



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

DETEKCE PET MIKROPLASTŮ V PŮDÁCH

DETECTION OF PET MICROPLASTICS IN SOILS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eliška Kameníková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1313/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: Eliška Kameníková
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Detekce PET mikroplastů v půdách

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma mikroplasty v půdě, zdroje mikroplastů, metody analýzy.
2. Příprava modelových vzorků půdy a PET mikroplastů. Provedení měření s využitím metody TG. Inkubace vzorků a jejich opětovné změření.
3. Analýza a vyhodnocení dat, interpretace výsledků.
4. Shmutí dosažených výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Eliška Kameníková
studentka

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

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiler, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Využití plastů je spojeno i s jejich postupnou degradací. Ta vede k tvorbě mikroplastů, tj. milimetrových částic, které mohou způsobovat problémy v životním prostředí. V současné době probíhají rozsáhlé studie detekující mikroplasty ve vodách, výzkum mikroplastů v půdách jsou však limitované nedostatkem vhodných analytických metod.

Tato práce si klade za cíl ověřit možnosti detekce PET mikroplastů v různých druzích půd založených na výsledcích z metody termogravimetrie.

Termogravimetrická data byla vyhodnocována dvěma způsoby, tj. s využitím slepého vzorku a za pomoci rekalibrovaného univerzálního půdního standardu. Výsledky ukázaly, že termooxidační vlastnosti PET mikroplastů nejsou ovlivněny typem půdy, ale naopak, PET ovlivňuje jak termooxidační chování půdy, tak i půdní procesy. Dále bylo potvrzeno, že k analýze mikroplastů lze využít i rekalibrované rovnice univerzálního půdního modelu.

Klíčová slova

Mikroplasty, PET, degradace, termogravimetrie

Abstract

The use of plastics leads to their gradual degradation and consequently to the formation of microplastics, i.e. the millimeter sized particles, which have been shown to cause environmental problems. Currently, the microplastics detection studies are focused on aquatic environments, but the investigation of microplastics in soils is still limited by the lack of appropriate analytical methods.

The aim of this thesis was to verify the possibility to detect the PET microplastics in different soil types based on the results obtained by using thermogravimetry.

Thermogravimetry data were evaluated in two ways, using a blank soil sample and using a recalibrated universal soil standard. The results showed that the thermo-oxidative properties of PET microplastics were not influenced by soil type, but vice versa, PET has affected the thermo-oxidative behavior of soils and soil processes. Furthermore, it was confirmed that recalibrated equations of the universal soil model can be used to analyze microplastics in soils.

Key words

Microplastic, PET, degradation, termogravimetry

KAMENÍKOVÁ, Eliška. *Detekce PET mikroplastů v půdách*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115338>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé práce panu doc. Ing. Jiří Kučeríkovi, Ph.D. za jeho cenné rady, připomínky a vstřícné vedení práce. Dále děkuji i mým přátelům, rodině a svému kocourovi za jejich podporu a pomoc při psaní práce.

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 použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

Brno, 21. května 2019

.....
Eliška Kameníková

Obsah

1	Úvod / Předmluva	8
2	Teoretická část	9
2.1	Polymery	9
2.2	Plasty a jejich využití	9
2.2.1	PET (polyethylen tereftalát).....	11
2.3	Produkce a recyklace plastů	12
2.3.1	Recyklace odpadu	14
2.4	Recyklace PET	15
2.4.1	Problémy při recyklaci PET.....	15
2.4.2	Průběh mechanické recyklace PET.....	16
2.4.3	Průběh chemické recyklace PET	16
2.5	Mikroplasty	18
2.5.1	Vznik mikroplastů.....	18
2.5.2	Vlastnosti mikroplastů	19
2.5.3	Biologické interakce a dostupnost mikroplastů	19
2.5.4	Plastový cyklus v přírodě.....	20
2.6	Analýza mikroplastů.....	21
2.6.1	Možné metody analýzy mikroplastů.....	21
2.6.2	Metody založené na pyrolýze	24
2.6.3	Shrnutí možných metod analýzy mikroplastů	24
2.7	Termogravimetrie	24
2.7.1	Využití termogravimetrie pro analýzu půdních vzorků.....	26
3	Cíl práce	30
4	Experimentální část.....	31
4.1	Příprava vzorků pro analýzu.....	31
4.2	Parametry a průběh měření termogravimetrie.....	33
4.3	Zpracování dat	35
	Výsledky a diskuse	38
4.4	Výsledky termogravimetrických měření	38
4.5	Metoda univerzálního půdního standardu	41

4.6	Statistické zpracování dat	44
4.7	Analýza vzorků po inkubaci	45
4.7.1	Výsledky termogravimetrických měření pro inkubované vzorky	45
4.7.2	Metoda univerzálního půdního standardu pro inkubované vzorky	46
4.8	Porovnání výsledků inkubovaných a neinkubovaných půd	47
4.8.1	Porovnání výsledků termogravimetrických měření	47
4.8.2	Porovnání výsledků metody univerzálního půdního modelu	50
5	Závěr	53
6	Literatura	54
7	Seznam použitých zkratk	59
8	Přílohy	60

1 Úvod / Předmluva

Produkce plastů narostla mezi lety 1976 a 2014 přibližně o 622 % (1). Z celkového množství vyrobených plastů je asi 40 % určeno k balení, tudíž pouze na jedno použití (2) a z tohoto množství jsou pouze dvě třetiny recyklovány (3).

Ze zpracovatelského pohledu lze plasty považovat za zpracované polymery. Ty mohou být různými mechanickými nebo biologickými vlivy štěpeny na fragmenty, tzv. mikroplasty (4), tj. částičky o velikostech přibližně mezi 100 nm a 5 mm (5), které jsou díky svým malým rozměrům dobře dostupné pro organismy. Výzkumy naznačují, že mikroplasty mohou mít negativní vliv na floru a faunu a ovlivňovat i některé další procesy v životním prostředí (6).

Díky malé velikosti je analýza mikroplastů ve složkách životního prostředí obtížná. Několik metod, kterými lze mikroplasty analyzovat sice existuje, tyto metody jsou ale časově a materiálově velmi náročné a jsou většinou pouze kvalitativní nebo ojedinele pak semikvantitativní (7).

V současné době probíhá výzkum v oblasti znečištění řek a oceánů, dostatečný výzkum v oblasti znečištění půd ale dosud chybí. Půda je totiž velice heterogenní systém, ve kterém je cizorodé látky obtížné analyzovat, a ještě obtížnější spolehlivě kvantifikovat (8). Z tohoto důvodu se tato práce zaměřuje na možnosti kvantitativní a kvalitativní analýzy mikroplastů PET v půdách.

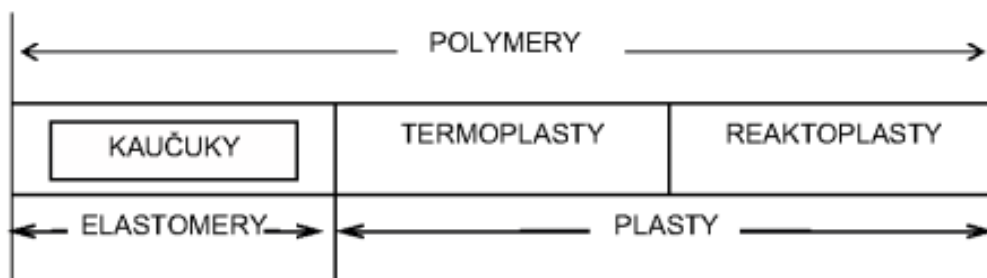
2 Teoretická část

2.1 Polymery

Polymery jsou obecně látky o velké molekulové hmotnosti, které se skládají z jednoho nebo více druhů atomů spojených navzájem ve velkém počtu do řetězce tak, že přidáním nebo odebráním jedné nebo několika konstitučních jednotek se nezmění fyzikální a chemické vlastnosti (9), (10).

