



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

MIKROPLASTY JAKO VEKTORY RIZIKOVÝCH PRVKŮ VE VODNÍM PROSTŘEDÍ

MICROPLASTICS AS VECTORS OF RISK ELEMENTS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ema Leszkowová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK2009/2024 Akademický rok: 2024/25
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Emma Leszkowová**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová**
Weissmannová, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Mikroplasty jako vektory rizikových prvků ve vodním prostředí

Zadání bakalářské práce:

- Rešerše zaměřená na problematiku vzájemné interakce rizikových kovů s mikroplasty ve vodním prostředí.
- Sorpční experimenty, analýza modelových systémů rizikové prvky – mikroplast.
- Vyhodnocení dat a interpretace výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 26.5.2025:

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

Emma Leszkowová
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

Tato bakalářská práce se zabývá hodnocením role mikroplastů jako vektorů rizikových prvků v životním prostředí. Cílem této práce bylo určit schopnost mikroplastu PET o velikosti < 63 µm adsorbovat rizikové prvky jako je olovo, kadmium, rtuť, měď a zinek. Mikroplast byl exponován 8 koncentracím (0,5; 3; 5; 8; 12; 17; 25 a 30 mg/l) každého rizikového prvku a rozdíl koncentrací byl stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) a AMA 254. Výsledkem bylo stanovení maximální adsorpční kapacity pro každý prvek, bylo zjištěno, že se kovy sorbovaly v pořadí $Pb > Cu > Zn > Cd > Hg$. Při stanovení mědi bylo zjištěno, že maximální adsorpční kapacita se odvíjí od koncentrace Cu v původním PET materiálu. Struktura mikroplastu byla před a po expozici rizikovými prvky analyzována pomocí FTIR s ATR modulem a byla zjištěna tvorba degradace vlivem expozice.

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on evaluating the role of microplastics as vectors of hazardous elements in the environment. The aim of this study was to determine the ability of PET microplastics smaller than 63 µm to adsorb hazardous elements such as lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg), copper (Cu), and zinc (Zn). The microplastic was exposed to eight concentrations (0.5, 3, 5, 8, 12, 17, 25, and 30 mg/l) of each hazardous element, and the concentration differences were determined using atomic absorption spectrometry (AAS) and the AMA 254 analyzer. The results provided the maximum adsorption capacity for each element, which was then compared. The sorption order of the metals was found to $Pb > Cu > Zn > Cd > Hg$. For copper, it was observed that the maximum adsorption capacity depended on the original Cu content in the PET material. The structure of the microplastic before and after exposure to hazardous elements was analyzed using FTIR spectroscopy with an ATR module, revealing signs of degradation due to exposure.

Klíčová slova

mikroplast, rizikové prvky, adsorpce, PET, AAS, FTIR, AMA

Key words

microplastic, risk elements, adsorption, PET, AAS, FTIR, AMA

Citace

LESZKOWOVÁ, Ema. *Mikroplasty jako vektory rizikových prvků ve vodním prostředí*. Online, bakalářská 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/162127>. [cit. 2025-04-28].

Prohlášení

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

.....

Ema Leszkowová

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za její vedení, cenné rady, ochotu a čas při vypracování této bakalářské práce.

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | ÚVOD | 7 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 8 |
| 2.1 | Mikroplasty ve vodním prostředí | 8 |
| 2.1.1 | Životní cyklus mikroplastů..... | 9 |
| 2.1.2 | Škodlivé účinky mikroplastů..... | 10 |
| 2.1.3 | Mikroplasty jako vektory znečišťujících látek..... | 10 |
| 2.2 | Rizikové prvky ve vodním prostředí | 11 |
| 2.2.1 | Antropogenní zdroje rizikových prvků | 11 |
| 2.2.2 | Vliv rizikových prvků na životní prostředí | 12 |
| 2.2.3 | Škodlivé účinky rizikových prvků na vodní organismy..... | 14 |
| 2.2.4 | Škodlivé účinky rizikových prvků na lidské zdraví..... | 14 |
| 2.3 | Kombinovaný vliv mikroplastů a rizikových prvků..... | 15 |
| 2.3.1 | Škodlivé účinky ve vodním prostředí..... | 16 |
| 2.3.2 | Škodlivé účinky na lidské zdraví | 17 |
| 2.4 | Vzájemné působení rizikových prvků a mikroplastů | 17 |
| 2.5 | Faktory ovlivňující vzájemné působení..... | 19 |
| 2.5.1 | Vlastnosti vodního prostředí | 19 |
| 2.5.2 | Vlastnosti mikroplastů..... | 20 |
| 2.5.3 | Vlastnosti rizikového prvku | 22 |
| 2.6 | Aplikace analytických metod ke studiu interakce těžkých kovů a mikroplastů..... | 23 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 24 |
| 3.1 | Chemikálie a přístroje..... | 24 |
| 3.1.1 | Přístroje | 24 |
| 3.1.2 | Chemikálie | 24 |
| 3.2 | Analytické metody..... | 24 |
| 3.2.1 | AAS..... | 24 |
| 3.2.2 | IČ..... | 25 |
| 3.2.3 | AMA 254..... | 26 |
| 3.3 | Kalibrační závislosti | 26 |
| 3.4 | Mez stanovitelnosti a detekce..... | 27 |
| 3.5 | Adsorpce..... | 28 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 29 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | Adsorpční experiment..... | 29 |
| 4.1.1 | Adsorpční izotermy | 29 |
| 4.1.2 | Langmuirova a Freundlichova izoterma | 33 |
| 4.2 | Analýza pomocí FTIR | 36 |
| 5 | ZÁVĚR | 38 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 39 |

1 ÚVOD

Jedním z hlavních environmentálních rizik, kterému musí lidstvo v současné době čelit je znečištění životního prostředí plasty. Plast je hojně využívaný materiál, který se používá ve všech odvětvích, jako příklad můžeme zmínit farmaceutický, potravinářský nebo textilní průmysl. Vysoká produkce plastu pramení hlavně z jeho vlastností jako je odolnost, cena a variabilita.

Ovšem plasty se vlivem řady faktorů jako je například UV záření fragmentují na menší plastové částice tzv. mikroplasty (plastová částice ve velikostní škále 1 mm–1 μ m), [1] které pro nás představují mnohem větší riziko. Jejich riziko nepředstavuje pouze jejich fyzická přítomnost v prostředí, ale také jejich specifické vlastnosti jako je hydrofobicita a velký specifický povrch, díky kterým jsou schopni adsorbovat polutanty z prostředí jako jsou rizikové prvky.

Mikroplasty se chovají jako vektory, což umožňuje uvolňování a transport rizikových prvků jako je olovo, kadmium nebo rtuť do všech složek životního prostředí (hydrosféra, pedosféra, atmosféra nebo biosféra). Tato skutečnost představuje pro lidstvo velkou hrozbu, protože rizikové prvky mají schopnost se v těle akumulovat a způsobovat řadu onemocnění. Vodní organismy přijímají mikroplasty a rizikové prvky z vody, ty se v jejich tělech akumulují a přes potravní řetězec se dostávají až k lidem. Toxicita je ovlivněna řadou faktorů jako je velikost a druh plastu, velikost organismu nebo typ rizikového prvku.

Interakce mikroplastu s rizikovým prvkem je komplexní mechanismus součástí něho je elektrostatické interakce, povrchové komplexace, π - π interakce, van der Waalovy síly, hydrofobní interakce, vodíkových vazeb, halogenových vazeb, povrchové precipitace, iontové výměny a vyplňování pórů [2]. A ovlivněna vlastnostmi prostředí, plastu a rizikového prvku. Tato problematika je velmi rozsáhlá, proto je důležité jí věnovat pozornost.

Cílem této bakalářské práce je analýza sorpčního experimentu na modelovém systému mikroplast – rizikový prvek. Jako rizikový prvek bylo zvoleno olovo, kadmium, rtuť, zinek a měď a zástupce mikroplastu byl vybrán PET. Teoretická část se zaměřila na představení problematiky mikroplastů, které se chovají jako vektory, tato problematika je zaměřená na rizikové prvky. A experimentální část na analýzu schopnosti rizikového prvku sorbovat se na povrch mikroplastu PET pomocí Atomové absorpční spektrometrie a AMA 254. Dále využití FTIR s ATR modulem pro rozbor PET.

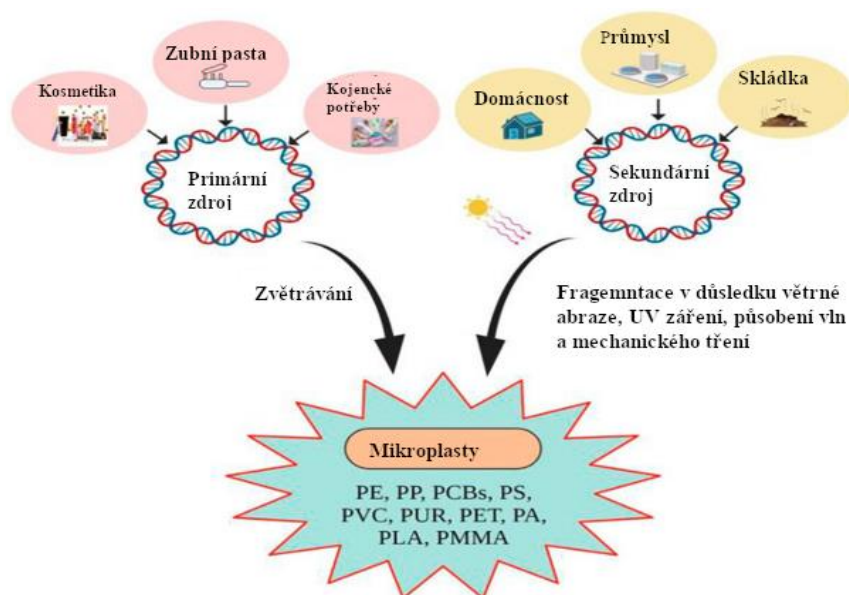
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Mikroplasty ve vodním prostředí

Plast můžeme definovat jako syntetický nebo polo-syntetický materiál, který může být vytvořen z látek petrochemického nebo přírodního charakteru jako je celulóza nebo škrob. Základní komponenty jsou formované do dlouhých řetězců molekul tzv. polymerů. Procesy tvorby plastu se nazývají polymerizace nebo polykondenzace, při těchto reakcích se monomery jako je například ethylen spojují do dlouhých řetězců tzv. polymerů, vznikne polyetylen. Plast se stal velmi rozšířeným materiálem, a to díky nízké ceně, odolnosti, snadné výrobě a všestrannosti [3].

Plast je označován jako odolný materiál, ale i tento materiál podléhá degradaci. Je to velmi pomalý proces, který je hnán kombinací vzduchu, slunečního světla, tepla a vlhkosti. Také může podléhat fotodegradaci, kdy dochází ke změně vlastností daného plastu vlivem absorpce a ozáření fotony. Obecně můžeme degradaci definovat jako proces vedoucí ke změně barvy, fyzikálních vlastností, povrchových vlastností, ale hlavně způsobuje rozpad plastu na menší částice, které spolu vytváří mikroplasty [4].

Termín mikroplast se používá pro označení plastových částic ve velikostní škále 1 mm–1 μ m. V životním prostředí se objevují i menší plastové částice než mikroplasty a ty nazýváme nanoplasty ($> 1 \mu$ m) [1]. Ovšem mikroplasty nejsou definované pouze velikostí, ale i tvarem, původem a hustotou. Podle tvaru je můžeme rozdělit na kuličky, vlákna, fragmenty a pelety. Podle původu dělíme mikroplasty na primární a sekundární. Primární mikroplasty jsou již v dané velikostní škále manufakturované a využívají se v různých průmyslových odvětvích jako je například výroba kosmetiky, textilií nebo rybářských sítí. Sekundární mikroplasty nejsou tvořené účelně, ale vznikají degradací větších plastových objektů, jako jsou plastové lahve [5; 6].



Obrázek 1. Zdroje mikroplastů (upraveno dle[7])

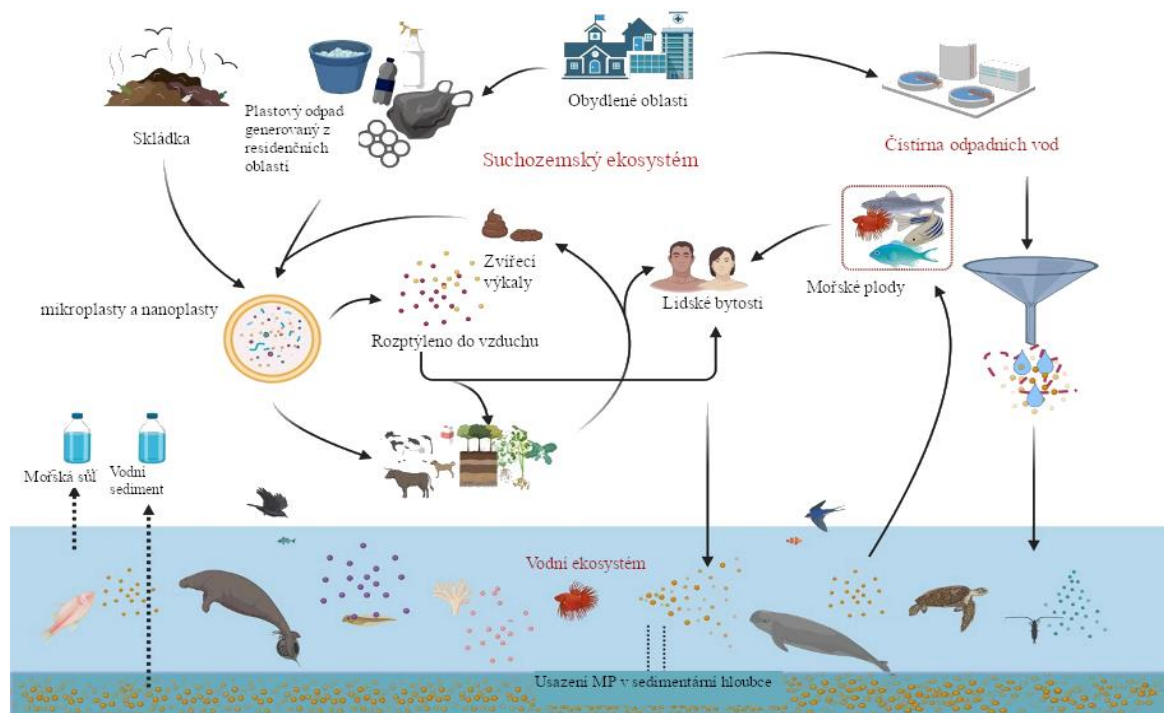
Podle hustoty se mikroplasty mohou rozdělit na nízkohustotní např. nízkohustotní polyethylen (LDPE) a vysokohustotní jako je vysokohustotní polyethylen (HDPE) [8].

