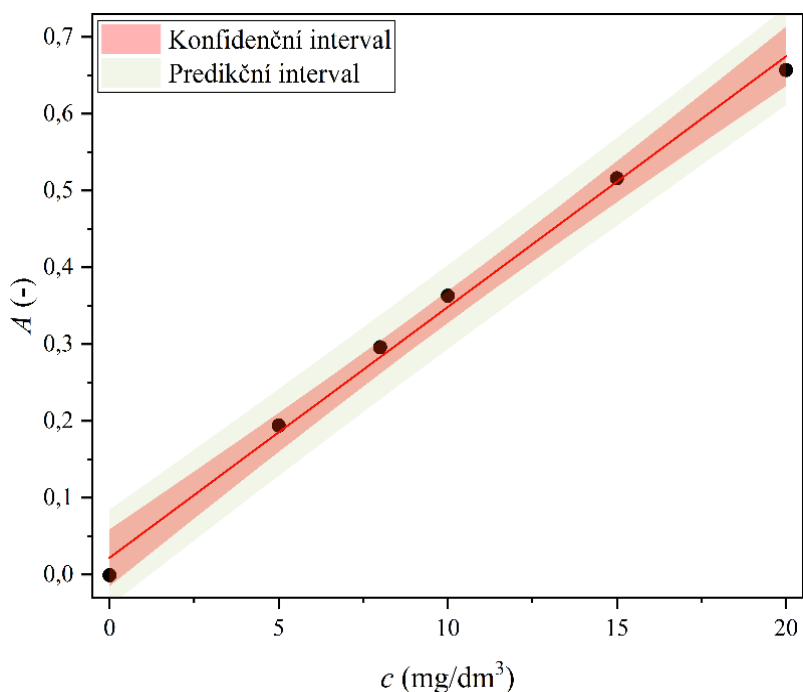
Pevné vzorky získané po filtraci byly nejprve sušeny na vzduchu při laboratorní teplotě pro minimalizaci interferencí způsobených přítomností vody, která může ovlivnit kvalitu FTIR spekter. Po úplném vysušení byly následně analyzovány pomocí ATR-FTIR za účelem charakterizace případných změn na povrchu sorbentu. Výsledky byly analyzovány pomocí softwaru Opus 8.1.

3.4. Kalibrace a zpracování dat

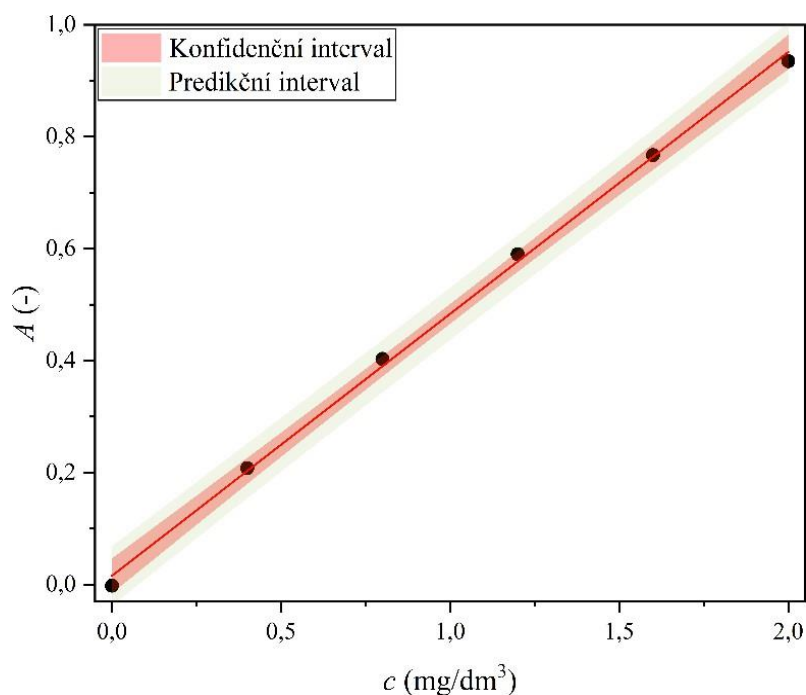
Před samotným stanovením kovů ve vzorcích byla provedena kalibrace AAS pro každý z analyzovaných prvků (Pb, Zn, Cu). Kalibrační křivky pro Pb (Obrázek 19), Zn (Obrázek 20) a Cu (Obrázek 21) vyjadřují závislost absorpance na koncentraci. Křivky byly připraveny z kalibračních roztoků o známých koncentracích. Jejich linearita byla ověřena pomocí regresní analýzy. Lineární regrese byla vyjádřena rovnicí přímky ve tvaru $y = ax + b$. Kalibrační roztoky s použitím standardů o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$ byly připraveny vždy v 3% roztoku kyseliny dusičné v ultračisté vodě MilliQ.

Sady kalibračních roztoků pro analyzované prvky měly následující koncentrace:

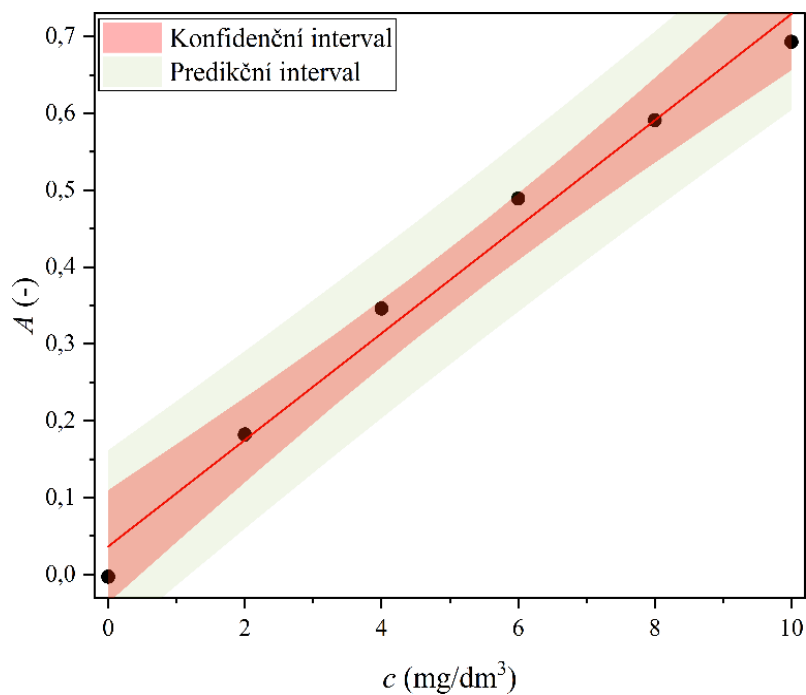
- Pb: 0, 5, 8, 10, 15, a 20 mg/dm^3
- Zn: 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 a 2 mg/dm^3
- Cu: 0, 2, 4, 6, 8, a 10 mg/dm^3



Obrázek 19: Kalibrační závislost olova



Obrázek 20: Kalibrační závislost zinku



Obrázek 21: Kalibrační závislost mědi

Pro validaci analytické metody se stanovuje limit detekce (LOD) a limit kvantifikace (LOQ). LOD je nejnižší koncentrace analytu, kterou je možno detekovat, ale nemusí být kvantifikována s přijatelnou přesností. Obvykle se stanovuje pomocí poměru signál/šum a určuje se na základě směrodatné odchylky šumu pozadí a parametrů regresní přímky. LOQ je nejnižší koncentrace analytu, kterou je možno spolehlivě kvantifikovat s dostatečnou přesností a precizností [112].

LOD a LOQ byly stanoveny z kalibrační křivky s lineární regresí ($y = ax + b$) na základě směrodatné odchylky. Směrodatná odchylka je parametr definující rozptýlení dat kolem regresní přímky (Rovnice 11). Tabulka 10 shrnuje parametry jednotlivých kalibračních křivek.

Rovnice 11: Výpočet směrodatné odchylky [112]

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - Y_i)^2}{n - 2}} \quad (11)$$

kde:

- y_i jsou skutečné naměřené hodnoty absorbance,
- Y_i jsou hodnoty absorbance vypočítané z regresní rovnice,
- n je počet datových bodů.

Pomocí směrodatné odchylky je možné určit LOD (Rovnice 12) a LOQ (Rovnice 13).

Rovnice 12: Výpočet limitu detekce [112]

$$LOD = 3 \cdot s_{y,x} \quad (12)$$

Rovnice 13: Výpočet limitu kvantifikace [112]

$$LOQ = 10 \cdot s_{y,x} \quad (13)$$

Tabulka 10: Parametry kalibračních křivek pro Pb, Zn a Cu

	Pb	Zn	Cu
Směrnice a	0,0327 ± 0,0011	0,4678 ± 0,0092	0,0693 ± 0,0044
Úsek b	0,0218 ± 0,0133	0,0157 ± 0,0112	0,0366 ± 0,0264
Koeficient korelace R	0,9976	0,9985	0,9844
Koeficient determinace R^2	0,9951	0,9981	0,9805
LOD (mg/dm ³)	0,0538	0,0463	0,1095
LOQ (mg/dm ³)	0,1794	0,1543	0,3650

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Adsorpční experimenty

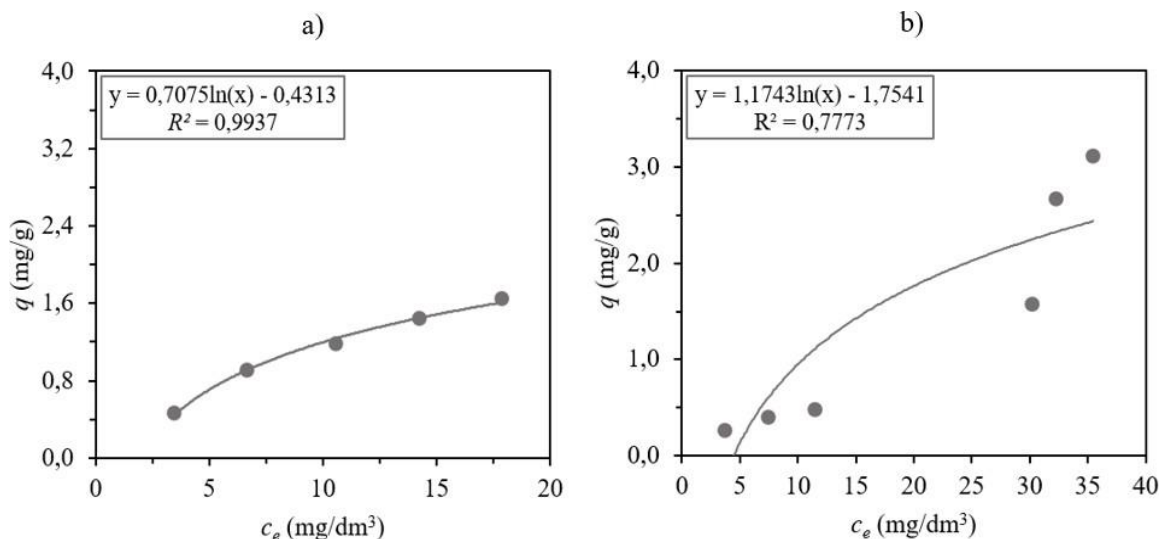
Tato kapitola se věnuje interpretaci výsledků sorpčních experimentů, které probíhaly ve třech odlišných systémech. Hlavním cílem bylo posoudit míru adsorpce jednotlivých kovů na biodegradabilní polymer PHB a zhodnotit vliv složení prostředí na sorpční vlastnosti. Výsledky byly dále zpracovány pomocí adsorpčních izoterem (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich), z nichž byly získány klíčové parametry pro interpretaci sorpčního mechanismu.

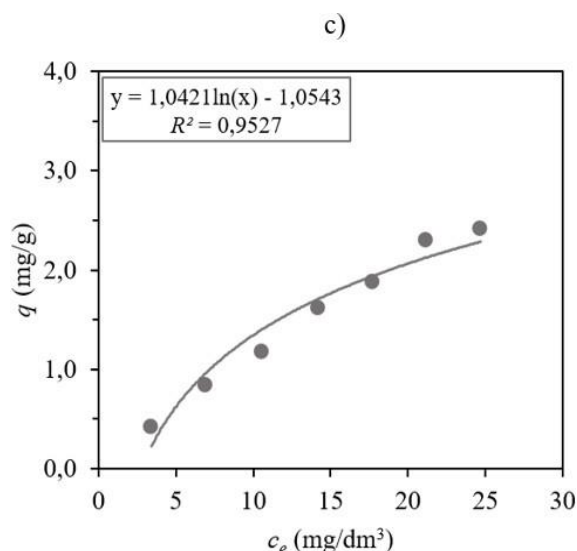
Před samotným modelováním adsorpčních izoterem bylo v některých případech nutné přistoupit k úpravě experimentálních dat. Z důvodu extrémně nízké sorpce, kolísavých hodnot nebo zřetelného narušení tvaru izotermy byly vybrané body, zejména v oblasti nižších počátečních koncentrací, z analýzy eliminovány. Tento postup byl uplatněn konzistentně napříč všemi systémy a prvky a měl za cíl zajistit spolehlivé stanovení parametrů jednotlivých modelů. Podobný přístup je běžný v oblasti studia sorpčních jevů a odpovídá metodickým doporučením uvedeným v odborné literatuře [113].