Z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty je někteří autoři rozdělují na:

- Elastomery, vysoce elastické polymery, které lze malou silou deformovat bez porušení, mezi elastomery se řadí hlavně kaučuky, z nichž se vyrábí pryž (9), (11).
- Plasty jsou za běžných podmínek většinou tvrdé polymery, často mohou být i křehké, při zvýšené teplotě se stávají plastickými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná, nazýváme je termoplasty, pokud se jedná o změnu nevratnou (způsobenou chemickou reakcí), pak se jedná o reaktoplasty (9), (11). (Obrázek 1)



Obrázek 1: základní rozdělení polymerů, z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty (9).

Podle definice lze polymery také rozdělit na přírodní (kaučuk, celulóza, bílkoviny atd.) a syntetické, které vznikají přidáním aditiva (plasty) (9), (11).

2.2 Plasty a jejich využití

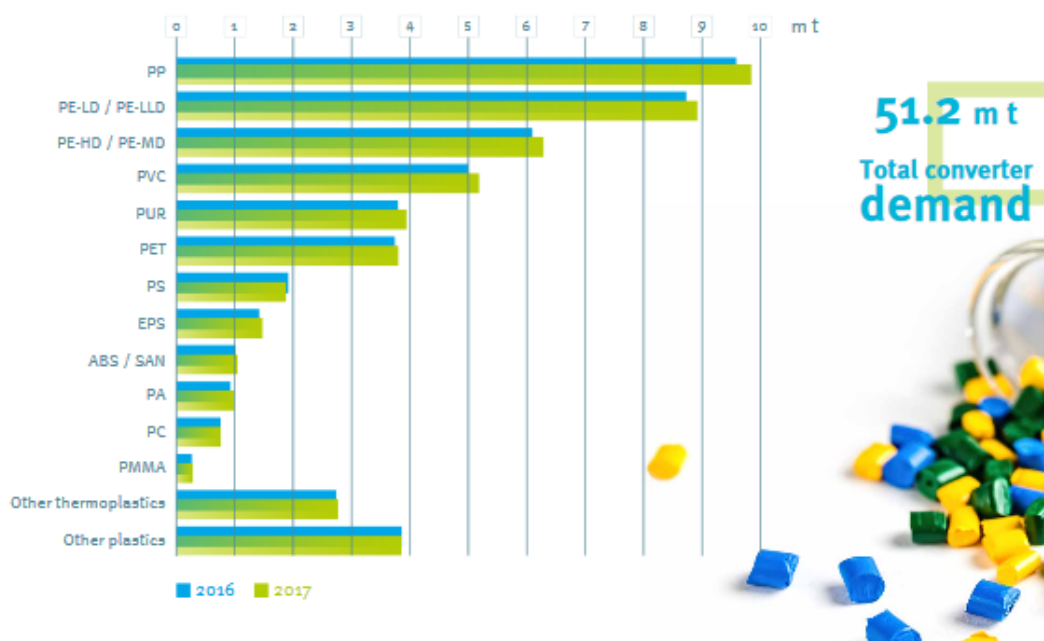
Plasty lze tedy považovat za upravené polymery, které jsou také známy pod zastaralým názvem umělá hmota (11). Díky svým vlastnostem nalézají široké uplatnění v téměř všech odvětvích průmyslu. Pozitivními vlastnostmi jsou například jejich nízká hustota, chemická odolnost, dobrá zpracovatelnost (11), velmi vysoký bod varu (9), rychlá dostupnost, trvanlivost a nízké náklady (12). Pro zlepšení

vlastností se do plastů mohou přidávat plastifikátory, které pozitivně ovlivní např. odolnost proti stárnutí, plastičnost, tvrdost nebo pružnost (11).

Plasty jsou tedy univerzálně použitelné, trvanlivé, lehké a voděodolné materiály, které díky těmto svým pozitivním vlastnostem získávají stále větší uplatnění (9). Jejich produkci lze vysledovat až do devatenáctého století, kdy došlo k rozvoji technologie zpracování gumy (11). K největšímu rozvoji produkce plastů dochází kolem roku 1909, kdy byl syntetizován a hromadně využit první polymer, bakelit (9).

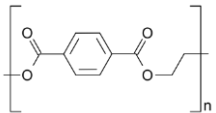
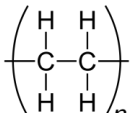
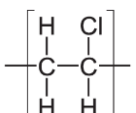
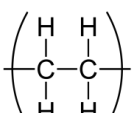
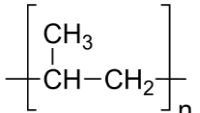
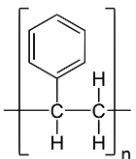
Ve srovnání s jinými materiály se plasty vyznačují značnou odolností, za jistých podmínek, může ale docházet k jejich korozi nebo znehodnocení (degradaci) (9). Degradace plastů závisí hlavně na fyzikálních i chemických vlastnostech daného plastu jako například teplota tání, molekulová hmotnost, krystalinita, atd. (13) Odolnost plastů a jejich degradaci taktéž ovlivňuje přidavek plastifikátorů (9), (14).

Nejvíce produkoványi plasty jsou polyethylen (PE) a polypropylen (PP), používané na výrobu jednorázových obalů (13), (15). Produkce polypropylenu v Evropě v roce 2017 činila 19,3 % celkové produkce plastů a produkce polyethylenu vysoké i nízké hustoty 29,8 % celkové produkce (15). (Graf 1, Tabulka 1)



Graf 1: porovnání produkce základních typů plastů v Evropě v letech 2016 a 2017, nejvíce produkoványi plasty jsou polyethylen a polypropylen používané na výrobu jednorázových obalů (15).

Tabulka 1.: Přehled strukturálních vzorců, vlastností a využití jednotlivých druhů plastů.(9), (11), (16).

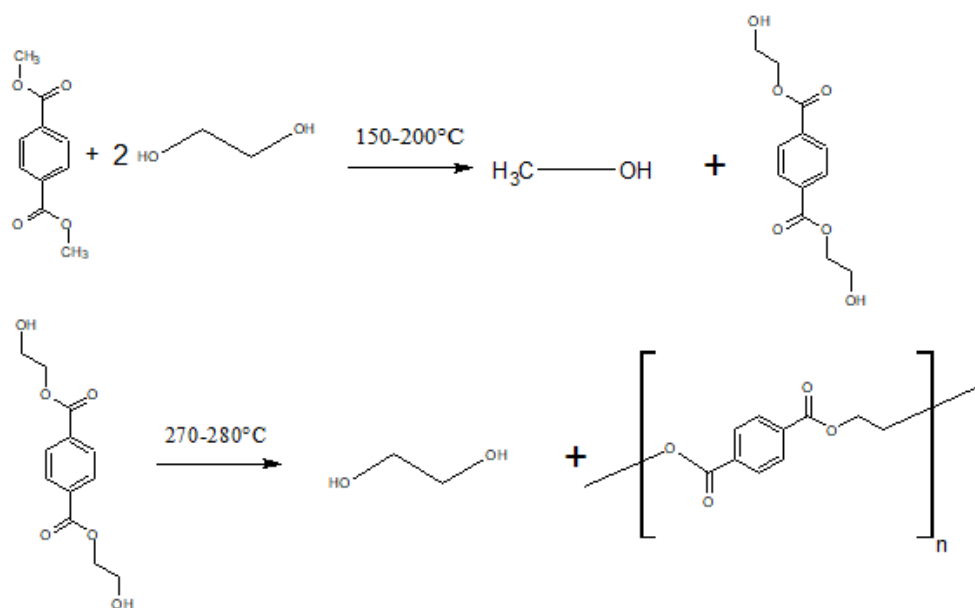
Typ plastu	Strukturální vzorec	Využití	Využívané vlastnosti
Polyetylen tereftalát (PET)		Lahve na vodu	pevnost, nepropustnost pro vlhkost a plyny
Polyetylen vysoké hustoty (PE-HD)		Lahve na mléko, lahve na šampony, nákupní tašky	tuhost, pevnost, propustnost pro plyn, odolnost proti vlhkosti
Polyvinylchlorid (PVC)		Trubky, obaly (léky, baterie atd.), podlahová krytina, mulčovací folie	všestrannost, pevnost, snadné mísení s ostatními materiály
Polyetylen nízké hustoty (PE-LD)		Kelímky, obaly na potraviny	pružnost, snadné zpracování, bariéra proti vlhkosti
Polypropylen (PP)		Jogurtové kelímky, talíře, kelímky, víčka od lahví	pevnost, odolnost vůči teplu, chemikáliím a vlhkosti
Polystyren (PS)		Talíře, kelímky, pěnové náplně do krabic, příbory	Všestrannost
Ostatní (polykarbonáty atd.)		CD, skla ochranných brýlí	vlastnosti závisí na směsi polymerů