Mikroplasty se v dnešní době stávají velkým environmentálním problémem, díky svým vlastnostem jako je velikost, lehkost a odolnost. Velikost a lehkost představují hrozbu ve snadnosti přenosu mikroplastů, dostávají se jak do terestrického, tak do vodního prostředí. Odolnost je problém zejména z toho důvodu, že se mikroplasty s v prostředí rozkládají stovky až tisíce let, ovšem mezitím jsou hrozbou pro životní prostředí [7].

Ve vodním prostředí se mikroplasty přenáší převážně díky větru, hydrodynamickému procesu a oceánskému proudu. Z veškerého množství mikroplastů se 70 % nachází v sedimentu a 15 % se volně pohybuje ve vodě, kde díky své malé velikosti jsou polykáni vodními organismy [7].

2.1.1 Životní cyklus mikroplastů

Mikroplasty se do životního prostředí dostávají pomocí atmosférické depozice, pozemních zdrojů, umělých trávníků, silnic, letecké dopravy, textilií a hnojiv. Mezi další zdroj mikroplastů patří degradace plastů, které vstupují do prostředí, pomocí fyzikálně-chemické aktivity, UV záření a bakterií. Rychlost fragmentace závisí na podmínkách prostředí, například v terestrickém prostředí se mikroplasty nachází nejběžněji, a to z důvodu špatného nakládání s odpady. Poté se hromadí v hlubokém moři, kde jsou pohlceny živými organismy, buď přímo z vody anebo pohlcením organismu, který byl mikroplastům vystavený. Pomocí potravního řetězce se dostanou mikroplasty až k lidem. Mikroplasty byly detekovány v mořských plodech určených pro lidskou konzumaci. Více podrobný cyklus, zdroj a separace mikroplastů je na obrázku 2. [7].



Obrázek 2. Životní cyklus mikroplastů (upraveno dle [7])

2.1.2 Škodlivé účinky mikroplastů

Mikroplasty byly detekovány, jak v jednodušších vodních organismech jako je plankton, tak i ve velkých mořských savcích jako je velryba, která je na konci potravního řetězce [6]. Požití mikroplastů může vodním živočichům způsobovat různá zdravotní rizika. Lu a spol. zjistili, že mikroplasty z polystyrenu o velikosti 5 μm a 70 nm způsobily zánět a hromadění lipidů v játrech *Danio rerio*. Další studie zjistila, že toxicita mikroplastů se odvíjí od jejich velikosti. Středně velké částice polystyrenu (1,0 μm), způsobily nejvýraznější toxicitu v oblasti přežití, vývoje a motorických neuronů u *Caenorhabditis elegans*. Stanovili, že *danio rerio* a hlístice při požití mikroplastů z PA, PE, PP, PVC a PS o velikosti 70 μm trpěly praskáním klků a rozpadem enterocytů v důsledku gastrointestinální toxicity (Lei a spol., 2018) [7].

V poslední době se objevují studie týkající se vlivu mikroplastů na lidské zdraví, zda jsou pro naše tělo toxické. K expozici mikroplasty dochází třemi hlavními způsoby, a to je požití, inhalace a styk s kůží. Výsledky studií nám ukazují, že mikroplasty mohou ovlivňovat trávicí, dýchací, endokrinní, reprodukční a imunitní systém. Jako první je ovlivněn trávicí trakt, při podráždění dochází k zánětu, a to může vést až k různým gastrointestinálním příznakům. Mikroplasty také mohou způsobovat změny ve střevním mikrobiomu, to vede k nerovnováze mezi prospěšnými a škodlivými bakteriemi. To celé může vést k různým příznakům, jako jsou bolesti břicha, nadýmání a změny ve stolici. V dýchacím systému mohou při inhalaci mikroplasty způsobovat oxidační stres, což vede k respiračním příznakům, jako je například kašel, kýčání a dušnost. V důsledku nízké koncentrace kyslíku v krvi dochází k únavě a závratím. Vliv na endokrinní systém znamená ovlivnění transportu, produkce a eliminace hormonů, což může vést až k neplodnosti. Ovšem existuje zatím jen velmi málo studií, aby bylo potvrzeno, že mikroplasty způsobují nemoci [9][10].

2.1.3 Mikroplasty jako vektory znečišťujících látek

Jak už bylo zmíněno mikroplasty se velmi snadno dostávají do vodního prostředí a jsou pro nás velkým environmentálním problémem. Ovšem mikroplasty mají ve vodním prostředí schopnost na sebe adsorbovat chemické polutanty a fungují jako vektory těchto chemických látek, tento efekt se nazývá vektorový. Tato skutečnost je velmi nepříznivá, protože adsorpce polutantů na mikroplasty mění jejich vlastnosti a zvyšuje nebezpečnost mikroplastů ve vodním prostředí. Každý mikroplast má jiné povrchové vlastnosti, chemické složení, uhlíkové řetězce, funkční skupiny, krystalinitu, a to ovlivňuje jaké polutanty se na něj budou adsorbovat. Různé vlastnosti mikroplastů taky ovlivňují, jak spolu budou mikroplasty a polutanty interagovat. Interakce může být založena buď na van der Waalových silách, hydrofobních interakcích, vodíkových vazbách, elektrostatických interakcích, halogenových vazbách, π - π interakcích nebo rozdělovacím efektu. Polutanty navazující se na mikroplasty můžeme rozdělit na organické (např. perzistentní organické polutanty (POPs), organochlorové pesticidy (OCP), polybromované difenylétery (PBDEs), dichlordifenyltrichlorethan (DDT), polychlorované bifenyly (PCBs), farmaceutické látky) a anorganické (např. kovy) [8].

Kovy se nachází ve vodním prostředí jak z přirozených, tak z antropogenních zdrojů. Díky velkému poměru povrchu k objemu se mohou mikroplasty chovat jako jejich vektory a kovy se tak mohou koncentrovat na jejich povrchu. Faktory vysvětlující, proč jsou mikroplasty

klíčovými vektory jsou foto-oxidační zvětrávání, zvyšování polaritu povrchu a náboje. Povrchový náboj je způsobený přítomností funkčních skupin obsahující kyslík jako jsou aldehydy, ketony, alkoholy nebo karboxylové kyseliny. Například v západní Evropě byly zaznamenány na povrchu mikroplastu koncentrace 14; 0,8; 1,3; 20 a 4,4 $\mu\text{g/g}$ pro brom, kadmium, chrom, olovo a antimon [8].

Jak už jsem zmínila mikroplasty mohou být vektory i pro organické polutanty jako jsou například POPs. Různé mikroplasty na sebe mohou sorbovat různé POPs. Na PE, PS se sorbuje PAHs, naopak na HDPE a PP se mohou sorbovat PCBs, DDTs a PBDEs. Také můžeme zmínit PET, PVC a LDPE na tyto mikroplasty se sorbují farmaceutika jako je Ibuprofen nebo Atenolol [8].

Mikroplasty jsou také vhodným substrátem pro uchycení mikroorganismů, fytoplanktonu nebo bezobratlých. Transport organismů přichycených na mikroplastu díky hydrologickým nebo meteorologickým silám se objevuje jako problém, protože mikroplast může přenést jinou biotickou kulturu do nového prostředí. Studie ukázala, že mikroplasty mají vhodný povrch pro přichycení a kolonizaci mikroorganismů jako jsou viry nebo bakterie [8].

2.2 Rizikové prvky ve vodním prostředí

Rizikové prvky můžeme definovat jako prvky periodické tabulky, které mají hustotu $> 5,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ a rovněž vysokou atomovou hmotnost [11]. U rizikových prvků můžeme rozlišovat prvky esenciální, to jsou prvky, které jsou v nižších koncentracích pro živé organismy nezbytné, patří mezi ně Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Sr, a Zn. A neesenciální, velmi toxické prvky pro veškeré živé organismy i při velmi malých koncentracích, sem můžeme zařadit Hg, Cr, Cd, As, Pb a Sr [12]. Díky svým toxickým vlastnostem se rizikové prvky staly v posledních letech vážným globálním problémem. Mají schopnost biologické akumulace, to znamená, že se prvek neodbourává, ale hromadí se v živých organismech nebo rostlinách. Množství těžkých kovů ve vodním prostředí exponenciálně roste, a to jak z antropogenních, tak přírodních zdrojů. Mezi přírodní zdroje můžeme zařadit například erozi půdy, lesní požáry, sopečné erupce, biogenní procesy a uvolňování mořské soli [13]. Největším přírodním zdrojem těžkých kovů jsou magmatické a sedimentární horniny, nachází se v nich v různých koncentracích a do půdy se dostávají pomocí zvětrávání [14].

2.2.1 Antropogenní zdroje rizikových prvků

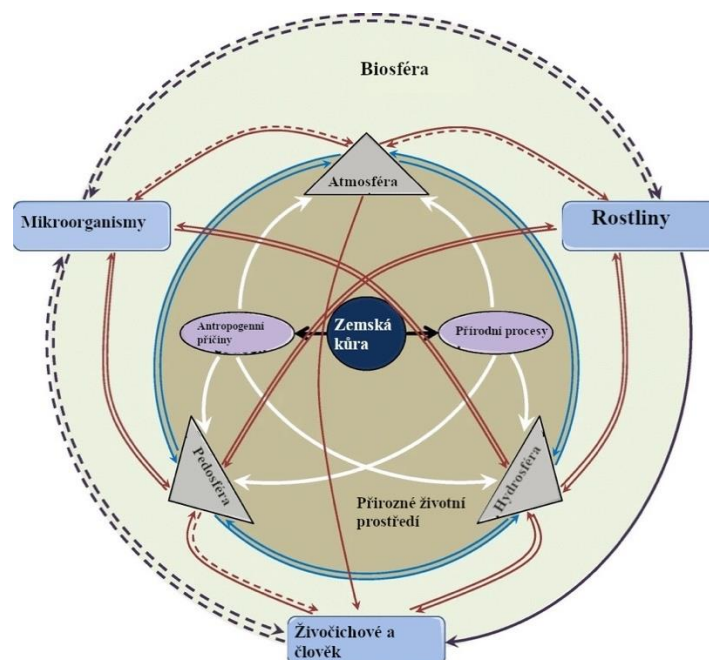
Antropogenní zdroj je vytvořený lidskou činností [14], množství těžkých kovů v prostředí exponenciálně roste s nárůstem obyvatelstva, rozvojem průmyslu a zemědělství. Mezi antropogenní zdroje patří průmyslové operace, těžba, zavlažování zemědělských polí průmyslovou vodou, průmyslové a zemědělské činnosti [13].

Tabulka 1. Antropogenní zdroje rizikových prvků [14]

| Rizikový prvek | Antropogenní zdroj |
|----------------|---|
| Pb | spalování fosilních paliv, barvy a pigmenty, použití olova v benzínu, hnojiva, výroba olověných akumulátorů |
| Hg | průmyslové odpadní vody, spalování fosilních paliv, žárovky, chlor-alkalický proces, vědecké přístroje, výroba chemikálií |
| Cu | textilní průmysl, pokovování, barvy a pigmenty, viskóza, těžba a hutnictví, pesticidy, výbušniny |
| Cd | produkty z PVC, fosfátová hnojiva, barevné pigmenty, elektronika, průmyslový prach a výpary, pesticidy, pigmenty a barvy |
| Zn | kovový odpad, hnojiva, galvanizace, pokovování železa a oceli, těžba a metalurgie |

2.2.2 Vliv rizikových prvků na životní prostředí

Těžké kovy se uvolňují přírodními a antropogenními procesy a dostávají se do různých přírodních systémů, včetně hydrosféry, pedosféry, biosféry a pedosféry. Jejich tok v těchto přírodních systémech je neustále propojen a je ovlivněn řadou faktorů jako jsou organismy [15].



Obrázek 3. Vliv rizikových prvků na životní prostředí (upraveno dle [15])

Těžké kovy se mohou ve vzduchu transportovat na lokální, regionální nebo národní úrovni, délka transportu závisí na formě, velikosti nebo hustotě částice. V atmosféře se těžké kovy primárně objevují ve formě suspendované částicové formy (SPM), tady se mohou nacházet ve formě aerosolu, kapek nebo v plynném stavu. Buď mohou mít velikost částice PM10, která se

transportuje na krátkou vzdálenost, naopak velikost PM 2,5 se může transportovat na dlouhé vzdálenosti. Z atmosféry se mohou těžké kovy ve formě SPM dostat do vodního nebo půdního ekosystému, pomocí mokré nebo suché depozice. Ze všech těžkých kovů se v atmosféře v největší koncentraci nachází Pb a Hg. Atmosférické olovo existuje jako síran olovnatý, uhličitán olovnatý nebo $(Et)_3Pb$. V organické formě je více těkavý a dokáže transportovat na dlouhé vzdálenosti. V atmosféře se Hg nachází hlavně v plynném stavu, v atmosféře setrvává přes 1 rok a je schopna dálkového transportu. Nachází se i v jiných formách, ale ve velmi nízkých koncentracích [15].

Jednou z hlavních vlastností těžkých kovů je schopnost akumulace, akumulují se hlavně v živých organismech. Mohou tak škodit půdním mikroorganismům, které jsou zásadní pro úrodnost půdy a fungování ekosystému. Přítomnost těžkých kovů v půdě může taky inhibovat růst mikrobů, protože poškozují mikrobiální buňky. Snížení mikrobiální biomasy naruší důležité procesy jako například rozklad organické hmoty. Také ovlivní cyklus dusíku, nitrifikaci i denitrifikaci, tím se sníží množství živin a zpomalí rozklad kontaminantů [16].

Těžké kovy mohou mít vliv i na fyzikální vlastnosti půdy mezi ně můžeme zařadit strukturu půdy, texturu, pórovitost a schopnost držet vodu. Narušit strukturu půdy mohou tak, že zabrání produkci a stabilitě půdních agregátů, které jsou důležité pro zdravou strukturu půdy a pórovitost. Přítomnosti těžkých kovů v půdním matrixu mění distribuci velikosti částic, a to ovlivní texturu půdy. Bylo stanoveno, že přítomnost Ni a Zn mění poměr písku, bahna a jílu, to má dopad na texturu půdy. Také pórovitost půdy může být ovlivněna přítomností těžkých kovů, může měnit cirkulaci vzduchu, vody a živin. Kovy jako Cr, Cd a Pb mohou zacpat půdní póry, tím se sníží množství vody a omezí růst kořenů a rostlin [16].

Mohou měnit i chemické vlastnosti půdy, například pH, které se může buď zvýšit nebo snížit. Hliník nebo kadmium snižují pH, naopak přítomnost niklu nebo chromu pH půdy zvyšuje. Zmíněné změny pH mají vliv na mikrobiální aktivitu nebo dostupnost nutrientů. Obecně mohou těžké kovy narušit balanc nutrientů v půdě. Olovo nebo zinek může soutěžit s důležitými nutrienty jako je hořčík, vápník a železo. Vliv těžkých kovů se týká i redoxních reakcí, adsorpce a desorpce [16].