4.1.1. Adsorpce olova

Níže jsou znázorněny grafy adsorpčních izoterem (Obrázek 22), které jsou závislostí množství adsorbovaného kovu (mg/g) na rovnovážné koncentraci (mg/dm³). Množství adsorbovaného kovu bylo určeno ze vztahu viz Rovnice 1. Maximální adsorpce (q_{max}) Cu rostla v pořadí:

1. systém (1,6504 mg/g) < 3. systém (2,4150 mg/g) < 2. systém (3,1101 mg/g).



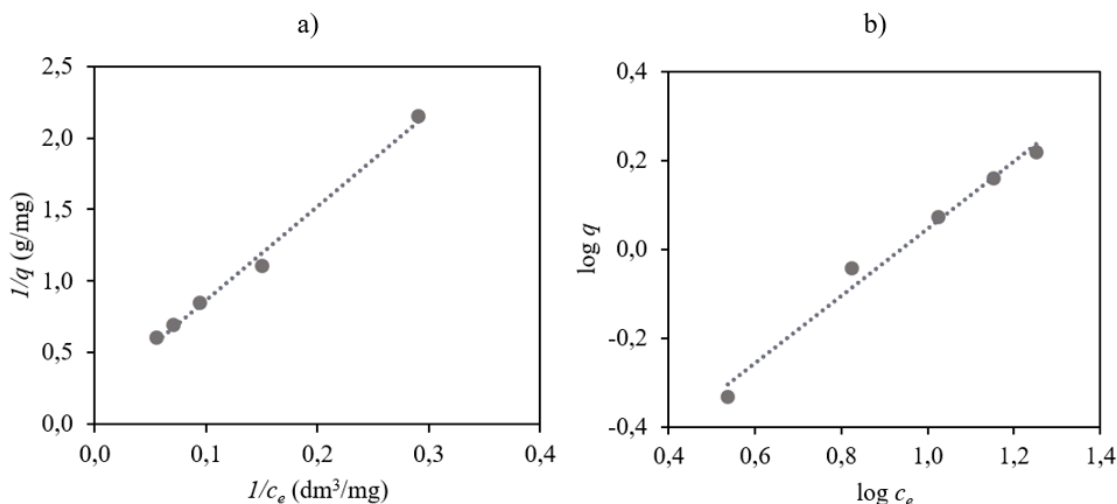


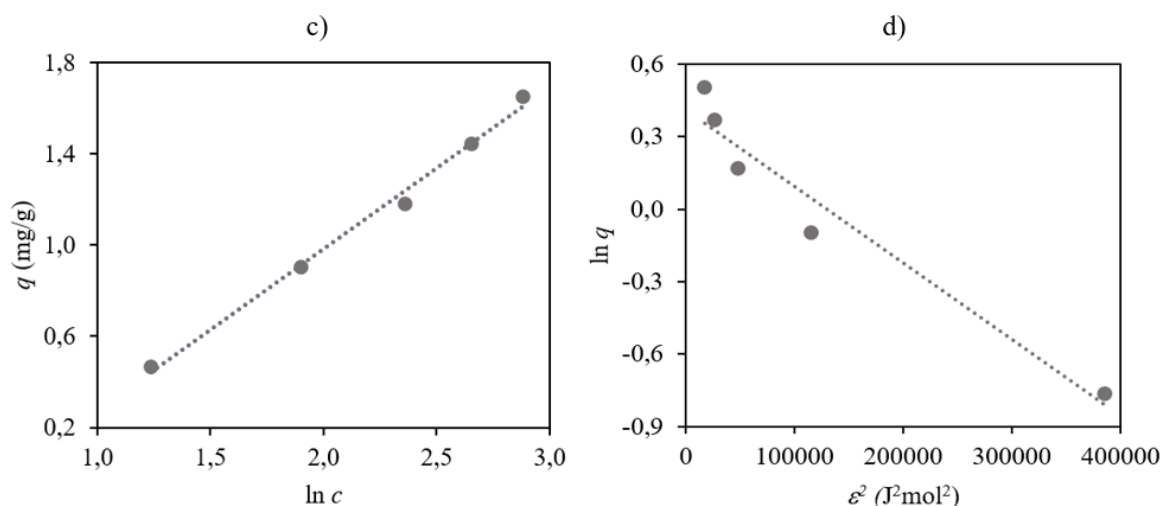
Obrázek 22: Adsorpční izotermny Pb pro a) 1. systém, b) 2. systém, c) 3. systém

Ve všech systémech je patrný růst adsorpce s rostoucí koncentrací Pb, přičemž míra adsorpce se lišila v závislosti na typu prostředí. Nejvyšší adsorpční kapacitu lze pozorovat ve 2. systému (adsorpce Pb na půdu v rámci mokřadního systému). Adsorpční izotermny naznačují rozdílný vliv daného prostředí na sorpční vlastnosti PHB vůči Pb.

V případě 3. systému, který je kombinací PHB a půdy jakožto sorbentů, lze předpokládat kompetici mezi jednotlivými vazebnými místy, která tyto dva sorbenty nabízí. Patrná je totiž nižší maximální adsorpční kapacita q_{max} než v případě sorpce Pb v 2. systému, kde se nachází pouze půda jakožto sorbent Pb.

Pro modelování adsorpčních procesů Pb na PHB byly zvoleny čtyři izotermní modely, a to Langmuirova, Freundlichova, Temkinova a Dubinin–Radushevichova izotermny. Každý z těchto modelů poskytuje jiný vzhled do povahy adsorpčního procesu. Z lineárních tvarů těchto modelů (Obrázek 23) byly pomocí lineární regrese vypočteny jejich parametry, které následně sloužily k popisu adsorpčního procesu a k vyhodnocení vhodnosti jednotlivých modelů pro daný systém (Tabulka 11). Stejný postup byl uplatněn i pro ostatní prvky. V Tabulce jsou uvedeny vypočtené parametry jednotlivých modelů spolu s koeficientem determinace R^2 , který slouží k posouzení kvality fitu a vhodnosti daného modelu pro popis sorpčního chování v jednotlivých systémech.





Obrázek 23: Linearizované tvary adsorpčních izoterem Pb (1. systém): a) Langmuirova; b) Freundlichova; c) Temkinova; d) Dubinin–Radushevichova

Nejvhodnější model pro popis adsorpce Pb na PHB (1. systém) na základě koeficientu determinace je Temkinův model ($R^2 = 0,9937$). To naznačuje, že mohlo docházet k postupnému obsazování míst s klesající adsorpční energií. Langmuirův model se ukazuje jako nevhodný pro popis adsorpce Pb, a to především v rámci 3. systému, jelikož získaný parametr q_{max} výrazně nekoreluje s experimentální q_{max} . Tento výsledek odráží skutečnost, že 3. systém obsahuje půdu a PHB jakožto sorbenty. Předpokládá se tak heterogenní charakter adsorpce a pro tento systém se i na základě získaných parametrů jako vhodnější model jeví Freundlichův ($R^2 = 0,9964$). V systému tak může docházet ke kompetici o vazebná místa a redistribuci Pb mezi oba sorbenty. Tento model se osvědčil i u adsorpce Pb na půdu (2. systém, $R^2 = 0,9263$), což potvrzuje její heterogenní charakter.

Tabulka 11: Parametry izoterem pro Pb v rámci všech systémů

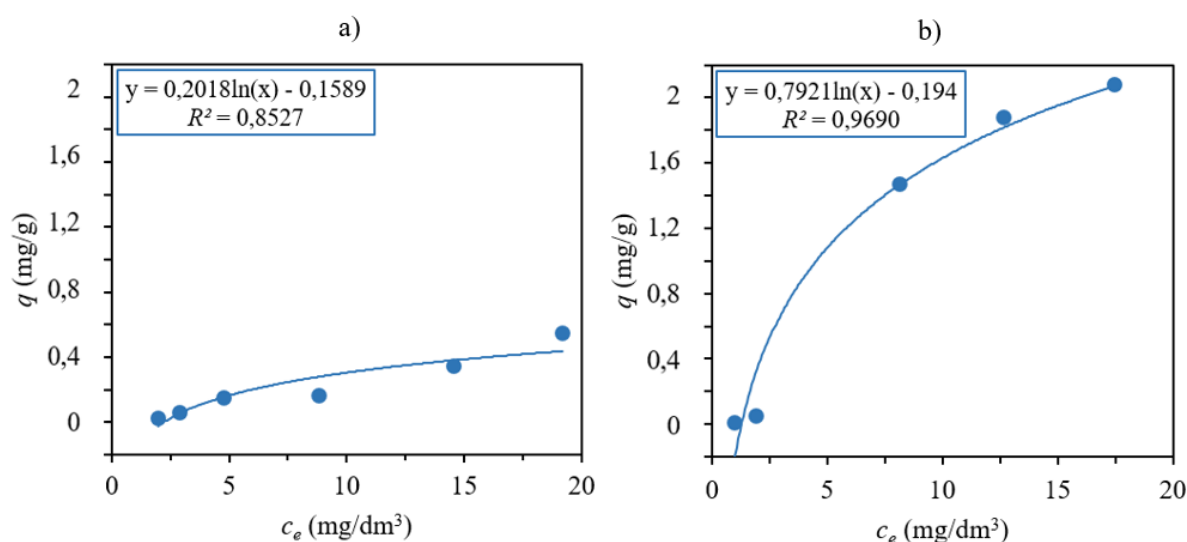
Model	Parametr	1. systém	2. systém	3. systém
Langmuir	q_{max} (mg/g)	4,6974	3,9796	12,9989
	K_L (dm ³ /mg)	0,0325	0,0180	0,0098
	R_L	0,8677	0,9333	0,8874
	R^2	0,9933	0,9103	0,9992
Freundlich	$1/n$ (mg/g)	1,3190	0,9717	1,1104
	n	0,7582	1,0903	0,9006
	K_f (dm ³ /mg)	0,1943	0,0491	0,1426
	R^2	0,9834	0,9263	0,9964
Temkin	K_T (dm ³ /mg)	1,8582	4,0073	2,9470
	b_T (kJ/mol)	1,7344	3,1167	2,6647
	B	1,4045	0,7816	0,9142
	R^2	0,9937	0,7773	0,9527

	q_{max} (mg/g)	1,5081	1,5233	1,9093
Dubinin–Radushkevich	B_{DR} (mol ² /kJ ²)	3,1642	5,9229	4,1821
	E (kJ/mol)	0,3975	0,2906	0,3458
	R^2	0,9459	0,5566	0,8478

4.1.2. Adsorpce zinku

Adsorpce Zn v různých systémech (Obrázek 24) ukázala zásadní rozdíly v sorpční kapacitě a chování jednotlivých složek. Nejvyšší sorpce byla pozorována v systému s půdou (2. systém), kde maximální hodnota dosáhla 2,08 mg/g. Pořadí experimentálně zjištěné q_{max} bylo následující:

3. systém (0,6071 mg/g) < 2. systém (0,6071 mg/g) < 1. systém (0,2918 mg/g).



Obrázek 24: Adsorpční izotermy Zn pro a) 1. systém, b) 2. systém

Kombinovaný systém mokřadu a PHB (systém 3) vykazoval velmi nízkou a nepravidelnou sorpci Zn. Naměřené koncentrace po sorpci vykazovaly vysokou variabilitu a často nereálné hodnoty, což znemožnilo relevantní izotermní modelování. Z tohoto důvodu nebyl systém 3 dále hodnocen. Možným vysvětlením je interakce PHB s půdní matricí, která může blokovat aktivní sorpční místa. Tato pozorování poukazují na složitost interakcí mezi organickými polymery, půdou a kovovými ionty.

V rámci systémů byly vyhodnoceny příslušné parametry (Tabulka 12). U sorpce Zn na PHB (1. systém) se jako vhodnější ukázal Freundlichův model ($R^2 = 0,9478$), což může souviset s větší pohyblivostí tohoto iontu (např. oproti Pb má nižší iontový poloměr) a schopností vázat se na různě dostupná místa polymerní matrice o různé vazebné energii. Na základě charakterizace materiálu PHB byla patrná jemná vrásčitá struktura, která může s touto skutečností souviset. Navíc, PHB má kromě karbonylových skupin i amorfní a krystalické zóny, které mohou adsorbovat Zn různými mechanismy. Freundlichův a Temkinův modely ($R^2 = 0,9625$ a $0,9690$) nejvhodněji popisují charakter adsorpce Zn na půdu (2. systém) a potvrzují heterogenitu povrchu s odlišnou energií míst na adsorbentu.