2.2.1 PET (polyethylen tereftalát)

Polyetylen tereftalát, známý pod zkratkou PET je termoplast ze skupiny polyesterů. PET je stejně jako všechny ostatní plasty využíván pro své pozitivní

vlastnosti, jako jsou například vynikající nemačkovost, pevnost a malou navlhavost, nejširší využití nalézá hlavně při výrobě lahví, obalů a fólií (9), (11).

Vyrábí se reakcí dimethyl tereftalátu s nadbytkem ethylenglykolu v tavenině při teplotě mezi 150-200 °C za bazické katalýzy a následné destilace methanolu jakožto vedlejšího produktu. Ve druhém kroku potom při teplotě 270-280 °C probíhá reakce s odstraněním ethylenglykolu destilací (17), tento krok probíhá ve vakuu (18). (Obrázek 2)



Obrázek 2: Schéma výroby PET.

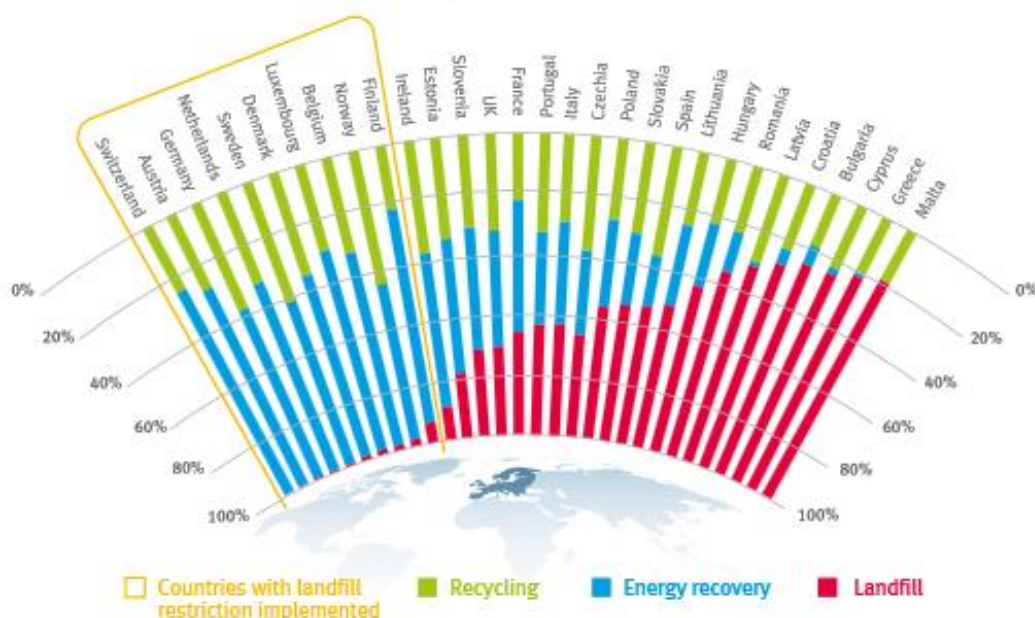
V závislosti na způsobu výroby (rychlost chlazení taveniny) lze vyrobit PET amorfní, nebo polokrystalický (mléčně zakalený) (19).

Při chemické degradaci PET se mohou uvolňovat zdraví nebezpečné a škodlivé látky, které se využívají při výrobě jako katalyzátory, nebo při zpracování jako plastifikátory, tyto látky pak mohou být nebezpečné například z hlediska chronické toxicity, díky pomalému vylučování z organismu, nebo způsobovat nepříjemný zápach, mezi tyto látky patří například acetaldehyd (19), (20).

2.3 Produkce a recyklace plastů

Množství produkce plastů se každoročně zvyšuje. Jedním z hlavních problémů je, že velká část plastového odpadu není nijak tříděna, zpracována nebo recyklována a je pouze skládkována, plasty se tak následně mohou dostávat do životního prostředí: řek, půd, ovzduší nebo spodních vod a oceánů (21).

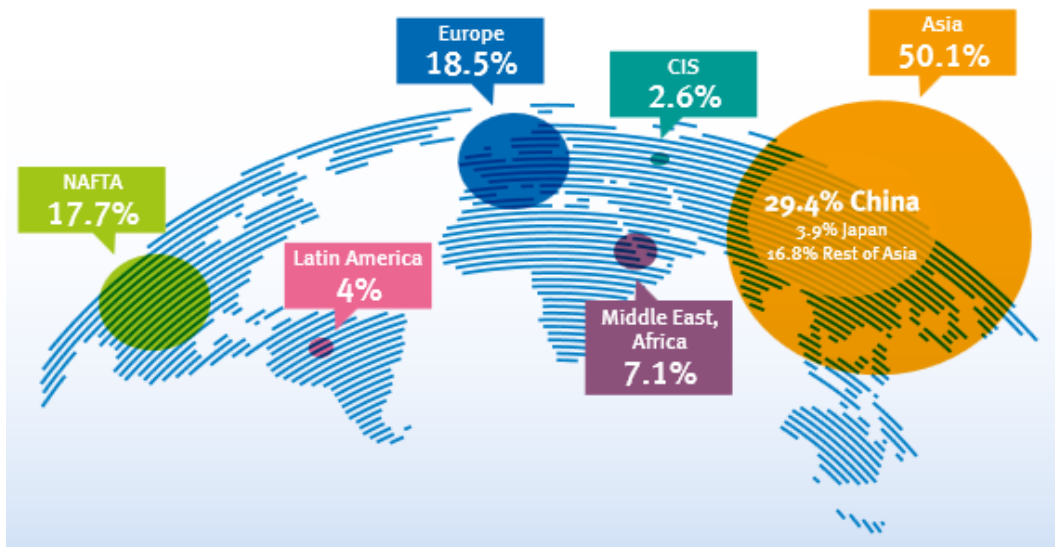
Podle webu PlasticsEurope, (15) bylo v roce 2017 vyrobeno 338 milionů tun plastu, z čehož 39,9 % veškerého vyprodukovaného plastu bylo použito pro výrobu jednorázových obalů. Recyklováno bylo pouze 31,1 % celkově vyprodukovaných plastů a 27,3 % skončilo na skládkách, zbytek vyprodukovaných plastů byl energeticky využit (15). (Graf 2)¹