Těžké kovy se do vodního prostředí dostávají pomocí uvolnění průmyslové odpadní vody, atmosférické depozice a malé množství pomocí odtoku z pevninského ekosystému. Ovšem nejvíce se ukládají v sedimentu. Ve vodním systému se nachází ve více rozpustných formách než v pevninském. Dostupnost těžkých kovů ve vodním prostředí ovlivňuje pH, rozpuštěný kyslík, redoxní potenciál, salinita a specifikace a koncentrace daného kovu. Kadmium se ve sladké vodě nachází v rozpustných formách Cd^{2+} , $Cd(OH)_2$ a $CdCO_3$, při zvýšení salinity dominují sloučeniny s chlorem. Chrom se nachází ve formách Cr (III) i Cr (VI). Cr (III) převládá v redukčních podmínkách, naopak Cr (VI) v oxidačních. V povrchové vodě se rtuť nachází ve formě $Hg(OH)_2$ a $HgCl_2$, naopak v sedimentu dominuje nerozpustná forma HgS. Olovo se jak ve sladké, tak ve slané vodě nachází v různých formách. Ve slané vodě Pb často tvoří komplexy s anionty jako je Cl^- , CO_3^{2-} , nebo Mn-Fe oxidy. Ve sladké vodě záleží na hodnotě pH, při $pH > 7,5$ dominuje olovo ve formě Pb^{2+} , naopak při pH vyšším je ve formě $PbCO_3$ [15].

2.2.3 Škodlivé účinky rizikových prvků na vodní organismy

Kontaminace těžkými kovy má negativní vliv na vodní organismy a rostliny. Akumulace způsobuje zdravotní problémy jako je poškození orgánů, rakovina nebo vývojové problémy [17].

Přítomnost kadmia ve vodním prostředí způsobí environmentální toxicitu pro ryby, spouští oxidační stres, kvůli zvýšené generaci reaktivních forem kyslíku v jejich tělech. Expozice kadmia způsobuje škodlivý efekt na růst a vývoj, endokrinní systém, reprodukční procesy, morfologické a histologické struktury. Kadmium je biologicky neesenciální a vysoce toxický prvek, který je pro ryby nebezpečný i při velmi nízkých koncentracích. Studie stanovila adsorpční vzorec u *Clarias batrachus* ledviny > játra > žábry [17].

Olovo je jedním z nejedovatějších prvků, nespecifický toxin, který způsobuje inhibici enzymů, poruchu krevního systému a ovlivňuje reprodukční vlastnosti flory, fauny, včetně ryb. Olovo se podobá vápníku, proto se snadno adsorbuje a akumuluje do těla ryb. Míra přežití *Danio rerio* a jejich embryí rapidně klesla v přítomnosti olova [17].

Rtuť je jedním z nejnebezpečnějších kovů v přírodě. Rtuť má kromě elementárního stavu, taky iontovou formu, která se kombinuje se sulfidy, chloridy a organickými kyselinami, tvořící nové sloučeniny. Ovšem v přírodě se nejčastěji nachází ve formě methylртуť. Akumulace rtuti v těle způsobuje poškození tkání v žábách, ledvinách a játrech [17].

Zinek je důležitým mikroelementem, při nedostatečném množství způsobí kardiovaskulární nemoci nebo rakovinu, naopak při větší koncentraci je toxický. Otrava zinkem je u vodních organismů druhově specifická, záleží na environmentálních parametrech jako je teplota, tvrdost vody nebo rozpuštěný kyslík. Otrava zinkem způsobuje poškození tkáně v žábách. U *Fundulus heteroclitus* zinek způsobil oxidační stres [17].

Měď se nachází v různých formách i v různých vodních prostředích, což ovlivňuje její biologickou dostupnost. Je to důležitý stopový prvek a mikroelement, klíčová složka mnoha metabolických enzymů. Byly provedeny studie týkající se toxicity mědi a jejich nanočástic, bylo zjištěno, že toxicitu zvyšuje řada faktorů jako pH, tvrdost vody nebo ionty. Ryby absorbují měď pomocí potravy nebo environmentální expozice. Expozice mědi na *Mytilus edulis* způsobila sníženou srdeční frekvenci a srdeční aktivitu [17].

2.2.4 Škodlivé účinky rizikových prvků na lidské zdraví

Těžké kovy jsou dobře známé svými toxickými vlastnostmi, vysokou životností a schopností akumulovat se v lidském těle nebo v jiných živých organismech. Mohou v lidském organismu způsobit nefrotoxicitu, neurotoxicitu, hepatotoxicitu a toxicitu kardiovaskulárního systému, ovšem některé těžké kovy jsou pro nás důležité patří tam například Ni, Cu a Zn [18].

Toxicita těžkých kovů je v biologických systémech vyvolávána vázáním sulfhydrylové skupiny a vytvářením ROS. Toto způsobuje inaktivaci důležitých makromolekul, výskyt oxidačního stresu a vyčerpání glutathionu. Expozice těžkých kovů nebo jejich vstup do těla způsobuje řadu procesů mezi ně patří interakce a inhibice metabolických drah. Výsledkem jsou škodlivé účinky na živé organismy, do nich můžeme zařadit dysfunkci orgánů, rakovinu, vrozené vady,

změněné hormony a metabolické abnormality. Po vstupu těžkých kovů do těla se mohou navazovat na proteiny, tuky a nukleové kyseliny, tento proces probíhá přes thiolovou skupinu (–SH) a modifikuje cysteinová residua v proteinech [19].

Neurotoxické účinky má As, Cd a Cu. Po požití arsenu dochází k tomu, že centrální nervový systém trpí kognitivními poruchami, také způsobuje řadu neurologických onemocnění, neurovývojových změn a vede k neurodegenerativním chorobám. Neurotoxická kadmia vyvolává amyotrofickou laterální sklerózu, Parkinsonovu chorobu, Alzheimerovu chorobu a roztroušenou sklerózu. Měď způsobuje Wilsonovu nemoc, která nám způsobuje neurobehaviorální poruchu podobnou schizofrenii [18].

Nefrotoxické účinky má Cd, Pb a Hg. Expozice kadmia způsobuje glukosurii, syndrom podobný Fanconiho syndromu, fosfaturii a aminoacidurii. Olovo je obecně vysoce toxický prvek, který negativně ovlivňuje všechny orgány, ale ledviny postihuje nejvíce. Olovo vyvolává akutní nefropatii a kvůli ní dochází k dysfunkci proximálních tubulů, to vede k syndromu podobnému Fanconiho syndromu. Při akutní expozici ledvin Hg dochází k tubulární nekróze a ta může mít různé klinické příznaky jako je například akutní dušnost, změna duševního stavu i bolest břicha [18].

Hepatotoxické účinky má Pb, Cd a Cu. Následkem expozice olova je vznik oxidačního stresu, který může způsobit poškození jater. Ovšem chronická expozice je eventuelně toxická pro jaterní buňky, to může způsobit vyčerpání glykogenu, buněčnou infiltraci až k chronické cirhóze. Kadmium zasahuje především renální kůru a játra, akutní expozice se vyznačuje řadou jaterních dysfunkcí. Hepatotoxicita akutní nebo chronická vede k selhání jater, a to zvyšuje riziko rakoviny. K akumulaci mědi v játrech dochází hlavně kvůli Wilsonově nemoci, její zvýšená koncentrace způsobuje oxidační stres [18].

Těžké kovy mají také karcinogenní vlastnosti, mezi karcinogeny patří As, Pb, Cu a Ni.

Těžké kovy mají negativní vliv i na kardiovaskulární systém, mezi kovy, které to způsobují patří Pb a Cd. U olova dochází k závažným problémům, jak u chronické, tak u akutní expozice. Chronická expozice se projevuje onemocněním jako je arterioskleróza, hypertenze, trombóza a ateroskleróza. Při nízké až průměrné expozici kadmia dochází ke zdravotním potížím jako je hypertenze, infarkt myokardu, srdeční selhání a periferní cévní onemocnění [18].

Těžké kovy jako jsou As a Hg způsobují řadu kožních onemocnění. Při chronické expozici kůže arzenem dochází k nejrůznějším kožním onemocněním jako je například hyperkeratóza, hyperpigmentace, několika typů rakoviny kůže, Bowenova nemoc. Rtuť nebo její sloučeniny iniciuje různé kožní infekce mezi ně patří akrodynie (růžová nemoc), toto onemocnění se vyznačuje zrudněním kůže po expozici těžkých kovů zejména rtuti [18].

2.3 Kombinovaný vliv mikroplastů a rizikových prvků

Znečištění životního prostředí těžkými kovy a mikroplasty je globálním problémem, jejich akumulace v životním prostředí je dobře známá. Ovšem studie ukázaly, že mikroplasty mohou adsorbovat těžké kovy a následně je uvolňovat do prostředí. Jejich společné působení představuje nové nebezpečí jak pro vodní prostředí, tak pro lidské zdraví, protože se

mikroplasty dostávají potravním řetězcem až k nám [20]. Kombinovaný vliv mikroplastu a těžkého kovu může změnit jejich toxicitu, jejich kombinace vede ke třem různým efektům.

První efekt je synergický, to znamená, že kombinovaný účinek je mnohem větší než součet účinků jednotlivých látek. Dále máme efekt antagonistický ten můžeme popsat tak, že se na mikroplasty adsorbují těžké kovy, to způsobí snížení koncentrace těžkého kovu v expozičním mediu a omezí biologickou toxicitu v životním prostředí. Posledním účinkem je potenciace, ta se dá vyjádřit tak, že látka, která je sama o sobě netoxická, tak v přítomnosti jiné látky způsobí, že látka druhá bude více toxická. První dva účinky jsou ve vodním prostředí četnější [21].

2.3.1 Škodlivé účinky ve vodním prostředí

Jak už víme mikroplasty se nacházejí ve vodním prostředí, zde ho mohou být nejrůznějšími vodními živočichy pohlceny, a to buď pomocí přímým požitím, filtrováním nebo přenosem potravním řetězcem. Mikroplasty mají na vodní živočichy škodlivé účinky, ovšem nepříznivé účinky byly mnohem více zřejmé, když byl vodní organismus vystavený jak mikroplastům, tak i těžkým kovům. Škodlivé účinky mikroplastů a těžkých kovů se mohou lišit podle druhu mikroplastu, těžkého kovu a testovaného druhu. V případě mikroplastů se například celofán se hromadí v žábách nebo svalech ústřic, a to má vliv na příjem potravy a kyslíku. Naopak polyester se hromadí v trávicích žlázách a má vliv na absorpci proteinů, cholesterolu a tuku [20].

Každý těžký kov vykazuje jiné toxické účinky, například olovo je neurotoxické, kadmium nefrotoxické a hepatoxické. U těžkých kovů rovněž záleží na oxidačním stavu, jako příklad slouží chrom, který v oxidačním stavu šest působí toxicky, karcinogenně naopak trojmocný chrom tolik toxický není. U vodních živočichů záleží na velikosti, větší vodní živočichové jako je mořská želva nebo ryby jsou více odolní vůči mikroplastům než mikroorganismy [20].

Průměrná velikost mikroplastů je 10–20 μm , tato velikost se podobá fytoplanktonu, díky tomu mohou být mikroplasty pohlceny různými vodními živočichy jako jsou mušle, měkkýši nebo zooplankton a pomocí potravního řetězce se dostávají i do větších organismů jako jsou ryby. Při výzkumu kombinovaného účinku těžkých kovů a mikroplastů nejčastěji studujeme fytoplanktonní řasy, bezobratlé a ryby [21].

Mikrořasy jsou klíčovým organismem v řadě ekosystémových funkcích, při narušení jejich populace dochází k narušení potravního řetězce. Kombinovaná toxicita ukázala u mikrořas různé důsledky. V nějakých případech přítomnost nebo absence mikroplastů neovlivnila toxicitu těžkých kovů např. u druhu *Tetraselmis chuii*, ovšem v jiných případech koexistence MP a těžkých kovů působila na mikrořasy pozitivně. Jako příklad si můžeme uvést polyakrylonitril, který zmírnil toxicitu způsobenou Cu^{2+} na *Chlorella pyrenoidosa* a taky kombinace mědi a starého PVC zvýšila růst u *Chlorella vulgaris* [21].

Expozice mikroplastů a rtuti u ryb způsobila změny v chování, rychlost plavání nebo dobu odolnosti u mořského vlka [21].

Studie Banaee a spol z roku 2019 aplikovala kadmium a mikroplasty na kapra. Otrava se u něj projevovala signifikantní změnou biochemických a imunologických indikátorů krve, aktivita acetylcholinesterázy a celkové množství proteinu v plazmě bylo sníženo, naopak triglyceridy a

hladina cholesterolu se zvýšila. Došlo ke zhoršení imunity a kapr byl pak více náchylný na infekci [20].

2.3.2 Škodlivé účinky na lidské zdraví

Mikroplasty se dokážou v lidském těle akumulovat, dostávají se skrze potravní řetězec. Používání plastového nádobí nebo oblečení, obsahující plastová vlákna nebo kosmetiku s mikroplasty zvyšuje riziko jejich příjmu. Mikroplasty jsou sami o sobě toxické, ale jsou nosičem dalších polutantů jako jsou těžké kovy. Takto mohou MP společně s těžkými kovy pronikat do krevního oběhu a do buněk. Těžké kovy se následně akumulují do tukových tkání a způsobí rakovinu nebo vývojové poruchy. Taky byla provedena studie, která byla založena na expozici buněk žaludečního adenokarcinoma arsenem a PS, docházelo ke snížení mitochondriálního membránového potenciálu. Dalším následkem bylo narušení fluidity buněčné membrány a cytoskeletu, to podpořilo akumulaci As v buňkách [22].

Tyto studie ukazují pouze dílčí pohled na kombinovanou toxicitu mikroplastů a těžkých kovů. Ano bylo prokázáno, že se MP akumulují a přetrvávají v lidském srdci a tkáních, což na ně působí negativním vlivem. Ovšem přesná interakce mikroplastů a těžkých kovů a jejich kombinovaná toxicita na lidský organismus zůstává nejasná [22].

2.4 Vzájemné působení rizikových prvků a mikroplastů

Adsorpce těžkých kovů na mikroplasty probíhá prostřednictvím série komplexních mechanismů, včetně elektrostatické interakce, povrchové komplexace, π - π interakce, van der Waalsovy síly, hydrofobní interakce, vodíkových vazeb, halogenových vazeb, povrchové precipitace, iontové výměny a vyplňování pórů. Adsorpční mechanismus se liší podle typu mikroplastu a těžkého kovu. Adsorpce těžkého kovu na PA a PU probíhá převážně povrchovou komplexací, přičemž PVA vykazuje náchylnost k iontové výměně. PVC adsorbuje těžké kovy pomocí halogenových vazeb, zatímco PS interaguje s těžkými kovy pomocí π - π interakce. Z těžkých kovů bylo nejvíce studováno olovo, kadmium a měď. Olovo je na mikroplasty adsorbováno díky elektrostatickým interakcím nebo povrchové komplexaci, zatímco kadmium je primárně adsorbováno přes povrchovou komplexaci. Mechanismus adsorpce mědi je komplexní, zahrnuje vodíkové vazby, iontovou výměnu, povrchovou komplexaci a precipitaci [2].