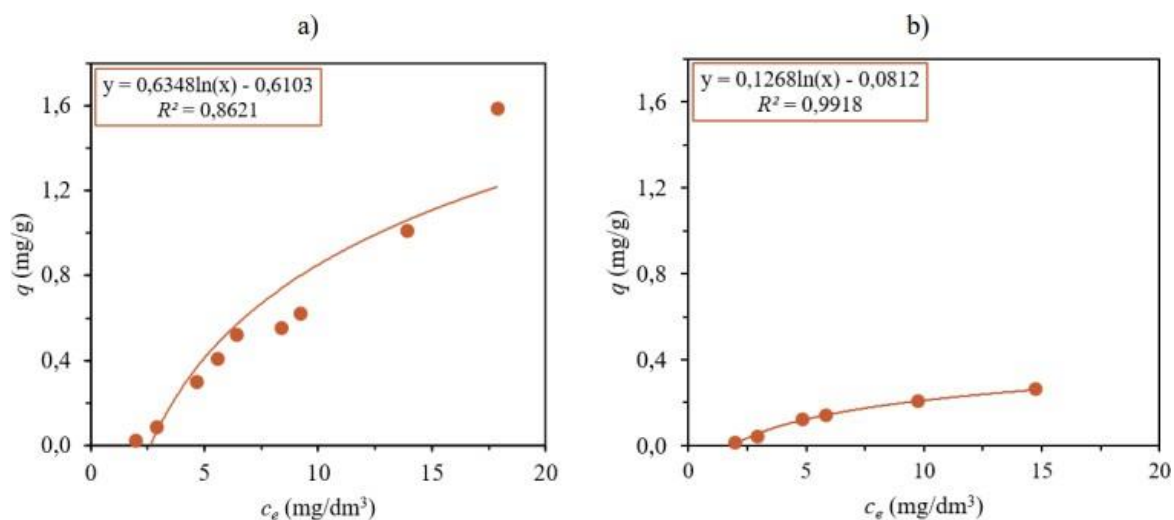
Tabulka 12: Parametry izoterem pro Zn v rámci systémů 1 a 2

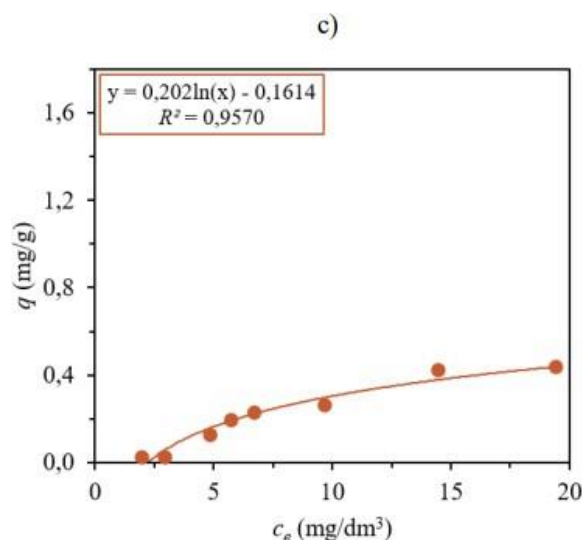
Model	Parametr	1. systém	2. systém
Langmuir	q_{max} (mg/g)	0,2237	0,0475
	K_L (dm ³ /mg)	0,0568	0,1295
	R_L	0,9875	0,9939
	R^2	0,9122	0,8753
Freundlich	$1/n$ (mg/g)	0,8151	0,4794
	n	1,2269	2,0859
	K_f (dm ³ /mg)	0,0142	0,0094
	R^2	0,9478	0,9625
Temkin	K_T (dm ³ /mg)	2,5724	1,3335
	b_T (kJ/mol)	0,5764	1,9912
	B	4,2263	1,2234
	R^2	0,8527	0,9690
Dubinin–Radushkevich	q_{max} (mg/g)	0,3212	1,4912
	B_{DR} (mol ² /kJ ²)	2,7683	2,0586
	E (kJ/mol)	0,4250	0,4928
	R^2	0,8889	0,9273

4.1.3. Adsorpce mědi

Nejvyšší dosaženou adsorpci lze pozorovat v 1. systému (adsorpce Cu na PHB). Adsorpční izotermy (Obrázek 25) naznačují rozdílný vliv daného prostředí na sorpční vlastnosti PHB vůči Cu. Experimentálně stanovená maximální adsorpce (q_{max}) Cu rostla v pořadí:

2. systém (0,2615 mg/g) < 3. systém (0,4379 mg/g) < 1. systém (1,5877 mg/g)





Obrázek 25: Adsorpční izotermy Cu pro a) 1. systém, b) 2. systém; c) 3. systém

Na základě izotermních modelů bylo možné určit příslušné parametry (Tabulka 13).

Pro 1. systém nejlépe vyhovuje model Dubinin–Radushkevichův ($R^2 = 0,9428$), který nepředpokládá homogenní povrch ani konstantní sorpční potenciál. Shoda modelu s daty může naznačovat, že PHB se svou jemně vrásčitou strukturou vykazuje různorodý specifický povrch. V důsledku toho může docházet k různým sorpčním mechanismům Cu, který se navíc oproti Pb vyznačuje nižším iontovým poloměrem. Langmuirův model se opět ukázal jako méně vhodný pro popis adsorpce na základě podhodnocené q_{max} a relativně nízké shodě s daty napříč 1. – 3. systémem ($R^2 = 0,8753$; $0,9047$ a $0,8842$). U 2. a 3. systému se jako nejvhodnější ukázal Temkinův model ($R^2 = 0,9918$ a $0,9570$), což potvrzuje heterogenitu půdy, případně kombinaci půdy s PHB, tedy sorbentu s místy o různých vazebných energiích.

Tabulka 13: Parametry izoterem pro Cu v rámci všech systémů

Model	Parametr	1. systém	2. systém	3. systém
Langmuir	q_{max} (mg/g)	0,0475	0,0798	0,1338
	K_L (dm³/mg)	0,1295	0,0934	0,0711
	R_L	0,9939	0,9926	0,9906
	R^2	0,8753	0,9047	0,8842
Freundlich	$1/n$ (mg/g)	0,5613	0,7233	0,7056
	n	1,7812	1,3826	1,4173
	K_f (dm³/mg)	0,0128	0,0090	0,0101
	R^2	0,9277	0,9048	0,8863
Temkin	K_T (dm³/mg)	2,9593	1,9141	2,3268
	b_T (kJ/mol)	1,7937	0,3113	0,5143
	B	1,3581	7,8241	4,7366
	R^2	0,8621	0,9918	0,9570

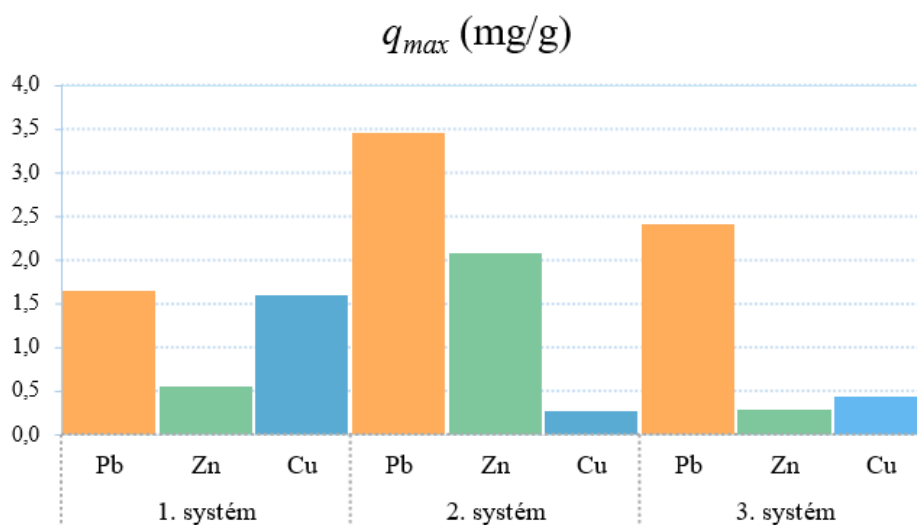
Dubinin–Radushkevich	q_{max} (mg/g)	0,9057	0,2322	0,3206
	B_{DR} (mol ² /kJ ²)	0,3893	2,8684	3,1509
	E_A (kJ/mol)	0,3584	0,4175	0,3984
	R^2	0,9428	0,9725	0,8410

4.2.Srovnání adsorpce Cu, Zn a Pb napříč všemi systémy

Pro komplexní zhodnocení sorpčních charakteristik byly výsledky experimentů shrnuty do srovnávací tabulky (Tabulka 14) a vizualizovány pomocí grafů (Obrázek 26). Ty zachycují maximální sorpční kapacitu (q_{max}) a energii adsorpce (E_A) jednotlivých kovů (Pb, Zn, Cu) napříč všemi systémy. Lze tak porovnat sorpční chování jednotlivých prvků a identifikovat trendy napříč prostředím.

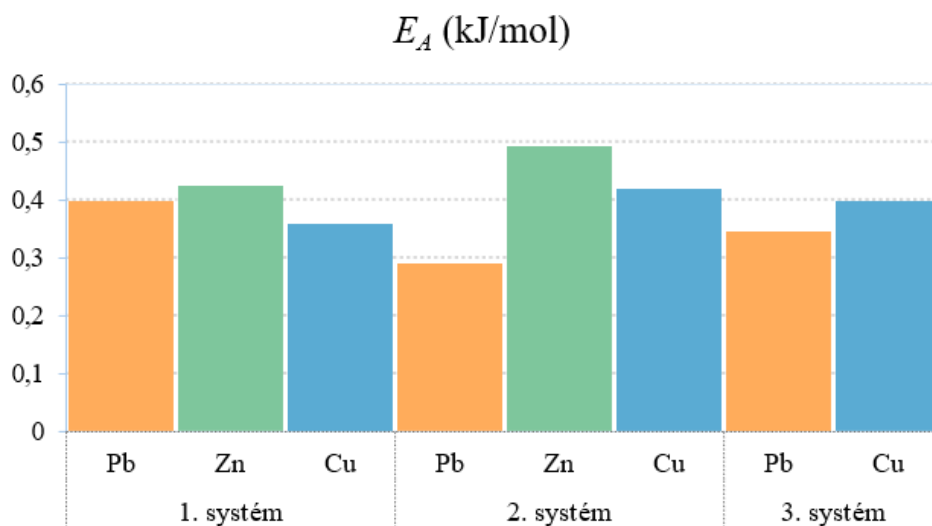
Tabulka 14: Hodnoty experimentálně naměřené maximální adsorpce a energie adsorpce

Systémy	Prvek	q_{max} (mg/g)	E_A (kJ/mol)
1. systém	Pb	1,6504	0,3975
	Zn	0,5464	0,4250
	Cu	1,5877	0,3584
2. systém	Pb	3,1101	0,2905
	Zn	2,0803	0,4928
	Cu	0,2615	0,4175
3. systém	Pb	2,4145	0,3458
	Zn	0,2918	–
	Cu	0,4379	0,3984



Obrázek 26: Porovnání maximální adsorpce napříč všemi systémy

Nejvyšší naměřená adsorpce Pb byla zaznamenána při sorpci na půdu v samostatném systému (2. systém), kde dosáhla hodnoty 3,1101 mg/g. Tento výsledek odráží vysokou afinitu Pb k půdní matici. Také Zn vykazovalo nejvyšší adsorpci právě v půdním systému (2,0803 mg/g), zatímco v 1. a 3. systému byla adsorpce výrazně nižší, což může naznačovat slabší interakci s PHB nebo kombinovaným sorbentem. V případě Cu byla nejvyšší adsorpce dosažena na PHB (1. systém) s hodnotou 1,5877 mg/g, v rámci 2. a 3. systému byla nižší (0,4175 mg/g a 0,3984 mg/g). Charakter adsorpce Cu se tak v porovnání s Pb a Zn výrazně lišil.



Obrázek 27: Porovnání energie adsorpce napříč všemi systémy

Nejvyšší energie adsorpce byla zaznamenána u Zn, přičemž maximální hodnota byla dosažena ve 2. systému ($E_A = 0,4928$ kJ/mol). Tento výsledek naznačuje, že Zn může vytvářet nejstabilnější sorpční komplexy, zejména v interakci s půdní maticí ve srovnání s ostatními studovanými prvky. Nejvyšší adsorpční energie u Pb byla naopak zpozorována v 1. systému ($E_A = 0,3975$ kJ/mol). Adsorpční energie Cu byla relativně konzistentní napříč všemi systémy, přičemž nejvyšší hodnoty nabyly ve 2. systému ($E_A = 0,4175$ kJ/mol). Ve všech případech se potvrdil fyzikální charakter adsorpce.

Pro hodnocení vhodnosti izotermických modelů byla zvolena kritéria shody pomocí koeficientu determinace (R^2). Tabulka 15 shrnuje výsledky pro jednotlivé systémy a kovy.

Výsledky ukazují, že pro Pb se v 1. systému (adsorpce na PHB) jako nejvhodnější model jeví Temkinův model ($R^2 = 0,9937$), zatímco ve 2. systému (adsorpce na půdu) to je model Freundlichův ($R^2 = 0,9263$). Ve 3. systému (adsorpce na kombinovaný systém) poskytl nejlepší shodu Langmuirův model ($R^2 = 0,9992$). Přestože Langmuirův model vykazoval dobrou shodu s daty, nesoulad s parametry lze vysvětlit heterogenní povahou kombinovaného sorbentu, která neodpovídá předpokladům Langmuirova modelu o homogenním povrchu a monovrstvové adsorpci. Tento model vykazoval vysokou shodu i u 1. systému ($R^2 = 0,9933$), což může naznačovat výraznou afinitu Pb ke specifickým sorpčním místům, přičemž stále přetrvává určitá variabilita sorpčních energií. Pb má ve srovnání Zn a Cu vyšší iontový poloměr, což může dále podporovat vznik silnějších vazeb na specifická místa.

U Zn byl jako nejvhodnější model ve 2. systému identifikován Temkinův model ($R^2 = 0,9690$), zatímco v 1. systému lépe odpovídal Freundlichův model ($R^2 = 0,9478$).