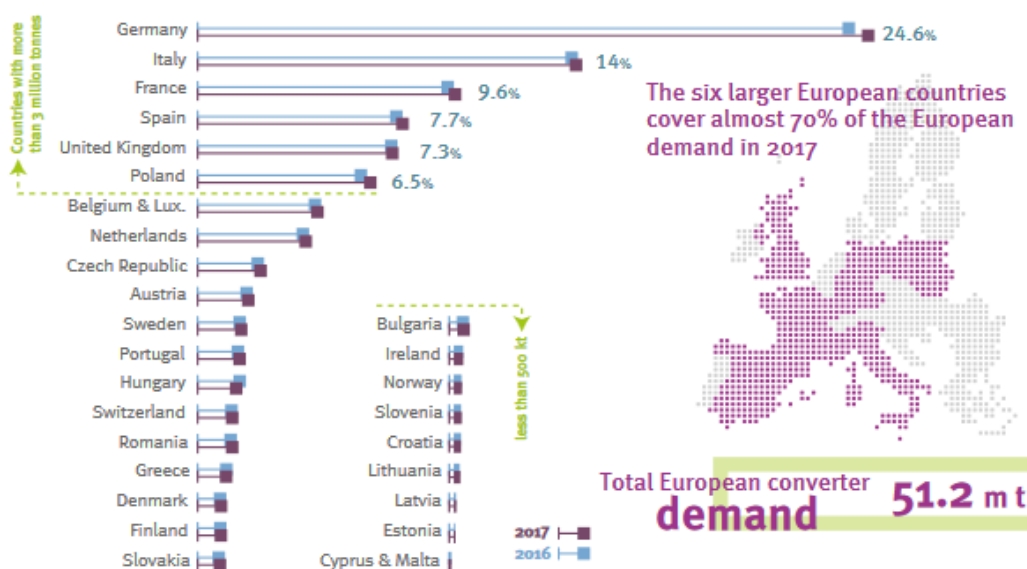
Graf 2: přehled množství recyklovaného, skládkovaného a energeticky využitého plastového odpadu Evropských zemí za rok 2016.

Největším producentem plastu je podle statistik Asie, která vyprodukovala zhruba 50 % celosvětového plastového plastu (Graf 3), z Evropských zemí je to potom Německo s 24,6 % Evropské produkce (Graf 4) (15), Česká republika je na seznamu producentů plastového odpadu v Evropě na devátém místě (15).

¹ Všechny údaje z webu Plastic Europe, (15) jsou uvedeny pro roky 2016 a 2017, novější data zatím nejsou k dispozici.



Graf 3: srovnání produkce plastů jednotlivých kontinentů za rok 2017, kdy světová produkce čítala 348 milionů tun (15). Nezahrnuje údaje o PET a PA.



Graf 4: srovnání produkce plastového odpadu jednotlivých evropských zemí za rok 2017 a jejich porovnání s rokem 2016 (15). Česká republika je na seznamu producentů plastového odpadu v Evropě na devátém místě.

2.3.1 Recyklace odpadu

Recyklace (z angl. *recycling*) znamená znovuvyužití, nebo navrácení do cyklu.

Recyklace je tedy způsob, jak minimalizovat množství nepotřebného odpadu a podpořit tak vznik produktů s omezením tvorby nových surovin, v našem případě dalších zbytečných plastů (19). Strategie recyklace podporuje opětovné využívání odpadu a omezuje produkci odpadu dalšího, čímž snižuje zatěžování životního

prostředí. V procesu recyklace se tedy plastový odpad stává surovinou pro výrobu nových produktů (19).

Recyklace je technologický proces, který je závislý na ekonomice dané země. Recyklace je často velmi nákladná, vyžaduje velké množství energie a často vede k výrobě nekvalitních polymerů, tj. znečištěných nebo s kratším řetězcem (22). Obecně tedy platí, že proces recyklace je udržitelný a výhodný, pokud cena recyklovaného produktu nepřesáhne 50 % ceny nové primární suroviny (20).

Recyklace přispívá k menší míře poškozování životního prostředí. Dokáže částečně nahradit některé materiálové zdroje a omezuje procesy jako je například těžba, rafinace, nebo výroba, náklady na energii, emisní znečištění a spotřeba vody zůstávají ale při recyklaci na přibližně stejné úrovni (20).

Problémem při recyklaci je, že v důsledku mechanické, biologické a termické degradace, nemusí zůstat vlastnosti recyklovaného plastu stejné. Důležité je rovněž zmínit, že ne všechny vyříděné plasty se mohou dočkat recyklace, jelikož některé nestandardní obaly recyklovat vůbec nejde (17).

Alternativou k plastům mohou být bioplasty, což jsou plasty, které jsou biodegradabilní a mohou být vyrobeny z fosilních materiálů nebo syntetizované z biomasy. Pozitivními důsledky při použití těchto plastů může být vedle zabránění akumulace plastového odpadu v životním prostředí i předpokládaná redukce skleníkového efektu nebo pozitivní vliv na úrodnost půdy, v případě použití v zemědělských aplikacích (13).

2.4 Recyklace PET

Obecně je PET nejčastěji recyklovaným polymerem, který lze zpracovávat téměř všemi známými recyklačními postupy (17). V této kapitole bude popsána hlavně chemická a mechanická recyklace, jejich srovnání lze vidět v Tabulce 3.

2.4.1 Problémy při recyklaci PET

Problémy při recyklaci PET mohou být způsobeny například znečištěním povrchu PET zbytky lepidel z etiket (dojde ke změně barvy výsledného produktu) (23), nebo pokud není recyklovaný PET zcela vysušen (17).

Přesto, že existují cesty, jak plasty recyklovat, s počtem recyklačních cyklů klesá kvalita produktu a možnosti zpracování plastů po konci jejich životnosti jsou omezené (22), přítomnost vody a stopového množství kyselých nečistot během zpracování polymeru, způsobí proces štěpení řetězce, který vede ke snížení molekulové hmotnosti, jak je patrné v Tabulce 2.

Tabulka 2: Porovnání molekulových hmotností různých druhů PET (17).

Materiál	M [kg/mol]
virgin PET	81,6
recyklovaný PET	58,4
virgin PET (vyrobený vstřikováním)	80,1
recyklovaný PET (vyrobený vstřikováním)	57,6

Pokud je recyklovaný produkt vystaven vysoké teplotě, může snáze degradovat (17).

Dále může při recyklaci docházet ke kontaminaci látkami, které se při zpracování uvolňují (22), velkým problémem, je hlavně uvolňování látek, které katalyzují hydrolytické štěpení esterových vazeb PET (mezi tyto látky patří například PVC, lepidla, nebo papír) (17).

Dále může docházet k barevné kontaminaci, kontaminaci vlhkostí, inkoustem, nebo degradačními produkty PET (hlavně acetaldehydem, který může ovlivňovat organoleptické vlastnosti potravin ukládaných v plastových obalech) (17).

2.4.2 Průběh mechanické recyklace PET

Mechanická recyklace je založena na dodávce tepelné a mechanické energie.

Nejdříve jsou části PET separovány ve vodní lázni na základě rozdílné hustoty od PP, HDPE a ostatních polymerů, následně jsou části PET očištěny, nasekány a dále jsou vločky PET tříděny podle barev (17). Vločkovitá surovina se pak konvenčním vytlačáním taveniny přepracuje na granule (technika extruze) (17). Dále jsou granule roztaveny, ochlazeny a opětovně zformovány, touto cestou vznikne velice čistý polymer, který se může dále zpracovat (24).