Jak už víme, tak mikroplasty na sebe mohou sorbovat škodlivé látky jako jsou například těžké kovy. A to díky fyzikálně-chemickým nebo povrchovým vlastnostem, taky díky malé velikosti částic a hydrofobicita [23].

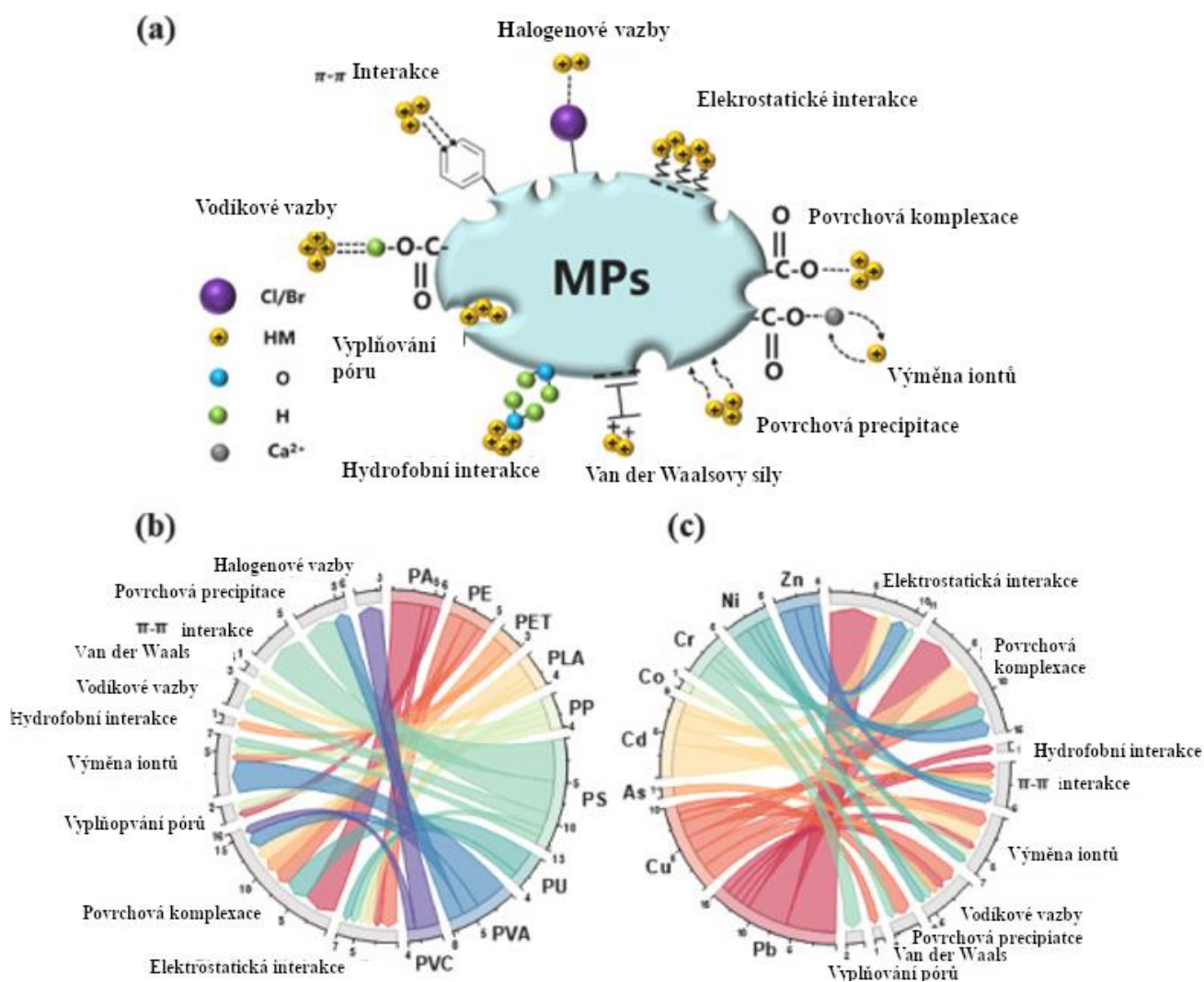
Interakční mechanismy můžeme rozdělit na fyzikální (jednoduché procesy a slabé vazby) a chemickou sorpci (elektrostatická interakce, povrchová komplexace a vnitřní částicová difúze). Rozdíl mezi fyzikální a chemickou sorpcí je takový, že ta první je řízena slabými interakcemi, zatímco druhá zahrnuje kovalentní vazby [22].

Mechanismy také můžeme rozdělit do tří hlavních mechanismů. První mechanismus zahrnuje elektrostatickou interakci a povrchovou komplexaci, kde těžký kov interaguje s polárním nebo

nabitým mikroplastem pomocí coulombických sil. Patří sem i van der Waalsovy síly, slabé přitažlivé síly, které se nachází mezi všemi molekulami i těmi nepolárními jako jsou mikroplasty a těžké kovy, tyto síly mohou pomoci adsorpci. Druhý proces zahrnuje tvorbu komplexu pomocí sorpce nebo depozice přírodní organické hmoty a biofilmů, které mění povrchové vlastnosti mikroplastu. Poslední mechanismus je precipitace a ko-precipitace, kde ionty těžkých kovů nebo jejich komplexy ko-precipitují s hydratovanými oxidy Fe a Mn tím, že se na ně adsorbují [24].

Jako další způsob můžeme zmínit π - π interakci, která zahrnuje překrývání π – orbitalů mezi aromatickými nebo konjugovanými systémy v plastových polymerech a určitými ionty těžkých kovů. Vyplňování pórů je další způsob interakce, což znamená, že se těžké kovy adsorbují do pórů mikroplastů, to vede k následné retenci a akumulaci [24].

Adsorpci těžkých kovů na mikroplasty můžeme rozdělit na 3 fáze: vnější difúze, intra partikulární difúze a samotná adsorpce. Vnější difúze nastává, když ionty těžkých kovů rychle pronikají vodním filmem obklopující mikroplastové částice. Intrapartikulární difúze se týká procesu, při němž těžké kovy pronikají na povrch mikroplastů, jakmile se sníží rychlost sorpce a dostupné adsorpční plochy, stává se intrapartikulární difúze dominantní. Adsorpce je závěrečná část, kde rychlost adsorpce klesá souběžně s koncentrací těžkých kovů a omezeným počtem dostupných adsorpčních míst. K popsání adsorpčního procesu často využíváme kinetické modely. Jak uvádí Wang a spol., běžný proces interakce mezi těžkým kovem a mikroplastem zahrnuje adsorpci, desorpci a bioakumulaci. Účinnost procesu mohou ovlivňovat různé faktory [24].



Obrázek 4. Vzájemné interakce těžkých kovů s mikroplasty (upraveno dle [2])

2.5 Faktory ovlivňující vzájemné působení

Součástí analýzy interakce mikroplasty s těžkým kovem je zvládnutí komplexního souboru synergistických a kompetitivních procesů, které probíhají jak ve vodném roztoku, tak na rozhraní mezi polymerem a vodní fází. Procesy jsou ovlivňované jak vlastnostmi vodního roztoku, tak i plastové matrice, která tvoří daný mikroplast. Vlastností vodního prostředí, které ovlivňují interakci jsou salinita, pH, teplota a redoxní podmínky. U plastové matrice může mít vliv například rychlost degradace nebo zarůstání polymeru biofilmem [25].

2.5.1 Vlastnosti vodního prostředí

Interakci mezi mikroplastem a těžkým kovem ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti vody. Mezi hlavní faktory, které ovlivňují interakci těžkého kovu a mikroplasty jsou pH, salinita, teplota a rozpuštěná organická hmota [26][25].

Hodnota pH vodního prostředí může mít vliv na náboj na povrchu mikroplasty a taky na morfologii kovového iontu, toto je považováno za rozhodující parametr ovlivňující sorpci

těžkého kovu na mikroplast. Některé studie prokázali vliv pH na adsorpční kapacitu kovu. Se zvyšující se hodnotou pH také rostla sorpční kapacita kovových kationtů (Pb^{2+} , Cd^{2+}), kvůli sníženému relativnímu nadbytku volných iontů. Na druhou stranu sorpce u Cr (IV) se zvyšujícím pH klesala, z toho indikujeme, že chrom reaguje v pozitivně nabitě oblasti [26].

Salinita může měnit adsorpci kovových iontů na oxidovaných nebo biofilmem pokrytých plastových površích. Zvýšení iontové síle způsobí větší konkurenci mezi kovy a jinými rozpuštěnými ionty o vazebná místa, taky ovlivní dostupnost těchto míst. Většina studií stanovila, že adsorpce pozitivně nabitých iontů je nepřímo úměrná salinitě. S rostoucí salinitou kovové částice soutěží s Na^+ o adsorpci na plastech, toto bylo pozorováno u Pb, Zn, Cu a Cd. Pokud bychom chtěli vliv salinity objasnit ve více reálnem environmentálním prostředí, tak musíme počítat s větším množstvím anorganických iontových částic. Například Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+ , které mohou soutěžit se specifickými kationtovými a aniontovými druhy stopových prvků nebo s nimi tvořit soli, čímž inhibují jejich vazbu na plast. Bylo argumentováno, že konkurence mezi dvěma podobnými dvojmocnými kovy negativně ovlivňuje adsorpci [25].

Doposud byl vliv teploty zvažován při zkoumání termodynamické rovnováhy interakce kovu a mikroplastu. Experimentálně bylo zjištěno, že interakce způsobuje negativní hodnotu Gibbsovi energie. Z toho nám vyplývá spontánnost procesu. Ve většině případů byl proces endotermický s pozitivní změnou entalpie. Mnou zmíněná fakta jsou založená na sérii pozorování interakce Cu a Zn s PET nebo Pb s PVC. Důležité je říct, že tyto experimenty byly prováděny v ideálním prostředí, aby vysvětlily základní mechanismus chemicko-fyzikálních interakcí. Ovšem aplikovatelnost naměřených dat na environmentální prostředí je nejistá [25].

Abychom mohli zhodnotit interakci kovu s mikroplastem v reálném environmentálním prostředí, byly provedeny experimenty s různou koncentrací rozpuštěných organických látek. DOM může vázat rozpuštěné kovy, tak synergicky nebo antagonisticky modulovat adsorpci kovu na mikroplast. Může dojít k tvorbě komplexu kovu s rozpuštěnou organickou hmotou, tím sníží aktivitu rozpuštěných kovových iontů. DOM však mohou být naadsorbované na povrch plastu pomocí hydrofobních interakcí nebo slabých interakcí s nabitými nebo jen částečně nabitými funkčními skupinami. Tento jev může způsobit zvýšenou akumulaci kovu na povrch plastu. Kvůli takovéto obtížnosti dřívější studie poskytovaly protichůdné výsledky. Například (Tang et.al, 2020) dokázali, že fulvová kyselina negativně ovlivnila adsorpci Pb na starý nylon, pravděpodobně kvůli komplexaci mezi FA a Pb. Podobné chování bylo pozorováno i u HA, která soutěžila s různými mikroplasty polymerů při adsorpci Cd. Naopak Fu et. al a Godoy et. al sledovali zvýšení adsorpce Cu, Cr a Pb na různých polymerech v kohoutkové a odpadní vodě, tento jev vysvětlovali přítomností matrice DOM [25].

2.5.2 Vlastnosti mikroplastů

Hlavní faktory, které ovlivňují interakci mikroplastu s kovem ze strany mikroplastu jsou typ polymeru, barva, krystalinita, velikost, stárnutí a tvorba biofilmu [26].

Ve vodním prostředí se nejčastěji vyskytují polymery jako je PE, PS, PP, PET a PVC. Každý typ polymeru má jinou afinitu k adsorpci těžkých kovů, to může být způsobeno polaritou, funkčními skupinami nebo uspořádáním molekulového řetězce. Studie uvedla, že koncentrace

Cu v PVC byla mírně vyšší než u PS, pravděpodobně kvůli větší ploše povrchu nebo polaritě PVC. Podobně Zou et. al prokázali, že Pb, Cu a Cd preferují chlorovaný PE víc než HDPE a LDPE, což lze přičíst vyšší polaritě, způsobené přítomností polární skupiny obsahující chlor. Z tohoto můžeme vyvodit, že přítomnost funkčních skupiny v daném polymeru ovlivňuje jeho interakci s těžkým kovem, například aromatický kruh v PE a PS nebo tereftalátová skupina v PET [26].

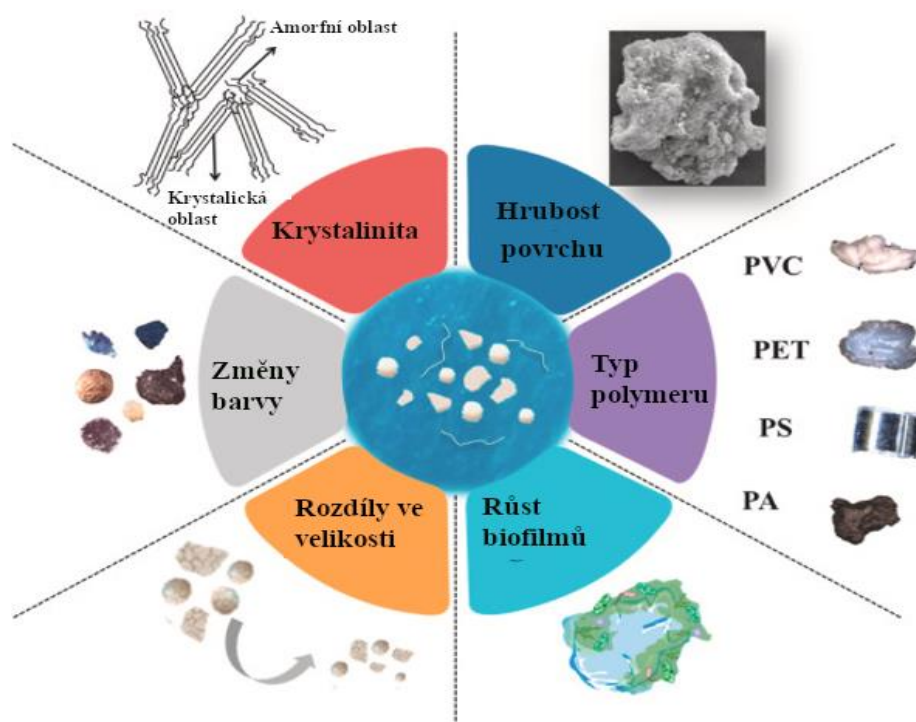
Studie se snažili nalézt spojení mezi barvou polymeru a koncentrací kovu v polymeru. Bylo zjištěno, že černé pelety obsahovaly větší množství kovu než ty barevné. Jev byl vysvětlený tak, že v černých peletách se nachází větší množství nebezpečných aditiv, včetně pigmentů obsahujících kovy. Změnu barvy polymeru může způsobit zvětrávání a stárnutí plastu. Dlouhé zvětrávání zapříčiní ztmavnutí povrchu například z bílé na žlutou nebo až černou, plasty jsou více křehké [26].