Adsorpci Cu v 1. systému nejlépe vystihl Dubinin–Radushkevichův model ($R^2 = 0,9428$), zatímco ve 2. a 3. systému byl charakter adsorpce nejlépe popsán Temkinovým modelem ($R^2 = 0,9918$ a $0,9570$). Tyto modely mohou reflektovat heterogenitu sorpčních míst s rozdílnými energetickými parametry v daných systémech. Vzhledem k menším iontovým poloměrům Zn a Cu lze předpokládat vyšší citlivost těchto kovů na jemné změny sorpčních energií na povrchu PHB. Interakce se širším spektrem aktivních míst s odlišnou energetickou charakteristikou je tak pravděpodobnější.

Výsledky ukazují, že vhodnost izotermního modelu je ovlivněna nejen typem adsorbovaného kovu a jeho fyzikálně–chemickými vlastnostmi, ale také složením sorpčního systému. Nejvyšší míra shody v modelech byla pozorována ve 2. systému (Freundlichův a Temkinův modely) což naznačuje, že při adsorpci Pb, Zn a Cu na půdní matrici dochází k vazbě na různá aktivní místa s rozmanitými energetickými charakteristikami.

Tabulka 15: Shrnutí nejvhodnějších modelů pro těžké kovy v rámci všech systémů na základě koeficientu determinace

Systémy	Prvek	Model	R^2
1. systém	Pb	Temkin	0,9937
	Zn	Freundlich	0,9478
	Cu	Dubinin–Radushkevich	0,9428
2. systém	Pb	Freundlich	0,9263
	Zn	Temkin	0,9690
	Cu	Temkin	0,9918
3. systém	Pb	Langmuir	0,9992
	Zn	–	–
	Cu	Temkin	0,9570

Vhodnost jednotlivých modelů byla hodnocena nejen na základě korelačních koeficientů (R^2), ale také prostřednictvím významných parametrů.

Langmuirova izoterma umožňuje pomocí bezrozměrné separační konstanty R_L posoudit, zda je adsorpce příznivá. Pokud je hodnota R_L v rozmezí 0–1, značí to příznivou adsorpci. Ve všech systémech a pro všechny kovy byla adsorpce příznivá. K_L neboli afinitní konstanta byla většinou vyšší v 1. systému (jmenovitě adsorpce Pb a Cu na PHB), což značí vyšší afinitu sorbentu vůči těmto kovům. Nejvyšší byla u Cu ($0,1295 \text{ dm}^3/\text{mg}$). Maximální adsorpční kapacita q_{max} vykazovala výrazné odchylení od experimentálně stanovené q_{max} . Tento model, který předpokládá adsorpci na homogenní sorpční místa s konstantní energií, se jeví jako méně vhodný pro popis adsorpční povahy těchto systémů.

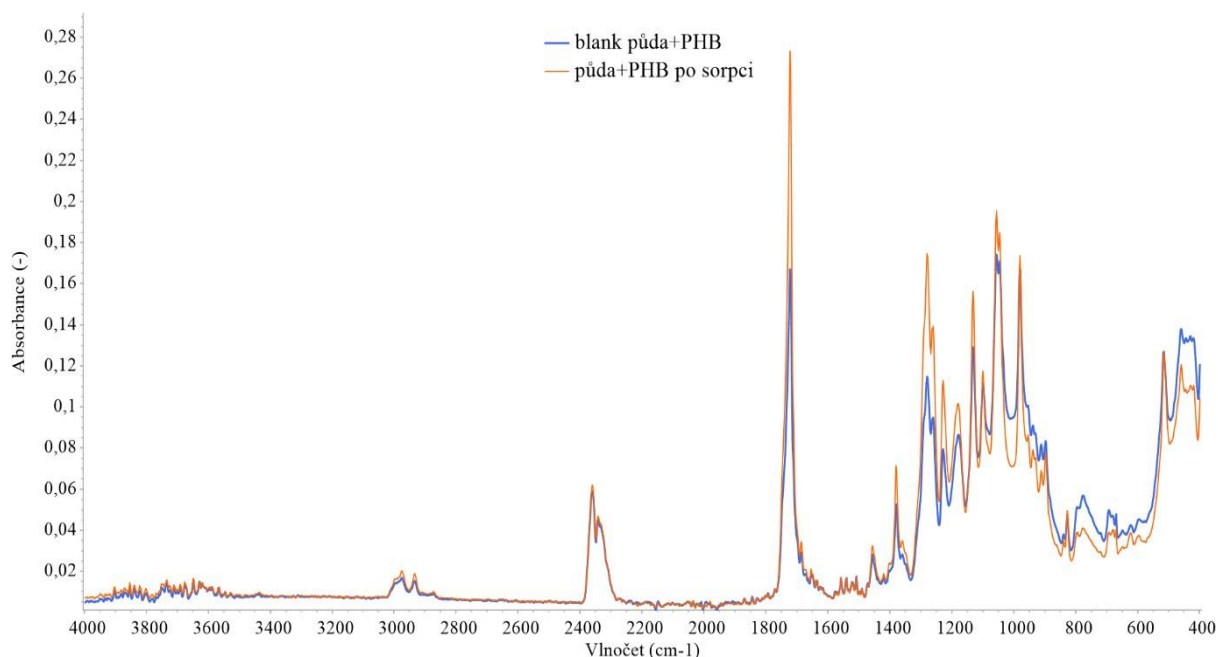
Freundlichova izoterma poskytuje parametry n a $1/n$, které souvisí s intenzitou adsorpce a heterogenitou sorbentu. Hodnota $n < 1$ zpravidla naznačuje nepříznivou nebo slabě vyvinutou adsorpci, zatímco $n > 1$ svědčí o adsorpci příznivé. Nejvyšší hodnota n byla zaznamenána u Zn v 2. systému (půda, $n = 2,0859$). Parametr $1/n$ byl nejnižší u 2. systému pro Pb a Zn (0,9717 mg/g a 0,4794 mg/g), zatímco pro Cu to byl 1. systém (PHB; 0,5613 mg/g). Nižší hodnota parametru značí vyšší afinitu prvků k sorbentům. Tento výsledek může naznačovat vyšší afinitu Cu k samotnému PHB oproti Pb a Zn. Sorpční kapacita K_F byla nejvyšší u Pb v 1. systému (0,1943 dm³/mg).

Temkinova izoterma umožnila určit teplo adsorpce, které poskytuje parametr b . Ve všech případech byl parametr $b_T > 1$, což ukazuje na exotermní charakter adsorpčního procesu. Tento parametr naznačil rozdílnou interakční energii s povrchem sorbentu, přičemž nejsilnější byla v rámci 2. systému pro Pb a Zn. Pro Cu byla tato hodnota nejvyšší v rámci 1. systému (PHB). Nejvyšší hodnota parametru byla zaznamenána u Pb ve 2. systému (3,1167 kJ/mol), což značí silnější interakci mezi půdou a Pb oproti ostatním prvkům.

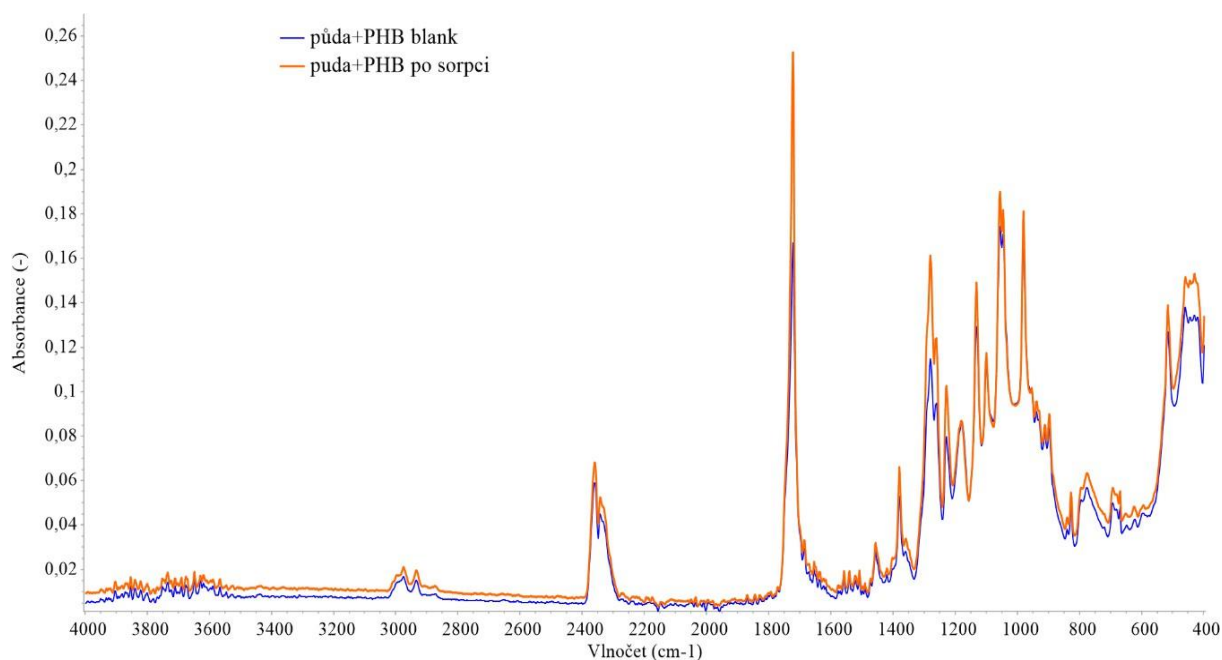
Pomocí Dubinin–Radushkevichovy izotermy bylo možné odhadnout povahu adsorpce prostřednictvím výpočtu střední adsorpční energie E_A . Ve všech systémech byly hodnoty $E_A < 8$ kJ/mol, což potvrzuje fyzikální charakter adsorpce.

4.3.ATR–FTIR jako doplňková analýza pro 3. systém – simulovaný mokřadní ekosystém s přítomností PHB

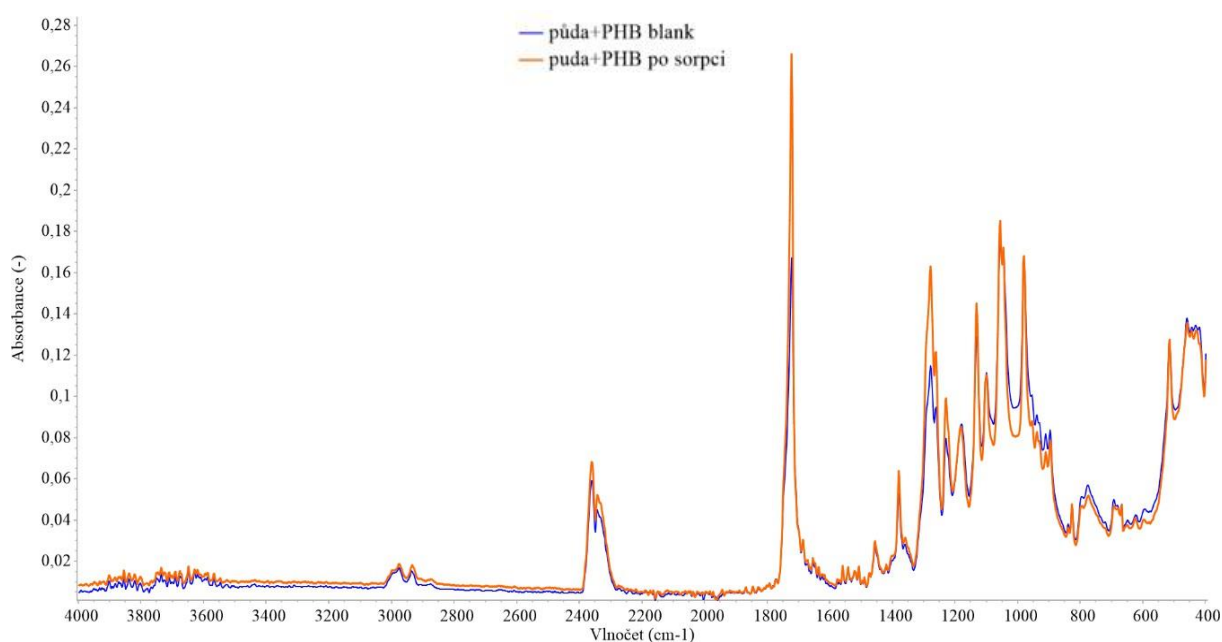
Byla provedena analýza vzorků simulovaného mokřadního systému s přítomností PHB pomocí ATR–FTIR. Tato metoda umožnila získání informací o chemických vazbách v materiálech a jejich případných změnách v reakci na interakce s těžkými kovy. Byla porovnána infračervená spektra vzorků blanků a vzorků po adsorpci s nejvyšší q_{max} (Obrázek 28, Obrázek 29, Obrázek 30).



Obrázek 28: Porovnání spekter pro referenční vzorek a vzorek po nejvyšší sorpci Pb (3. systém)



Obrázek 29: Porovnání spekter pro referenční vzorek a vzorek po nejvyšší sorpci Zn (3. systém)



Obrázek 30: Porovnání spekter pro referenční vzorek a vzorek po nejvyšší sorpci Cu (3. systém)

Na základě IČ spektra kombinovaného systému půda + PHB před a po sorpci lze pozorovat drobné, avšak významné změny v oblasti několika vlnových čísel, které poukazují na interakci mezi těžkými kovy a funkčními skupinami sorbentu. Nejvýraznější rozdíly se objevují v oblasti kolem $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ odpovídající karbonylovým skupinám ($\text{C}=\text{O}$), jež jsou typické pro PHB.