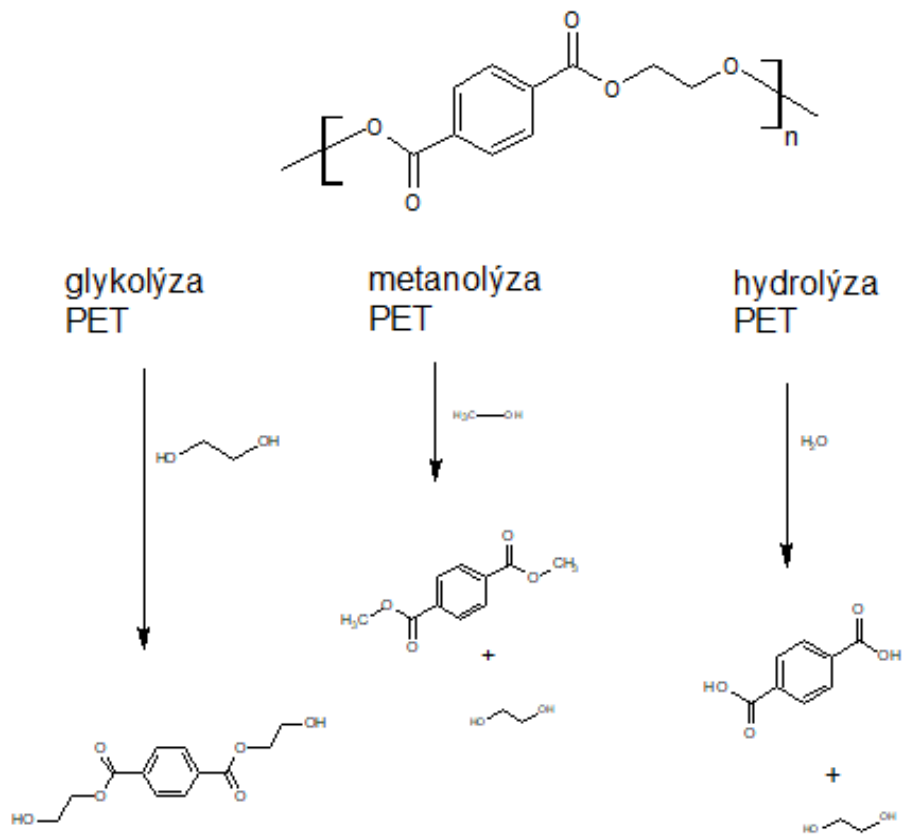
Obecně ale není mechanická recyklace vhodná pro využití u všech druhů vstupních surovin, jelikož některé polymery jsou velice náchylné k degradaci při opakovaném použití, což významně snižuje kvalitu recyklátu (18), (22).

2.4.3 Průběh chemické recyklace PET

Chemická recyklace PET je založena na chemickém rozkladu polymeru na oligomery a monomery vodou (hydrolyza), metanolem (metanolýza) nebo ethylenglykolem (glykolýza) (17), (25). (Obrázek 3)

Lineární polyestery mohou být také rozkládány na principu reesterifikace přebytkem diolu, pro podporu reakce se většinou používá bazická katalýza (18). Po depolymerizaci jsou monomery a oligomery odebrány a repolymerizovány s ethylen glykolem za opětovného vzniku PET (17). Mezi

výhody tohoto procesu patří nízká náročnost na čistotu vstupní suroviny, hlavními nevýhodami jsou náročnost technologického procesu a vysoké náklady (17), (25), (26).



Obrázek 3: schéma základních druhů chemického rozkladu PET a jejich výsledných produktů.

Tabulka 3: Porovnání mechanické a chemické recyklace PET. (17)

	Mechanické recyklace	Chemická recyklace
Použití	Velmi vhodná pro termoplasty	Použití pro polymery náchylné k degradaci při opakovaném zpracování
Výhody	Relativně jednoduchý proces zpracování	Nízké nároky na čistotu suroviny
Nevýhody	Velmi vysoké požadavky na čistotu vstupního materiálu. Změna vnitřní viskozity.	Vysoké investiční náklady, velká technologická náročnost
Využití PET a jeho vedlejších produktů vzniklých při recyklaci	Dutá vlákna, netkané textilie, koberce, vláknité výplně atd.	Pryskyřice, nátěrové hmoty, polyuretanové materiály atd.

2.5 Mikroplasty

2.5.1 Vznik mikroplastů

Jak již bylo řečeno, mikroplasty mohou degradovat několika způsoby. Obecně je degradace plastů definována jako fyzikální nebo chemická změna řetězce, ke které dochází v důsledku faktorů prostředí jako jsou například teplota, světlo, vlhkost atd (27).

Při biodegradaci nejdříve dojde k připevnění mikroorganismu na povrch polymeru a následně je polymer využit mikroorganismem jako zdroj uhlíku (7). Enzym mikroorganismu se naváže na polymerní substrát a katalyzuje hydrolytické štěpení, polymery jsou tedy štěpeny na polymery s nižší molekulovou hmotností, oligomery a monomery a nakonec až na vodu a oxid uhličitý (13).

Mikroplasty se podle způsobu vzniku mohou dělit na primární a sekundární (28).

- primární mikroplasty, tj. malé částice plastu, které jsou vyrobeny a v průmyslu využívány jako brusivo a abrazivo při odstraňování nátěrů (29), součást kosmetických přípravků, ve zdravotnictví, jako součást přípravků pro odstraňování rzi a barev lodí, nebo jako náhrada písku (1), (30). Dalším zdrojem mohou být i úniky při výrobě a přepravě plastů (31).

- sekundární, které mohou vznikat degradací nebo obrušováním plastových sutí (28), uvolňováním během praní syntetického textilu (14), (30), uvolňováním z mulčovacích fólií používaných v zemědělství (32) atd.

2.5.2 Vlastnosti mikroplastů

Momentálně se v přírodě plasty vyskytují v různých rozměrech, jejich hranice nejsou přesně definovány, pro lepší orientaci se zavádí čtyři přibližné kategorie: makroplasty (větší než 2,5 cm), mesoplasty (přechodná velikost mezi makroplasty a mikroplasty s velikostmi se pohybujícími v intervalu od 2,5 cm do několika milimetrů), mikroplasty (velikosti mezi 5 mm a 100 nm) a nanoplasty (menší než 100 nm) (4), (5), (14).

Degradací změny plast společně se strukturou i své vlastnosti, (28) ze sekundárních mikroplastů mohou například snáze unikat do životního prostředí nebezpečné látky toxické pro organismy, jako například ftaláty esterů, aldehydů a ketonů, (28) dále mohou změnit například barvu nebo strukturu povrchu (4). Změna v chemické struktuře plastu má ale za následek i změny ve vlastnostech materiálu, těmito vlastnostmi mohou být například změna teploty tání, krystalinity, nebo praskání povrchu, což způsobí výrazné snížení schopnosti další degradace, přestože se povrch částice rapidně zvýší oproti původnímu (4) a tím se zvýší i pravděpodobnost sorpce nežádoucích látek na částici (33).

2.5.3 Biologické interakce a dostupnost mikroplastů

Jak už bylo řečeno, mikroplasty mohou být díky svým vlastnostem biologicky dostupné. Mezi faktory ovlivňující tuto dostupnost patří například jejich velikost, barva nebo koncentrace. (4)

Mikroplasty rozptýlené ve vodním prostředí, jsou ukládány na dno a následně zaneseny do sedimentu. Organismy vyhledávající potravu mezi sedimenty pak mohou tyto mikroplasty zaměnit s potravou (4). Konzumenti, do kterých se mikroplasty dostávají touto přímou cestou se nazývají primární konzumenti mikroplastů (4).