Velikostní distribuce mikroplastů ve vodním prostředí je spojena se zdrojem a stupněm zvětrávání mikroplastů. Obecně se velké plastové fragmenty vlivem zvětrávání nebo stárnutí rozpadají na menší fragmenty. Liu et. al zjistili, že částice PS a PE s průměrnou velikostí 40–50 μm se po pokročilé oxidační úpravě zmenšily na 30 μm . Velikost mikroplastu může hrát velkou roli v adsorpci kovu na mikroplast. Gao et. al porovnávali afinitu mezi PP různě velkých částic a těžkými kovy. Výsledkem bylo, že adsorpce Cd, Cu a Pb na PP se s rostoucí velikostí mikroplastu signifikantně snižovala [26].

Krystalinita mikroplastů je zásadní faktor ovlivňující adsorpci. Podle stupně uspořádání molekulového řetězce můžeme polymery klasifikovat jako amorfní, krystalické a semi-krystalické. Vyšší stupeň krystalinity u polymeru znamená přímé uspořádání molekulárních řetězců, zatímco amorfní oblasti se vyznačují více neuspořádanými řetězci. Krystalické polymery vyžadují vyšší energii k narušení uspořádaného řetězce, mají tedy nižší adsorpční kapacitu. Naproti tomu v amorfních oblastech se mohou řetězce pohybovat volněji, takže disponují vyšší adsorpční kapacitou. XRF využíváme ke stanovení krystalinity polymeru, ostrý difrakční pík indikuje vysokou krystalinitu. Li et. al a Zhang et. al oznámili, že pořadí krystalinity zjištěné pomocí XRF je $\text{PE} > \text{PP} > \text{PS} \approx \text{PA} > \text{PVC}$. Zhou et. al zjistili, že ABS měl vyšší krystalinitu než PS, PET a PVC, ovšem nižší koncentraci adsorbovaného kadmia. Tento výsledek nám dokazuje, že krystalinita není hlavní faktor ovlivňující kovovou adsorpci mikroplasty. Zvětrávání nebo stárnutí polymerů také ovlivňuje krystalinitu mikroplastu [26].

Úroveň stárnutí je důležitým faktorem při adsorpci kovu. Dva hlavní faktory jsou zodpovědné za změnu vlastností plastů na rozhraní s prostředím, fyzikálně-chemická degradace a biologická kolonizace. Neporušené plasty jsou tvořené semi-krystalickou nebo amorfní maticí zapletených polymerních řetězců, intramolekulární prostory jsou vyplněné chemickými aditivy, které zlepšují fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti plastů. Dva hlavní procesy ovlivňující stárnutí plastových částic fyzikálně-chemická degradace a biologická kolonizace. Fyzikálně-chemické procesy zahrnují mechanickou degradaci a chemické procesy. Mechanická degradace je ve většině případů zodpovědná za tvorbu mikrotrhlin, které podporují fragmentaci na menší částice. Tento proces může být způsoben několika environmentálními jevy: UV radiace, abraze a degradace vlivem proudů a vln. Tyto jevy mohou způsobit uvolnění aditiv, což vede ke ztrátě mechanické odolnosti a pružnosti plastu. Fyzikální degradaci mohou

také podporovat oxidační reakce, které na molekulární úrovni probíhají přerušáním kovalentních vazeb mezi polymerními řetězci nebo přerušáním polymerního řetězce. Tyto změny na molekulární úrovni mohou vést až k fragmentaci. V prostředí je taková to degradace obvykle způsobená foto/termo-oxidačními procesy. UV radiace je nejčastějším spouštěčem oxidace polymerů. V rámci biologické kolonizace, polymery ve vodním prostředí představují vhodný substrát pro růst organického a biologického filmu. Kolonizace zestárlého plastu různými mikroorganismy kompletně změní povrch plastu, zvýší interakci se stopovými prvky, tím že zvýší smáčivost [25].



Obrázek 5. Vlastnosti mikroplastů ovlivňující vzájemnou interakci (upraveno dle [26])

2.5.3 Vlastnosti rizikového prvku

Typ těžkého kovu určuje atomové číslo a valenční stav povrchu, to vede k rozdílnému povrchovému potenciálu, který ovlivňuje adsorpci těžkých kovů. U kovů byly pozorovány synergické a konkurenční efekty. V systému obsahující Pb, Cu a Cd byly zaznamenány nižší adsorpční kapacity, než u roztoků obsahujících pouze jeden kov. Ovšem koexistence může mít i pozitivní účinek například studie (Gao a spol, 2019) zjistila, že se afinita PA na olovo zvýšila, přítomností Cu a Pb v roztoku. Adsorpční kapacitu může také ovlivnit počáteční koncentrace, Fu a spol v roce 2020 zjistili, že u Pb (II) se adsorpční kapacita se zvyšující se počáteční koncentrací zvyšovala v rozmezí 2–15 mg/l [21].

2.6 Aplikace analytických metod ke studiu interakce těžkých kovů a mikroplastů

Vzorky mikroplastů jsou heterogenní systém, které mohou obsahovat směs kovů. Pro stanovení kovů nesených mikroplasty je měření biologicky dostupné frakce více vhodné než celkového množství. Obecně mohou být metodologické přístupy ke stanovení kovů v mikroplastech buď destruktivní nebo nedestruktivní závisí na použitém typu přístroje. Například můžeme použít atomový adsorpční spektrometr (AAS), optickou emisní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Zmíněné analýzy vyžadují pro analýzu kovů kapalné vzorky. Pevné vzorky jsou extrahované do roztoku použitím kyseliny, zatímco k analýze pevných vzorků se používá XRF [27]. AAS je jednou z nejranějších komerčně vyvinutých metody pro elementární analýzu těžkých kovů. AAS je populární metoda pro kvantitativní a kvalitativní stanovení těžkých kovů v rostlinách a může být použita k přímému změření obsahu kovového prvku ve vzorku. AAS bylo použito ke stanovení 12 prvků včetně Ag, Cr, Cu, Ca a Fe, které byly detekovány v listech rostliny *Andrographis paniculata*. Další využití AAS bylo při stanovení osmi těžkých kovů například Cd, Cr a Hg v obilovinách, hlízách a zelenině [28]. AAS nachází široké uplatnění v oborech od těžebního průmyslu po léčiva, kontrolu životního prostředí nebo zemědělství. V oblasti léčiv můžeme AAS využít ke kontrole kvality antibiotik, aby neobsahovaly katalyzátory jako je například paladium nebo platina. Pravděpodobně nejdůležitější aplikací AAS je analýza pitné vody [29]. Spektra FTIR odhalují složení pevných, kapalných nebo plyných látek. Nejčastěji využíváme k identifikaci neznámých materiálů a k ověření výrobních materiálů. Celkový rozsah aplikací FTIR je rozsáhlý. FTIR můžeme využívat v environmentálních studiích, ke studiu mikroplastů. Používá se ke sledování kvality vody, ovzduší a analýzu půdy. Další využití je i v potravinách, pro rychlé stanovení obsahu trans-tuků ve vyráběných potravinách [30].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a přístroje

Během bakalářské práce bylo použito laboratorní sklo, přístroje a chemikálie.

3.1.1 Přístroje

- Analytické váhy (Denver Instruments, USA)
- Třepací zařízení orbitální 3005 GFL LAUDA (Merci)
- Atomový absorpční spektrometr SOLAR M6 (Thermo Analytic)
- Infračervený spektrometr ALPHA II s ATR modulem (Bruker)
- AMA 254 (Altec, ČR)
- pH metr (SensoDirec pH110 Loviband)
- konduktometr (Greisinger GMH 3610)

3.1.2 Chemikálie

- Kyselina dusičná HNO₃ 65%
- Jílovito–hlinitá půda, Materiál pro kontrolu jakosti (QCM 33), METRANAL 33
- Destilovaná voda (FCH VUT)
- Vodný kalibrační roztok rtuti ($c=1,000\pm 0,002$ g/l), ČMI CZ 9024 (1N)
- Vodný kalibrační roztok zinku ($c=1,000\pm 0,002$ g/l), ČMI CZ 9069 (1N)
- Kalibrační roztok olova ($c=1,000\pm 0,005$ g/l), ASTASOL
- Kalibrační roztok kadmia ($c=1,000\pm 0,005$ g/l), ASTASOL
- Kalibrační roztok mědi ($c=1,000\pm 0,005$ g/l), ASTASOL

Namletý polyethylentereftalát (rPET InWaste s.r.o.)

3.2 Analytické metody

3.2.1 AAS

Analýza byla prováděna na atomovém absorpčním spektrometru SOLAR M6 s plamenovou atomizací, plamen je tvořen směsí acetylenu a vzduchu. K měření výsledků byl použitý program Solar AA.

Tabulka 2. Parametry měření jednotlivých kovů

| | Pb | Cd | Cu | Zn |
|-------------------------|--------|--------|---------|--------|
| Vlnová délka (nm) | 217 | 228,8 | 324,7 | 213,9 |
| Rozsah kalibrace (mg/l) | 0,1-30 | 0,02-3 | 0,03-10 | 0,01-2 |

Prvním krokem analýzy bylo zapnutí AAS Solar M6, to spočívalo v zapnutí kolíčky, spuštění přívodních plynů, zapnutí počítače a programu Solar AA, posledním krokem bylo zažehnutí

plamene. Po zapnutí AAS byla nastavena metoda měření, zkontrolovány veškeré parametry měření a vybrána deuteriová výbojka námi analyzovaného těžkého kovu. Před samotným měření bylo AAS promýváno 3% HNO₃, který sloužil jako blank. Začátkem každého měření bylo změřeno kalibračních roztoků ve vhodném rozsahu a vytvořením tak kalibrační závislosti podle které AAS analyzoval veškeré vzorky. Následně byly změřeny blanky. Jako prvním blank byla použita destilovaná voda s PET, tento blank stanovil kvantitu kovu v původním PET materiálu. Druhý blank byla destilovaná voda s kalibračním roztokem kovu, ten dopomohl ke stanovení množství kovu, které se adsorbuje na plastovou lahvičku, použitou k adsorpčnímu experimentu. Poslední naměřený blank byla destilovaná voda, jenž měl ověřit kvantitu kovu v destilované vodě. Po naměření veškerých blanků započalo měření vzorků roztoků kovů (Cu, Pb, Zn a Cd) od nejnižší koncentrace po nejvyšší, koncentrace roztoků byly c= 0,5; 3; 5; 8; 12; 17; 25 a 30 mg/l. Výstupem měření byla koncentrace daných roztoků, ze které bylo stanoveno adsorbované množství kovu na mikroplast.

$$a = \frac{(c_1 - c_0) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

a....adsorbované množství (mg/g)

c₁...původní koncentrace (mg/l)

c₀...koncentrace stanovená AAS (mg/l)

V....objem roztoku (l)

m...hmotnost navážky PET (g)

Z vypočítaného adsorbovaného množství byla vytvořena závislost adsorbovaného množství na koncentraci, která byla proložena logaritmickou spojnicí trendu. Dále byla data experimentálně zpracovaná ve formě Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční izotermy.

Po ukončení měření bylo AAS promýváno 3% HNO₃, kvůli pročištění. Při vypínání byly jako první uzavřeny ventily acetylenu a vzduchu, následně byl uhašen plamen a vypnut počítač, program i AAS.

3.2.2 IČ

Analýza mikroplastu PET byla prováděna na infračerveném spektrometru s Furierovou transformací ALPHA II s ATR modulem. K analýze a následnému zpracování dat byl použit program OPUS. Před analýzou byly vzorky PET vysušeny na vzduchu. Jako první bylo změřeno spektrum čistého PET, následně PET, který se nacházel v roztoku o koncentraci 3 a 30 mg/l. Po každém měření bylo IČ důkladně očištěno, aby nedocházelo ke kontaminaci. Obdobně bylo postupováno u všech stanovených rizikových prvků Cu, Zn, Cd, Pb a Hg. Pro

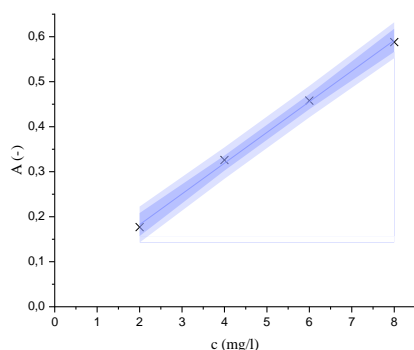
veškeré vzorky bylo vytvořeno 32 snímků. Výstupem měření bylo spektrum, závislost absorbance na vlnočtu v rozmezí 400–4000 nm.

3.2.3 AMA 254

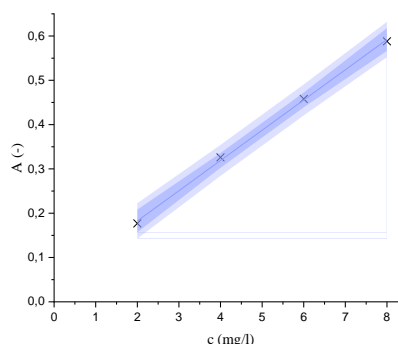
Analýza rtuti byla provedena na AMA 254, tato instrumentální metoda je založena na generování studených par rtuti. AMA 254 se využívá k analýze jak pevných, tak kapalných vzorků rtuti. Zapnutí AMA 254 spočívá v spuštění počítače i příslušného programu, otevření ventilu kyslíku a zapnutí přístroje AMA 254. Před samotnou analýzou se přístroj zahřál na požadovanou teplotu a bylo provedeno čištění, které spočívá v odpipetování 100 µl kohoutkové vody do lodičky. Parametry pro čištění byly nastaveny na 60/60/45 (sušení, rozklad a čekání). Čištění bylo prováděno do té doby, dokud nebyla absorbance nižší než 0,005. Následovala analýza předem zředěných kapalných vzorků rtuti, z každého roztoku bylo odpipetováno 100 µl a parametry analýzy byly nastaveny obdobně jako pro čištění. Po každém pátém vzorku i na konci analýzy bylo opět provedeno čištění. Když byl přístroj řádně vyčištěn byl spuštěn chladicí program na 30 minut, uzavřen ventil kyslíku, vypnut přístroj a počítač.