Po adsorpci došlo k nárůstu intenzity tohoto pásma, což může svědčit o zapojení těchto skupin do vazby s kovovými ionty. Dále byly pozorovány drobné změny v oblasti $1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ charakteristické pro vibrace C-O a C-O-C vazeb, a také v oblasti pod 800 cm^{-1} , kde se mohou projevovat vibrace minerálních složek půdy. Tyto změny podporují závěr, že sorpce těžkých kovů probíhala prostřednictvím fyzikální sorpce.

5. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumat adsorpční chování těžkých kovů (Pb, Cu, Zn) na biologicky rozložitelném polymeru poly(3-hydroxybutyrátu) v prostředí modelujícím mokřadní ekosystém. Předmětem práce bylo rovněž vyhodnocení vlivu kombinace půdy a vody v mokřadním systému na adsorpci těžkých kovů na PHB ve srovnání s jejich samostatným působením. Zkoumány byly tři typy systémů – samotný PHB ve vodním prostředí, půda ve vodním prostředí (systém simulující mokřadní ekosystém) a jejich kombinace (mokřadní systém s přítomností PHB).

Výsledky adsorpčních experimentů ukázaly, že nejvyšší sorpční kapacita byla dosažena u systému s PHB samotným v případě Cu. Systém s půdou vykazoval naopak vyšší sorpční kapacitu u Pb a Zn.

V kombinovaném systému (PHB + půda) nedošlo ke zvýšení sorpční kapacity oproti systému obsahujícímu pouze PHB, který vykázal nejvyšší sorpci vůči Cu (1,7641 mg/g). Přesto byla sorpce Cu v tomto kombinovaném systému mírně vyšší než u samotné půdy. Tento výsledek může naznačovat, že dominantní podíl na sorpci v kombinovaném systému měla právě půda, ačkoliv přítomnost PHB mohla ovlivnit dostupnost nebo prostorové uspořádání sorpčních míst. U Pb a Zn se rovněž nepotvrdila zvýšená adsorpce v rámci mokřadního systému s obsahem PHB, což může naznačovat kompetici o vazebná místa nebo jejich vzájemné překrytí.

Modelování adsorpčních izoterem potvrdilo, že vhodnost zvoleného modelu se liší v závislosti na konkrétním těžkém kovu i typu sorpčního systému. Adsorpční data byla nejlépe popsána Freundlichovým a Temkinovým izotermními modely, což naznačuje heterogenní povrchovou sorpci s variabilními sorpčními místy. Avšak žádný z použitých modelů nelze označit za obecně nejvhodnější pro všechny případy – každý systém vyžadoval individuální přístup. Energetické charakteristiky odvozené z Dubinin–Radushkevichova modelu i parametry Temkinova modelu podpořily závěr, že sorpce probíhá převážně fyzikálními interakcemi doplněnými slabými vazbami s vybranými funkčními skupinami.

Doplňková analýza pomocí ATR–FTIR ukázala drobné, avšak konzistentní změny v absorpčních pásmech, zejména v oblasti karbonylových a esterových skupin, které svědčí o možných interakcích těžkých kovů s funkčními skupinami polymeru PHB.

Tato práce přináší nový pohled na chování těžkých kovů ve vícesložkových systémech zahrnujících jak přírodní matici (půdu), tak biodegradabilní polymer (PHB). Experimentálně byly popsány rozdíly v sorpční kapacitě i síle vazeb napříč třemi typy systémů, přičemž výsledky ukázaly, že kombinace sorbentů nevede vždy ke zvýšené sorpci a jejich vzájemná interakce může být složitější. Výsledky této práce mohou přispět k hlubšímu pochopení osudu kovů ve vodních a mokřadních ekosystémech kontaminovaných biodegradabilními polymery a mohou sloužit jako podklad pro další výzkum v oblasti kontaminantů a jejich chování v komplexních maticích.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1.] LIU, S.; GUO, J.; LIU, X. et al. Detection of various microplastics in placentas, meconium, infant feces, breastmilk and infant formula: A pilot prospective study. Online. *Science of The Total Environment*. 2023, roč. 2023, č. Volume 854, s. 9. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158699>. [cit. 2024-10-17].
- [2.] LIN, W.-H.; WANG, H.-Y.; KUO, J. a LO et al. Adsorption and desorption characteristics of heavy metals onto conventional and biodegradable plastics. Online. *Chemosphere*. 2023, roč. 2024, č. 138920, s. 12. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138920>. [cit. 2024-07-20].
- [3.] Ramsar Convention Secretariat. *An Introduction to the Convention on Wetlands*. Online. 5. vydání. Gland, Switzerland: Ramsar Convention Secretariat, 2016. Dostupné z: https://www Ramsar.org/sites/default/files/documents/library/handbook1_5ed_introductiontoconvention_e.pdf. [cit. 2024-11-20].
- [4.] MITSCH, W. J.; BERNAL, B.; NAHLIK, A. M. et al. Wetlands, carbon, and climate change. Online. *Landscape Ecology*. 2013, roč. 28., č. 4, s. 583–597. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10980-012-9758-8>. [cit. 2024-11-20].
- [5.] MA, L.; JHA, R. K.; MONDAL, P. K. et al. Wetlands Restoration Engineering in the Metropolitan Area. Online. *Ecological Wisdom Inspired Restoration Engineering*. EcoWISE. 2019, s. 197-221. ISBN 978-981-13-0148-3. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-981-13-0149-0_12. [cit. 2024-11-20].
- [6.] BHOWMIK, S.: Ecological and Economic Importance of Wetlands and Their Vulnerability. Online. *Current State and Future Impacts of Climate Change on Biodiversity*. Advances in Environmental Engineering and Green Technologies. 2020, s. 95-112. ISBN 9781799812265. Dostupné z: <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-1226-5.ch006>. [cit. 2024-11-20].
- [7.] Environmental Protection Agency. *Types of Wetlands*. Online. EPA 843-F-01-002b. Washington, D.C.: U.S.: Environmental Protection Agency, 2001. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/types_of_wetlands.pdf. [cit. 2024-11-20].
- [8.] MITSCH, W. J.; ZHANG, L.; ANDERSON, C. J. et al. Creating riverine wetlands: Ecological succession, nutrient retention, and pulsing effects. Online. *Ecological Engineering*. 2005, roč. 25, č. 5, s. 510-527. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.04.014>. [cit. 2024-11-28].
- [9.] FAGORITE, V. Wetlands: A review of their classification, significance and management for sustainable development. Online. *International Journal of Advanced Academic Research | Sciences, Technology and Engineering*. 2019, roč. 5, č. 3, s. 1-13. ISSN 2488-9849. Dostupné z: https://www.academia.edu/39855389/WETLANDS_A_REVIEW_OF THEIR CLASSIFICATION SIGNIFICANCE AND MANAGEMENT FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. [cit. 2024-11-28].

- [10.] SMARDON, R.: *Wetland Ecology Principles and Conservation*, Second Edition. Online. Water. 2014, roč. 6, č. 4, s. 813-817. ISSN 2073-4441. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/w6040813>. [cit. 2024-11-28].
- [11.] MÜLLER, G., BIERBAUM, V., WITTMANN, J. et al. Ecological risk assessment of contaminated soils through direct toxicity assessment. Online. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, roč. 24, č. 5, s. 1135–1143. Dostupné z: <https://doi.org/10.1897/04-238R>.
- [12.] YAO, C.; LIU, X.; WANG, H.; SUN, X.; QIAN, Q. et al. Occurrence of Microplastics in Fish and Shrimp Feeds. Online. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2021, roč. 107, s. 684–692. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03328-y>. [cit. 2024-12-03].
- [13.] WAGNER, M.; HARTMANN, C. P. L. et al. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. Online. *Environmental Pollution*. 2019, roč. 248, s. 1030–1039. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.025>. [cit. 2024-12-03].
- [14.] RUSHDI, I. W.; RUSIDI, R. S.; KHAIRUL, W. M. a kol. Microplastics in the environment: properties, impacts and removal strategies. Online. *Environmental Research*. 2021, roč. 197, č. 111038. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111038>. [cit. 2024-12-03].
- [15.] SHARMA, S. a CHATTERJEE, S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. Online. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, roč. 24, č. 27, s. 21530-21547. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>. [cit. 2024-12-03].
- [16.] KARTAR, S.; MILNE, R.A. a SAINSBURY, M. Polystyrene waste in the Severn Estuary. Online. *Marine Pollution Bulletin*. 1973, roč. 4, č. 9. ISSN 0025326X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(73\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(73)90010-6). [cit. 2024-12-03].
- [17.] CARPENTER, E. J. a SMITH, K. L. Plastics on the Sargasso Sea Surface. Online. *Science*. 1972, roč. 175, č. 4027, s. 1240-1241. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>. [cit. 2024-12-03].
- [18.] ACARER, S. Microplastics in wastewater treatment plants: Sources, properties, removal efficiency, removal mechanisms, and interactions with pollutants. Online. *Water Science and Technology*. 2023, roč. 87, č. 3, s. 685-710. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2023.022>. [cit. 2024-12-10].
- [19.] BARNES, D. K. A.; GALGANI, F.; THOMPSON, R. C. a BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Online. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009, roč. 364, č. 1526, s. 1985-1998. ISSN 0962-8436. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>. [cit. 2024-12-10].
- [20.] RYAN, P. G.; MOORE, Ch. J.; VAN FRANEKER, J. A. et al. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. Online. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009, 364, č. 1526, s. 1999-2012. ISSN 0962-8436. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>. [cit. 2024-12-13].

- [21.] ARTHUR, C.; BAKER, J. E.; BAMFORD, H. A. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. Online., 9.–11. září 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R 30. 2009.
- [22.] GRAY, A. D. a WEINSTEIN, J. E. Size- and shape-dependent effects of microplastic particles on adult daggerblade grass shrimp (*Palaemonetes pugio*). Online. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2017, roč. 36, č. 11, s. 3074-3080. ISSN 0730-7268. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/etc.3881>. [cit. 2024-12-13].
- [23.] WANG, J.; TAN, Z.; PENG, J. et al. The behaviors of microplastics in the marine environment. Online. *Marine Environmental Research*. 2016, roč. 113, s. 7-17. ISSN 01411136. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>. [cit. 2024-12-15].
- [24.] CAMPANALE, C.; SAVINO, I.; POJAR, I. et al. A Practical Overview of Methodologies for Sampling and Analysis of Microplastics in Riverine Environments. Online. *Sustainability*. 2020, roč. 12, č. 17. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su12176755>. [cit. 2024-12-15].
- [25.] GE, J.; LI, H.; LIU, P. et al. Review of the toxic effect of microplastics on terrestrial and aquatic plants. Online. *Science of The Total Environment*. 2021, roč. 791. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148333>. [cit. 2024-12-15].
- [26.] CHOUCHE, K.; DA COSTA, J. P.; CHAMKHA, M.; KSIBI, M. a SAYADI, S. Effects of microplastics' physical and chemical properties on aquatic organisms: State-of-the-art and future research trends. Online. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2023, roč. 166. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117192>. [cit. 2025-01-04].
- [27.] AMELIA, T. S. M.; KHALIK, W. M. A. W. M.; ONG, M. Ch. et al. Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans. Online. *Progress in Earth and Planetary Science*. 2021, roč. 8, č. 1. ISSN 2197-4284. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00405-4>. [cit. 2025-01-04].
- [28.] JACOB, S.; VON DER AUWER, J.; MÜLLER, H.; et al. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. Online. *Environment International*, 2018, roč. 115, s. 400-409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.03.015>. [cit. 2025-01-10].
- [29.] ZHANG, X.; LI, Ch.; LIU, X.; ZHAO, Y.; WANG, Y. et al. Distribution Characteristics and Sources of Microplastics in Inland Wetland Ecosystem Soils. Online. *Water*. 2025, roč. 17, č. 2. ISSN 2073-4441. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/w17020231>. [cit. 2025-03-30].
- [30.] XU, L.; TIAN, X.; BAI, X. et al.. Atmospheric Microplastic Input into Wetlands: Spatiotemporal Patterns, Drivers, and Unique Ecological Impacts. Online. *Water Res*. 2025, 268, 122601. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122601> [cit. 2025-01-10].
- [31.] LIU, Q.; HU, H.; XIONG, X.; ZHAO, E.; WANG, K. et al. Urban natural wetland as a sink for microplastics: A case from Lalu Wetland in Tibet, China. Online. *Science of The Total Environment*. 2022, roč. 828. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154399>. [cit. 2025-01-30].