Nanoplasty, vznikající další degradací mikroplastů (34), pak díky svým velmi malým rozměrům mohou pronikat buněčnými membránami a tím se dostávat i do buněk některých rostlin, například buňky řas chlorela absorbují nanoplasty, které následně interagují s celulózou tvořící rostlinné buňky (4).

Odhaduje se, že do evropských půd se ročně uvolní 63–430 tisíc tun mikroplastů (35). Půdy v zemědělských a městských oblastech obsahují velká množství mikro a nanoplastů, která mohou být dokonce větší než v mořské vodě. Půdy navíc obsahují několik potenciálních cest vstupu do lidského organismu a mohou být zdrojem znečištění podzemních vod (35), (36).

Konzumace mikroplastů má potom za následek například blokování trávicího traktu, poškození schopnosti krmení, přenos toxických látek, poruchy trávení a porušení vnitřních orgánů, redukci rychlosti růstu (35), blokaci živin a činnosti střev, modifikace v metabolismu lipidů (37) nebo až odumření organismu, čímž mikroplasty mohou velmi významně měnit populační strukturu (35).

Fragmenty plastů se těmito způsoby významně kumulují. Výzkumy například dokazují že mikroplasty byly nalezeny až ve třetině ryb (35). Po analýze vzorků bylo zjištěno, že až 93 % nalezeného plastu je PE (35), využívaný například k jednorázovému balení (16).

Mikroplasty dále mohou fungovat jako sorbenty některých nebezpečných látek (pesticidy, herbicidy atd.), nebo měnit pórovitost sedimentu (36).

Nakonec tedy mikroplasty významně ovlivňují stabilitu a kvalitu půd a vod. Mikroplasty dále mohou uvolňovat plastové přísady využívané při jejich výrobě, včetně látek jako jsou perzistentní organické polutanty (POPs) a potenciálně toxických látek, které jsou na povrchu mikroplastu sorbovány ve významně vyšší koncentraci než v okolním prostředí (37).

2.5.4 Plastový cyklus v přírodě

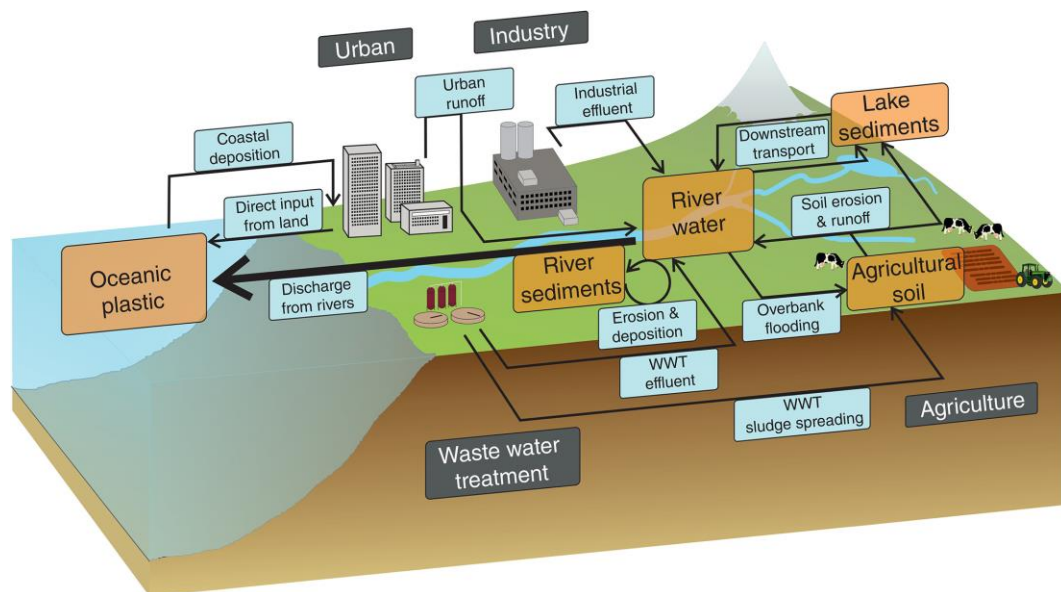
Jak již bylo zmíněno, většina monomerů, používaných k výrobě plastů pochází z fosilních zdrojů a žádný z běžně používaných plastů není biologicky rozložitelný, v důsledku toho se mohou následně akumulovat v životním prostředí (38).

Mezi nejvýznamnější cestu vstupu plastu do životního prostředí je přímý vstup, ke kterému dochází v důsledku nesprávného nakládání s odpady (průmyslové úniky, uvolňování ze skládek atd.) nebo vstup z čistírenského kalu používaného ke hnojení (2), (30), letecké přepravy plastového odpadu, rozpadu zemědělských plastů (mulčovací folie, potrubí, tunely), regenerace odpadních vod, nebo pouličního odtoku. Přítomnost fragmentů plastů se tedy stává významným parametrem definující vlastnosti městských půd (39).

Nejvýznamnější cestou transportu je transport vodou (řeky a oceány), například bylo zjištěno, že asi 61 % celkového odpadu nalezeného na plážích jsou plasty (40), dalšími cestami transportu jsou například vítr, který zajistí největší rozptýlení, povrchový odtok nebo přímý vstup (ze skládek a zemědělské půdy) a městský odtok (zejména fragmenty pneumatik a silničních barev) (2), (21). Díky své malé hmotnosti jsou mikroplasty přenášeny také jako městský prach (2), (41).

Například byla dokázána přítomnost mikroplastů v Arktidě, zde se jejich přítomnost předpokládá díky tání a opětovnému zamrznutí ledovců, další cestou vstupu může být ale i obušování syntetických tkanin vyráběných z recyklovaných plastů (42).

Schéma plastového cyklu v přírodě znázorňuje Obrázek 4.



Obrázek 4: Plastový cyklus v přírodě (2).

2.6 Analýza mikroplastů

K posouzení vlivů a obsahu mikroplastů v půdních i vodních vzorcích jsou potřebné kvalitativní i kvantitativní analytické metody (32). Je potřeba si uvědomit, že se mikroplasty nacházejí v celém vodním sloupci, v sedimentech a v tkáních různých organismů, odebrání i analýza vzorků je tedy často velmi náročná (37).

2.6.1 Možné metody analýzy mikroplastů

Jak již bylo zmíněno, znečištění mikroplasty je způsobeno například neexistencí čistíren odpadních vod v menších městech, nebo problémy s recyklací a odstraňováním odpadů (37).

Izolace mikroplastů může být u vzorků s vysokým obsahem organických látek, jako jsou například sedimenty nebo půdy, velice složitá (37). Jako předběžné třídění půdy podle velikosti částic se doporučuje půdu prosévat přes síta, tato metoda ovšem odstraní většinu mikroplastů (7). Některé další možné metody úpravy vzorků před analýzou jsou uvedeny v Tabulce 4.

Pro sedimenty mohou být dále využívány roztoky solí o různé hustotě (NaCl, NaI, $ZnCl_2$). Pro půdní vzorky může být využita například sůl $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$, neboť poskytuje možnost nejen izolovat volné organické látky (a tedy i plasty), ale také půdní organickou hmotu v různých organo-minerálních komplexech (7).

Při metodě ultrazvukové disperze, může docházet k rozpadu plastu a tudíž k tvorbě sekundárních mikroplastů, při vyšším příkonu ultrazvuku mohou být také narušeny částice rostlinných materiálů (zda bude tato úprava ovlivňovat také velikost a vlastnosti plastu v půdě, není stále známo) (7).