3.3 Kalibrační závislosti

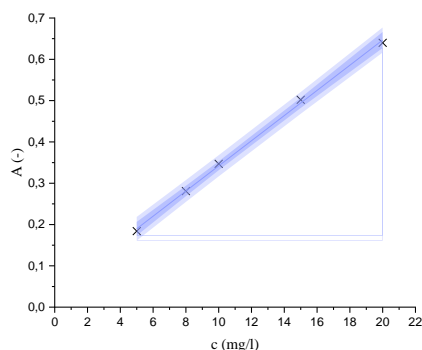
Z kalibračních roztoků a destilované vody byly vytvořeny kalibrační řady pro olovo, měď, zinek a kadmium. Kalibrační řadu pro olovo tvořily roztoky o koncentracích 5, 8, 10, 15 a 20 mg/l, pro měď $c = 2, 4, 6$ a 8 mg/l, pro zinek a kadmium $c = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ a 2 mg/l. Pro rtuť kalibrační řada vytvořena nebyla, protože rtuť byla naměřena na AMA 254, tento přístroj už nakalibrovaný je. Před začátkem každého měření byla naměřena kalibrační závislost na AAS, výstupem měření byla absorbance. Výsledky byly zpracovány jako kalibrační křivka, závislost absorbance na koncentraci. Závislost byla proložena lineární spojnicí trendu, kterou můžeme vyjádřit jako přímku ve tvaru $y = a \cdot x + b$, u všech kalibračních závislosti byl stanoven koeficient determinace $> 99 \%$. Grafy 1–4 zobrazují kalibrační křivky vybraných rizikových prvků, součástí grafu je světle fialový pás – predikční interval a tmavě fialový pás – konfidenční interval.



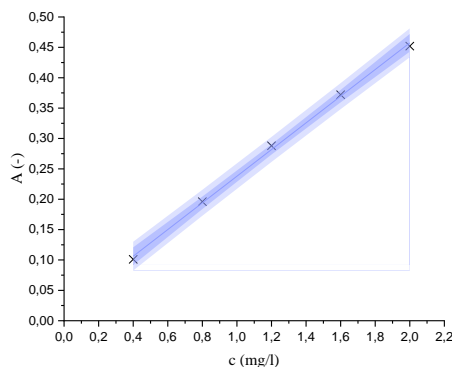
Graf 1. Kalibrační závislost Cu



Graf 2. Kalibrační závislost Zn



Graf 3. Kalibrační závislost Pb



Graf 4. Kalibrační závislost Cd

3.4 Mez stanovitelnosti a detekce

Mez detekce (LOD) pro daný analytický postup můžeme stanovit jako nejmenší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno. Mez detekce stanovíme součtem průměrné hodnoty slepého pokusu a trojnásobné hodnoty směrodatné odchylky [31].

$$\text{LOD} = x_{\text{sl.}} + 3 \cdot s_{\text{sl.}} \quad (2.2)$$

$x_{\text{sl.}}$ průměrná hodnota slepého pokusu

$s_{\text{sl.}}$ směrodatná odchylka pro slepý pokus [31]

Mez stanovitelnosti (LOQ) analytického postupu, můžeme definovat jako nejnížší koncentrace analytu, kterou lze definovaným stupněm přesnosti a správnosti kvantitativně vyhodnotit. Mez stanovitelnosti stanovíme součtem průměrné hodnoty slepého pokusu a desetinásobné hodnoty směrodatné odchylky.

$$\text{LOQ} = x_{\text{sl.}} + 10 \cdot s_{\text{sl.}} \quad (2.3)$$

Mez detekce i mez stanovitelnosti závisí na poměru signál/šum [31]. LOD a LOQ bylo stanoveno opakovaným změřením blanku/slepého pokusu, kterým byl 3% roztok HNO_3 . Takto bylo stanoveno LOD a LOQ pro Cu, Pb, Zn a Cd.

Tabulka 3. Parametry kalibrační křivky

| | Pb | Cu | Zn | Cd |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Rovnice přímky | $y = 0,030 \pm 0,037$ | $y = 0,064 \pm 0,061$ | $y = 0,467 \pm 0,047$ | $y = 0,220 \pm 0,018$ |
| r | 0,999 | 0,996 | 0,999 | 0,999 |
| R ² | 0,999 | 0,993 | 0,998 | 0,999 |
| LOD (mg/l) | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| LOQ (mg/l) | 0,10 | 0,04 | 0,01 | 0,02 |

Tabulka 3. zobrazuje parametry pro kalibrační křivky jako je r (koeficient korelace), R² (koeficient determinace), LOD, LOQ a rovnici přímky.

Pro Hg byla odchylka stanovena naměřením materiálu pro kontrolu jakosti jílovito-hlinité půdy (QCM 33). Tento standard byl naměřen třikrát na AMA 254, z těchto hodnot byl vytvořen průměr, který byl porovnán s množstvím Hg ve standardu a chyba byla vyjádřena v procentech.

Na AMA 254 bylo naměřeno, že ve standardu je 0,084 mg/l a ve standardu bylo $0,077 \pm 0,01$ mg/l z toho byla vypočítána odchylka v procentech na 9,67 %.

3.5 Adsorpce

Zvolený mikroplast PET byl síťován na frakci o velikosti < 63 μm. Nasítovaný mikroplast byl navážen do plastových lahvíček, každá navážka činila 30 mg. K mikroplastu byly přidány roztoky rizikových prvků (Pb, Cu, Zn, Cd a Hg) a destilované vody, o koncentraci 0,5; 3; 5; 8; 12; 17; 25 a 30 mg/l. Všechny roztoky měly objem 30 ml. Také byly připraveny blanky, první blank byl 30 mg PET s 30 ml destilované vody, druhý blank byl 30 ml destilované vody a poslední blank byl 30 ml roztok kovu o koncentraci 30 mg/l. Takto připravené roztoky s mikroplasty byly umístěny na třepací zařízení po dobu 60–72 hodin. Následně se každý roztok zfiltraval za sníženého tlaku s využitím filtrační aparatury a filtračních papírů. Oddělená frakce MP se uchovala a na vzduchu vysušila v uzavíratelných Petriho miskách pro analýzu na IČ. Filtrát byl využit na analýzu na AAS a AMA 254, ovšem roztoky Cu, Zn, Cd a Hg byly následně zředěny.

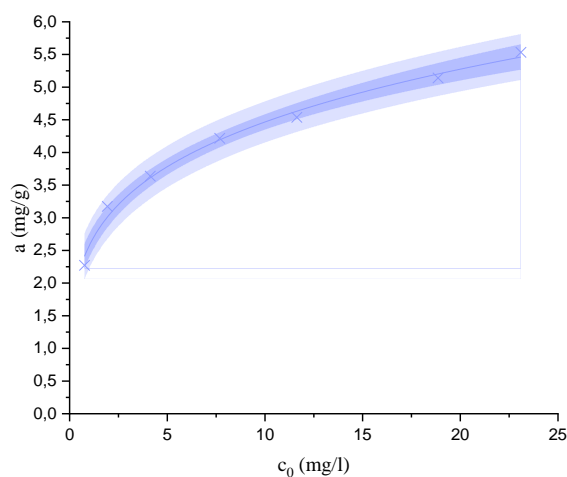
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Adsorpční experiment

4.1.1 Adsorpční izotermy

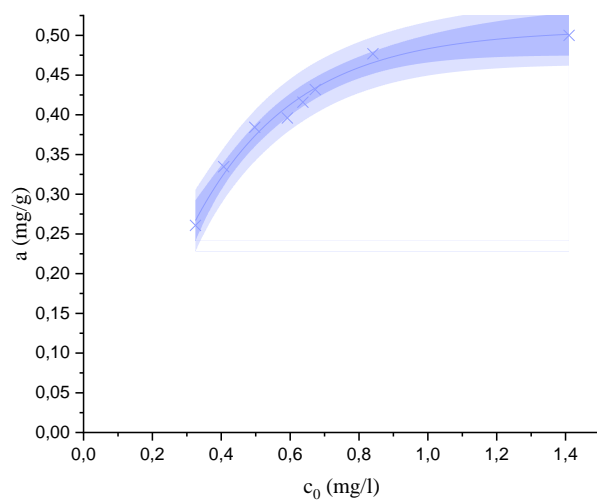
Adsorpční experiment byl proveden pro 5 rizikových prvků, a to Pb, Hg, Cu, Zn a Cd. Jako prostředí pro tento experiment byla zvolena destilovaná voda, tedy modelové prostředí. Výstupem měření byla koncentrace kovu v roztoku po adsorpci rizikových prvků na mikroplast. Tato hodnota byla upravena tak, aby nám ukazovala pouze množství rizikového prvku, které se adsorbovalo na povrch mikroplastu. A to tak, že byla stanovena koncentrace RP v PET materiálu, destilované vodě a schopnost RP adsorbovat se na povrch plastové lahvičky, protože byla použita pro adsorpční experiment. Bylo zjištěno, že schopnost RP adsorbovat se na povrch lahvičky je zanedbatelná (v rámci chyby), to stejné bylo stanoveno u množství RP v destilované vodě (bylo v rámci meze detekce). Ovšem množství RP v PET materiálu nebylo zanedbatelné, a tak se hodnota blanku odečítala od koncentrace RP v roztoku po adsorpci, abychom stanovili pouze množství, které adsorbovalo a ne to, které se tam už nacházelo.

Z úbytku koncentrace těžkého kovu z roztoku bylo stanové adsorbované množství podle vzorce (3.1). A pro každý rizikový prvek byla určena maximální adsorpční kapacita. Výsledkem měření byla závislost vypočítaného adsorbovaného množství na koncentraci, závislost byla logaritmická, součástí grafů zobrazující tuto závislost je světle fialový pás – predikční interval, tmavě fialový pás – konfidenční interval.



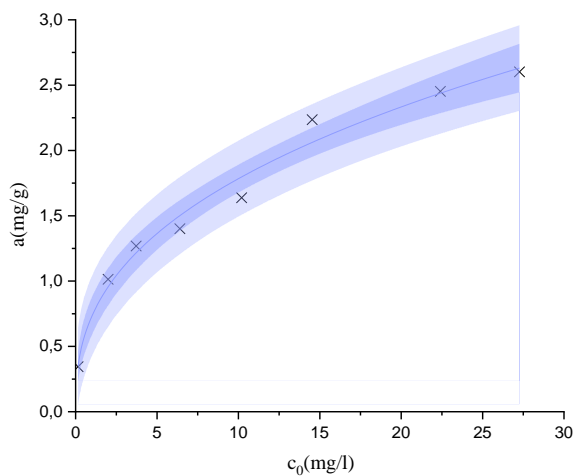
Graf 5. Adsorpční izoterma pro Pb

Maximální adsorpční kapacita pro olovo byla 5,53 mg/g.



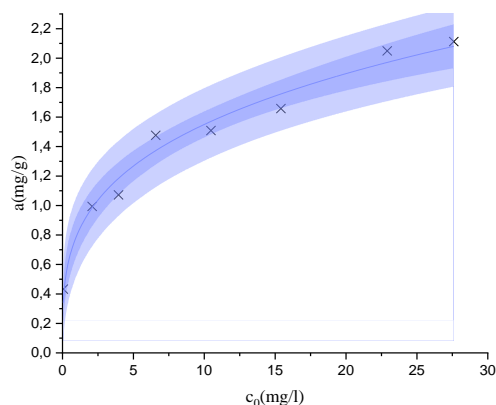
Graf 6. Adsorpční izoterma pro Hg

Maximální adsorpční kapacita pro rtuť byla 0,51 mg/g.



Graf 7. Adsorpční izoterma pro Zn

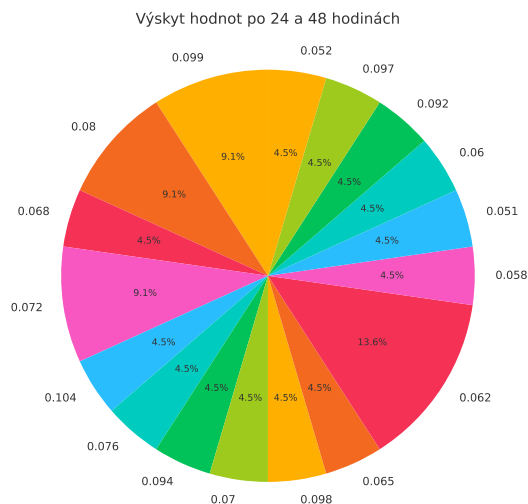
Maximální adsorpční kapacita pro zinek byla stanovena na 2,60 mg/g.



Graf 8. Adsorpční izoterma pro Cd

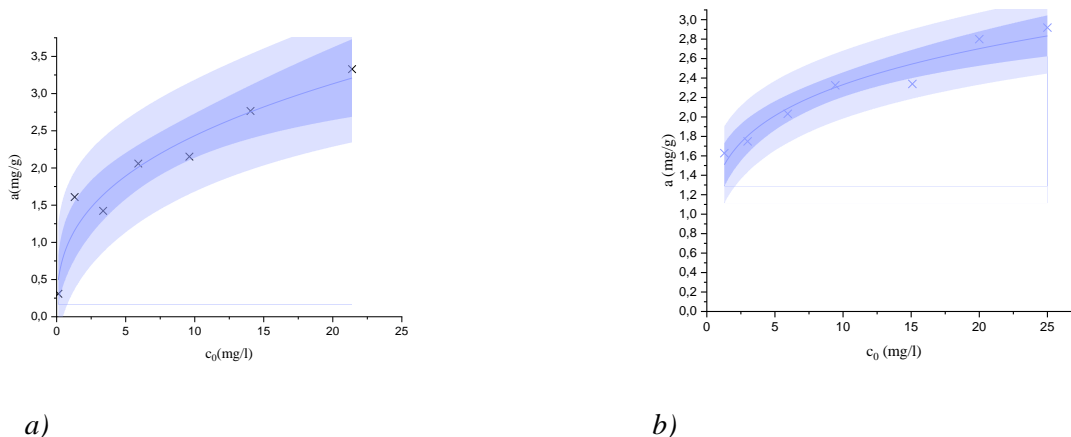
Maximální adsorpční kapacita pro kadmium byla stanovena na 2,11 mg/g.

Bylo zjištěno, že stanovení maximální adsorpční kapacity pro měď se odvíjí od množství Cu v použitém PET materiálu. Proto byl provedeno měření 20 vzorků PET materiálu s délkou adsorpce 24 a 48 hodin, abychom stanovili, jak moc se množství Cu v PET liší a tím potvrdili různorodou sorpci Cu na PET.



Obrázek 6. Koláčové zobrazení koncentrace Cu v PET materiálu

Na obrázku 6. můžeme vidět, že jsou koncentrace Cu v PET odlišné, nejčastěji se v PET nacházelo 0,06 mg/l Cu, z toho důvodu se maximální adsorpční kapacita měnila.