- [32.] GUO, W.; YE, Z.; ZHAO, Y.; LU, Q.; SHEN, B. et al. Effects of different microplastic types on soil physicochemical properties, enzyme activities, and bacterial communities. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2024, roč. 286. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117219>. [cit. 2025-01-30].
- [33.] BOSTAN, N.; ILYAS, N.; AKHTAR, N. et al. Toxicity assessment of microplastic (MPs); a threat to the ecosystem. Online. *Environmental Research*. 2023, roč. 234. ISSN 00139351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116523>. [cit. 2025-01-30].
- [34.] SU, L.; XUE, Y.; LIU, J.; et al. Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? Evidence of microplastics in landfill leachate. Online. *Water Research*, 2019, roč. 159, s. 38–45. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.060>. [cit. 2025-02-02].
- [35.] BERNARD, N.; RUBERTO, L. A.M.; OBERHAENSLI, F.; et al. Antarctic wastewater: A local source of microplastic pollution. Online. *Marine Pollution Bulletin*. 2024, roč. 206, 116797. ISSN 0025-326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116797>. [cit. 2025-02-02].
- [36.] ZHANG, S.; SHEN, C.; ZHANG, F.; et al. Microplastics removal mechanisms in constructed wetlands and their impacts on nutrient (nitrogen, phosphorus and carbon) removal: A critical review. *Science of The Total Environment*. 2024, roč. 918, 170654. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170654>. [cit. 2025-02-02].
- [37.] GONG, W.; JIANG, M.; HAN, P.; et al. Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics. *Environmental Pollution*. 2019, roč. 254, část A. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.095>. [cit. 2025-02-02].
- [38.] FAN, P.; YU, H.; XI, B.; et al. A review on the occurrence and influence of biodegradable microplastics in soil ecosystems: Are biodegradable plastics substitute or threat? *Environment International*. 2022, roč. 163, 107244. ISSN 0160-4120. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107244>. [cit. 2025-02-02].
- [39.] BRIGHAM, C. Biopolymers: Biodegradable alternatives to traditional plastics. In: TÖRÖK, B. a T. DRANSFIELD, eds. *Green Chemistry*. 1. vydání. Amsterdam: Elsevier, 2018, s. 753–770. ISBN 978-0-12-809270-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00027-3>. [cit. 2025-02-02].
- [40.] MARKOWICZ, F. a A. SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA. Analysis of the possibility of environmental pollution by composted biodegradable and oxo-biodegradable plastics. *Geosciences*. 2019, roč. 9, č. 11, 460. ISSN 2076-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/geosciences9110460>. [cit. 2025-02-02].
- [41.] RAI, P.; MEHROTRA, S.; PRIYA, S.; et al. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresource Technology*. 2021, roč. 325, 124739. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124739>. [cit. 2025-02-02].
- [42.] EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. Online. *Waste Management*. 2017, roč. 59, s. 526–536. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>. [cit. 2025-02-02].

- [43.] QIN, M., CHEN, C., SONG, B., et al. A review of biodegradable plastics to biodegradable microplastics: Another ecological threat to soil environments? Online. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 312, 127816 Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127816> [cit. 2025-04-10].
- [44.] SHEN, M., YE, S., ZENG, G., et al. Can microplastics pose a threat to ocean carbon sequestration? Online. *Marine Pollution Bulletin*. 2020, 150, 110712 Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110712> [cit. 2025-04-10].
- [45.] TSUGE, T. Fundamental factors determining the molecular weight of polyhydroxyalkanoate during biosynthesis. Online. *Polymer Journal*. 2016, roč. 48, č. 11, s. 1051–1057. ISSN 0032-3896. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/pj.2016.78>. [cit. 2025-02-02].
- [46.] GRADÍSSIMO, D.; XAVIER, L. P.; SANTOS, A. V. Cyanobacterial polyhydroxyalkanoates: A sustainable alternative in circular economy. Online. *Molecules*. 2020, roč. 25, č. 18, 4331. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules25184331> [cit. 2025-02-15].
- [47.] STEINBÜCHEL, A. Perspectives for biotechnological production and utilization of biopolymers: Metabolic engineering of polyhydroxyalkanoate biosynthesis pathways as a successful example. Online. *Macromolecular Bioscience*. 2001, roč. 1, č. 1, s. 1–24. ISSN 1616-5195. DOI: [https://doi.org/10.1002/1616-5195\(200101\)1:1<1::AID-MAB11>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1616-5195(200101)1:1<1::AID-MAB11>3.0.CO;2-B) [cit. 2025-02-15].
- [48.] HIROE, A.; HYAKUTAKE, M.; THOMSON, N. M.; et al. Endogenous ethanol affects biopolyester molecular weight in recombinant *Escherichia coli*. Online. *ACS Chemical Biology*. 2013, roč. 8, č. 11, s. 2568–2576. ISSN 1554-8929. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cb400465p>. [cit. 2025-02-15].
- [49.] MIKOVÁ, G. a I. CHODÁK. Vlastnosti a modifikácia poly(3-hydroxybutyrátu). Online. *Chemické listy*. 2006, roč. 100, s. 1075–1083. ISSN 0009-2770. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/4375/4321> [cit. 2025-02-15].
- [50.] BAIDURAH, S. Methods of analyses for biodegradable polymers: A review. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 22, 4928. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14224928>. [cit. 2025-02-15].
- [51.] BOEY, J. Y.; MOHAMAD, L.; KHOK, Y. S.; et al. A review of the applications and biodegradation of polyhydroxyalkanoates and poly(lactic acid) and its composites. Online. *Polymers*. 2021, roč. 13, č. 1, s. 1–21. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13101544> [cit. 2025-02-15].
- [52.] JUBOWICZ, S. a A. M. BOOTH. Biodegradability of plastics: Challenges and misconceptions. Online. *Environmental Science & Technology*. 2017, roč. 51, č. 21. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368>. [cit. 2025-02-18].
- [53.] SHRUTI, V. C. a G. KUTRALAM-MUNIASAMY. Bioplastics: Missing link in the era of microplastics. Online. *Science of The Total Environment*. 2019, roč. 697, 134139. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134139>. [cit. 2025-02-18].
- [54.] FOJT, J.; DAVID, J.; PŘIKRYL, R.; et al. A critical review of the overlooked challenge of determining micro-bioplastics in soil. Online. *Science of The Total Environment*. 2021, roč. 752, 140975. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140975>. [cit. 2025-02-18].

- [55.] HAIDER, T. P.; VÖLKER, C.; KRAMM, J.; et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. Online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019, roč. 58, č. 1, s. 50–62. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201805766>. [cit. 2025-02-18].
- [56.] KYRIKOU, I. a D. BRIASSOULIS. Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007, roč. 15, č. 2, s. 125–150. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>. [cit. 2025-02-18].
- [57.] GIRARD, J. E. Principles of environmental chemistry. 3. vydání. Burlington: Jones & Bartlett Learning, 2014. ISBN 978-1-4496-9745-4. [cit. 2025-02-18].
- [58.] APPENROTH, K. J. Definition of “heavy metals” and their role in biological systems. In: SHERAMET, M. a kol., eds. *Soil heavy metals*. Berlin: Springer, 2010, s. 19–29. ISBN 978-3-642-02436-8. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-02436-8_2. [cit. 2025-02-18].
- [59.] BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Online. *Journal of Chemistry*. 2011, roč. 4, č. 4, s. 361–377. ISSN 1878-5352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>. [cit. 2025-02-18].
- [60.] JADAA, W. a H. MOHAMMED. Heavy metals – definition, natural and anthropogenic sources of releasing into ecosystems, toxicity, and removal methods – an overview study. Online. *Journal of Ecological Engineering*. 2023, roč. 24, č. 6, s. 249–271. ISSN 2299-8993. Dostupné z: <https://doi.org/10.12911/22998993/162955>. [cit. 2025-02-18].
- [61.] WANG, B.; LIU, G. B.; SHA, X.; et al. Changes in soil physico-chemical and microbiological properties during natural succession on abandoned farmland in the Loess Plateau. Online. *Environmental Earth Sciences*. 2010, roč. 62, č. 5, s. 915–925. ISSN 1866-6280. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0577-4>. [cit. 2025-02-18].
- [62.] SINGH, S. a S. AMBAWAT. Microbial diversity analysis and bioremediation to evade heavy metal toxicity. Online. *International Journal of Chemical Studies*. 2020, roč. 8, č. 4, s. 3269–3274. ISSN 2349-8528. Dostupné z: <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i4ao.10155>. [cit. 2025-02-18].
- [63.] CLEMENS, S. a J. F. MA. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods. Online. *Annual Review of Plant Biology*. 2016, roč. 67, s. 489–512. ISSN 1543-5008. Dostupné z: <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-043015-112301>. [cit. 2025-02-18].
- [64.] LU, Q.; BAI, J.; ZHANG, G.; et al. Effects of coastal reclamation history on heavy metals in different types of wetland soils in the Pearl River Delta: Levels, sources and ecological risks. Online. *Journal of Cleaner Production*. 2020, roč. 272, 122668. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122668>. [cit. 2025-02-23].
- [65.] XU, J.; WANG, X.; WANG, J.; et al. Dominant environmental factors influencing soil metal concentrations of Poyang Lake wetland, China: Soil property, topography, plant species and wetland type. Online. *CATENA*. 2021, roč. 207, 105601. ISSN 0341-8162. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105601>. [cit. 2025-02-23].

- [66.] KALANI, N.; RIAZI, B.; KARBASSI, A.; et al. Measurement and ecological risk assessment of heavy metals accumulated in sediment and water collected from Gomishan international wetland, Iran. Online. *Water Science and Technology*. 2021, roč. 84, č. 6, s. 1498–1508. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.317>. [cit. 2025-02-23].
- [67.] LIU, M.; LI, X.; HE, Y.; et al. Aquatic toxicity of heavy metal-containing wastewater effluent treated using vertical flow constructed wetlands. Online. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 727, 138616. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138616>. [cit. 2025-02-23].
- [68.] XIA, P.; MA, L.; SUN, R.; et al. Evaluation of potential ecological risk, possible sources and controlling factors of heavy metals in surface sediment of Caohai Wetland, China. Online. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 740, 140231. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140231>. [cit. 2025-02-23].
- [69.] WANG, S.; WANG, W.; CHEN, J.; et al. Geochemical baseline establishment and pollution source determination of heavy metals in lake sediments: A case study in Lihu Lake, China. Online. *Science of The Total Environment*. 2019, roč. 657, s. 978–986. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.098>. [cit. 2025-02-23].
- [70.] PANDIYAN, J.; ARUMUGAM, R.; AL-GHANIM, K. A.; et al. Heavy metals in wetland ecosystem: Investigating metal contamination in waterbirds via primary feathers and its effect on population and diversity. Online. *Soil Systems*. 2023, roč. 7, č. 4, čl. 104. ISSN 2571-8789. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/soilsystems7040104>. [cit. 2025-02-28].
- [71.] YAN, X.; AN, J.; YIN, Y.; et al. Heavy metals uptake and translocation of typical wetland plants and their ecological effects on the coastal soil of a contaminated bay in Northeast China. Online. *Science of The Total Environment*. 2022, roč. 803, 149871. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149871>. [cit. 2025-02-28].
- [72.] JIAO, W.; OUYANG, W.; HAO, F.; et al. Long-term cultivation impact on the heavy metal behavior in a reclaimed wetland, Northeast China. Online. *Journal of Soils and Sediments*. 2014, roč. 14, s. 567–576. ISSN 1439-0108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0812-1>. [cit. 2025-02-28].
- [73.] SHEORAN, A. S. a V. SHEORAN. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. Online. *Minerals Engineering*. 2006, roč. 19, č. 2, s. 105–116. ISSN 0892-6875. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>. [cit. 2025-02-28].
- [74.] XU, J.; WANG, X.; WANG, J.; et al. Dominant environmental factors influencing soil metal concentrations of Poyang Lake wetland, China: Soil property, topography, plant species and wetland type. Online. *CATENA*. 2021, roč. 207, 105601. ISSN 0341-8162. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105601>. [cit. 2025-02-28].
- [75.] XIA, S.; LIU, Y.; YU, X.; et al. Effect of water level fluctuations on wintering goose abundance in Poyang Lake wetlands of China. Online. *Chinese Geographical Science*. 2017, roč. 27, s. 27–38. ISSN 1002-0063. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11769-016-0840-z>. [cit. 2025-03-01].
- [76.] LIU, H.; XIONG, Z. Q.; JIANG, X. L.; et al. Heavy metal concentrations in riparian soils along the Han River, China: The importance of soil properties, topography and upland land use. Online. *Ecological Engineering*. 2016, roč. 97, s. 545–552. ISSN 0925-8574. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.060>. [cit. 2025-03-01].

- [77.] WANG, B.; LIU, D.; YANG, J.; et al. Effects of forest floor characteristics on soil labile carbon as varied by topography and vegetation type in the Chinese Loess Plateau. Online. *CATENA*. 2021, roč. 196, 104825. ISSN 0341-8162. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104825>. [cit. 2025-03-02].
- [78.] WANG, X.; XU, L.; WAN, R.; CHEN, Y. Seasonal variations of soil microbial biomass within two typical wetland areas along the vegetation gradient of Poyang Lake, China. Online. *CATENA*. 2016, roč. 137, s. 483–493. ISSN 0341-8162. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.10.020>. [cit. 2025-03-02].
- [79.] XU, C.; PU, L.; LI, J.; et al. Effect of reclamation on C, N, and P stoichiometry in soil and soil aggregates of a coastal wetland in eastern China. Online. *Journal of Soils and Sediments*. 2019, roč. 19, s. 1215–1225. ISSN 1439-0108. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2131-z>. [cit. 2025-03-02].
- [80.] XIAO, R.; BAI, J.; LU, Q.; et al. Fractionation, transfer, and ecological risks of heavy metals in riparian and ditch wetlands across a 100-year chronosequence of reclamation in an estuary of China. Online. *Science of The Total Environment*. 2015, roč. 517, s. 66–75. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.052>. [cit. 2025-03-02].
- [81.] ZHAO, S.; ZHAO, Y.; CUI, Z.; et al. Effect of pH, temperature, and salinity levels on heavy metal fraction in lake sediments. Online. *Toxics*. 2024, roč. 12, č. 7, čl. 494. ISSN 2305-6304. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/toxics12070494>. [cit. 2025-03-02].
- [82.] BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Online. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011, roč. 4, č. 4, s. 361–377. ISSN 1878-5352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2010.07.019>. [cit. 2025-03-02].
- [83.] LIU, M.; CHEN, J.; SUN, X.; et al. Accumulation and transformation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze River estuary to the East China Sea shelf. Online. *Environmental Pollution*. 2019, roč. 245, s. 111–121. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.128>. [cit. 2025-03-02].
- [84.] LIU, Q.; WU, H.; CHEN, J.; et al. Adsorption mechanism of trace heavy metals on microplastics and simulating their effect on microalgae in river. Online. *Environmental Research*. 2022, roč. 214, část 1, čl. 113777. ISSN 0013-9351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113777>. [cit. 2025-03-02].
- [85.] LIU, S.; HUANG, J.; ZHANG, W.; et al. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. Online. *Journal of Environmental Management*. 2022, roč. 302, část A, čl. 113995. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113995>. [cit. 2025-03-08].
- [86.] BIAN, J.; PENG, N.; ZHOU, Z.; et al. A critical review of co-pollution of microplastics and heavy metals in agricultural soil environments. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2024, roč. 286, čl. 117248. ISSN 0147-6513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117248>. [cit. 2025-03-08].
- [87.] JIAN, Q.; ZHOU, T.; WEN, C.; YAN, C. The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: a meta-analysis. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2023, roč. 460, čl. 132369. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132369>. [cit. 2025-03-08].