Spektroskopicko-mikroskopické techniky pro analýzu mikroplastů jsou velmi náročné na čistotu laboratoře a vyžadují složité postupy náročné na pracovní sílu. Jednou z těchto metod je například analýza pomocí infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací s technikou zeslabeného úplného odrazu (FTIR-ATR) (8), která je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu, (43) další možnou metodou může být Ramanova mikroskopie. Tyto metody jsou schopné rozlišit částice syntetického původu od celulóзовých vláken nebo křemičitanových částic (8).

Dále lze mikroplasty analyzovat pomocí alkalické depolymerizace a následné analýzy depolymerizovaných sloučenin (kyselina p-ftalová a bisfenol A) pomocí kapalinové chromatografie/ hmotnostní spektrometrie. Depolymerizační produkty PET ale nejsou specifické (8).

Tabulka 4: Přehled některých možných úprav vzorku před detekcí plastů v půdě a jejich potenciální výhody a nevýhody (7).

úloha metody	Metoda	specifikace metody	Potenciál	možné nevýhody
odstranění přilnavých půdních fragmentů	drcení a broušení		zničení větších částic v půdě	
	ultrazvuková disperze	metoda pro izolaci hrubých částic organických látek	snižuje potenciální zkreslující signály v pozdějších analýzách/ zabraňuje vyloučení plastu z další analýzy	riziko fragmentace plastů (vznik sekundárních mikroplastů)
předběžné třídění různých velikostí plastů	Prosévání	použití sít s oky dle definice velikosti mikroplastů	umožnění předběžného třídění, zjednodušení třídění v další analýze	
odstranění organické hmoty	ošetření kyselinou	HNO ₃ HCl HNO ₃ :HClO ₄	Vhodné pro rozklad organické hmoty v sedimentech a biologických vzorcích	dochází k rozkladu samotného plastu
	ošetření zásadou	NaOH KOH	vhodné pro biologické vzorky, nedochází k degradaci plastu	nezlikviduje organické látky nerozpustné v organických látkách
	Oxidace	H ₂ O ₂	vhodné pro mořské organismy a sedimenty	Rozklad plastu (PE, PP)

2.6.2 Metody založené na pyrolýze

Potenciál překonat všechny uvedené nevýhody mají metody založené na pyrolýze, tyto metody jsou v současné době jediné, které dokáží analyzovat mikroplast v půdě i kvantitativně (8).

Pyrolyzní metoda zahrnující pyrolýzu s následným zachycením pyrolyzních plynů a jejich analýzou pomocí plynové chromatografie/ hmotnostní spektrometrie, byla úspěšně provedena pro kvantitativní analýzu PE, pro stanovení mikroplastů PET je ale opět pouze kvalitativní (37).

Alternativou může být on-line termogravimetrie-hmotnostní spektrometrie (TGA-MS), tato metoda měří množství plynů, které se vyvíjejí během ohřevu vzorku, tyto produkty lze pak odlišit podle jejich rozdílných teplot rozkladu a využít pro kvantitativní i kvalitativní analýzu (8).

2.6.3 Shrnutí možných metod analýzy mikroplastů

V souhrnu bylo tedy testováno několik metod pro izolaci plastových materiálů ze sedimentů a půd, všechny tyto metody ale mají některá omezení pro analýzu mikroplastů v půdě (7) a jsou kvalitativní a pouze v ojedinělých případech kvantitativní (6).

Je tedy zapotřebí další výzkum, aby se našel standardní postup pro izolaci plastů z půdy, ideálně s nízkými náklady a bez změny vlastností plastů (7).

2.7 Termogravimetrie

Termogravimetrie je metoda, která je založena na stanovení hmotnosti vzorku v závislosti na změně teploty (44). Obecně je tedy při termogravimetrické analýze materiál podroben teplotnímu režimu (většinou lineární růst teploty) a je monitorována změna hmotnosti materiálu (45).

Počátek měření bývá zpravidla při laboratorní teplotě, některé přístroje ovšem umožňují začínat měření i na teplotách pod nulou, horní hranice teploty je pak limitována pecí, ve které ohřev probíhá, vzorkem, nebo pánvičkou (44). Měření pak probíhá v inertním (dusík) nebo oxidačním (kyslík, vzduch) prostředí (45).

Změna hmotnosti vzorku může být způsobena termickou dekompozicí (štěpení chemických vazeb), uvolňování plynných složek, redukcí a oxidací (interakce vzorku s atmosférou). Termogravimetrie tedy stanovuje složení, termickou a oxidační stabilitu vzorků, složení směsi nebo efekty oxidační atmosféry na daný materiál (4).

Lze ji využít například pro analýzu látek, jako jsou například půdy, polymery, potraviny, kosmetika, organické a anorganické sloučeniny atd (45).

Výstupem z měření je termogravimetrická křivka, která popisuje změnu hmotnosti v závislosti na teplotě (případně i v závislosti na čase za izotermických podmínek). Přístroj, pro termogravimetrickou analýzu se nazývá termogravimetr (Obrázek 5). Jeho základními částmi jsou: zařízení pro ohřev a chlazení vzorků (pec), váhy pro studium úbytku hmotnosti vzorků a vzorkovnice (pánvička).

Při samotné termogravimetrické analýze lze použít několik druhů pánviček na vzorky (pro analýzu se obvykle používá přibližně 1-100 mg vzorku), pánvičky mají za účel mimo jiné zvětšit plochu vzorku. Přehled pánviček vhodných k použití při měření spolu s jejich výhodami a nevýhodami je uveden v Tabulce 5.

Tabulka 5: Přehled pánviček využitelných pro termogravimetrickou analýzu.

Typ pánvičky	Výhody	Nevýhody
Platinové	neporézní, lehké čištění	Nevhodné do vysokých teplot (Pt v teplotě nad 700 °C měkne)
ALUMINA- keramické	větší objem, vhodné do vyšších teplot	Křehké
Hliníkové	pořizovací cena	teplotní limit pouze do 600 °C, jednorázové



Obrázek 5: Termogravimetr TA Instruments-TGA 550. (46)

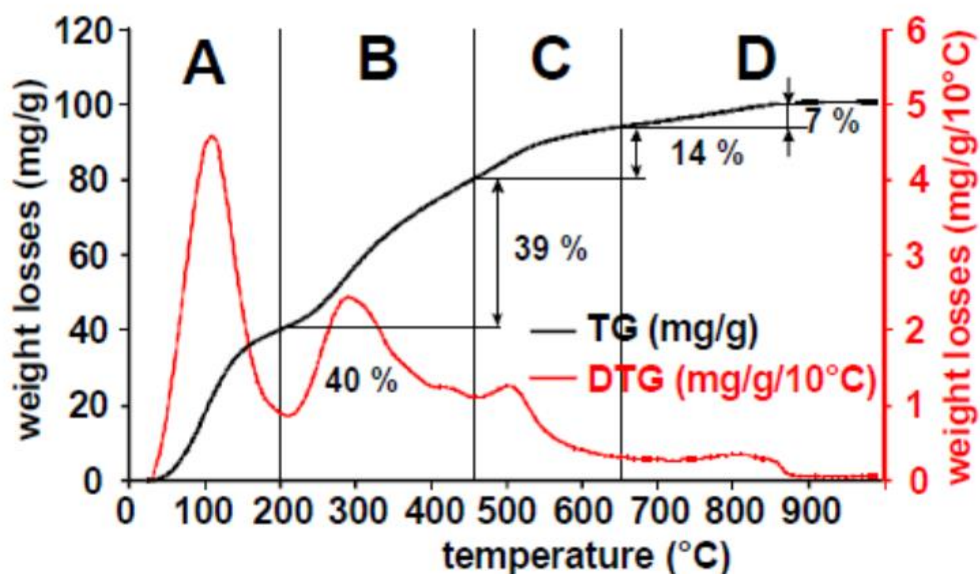
2.7.1 Využití termogravimetrie pro analýzu půdních vzorků

Termogravimetrie je metoda vhodná pro analýzu půdních vzorků.