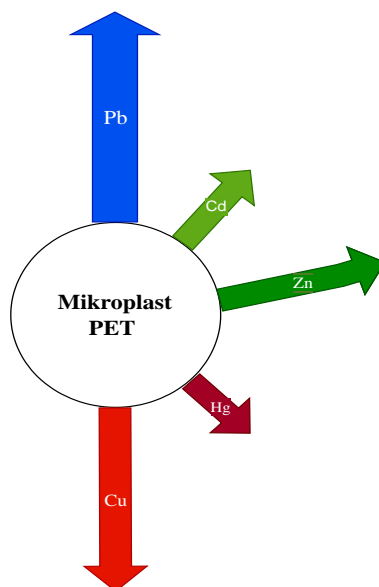


Graf 9. Adsorpční izotermy pro Cu a) PET s koncentrací Cu 0,190 mg/l b) PET s koncentrací Cu 0,401 mg/l

Maximální adsorpční kapacita byla stanovena pro dva vzorky PET s různou koncentrací Cu. Graf 9. a) zobrazuje adsorpci Cu na PET, který obsahoval 0,190 mg/l Cu a a_{\max} byla 3,33 mg/g, ovšem graf 9. b) zobrazuje stejnou sorpci pouze PET obsahoval 0,401 mg/l Cu a a_{\max} byla stanovena na 2,34 mg/g.

Z toho můžeme určit, že čím větší množství Cu se nacházelo v PET materiálu, tím menší byla maximální adsorpční kapacita, z toho důvodu, že PET může sorbovat jen určité množství Cu a čím víc se ho nachází už v původním PET materiálu, tím méně ho dokáže adsorbovat.

Výsledkem adsorpčního experimentu bylo, že se olovo adsorbovala nejvíce (nejvyšší maximální adsorpční kapacita) a rtuť se adsorbovala nejméně (nejnižší maximální adsorpční kapacita). Rizikové prvky se adsorbovaly v pořadí Pb > Cu > Zn > Cd > Hg.



Obrázek 7. Výsledky adsorpčního experimentu

Studie [23] došla k závěru, že se kovy sorbovaly v pořadí $Pb > Cu > Cd > Zn$, odchylka od výsledku této práce mohla být způsobená tím, že místo PET bylo použito PP. Další studie, [32] [33], dospěly ke stejnému pořadí sorpce jako tato práce.

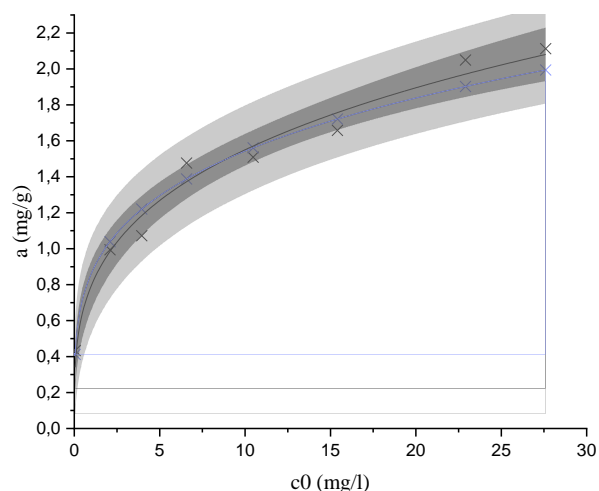
4.1.2 Langmuirova a Freundlichova izoterma

Langmuirova a Freundlichova izoterma byla použita na fitování experimentálně stanovených adsorpčních izoterem. Jak pro Langmuirovu, tak pro Freundlichovu izotermu byla stanovena maximální absorpční kapacita, jak můžeme vidět v tabulce 4.

Tabulka 4. Stanovené hodnoty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy

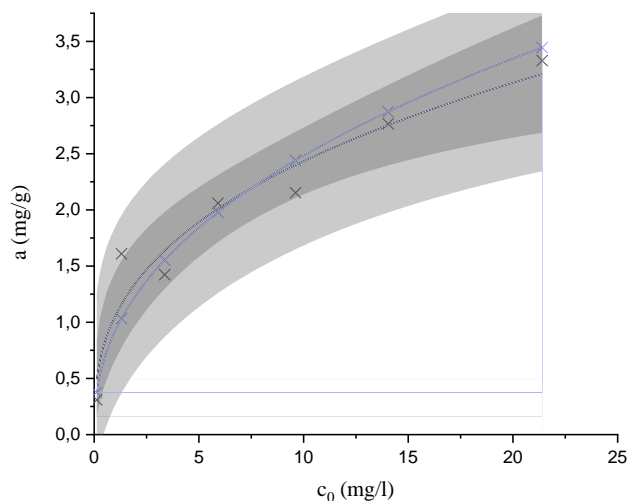
| | Pb | Zn | Cu | Hg | Cd |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Experimentálně stanoveno | | | | | |
| a_{\max} (mg/g) | 5,534 | 2,602 | 3,328 | 0,505 | 2,113 |
| Langmuir | | | | | |
| a_{\max} (mg/g) | 5,329 | 1,794 | 2,481 | 0,749 | 1,478 |
| K | 0,063 | 1,589 | 1,137 | 1,853 | 7,678 |
| RL | 0,375 | 0,100 | 0,134 | 0,428 | 0,035 |
| r | 0,944 | 0,982 | 0,995 | 0,930 | 0,955 |
| R^2 | 0,891 | 0,964 | 0,991 | 0,865 | 0,912 |
| Freundlich | | | | | |
| a_{\max} (mg/g) | 5,396 | 2,623 | 3,445 | 0,445 | 1,994 |
| 1/n | 0,221 | 0,386 | 0,431 | 0,376 | 0,253 |
| n | 4,526 | 2,592 | 2,322 | 2,661 | 3,957 |
| k | 2,696 | 0,733 | 0,921 | 0,469 | 0,862 |
| r | 0,996 | 0,996 | 0,964 | 0,842 | 0,990 |
| R^2 | 0,993 | 0,992 | 0,929 | 0,708 | 0,980 |

Bylo vypočítáno adsorbované množství pro Langmuirovu i Freundlichovu izotermu, z takto vypočítaných dat byly vytvořeny závislosti adsorbovaného množství na koncentraci. Z těchto dat byly vytvořeny grafy, které porovnávají adsorpční křivku z experimentálně stanovených dat a Freundlichovu izotermu, součástí tohoto grafu je světle šedé pásmo – predikční interval a tmavě šedé pásmo – konfidenční interval.



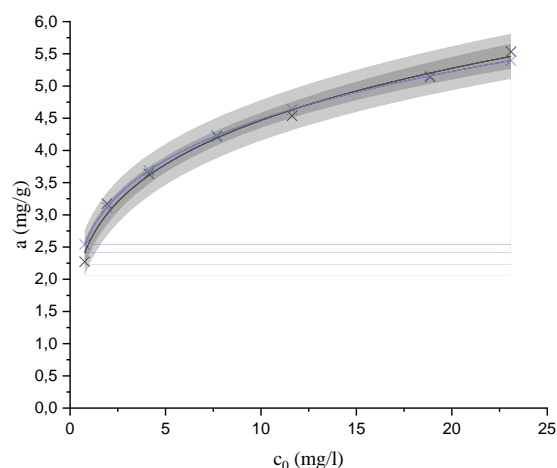
Graf 11. Freundlichova izoterma pro Cd, fialová – Freundlichova izoterma, šedá – experimentálně stanovená data.

Experimentálně byla stanovena hodnota maximální adsorpční kapacity pro kadmium na 2,11 mg/g, pomocí Freundlichovy izotermy byla stanovena na 1,99 mg/g a Langmuirovy na 1,48 mg/g. Z toho můžeme odvodit, že Freundlichova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data než Langmuirova.



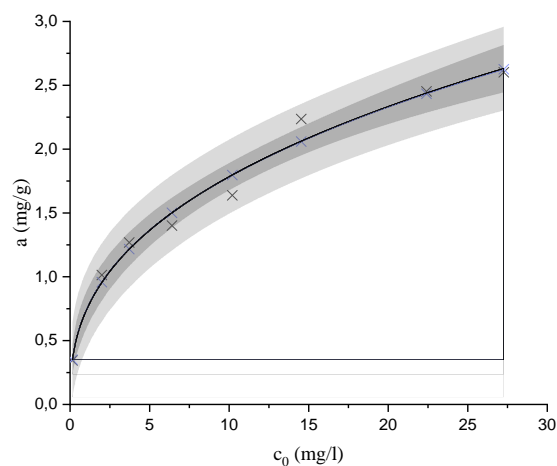
Graf 12. Freundlichova izoterma pro Cu, fialová – Freundlichova izoterma, šedá – experimentálně stanovená data.

Experimentálně byla stanovena hodnota maximální adsorpční kapacity pro měď na 3,33 mg/g, pomocí Freundlichovy izotermy byla stanovena na 3,45 mg/g a Langmuirovy na 2,48 mg/g. Z toho můžeme odvodit, že Freundlichova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data než Langmuirova.



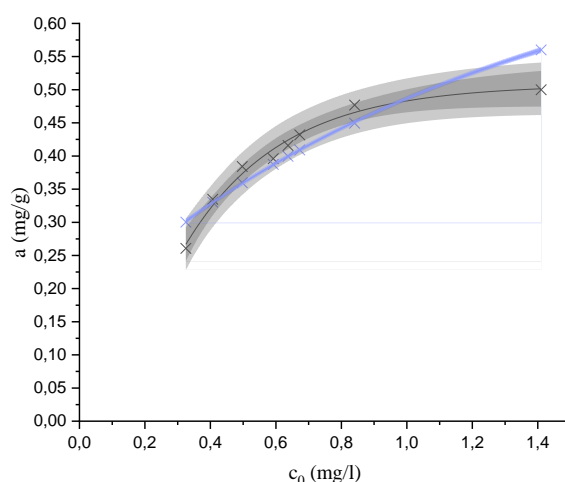
Graf 13. Langmuirova a Freundlichova izoterma pro Pb, fialová – Freundlichova izoterma, šedá – experimentálně stanovená data, červená – Langmuirova izoterma

Experimentálně byla stanovena hodnota maximální adsorpční kapacity pro olovo na 5,53 mg/g, pomocí Freundlichovy izotermy byla stanovena na 5,40 mg/g a Langmuirovy na 5,33 mg/g. Z toho můžeme odvodit, že Langmuirova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data než Freundlichova. Ovšem Langmuirova i Freundlichova izoterma vystihují experimentálně stanovená data.



Graf 14. Freundlichova izoterma pro Zn, fialová – Freundlichova izoterma, šedá – experimentálně stanovená data.

Experimentálně byla stanovena hodnota maximální adsorpční kapacity pro zinek na 2,60 mg/g, pomocí Freundlichovy izotermy byla stanovena na 2,62 mg/g a Langmuirovy na 1,79 mg/g. Z toho můžeme odvodit, že Freundlichova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data než Langmuirova.

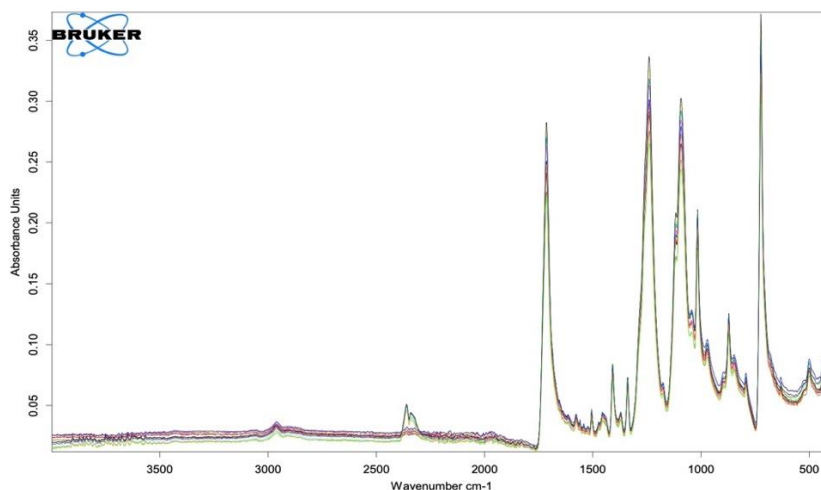


Graf 15. Freundlichova izoterma pro Hg, fialová – Freundlichova izoterma, šedá – experimentálně stanovená data.

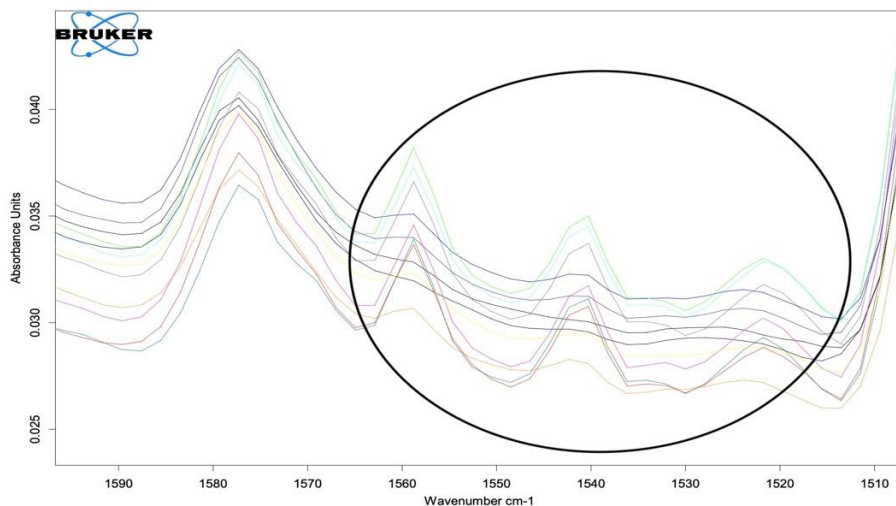
Experimentálně byla stanovena hodnota maximální adsorpční kapacity pro rtuť na 0,51 mg/g, pomocí Freundlichovy izotermy byla stanovena na 0,45 mg/g a Langmuirovy na 0,75 mg/g. Z toho můžeme odvodit, že Freundlichova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data než Langmuirova.

4.2 Analýza pomocí FTIR

Pro analýzu PET po adsorpci rizikových prvků bylo využito IČ FTIR. Bylo změřeno spektrum čistého PET a PET, který se nacházel v roztoku o koncentraci 3 a 30 mg/l pro každý rizikový prvek Cu, Cd, Zn, Pb a Hg.