- [88.] SHI, M.; XIE, Q.; LI, Z.-L.; PAN, Y.-F. Adsorption of heavy metals on biodegradable and conventional microplastics in the Pearl River Estuary, China. Online. *Environmental Pollution*. 2023, roč. 322, č. 4, čl. 121158. ISSN 0269-7491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121158>. [cit. 2025-03-08].
- [89.] CHEN, P.-W.; HSIAO, M.-N.; XIAO, L.-W.; LIU, Z.-S. Adsorption behavior of heavy metals onto microplastics derived from conventional and biodegradable commercial plastic products. Online. *Science of The Total Environment*. 2024, roč. 951, čl. 175537. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175537>. [cit. 2025-03-08].
- [90.] ZHAO, Y.; LI, J.; WANG, L.; et al. Adsorption of Zn(II), Pb(II), and Cu(II) by residual soil-derived zeolite. Online. *Sustainability*, 2023, 15(18), 13515. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su151813515> [cit. 2025-03-30].
- [91.] PEI, Y.; ZHANG, L.; TANG, X.; et al. Enhanced selective sorption of Cu(II) from washing solution of fly ash using PEI1.25@CTS. Online. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 468, 132954. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.132954> [cit. 2025-03-30].
- [92.] WANG, Z.; CHEN, Y.; LI, Y.; et al. Comparison of microscopic adsorption characteristics of Zn(II), Pb(II), and Cu(II) on kaolinite. Online. *Scientific Reports*, 2022, 12, 15632. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20238-z> [cit. 2025-03-30].
- [93.] GEORGE, N.; DEBROY, A.; BHAT, S.; et al. Biowaste to Bioplastics: An Ecofriendly Approach for a Sustainable Future. Online. *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 2021, 8(3), 221–233. Dostupné z: <https://doi.org/10.30491/JABR.2021.259403.1318> [cit. 2025-03-30].
- [94.] GOEL, V.; LUTHRA, P.; KAPUR, G. S.; et al. Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities. Online. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(10), 1–26. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02099-1> [cit. 2025-03-30].
- [95.] CAPOREALE, A. G.; VIOLANTE, A. Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. Online. *Current Pollution Reports*, 2016, 2, 15–27. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y> [cit. 2025-04-04].
- [96.] LI, Y.; GONG, X. Effects of Dissolved Organic Matter on the Bioavailability of Heavy Metals During Microbial Dissimilatory Iron Reduction: A Review. Online. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 257. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/398_2020_63 [cit. 2025-04-04].
- [97.] Olaniran, A. O.; Balgobind, A.; Pillay, B. Bioavailability of Heavy Metals in Soil: Impact on Microbial Biodegradation of Organic Compounds and Possible Improvement Strategies. Online. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(5), 10197–10228. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms140510197> [cit. 2025-04-04].
- [98.] HU, X.; WANG, J.; LV, Y. et al. Effects of Heavy Metals/Metalloids and Soil Properties on Microbial Communities in Farmland in the Vicinity of a Metals Smelter. Online. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.707786> [cit. 2025-04-04].
- [99.] BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. et al. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. In: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (eds.) *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Berlin: Springer, 1995. ISBN 978-3-642-79420-9. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_4 [cit. 2025-04-04].

- [100.] KNOX, A. S.; PALLER, M. H.; SEAMAN, J. C. et al. Removal, distribution and retention of metals in a constructed wetland over 20 years. Online. *Science of The Total Environment*, 2021, 796, 149062. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149062> [cit. 2025-04-04].
- [101.] IDADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. Online. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, 3(1), 38–45. Dostupné z: <https://doi.org/10.9790/5736-0313845> [cit. 2025-04-04].
- [102.] HIOMOGUE, P., AHUCHAOGU, I.I. a AHANEKU, I.E. Review of adsorption isotherms models. Online. *Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering*. 2021, 14(4), s. 87–96. ISSN 2067-3809. [cit. 2025-03-30]. Dostupné z: <http://acta.fih.upt.ro>
- [103.] WANG, J. a GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Online. *Chemosphere*. 2020, 258, 127279. ISSN 0045-6535. [cit. 2025-03-30]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- [104.] SNEDDON, J. Atomic Absorption Spectrometry. In: Browner, R.F., ed. *Instrumental techniques for analytical chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 1997, s. 185–218. ISBN 9780824794558. [cit. 2025-04-10].
- [105.] MIIRO, A., NTALE, M. Atomic absorption spectroscopy. Online. *Special topics in analytical chemistry*. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/377471099_ATOMIC_ABSORPTION_SPECTROSCOPY [cit. 2025-04-10].
- [106.] VANDERBORGHT, J. a VAN GRIEKEN, R. Adsorption of heavy metals onto biodegradable polymers and natural materials: A review. Online. *Environmental Pollution*. Online. 2001, 112(2), 233–244. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00076-X). [cit. 2025-04-10]
- [107.] MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D. et al. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. 6. vyd. Harlow: Prentice Hall, 2000. ISBN 978-0-582-22628-9 [cit. 2025-04-10].
- [108.] HOLLER, F. J., SKOOG, D. A. a CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 7. vyd. Boston: Cengage Learning, 2017. ISBN 978-1-305-57721-3 [cit. 2025-04-10].
- [109.] BHAGAT, J., NISHIMURA, N. a SHIMADA, Y. Toxicological interactions of microplastics/nanoplastics and environmental contaminants: Current knowledge and future perspectives. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, 405, 123913 Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123913> [cit. 2025-04-10].
- [110.] AUSILI, A., SÁNCHEZ, M. a GÓMEZ-FERNÁNDEZ, J.C. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. Online. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*. 2015, 4(2), 159–170 Dostupné z: <https://doi.org/10.3233/BSI-150104>. [cit. 2025-04-10].
- [111.] VISTA, S. P. Use of Humic Acid in Agriculture. Online. December 2015 Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/314502828_Use_of_Humic_acid_in_agriculture [cit. 2025-04-10].

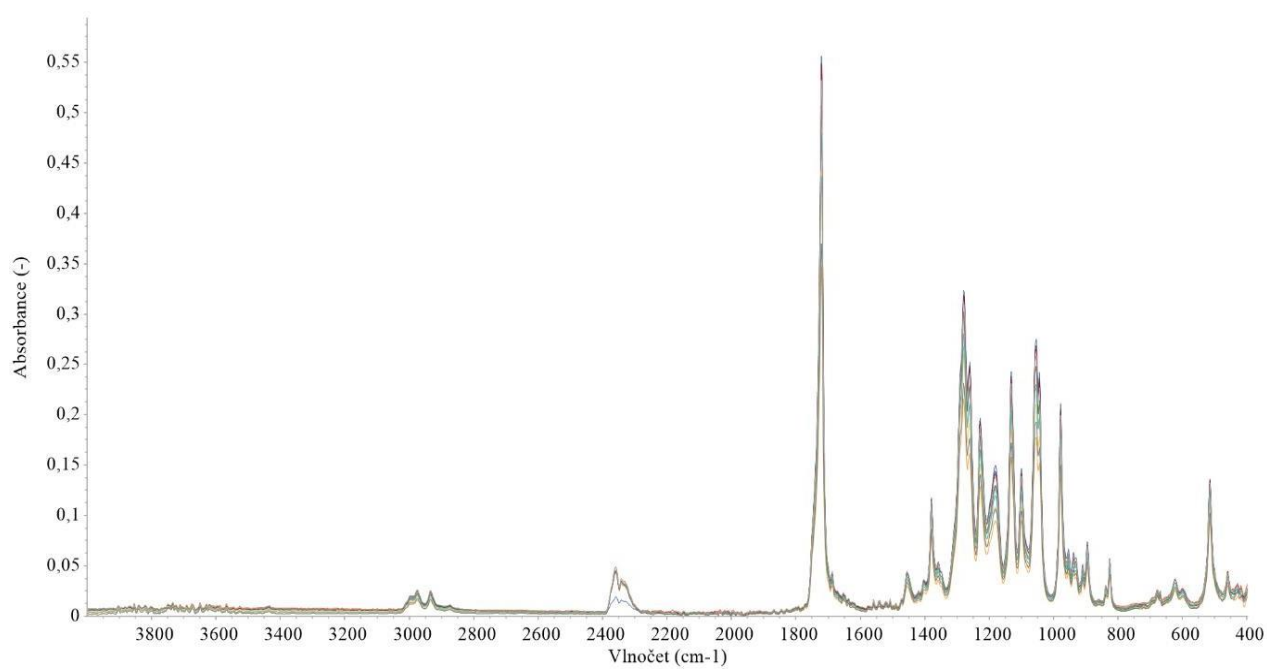
- [112.] IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. *Oxford: Blackwell Scientific Publications*, 1997. ISBN 0-86542-684-8. [cit. 2025-04-10].
- [113.] MARKOVIĆ, D.D., LEKIĆ, B., RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V.N., et al. A new approach in regression analysis for modeling adsorption isotherms. Online. *The Scientific World Journal* 2014, 2014, č. 930879 Wiley. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2014/930879>. [cit. 2025-04-10].
- [114.] Ramsar Sites Information Service. *Global Wetlands Map*. Online. Gland (Switzerland): Ramsar Convention Secretariat, 2025 Dostupné z: <https://rsis Ramsar.org> [cit. 2025-04-30].

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

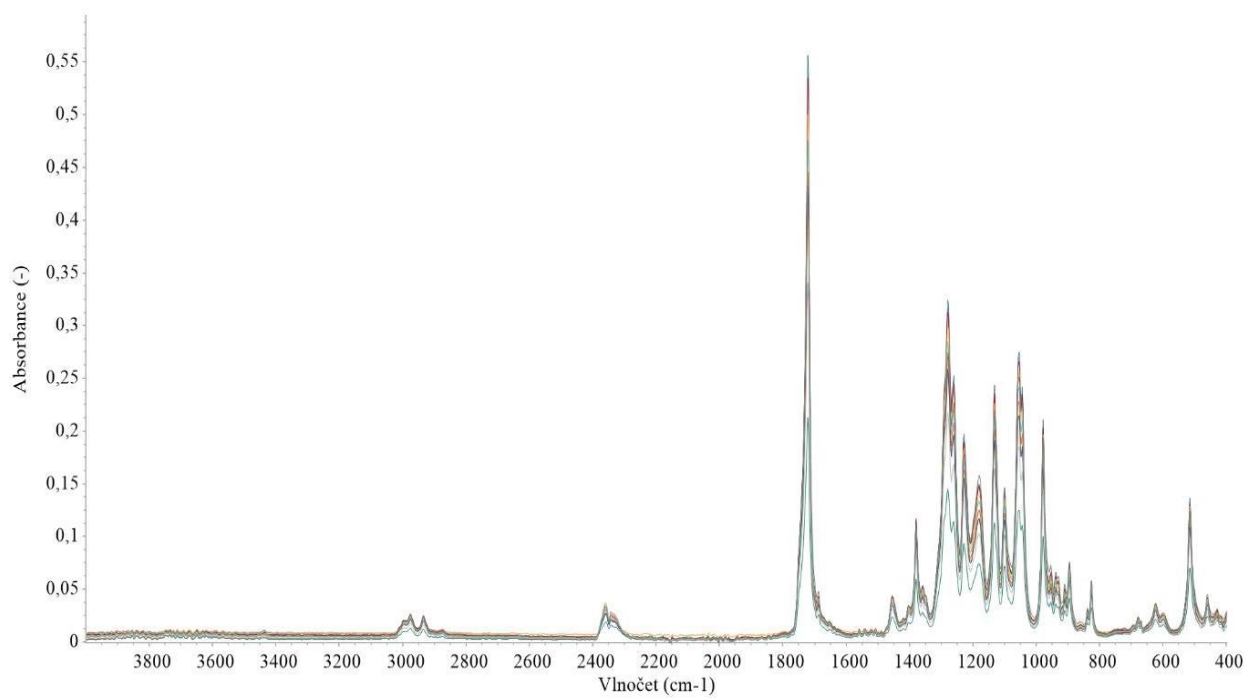
P(3HB)	Poly(3-hydroxybutyrát)
EPA	Environmental Protection Agency
PBAT	Polybuthylenadipát–tereftalát
PCL	Poly(ϵ -kaprolakton)
Bio-PE	Biopolyethylen
PA 11	Polyamid 11
Bio-PET	Biopolyethylentereftalát
PET	Polyethylentereftalát
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PS	Polystyren
PP	Polypropylen
MP	Mikroplasty
LDPE	Low–density polyethylen
HDPE	High–density polyethylen
PA	Polyamid
PA 6,6	Nylon 6,6
PC	Polykarbonát
PU	Polyuretan
PTFE	Polytetrafluorethylen
BDP	Biodegradabilní polymery
PBS	Polybutylensukcinát
PLA	Polylactic acid
PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PCL	Polykaprolakton
PES	Polyethylensukcinát
Acetyl-CoA	Acetylkoenzym A
PhaA	3-ketothiáza
PhaB	NADPH–dependentní acetoacetyl–CoA–reduktáza
3HB-CoA	3–hydroxybutyryl–CoA
PhaC	PHA–syntáza
HA	Hydroxyalkanoáty
3HV	3–hydroxyvalerát
P(HB-co-HV)	Poly(3–hydroxybutyrát–ko–hydroxyvalerát
AFM	Atomic force microscopy
HMs	Heavy metals
OM	Organic matter
Eh	Redox potential
CEC	Cation exchange capacity