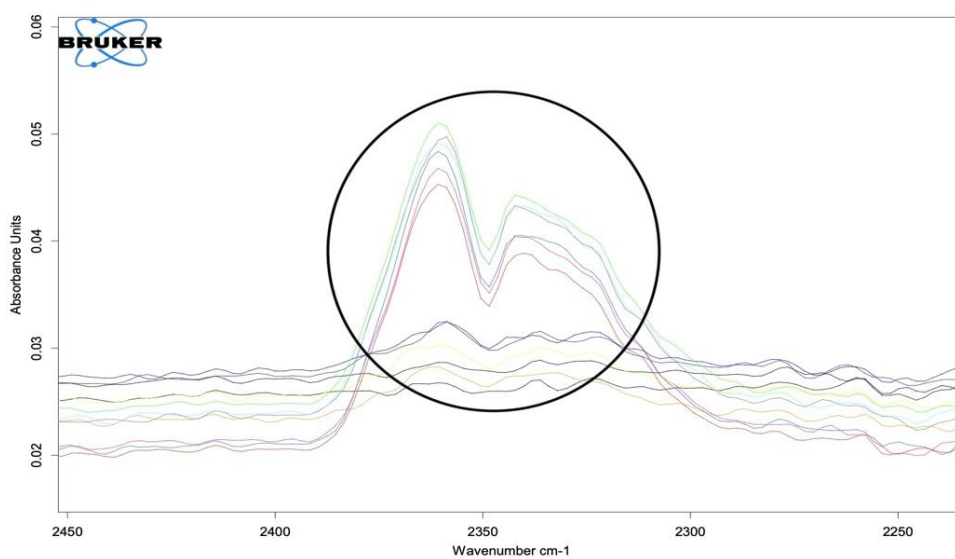


Obrázek 8. FTIR spektra pro Pb, Cu, Zn, Cd a Hg, tmavě fialová a červená – čistý PET, oranžová – 3 mg/l Hg, tyrkysová – 30 mg/l Hg, černá – 3 mg/l Cu, neonově zelená 30 mg/l Cu, modrá – 3 mg/l Pb, žlutá 30 mg/l Pb, červená 3 mg/l Zn, khaki – 30 mg/l Zn, modro-zelená – 3 mg/l Cd, neonově růžová 30 mg/l Cd.



Obrázek 9. První degradace PET materiálu (oblast 1515–1570 cm^{-1}), černá – čistý PET, tyrkysová – 3 mg/l Cd, šedá – 30 mg/l Cd, neonově zelená – 3 mg/l Cu, tmavě zelená – 30 mg/l Cu, červená – 3 mg/l Hg, neonově růžová -30 mg/l Hg, modrá – 3 mg/l Pb, tmavě modrá – 30 mg/l Pb, žlutá – 3 mg/l Zn, oranžová – 30 mg/l Zn.

Obrázek 9. dokazuje tvorbu degradace PET materiálu v oblasti 1515–1570 cm^{-1} vlivem adsorpce rizikových prvků. Degradaci způsobila Cu, Zn, Cd a Hg.



Obrázek 10. Druhá degradace PET materiálu (oblast 2300–2400 cm^{-1}), černá – čistý PET, tyrkysová – 3 mg/l Cd, šedá – 30 mg/l Cd, neonově zelená – 3 mg/l Cu, tmavě zelená – 30 mg/l Cu, červená – 3 mg/l Hg, neonově růžová -30 mg/l Hg, modrá – 3 mg/l Pb, tmavě modrá – 30 mg/l Pb, žlutá – 3 mg/l Zn, oranžová – 30 mg/l Zn.

Obrázek 10. dokazuje tvorbu degradace PET materiálu v oblasti 2300–2400 cm^{-1} vlivem adsorpce rizikových prvků. Degradaci způsobila Hg, Cu a Cd.

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium sorpčního experimentu pro systém mikroplast – rizikový prvek. Pro studium sorpčního experimentu bylo vybráno pět rizikových prvků a to olovo, kadmium, rtuť, zinek a měď a jako mikroplast byl zvolen polyethyltereftalát (PET) o velikosti $<63 \mu\text{m}$. K analýze rizikových prvků byl využitý Atomový absorpční spektrometr (AAS), vhodná instrumentální metoda ke stanovení rizikových prvků.

Sorpční experiment prokázal, že se nejvíce sorbuje olovo (nejvyšší maximální adsorpční kapacita) a nejméně rtuť (nejnižší maximální adsorpční kapacita). Rizikové prvky se sorbovaly v pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$. Sorpční experiment pro měď ukázal, že sorpční kapacita mědi na PET je ovlivněna množstvím mědi v PET materiálu. Analýza vzorků PET potvrdila, že je množství mědi v PET různorodé, z toho důvodu nebyla maximální sorpční kapacita konstantní. Z těchto zjištění byla vyvozena závislost, čím větší množství mědi se nachází v mikroplastu, tím menší množství se dokáže sorbovat. Ovšem sorpce mědi na povrch mikroplastu je velmi komplexní, a z toho důvodu by bylo vhodné se této problematice věnovat nadále.

Experimentálně stanovená data byla fitována Langmuirovou a Freundlichovou izotermou. Výsledkem bylo, že Freundlichova izoterma lépe vystihuje experimentálně stanovená data mědi, kadmia, zinku a rtuťi, Langmuirova izoterma vycházela nižší. U olova bylo stanoveno, že jak Langmuirova, tak Freundlichova izoterma vystihuje experimentálně stanovená data.

Dodatečně byla provedena analýza pomocí FTIR s modulem ATR, bylo zjištěno, že rizikové prvky způsobují degradaci PET materiálu při sorpci na mikroplast. Ovšem jí způsobují jen některé rizikové prvky v různých oblastech, proto by měla být tato problematika v budoucnosti více studována.

Závěrem by bylo vhodné zmínit, že interakce rizikových prvků s mikroplasty je velmi komplexní, z toho důvodu by měl být mechanismus sorpce více prostudován. Také je ovlivněn řadou faktorů například sorpce rizikových prvků na různé mikroplasty by mohla přinést jiné poznatky a výsledky, proto je důležité z hlediska životního prostředí sorpční mechanismy a experimenty nadále studovat a prohlubovat znalosti o dané problematice.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HARTMANN, Nanna B., Thorsten HÜFFER, Richard C. THOMPSON, et al. *Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris* [online]. 2019, 2019-02-05, **53**(3), 1039-1047 [cit. 2025-03-04]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b05297
- [2] BI, Shuangshuang, Shuangfeng LIU, Enfeng LIU, Juan XIONG, Yun XU, Ruoying WU, Xiang LIU a Jinling XU. Adsorption behavior and mechanism of heavy metals onto microplastics: A meta-analysis assisted by machine learning. *Environmental Pollution* [online]. 2024, **360** [cit. 2025-03-25]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2024.124634
- [3] NAOUM, Kat de. All about plastics. *Xometry* [online]. 2023 [cit. 2025-03-04]. Dostupné z: <https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-plastic/>
- [4] BAJT, Oliver. From plastics to microplastics and organisms. *FEBS Open Bio* [online]. 2021, **11**(4), 954-966 [cit. 2025-03-04]. ISSN 2211-5463. Dostupné z: doi:10.1002/2211-5463.13120
- [5] TIRKEY, Anita a Lata Sheo Bachan UPADHYAY. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2021, **170** [cit. 2025-03-04]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2021.112604
- [6] NATIONAL GEOGRAPHIC SOCIETY. Microplastics. *National geographic* [online]. 2023 [cit. 2025-03-04]. Dostupné z: <https://education.nationalgeographic.org/resource/microplastics/>
- [7] LAMICHHANE, G., A. ACHARYA, R. MARAHATHA, et al. Microplastics in environment: global concern, challenges, and controlling measures. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2023, **20**(4), 4673-4694 [cit. 2025-03-04]. ISSN 1735-1472. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-022-04261-1
- [8] TUMWESIGYE, Edgar, Chika FELICITAS NNADOZIE, Frank C AKAMAGWUNA, Xavier SIWE NOUNDOU, George WILLIAM NYAKAIRU a Oghenekaro Nelson ODUME. Microplastics as vectors of chemical contaminants and biological agents in freshwater ecosystems: Current knowledge status and future perspectives. *Environmental Pollution* [online]. 2023, **330** [cit. 2025-03-04]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2023.121829
- [9] LEE, Yongjin, Jaelim CHO, Jungwoo SOHN a Changsoo KIM. Health Effects of Microplastic Exposures: Current Issues and Perspectives in South Korea. *Yonsei Medical Journal* [online]. 2023, **64**(5) [cit. 2025-03-04]. ISSN 0513-5796. Dostupné z: doi:10.3349/ymj.2023.0048

- [10] ADELEYE, Aderemi Timothy, Md Mezbaul BAHAR, Mallavarapu MEGHARAJ, Cheng FANG a Mohammad Mahmudur RAHMAN. The Unseen Threat of the Synergistic Effects of Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Critical Review. *Current Pollution Reports* [online]. 2024, **10**(3), 478-497 [cit. 2025-03-04]. ISSN 2198-6592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-024-00298-7
- [11] TCHOUNWOU, Paul B., Clement G. YEDJOU, Anita K. PATLOLLA a Dwayne J. SUTTON. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* [online]. Basel: Springer Basel, 2012, 2012-4-24, 133-164 [cit. 2025-03-04]. Experientia Supplementum. ISBN 978-3-7643-8339-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [12] AHMAD, Irshad, Weqar Ahmad SIDDIQUI, Samiullah QADIR a Tokeer AHMAD. Synthesis and characterization of molecular imprinted nanomaterials for the removal of heavy metals from water. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2018, **7**(3), 270-282 [cit. 2025-03-04]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2017.04.010
- [13] HAMA AZIZ, Kosar Hikmat, Fryad S. MUSTAFA, Khalid M. OMER, Sarkawt HAMA, Rebaz Fayaq HAMARAWF a Kaiwan Othman RAHMAN. Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances* [online]. 2023, 2023-06-09, **13**(26), 17595-17610 [cit. 2025-03-04]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D3RA00723E
- [14] ANGON, Prodipto Bishnu, Md. Shafiul ISLAM, Shreejana KC, Arpan DAS, Nafisa ANJUM, Amrit POUDEL a Shaharia Akter SUCHI. Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. *Heliyon* [online]. 2024, **10**(7) [cit. 2025-03-04]. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2024.e28357
- [15] RAHMAN, Zeeshanur a Ved Pal SINGH. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2019, **191**(7) [cit. 2025-04-02]. ISSN 0167-6369. Dostupné z: doi:10.1007/s10661-019-7528-7
- [16] ANGON, Prodipto Bishnu, Md. Shafiul ISLAM, Shreejana KC, Arpan DAS, Nafisa ANJUM, Amrit POUDEL a Shaharia Akter SUCHI. Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain. *Heliyon* [online]. 2024, **10**(7) [cit. 2025-03-29]. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2024.e28357
- [17] SANTHOSH, Krishnamoorthy, Kannan KAMALA, Pasiyappazham RAMASAMY, Mohamed Saiyad MUSTHAFA, Salem Salman ALMUJRI, Syed Mohammed Basheeruddin ASDAQ a Pitchiah SIVAPERUMAL. Unveiling the silent threat: Heavy metal toxicity devastating impact on aquatic organisms and DNA damage. *Marine*

- Pollution Bulletin* [online]. 2024, **200** [cit. 2025-03-30]. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2024.116139
- [18] MITRA, Saikat, Arka Jyoti CHAKRABORTY, Abu Montakim TAREQ, et al. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science* [online]. 2022, **34**(3) [cit. 2025-03-04]. ISSN 10183647. Dostupné z: doi:10.1016/j.jksus.2022.101865
- [19] BALALI-MOOD, Mahdi, Kobra NASERI, Zoya TAHERGORABI, Mohammad Reza KHAZDAIR a Mahmood SADEGHI. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology* [online]. 2021, 2021-4-13, **12** [cit. 2025-03-04]. ISSN 1663-9812. Dostupné z: doi:10.3389/fphar.2021.643972
- [20] LIU, Sitong, Jiafu SHI, Jiao WANG, et al. Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2021, 2021-4-22, **12** [cit. 2025-03-04]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2021.652520
- [21] CAO, Yanxiao, Mengjie ZHAO, Xianying MA, Yongwei SONG, Shihan ZUO, Honghu LI a Wenzhuo DENG. A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **788** [cit. 2025-03-04]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147620
- [22] LIU, Baiyan, Shuling ZHAO, Tianyi QIU, et al. Interaction of microplastics with heavy metals in soil: Mechanisms, influencing factors and biological effects. *Science of The Total Environment* [online]. 2024, **918** [cit. 2025-03-04]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2024.170281
- [23] FAN, Tingyu, Jie ZHAO, Yingxiang CHEN, et al. *Coexistence and Adsorption Properties of Heavy Metals by Polypropylene Microplastics* [online]. 2021, **2021** [cit. 2025-05-21]. ISSN 0263-6174. Dostupné z: doi:10.1155/2021/4938749
- [24] NARWAL, Nishita, Mian Adnan KAKAKHEL, Deeksha KATYAL, et al. *Interactions Between Microplastic and Heavy Metals in the Aquatic Environment: Implications for Toxicity and Mitigation Strategies* [online]. 2024, **235**(9) [cit. 2025-03-25]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-024-07343-7
- [25] BINDA, Gilberto, Davide SPANU, Damiano MONTICELLI, Andrea POZZI, Arianna BELLASI, Roberta BETTINETTI, Stefano CARNATI a Luca NIZZETTO. Unfolding the interaction between microplastics and (trace) elements in water: A critical review. *Water Research* [online]. 2021, **204** [cit. 2025-03-04]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2021.117637
- [26] LIU, Si, JinHui HUANG, Wei ZHANG, et al. Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological

- effects. *Journal of Environmental Management* [online]. 2022, **302** [cit. 2025-03-04]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2021.113995
- [27] KUTRALAM-MUNIASAMY, Gurusamy, Fermín PÉREZ-GUEVARA, I. Elizalde MARTÍNEZ a V.C. SHRUTI. Overview of microplastics pollution with heavy metals: Analytical methods, occurrence, transfer risks and call for standardization. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **415** [cit. 2025-03-04]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125755
- [28] HE, Shuang, Yuting NIU, Lu XING, Zongsuo LIANG, Xiaomei SONG, Meihai DING a Wenli HUANG. Research progress of the detection and analysis methods of heavy metals in plants. *Frontiers in Plant Science* [online]. 2024, 2024-1-31, **15** [cit. 2025-03-04]. ISSN 1664-462X. Dostupné z: doi:10.3389/fpls.2024.1310328
- [29] VISSER, PHD., Deon. Atomic Absorption Spectroscopy, Principles and Applications. *Technology Networks Analysis & Separations* [online]. 2021 [cit. 2025-03-04]. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/atomic-absorption-spectroscopy-principles-and-applications-356829>
- [30] THERMOFISHER SCIENTIFIC. *FTIR Applications* [online]. [cit. 2025-03-04]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy/applications.html>
- [31] *Pokročilé praktikum z analytické chemie* [online]. Přírodovědecká fakulta, 2018 [cit. 2025-03-26]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/navody.pdf>. Univerzita Karlova.
- [32] CHEN, Po-Wen, Man-Ni HSIAO, Li-Wei XIAO a Zhen-Shu LIU. Adsorption behavior of heavy metals onto microplastics derived from conventional and biodegradable commercial plastic products. *Science of The Total Environment* [online]. 2024, **951** [cit. 2025-05-21]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2024.175537
- [33] TANG, Shuai, Xiaoqian YANG, Tao ZHANG, Yixue QIN, Chengjin CAO, Huahong SHI a Yaping ZHAO. Adsorption mechanisms of metal ions (Pb, Cd, Cu) onto polyamide 6 microplastics: New insight into environmental risks in comparison with natural media in different water matrices. *Gondwana Research* [online]. 2022, **110**, 214-225 [cit. 2025-05-24]. ISSN 1342937X. Dostupné z: doi:10.1016/j.gr.2022.06.017