NOM	Natural organic matter
CPBs	Conventional plastic bags
BPBs	Biodegradable plastic bags
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
FAAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
HCL	Hollow cathode lamp
ETAAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
VGAAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním par
HGAAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
CVAAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním studených par
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR	Attenuated total reflection
ZnSe	Selenid zinečnatý
AgCl	Chlorid stříbrný
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
PCPs	Personal Care Products

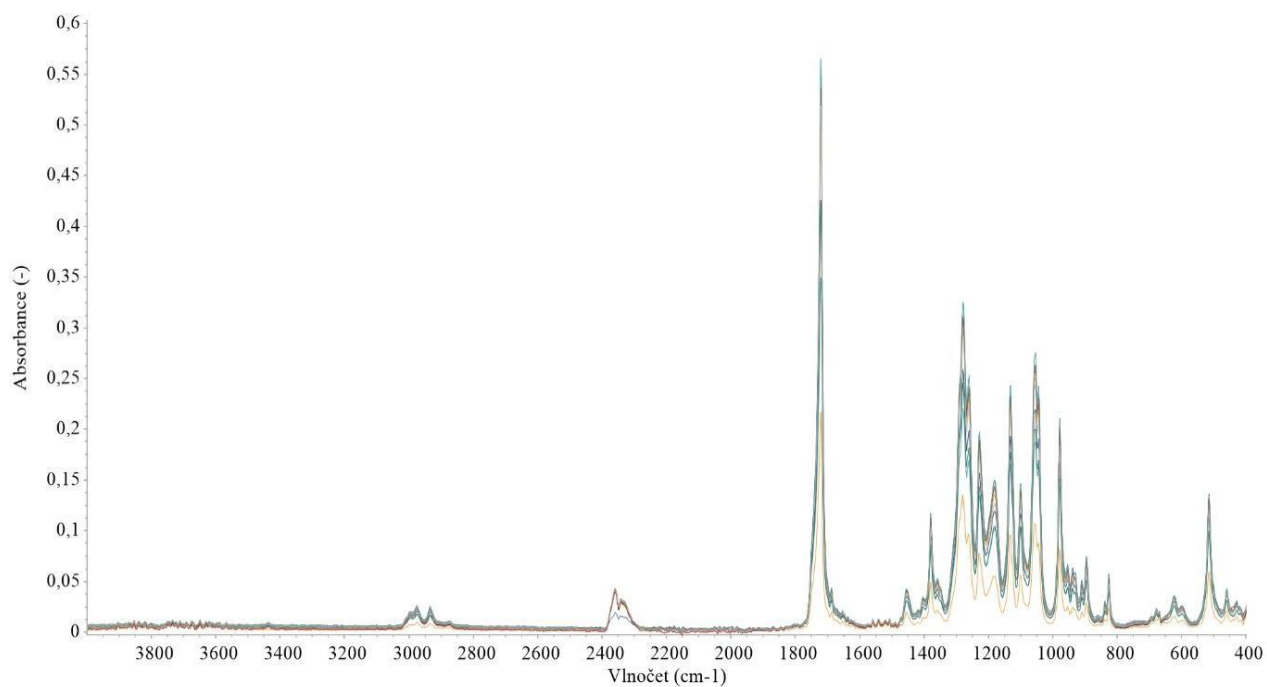
8. SEZNAM PŘÍLOH



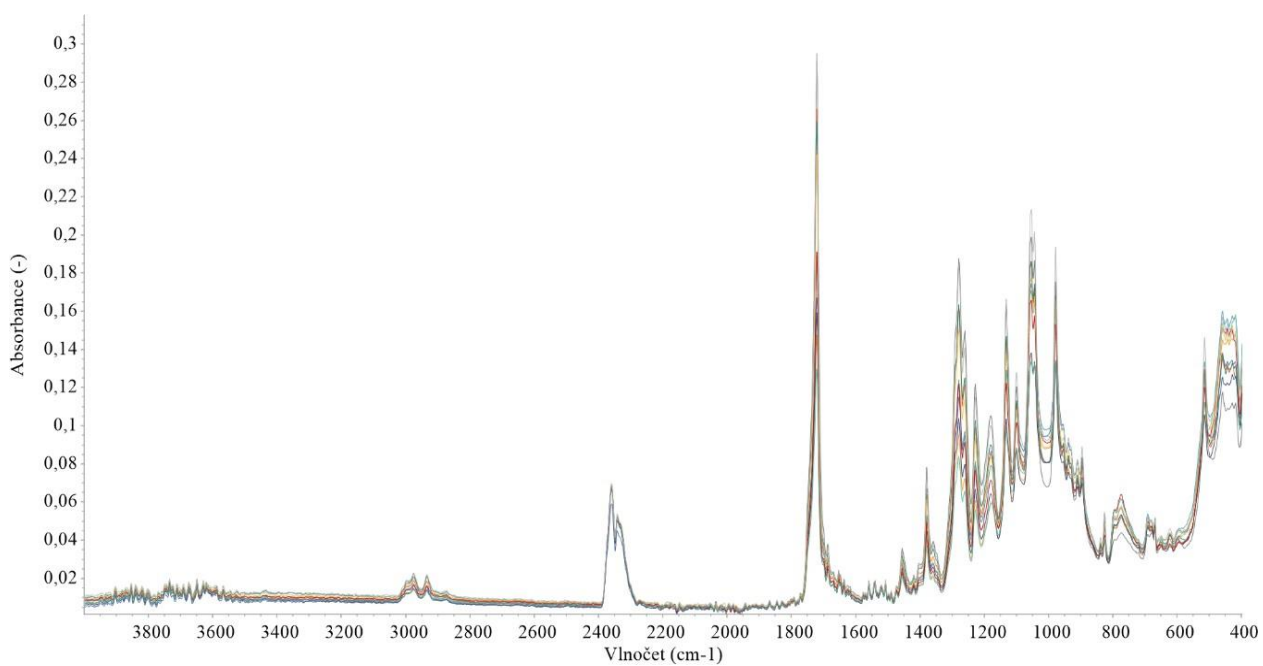
Obrázek 31: IČ spektra po adsorpci Pb (1. systém)



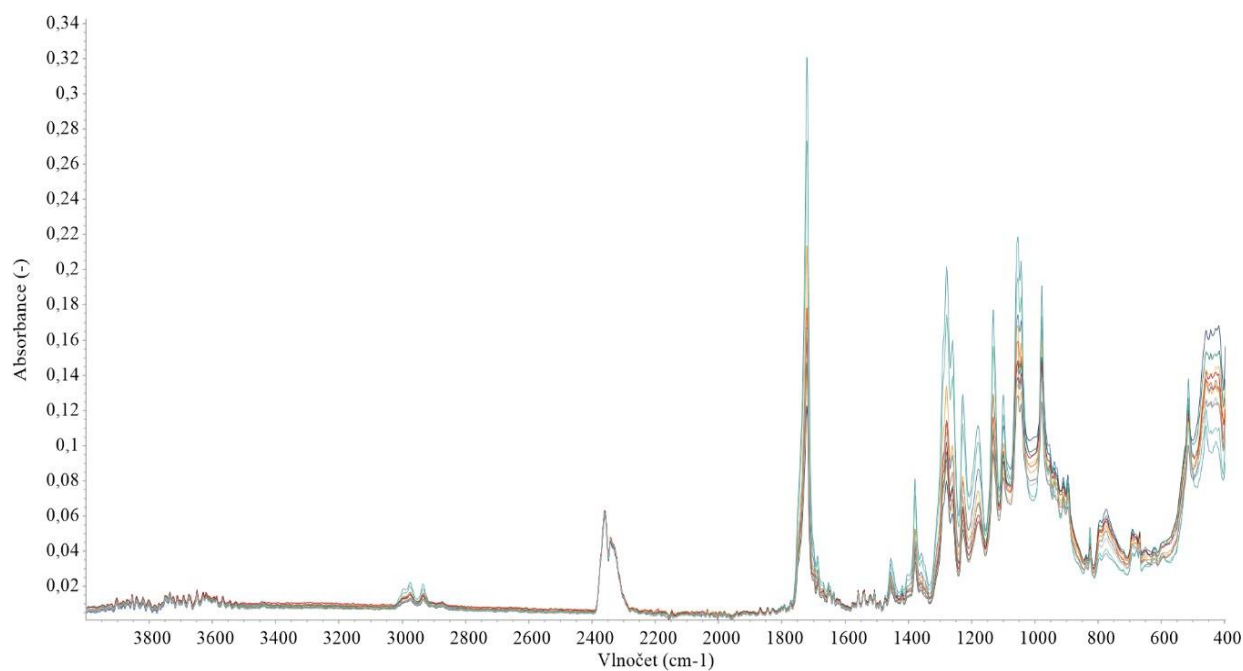
Obrázek 32: IČ spektra po adsorpci Zn (1. systém)



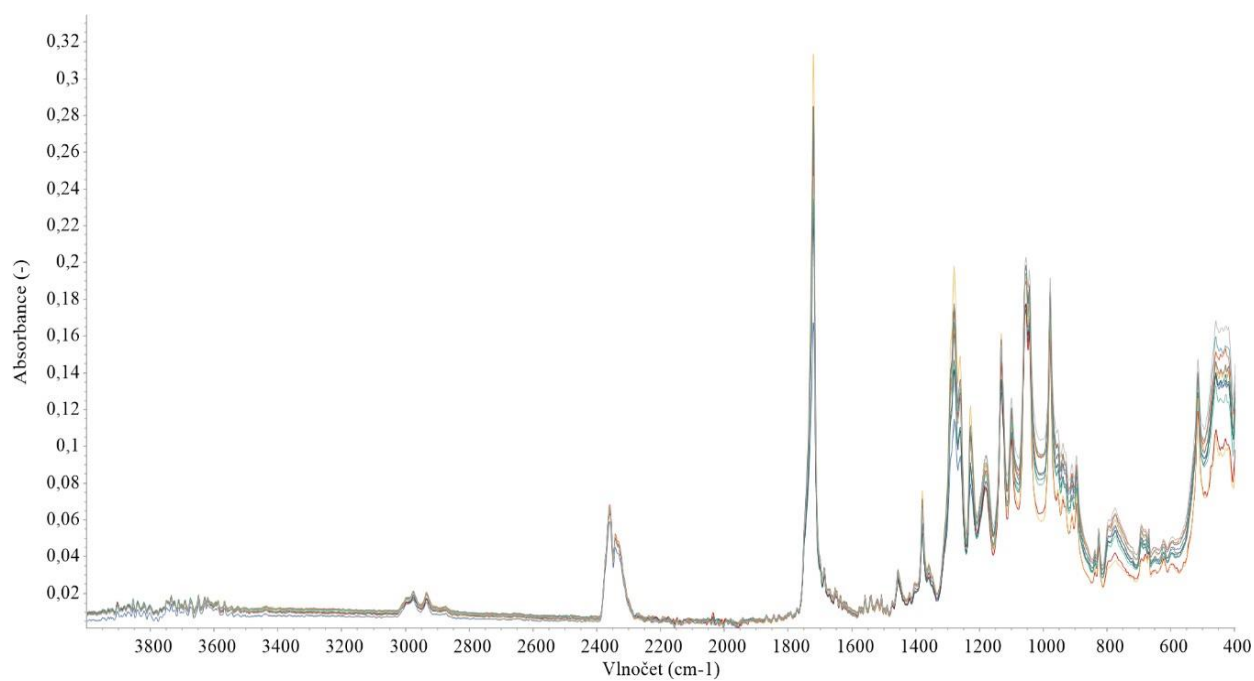
Obrázek 33: IČ spektra po adsorpci Cu (1. systém)



Obrázek 34: IČ spektra po adsorpci Pb (3. systém)



Obrázek 35: IČ spektra po adsorpci Zn (3. systém)



Obrázek 36: IČ spektra po adsorpci Cu (3. systém)