Díky heterogenitě půd je často velice obtížné a nákladné půdu spolehlivě a reprodukovatelně analyzovat, navíc je k analýze půd nutné použití celé řady metod (47). Pomocí termogravimetrie lze v půdách stanovit například obsah uhlíku, dusíku, jílu, minerální složení nebo celkový obsah půdní organické hmoty (47). Termogravimetrie může být také využita k oddělení volné a vázané půdní vlhkosti (4). Pomocí termogravimetrie lze navíc půdní vzorky analyzovat bez složité předúpravy vzorku jako je například extrakce nebo frakcionace.

Hmotnostní úbytky v půdě v závislosti na teplotě obvykle vykazují čtyři kroky. (Graf 5)

- do 100 °C je úbytek hmotnosti způsoben ztrátou volné vody, do 200°C pak ztrátou vázané vody (část A)
- mezi 200-450 °C dochází k rozkladu tepelně labilní organické hmoty (část B)
- do cca 550 °C degradují organo-jílové komplexy, tj. stabilizovaná organická hmota (část C)
- nad 550 °C se rozkládají půdní uhličitany (část D) (48)



Graf 5: Graf s termogravimetrickým záznamem a jeho derivací (červeně), znázorňující hmotnostní úbytek vzorku v závislosti na teplotě (48).

Lokální minimum derivace termogravimetrické křivky pak vyjadřuje změnu v degradačním mechanismu odrážející změnu ve složení degradujícího materiálu (48).

Pro porovnání výsledků analýzy půd je nezbytné, aby byly půdy před analýzou vystavené stejné, přesně definované vlhkosti. Toho lze dosáhnout tak, že se vzorky ekvilibrují v prostředí s roztokem soli udržující stálou vlhkost prostředí při konstantní teplotě (např. NaCl pro vlhkost 76 %, K₂CO₃ pro vlhkost 43 % a další) (4).

Výhodou termogravimetrie je její možné využití pro rychlou analýzu některých půdních vlastností (45). Dřívější práce ukázaly korelace mezi TML (hmotnostním úbytkem v 10 °C teplotním intervalu, z anglického *thermal mass loses*) a klasickými metodami (Tabulka 6). Korelace mezi LTML (hmotnostním úbytkem v rozšířeném teplotním intervalu, z anglického *large thermal mass loses*) a klasickými metodami jsou pak uvedeny v Tabulce 7.

Tabulka 6: Korelace mezi TML a klasickými metodami (45). (např. TML₉₀ je hmotnostní úbytek v teplotním intervalu 80-90 °C)

TML	Půdní vlastnost	Klasická metoda	Rovnice	R ²
TML ₉₀	Biologická aktivita	Respirace CO ₂	- 21,4+12,3*TML ₉₀	0,68
TML ₁₂₀	Obsah jílu	Pipetovací metoda	4*TML ₁₂₀ +9,8	0,76
TML ₃₀₀	Biologická aktivita	Respirace CO ₂	4,33*(TML ₃₃₀) ^{1,18}	0,74
TML ₃₃₀	Obsah uhlíku	Elementární analýza	1,18*TML ₃₃₀ - 0,05	0,91
TML ₃₅₀	Obsah uhlíku	Elementární analýza	1,48*TML ₃₅₀ - 0,08	0,98
TML ₃₃₀	Obsah dusíku	Elementární analýza	0,1118*TML ₃₃₀ - 0,023	0,95
TML ₄₁₀	Obsah dusíku	Elementární analýza	0,1813*TML ₄₁₀ - 0,038	0,96
TML ₅₂₀	Obsah jílu	Pipetovací metoda	27*TML ₅₂₀ +1,0	0,87

Tabulka 7: Korelace mezi LTML a klasickými metodami (45). (např. $LTML_{110-550}$ je hmotnostní úbytek v teplotním intervalu 120-550°C)

LTML _x	Půdní vlastnost	Klasická metoda	Rovnice	R ²
LTML ₁₁₀₋₅₅₀	Obsah uhlíku	Elementární analýza	$0,037*LTML_x - 0,35$	0,83
LTML ₂₀₀₋₅₅₀	Obsah uhlíku	Elementární analýza	$0,058*LTML_x - 0,601$	0,91
LTML ₂₅₀₋₄₄₀	Obsah uhlíku	Elementární analýza	$0,081*LTML_x - 0,280$	0,99
LTML ₂₆₀₋₄₄₀	Obsah dusíku	Elementární analýza	$0,00688*LTML_x - 0,02$	0,97
LTML ₃₀₀₋₃₈₀	Obsah dusíku	Elementární analýza	$0,0151*LTML_x - 0,02$	0,97
LTML ₃₀₀₋₅₀₀	Obsah dusíku	Elementární analýza	$0,00856*LTML_x - 0,061$	0,96

U TG dat, je důležitou možností tzv. autokorelace dat. Autokorelace je založena na lineární regresi všech TML (49). Vztahy mezi výsledky autokorelace a půdními vlastnostmi shrnuje Tabulka 8. Jak je vidět, výsledkem autokorelace jsou termogravimetrické frakce, které odrážejí vztahy mezi jednotlivými půdními složkami a biogeochemickými cykly, uhlíku, dusíku a vázané vody (45).

Tabulka 8: Upravené rovnice autokorelačních vztahů mezi LMTL a TML použité, pro analýzu půdních vzorků.(49).

teplotní interval	LTML	rovnice s TML	související půdní vlastnost	R ²
200-300	LTML ₂₀₀₋₃₀₀	13,18*TML ₃₃₀ -0,09	obsah uhlíku	0,88
		18,50*TML ₄₁₀ -0,18	obsah dusíku	0,58
		8,05*TML ₂₉₀ -0,01	obsah dusíku	0,93
300-550	LTML ₃₀₀₋₅₅₀	10,51*TML ₃₅₀ +19,49*TML ₅₃₀ +0,50	obsah uhlíku a jílu	0,82
		17,09*TML ₄₁₀ +13,62*TML ₅₃₀ +0,25	obsah dusíku a jílu	0,86
		5,43*TML ₂₉₀ +17,29*TML ₅₃₀ +0,70	obsah dusíku a jílu	0,81
300-450	LTML ₃₀₀₋₄₅₀	11,05*TML ₃₅₀ +0,58	obsah uhlíku a jílu	0,87
		9,7*TML ₃₃₀ +0,55	obsah dusíku	0,87
450-550	LTML ₄₅₀₋₅₅₀	0,13+0,13*TML ₄₁₀ +13,9*TML ₅₃₀	obsah dusíku a jílu	0,69
		0,17-0,17*TML ₂₉₀ +14,14*TML ₅₃₀	obsah dusíku a jílu	0,69
		0,17-0,30*TML ₃₅₀ +14,07*TML ₅₃₀	obsah uhlíku a jílu	0,69
110-550	LTML ₁₁₀₋₅₅₀	11,65*TML ₁₂₀ +21,26*TML ₃₃₀ +1,05	obsah uhlíku a jílu	0,85
		7,48*TML ₃₃₀ +36,61* TML ₅₃₀ +0,57	obsah dusíku a jílu	0,75
		11,59*TML ₁₂₀ +13,16*TML ₂₉₀ +1,15	obsah dusíku a jílu	0,9
200-550	LTML ₂₀₀₋₅₅₀	22,11*TML ₃₃₀ +24,63*TML ₅₃₀ +0,16	obsah dusíku, uhlíku a jílu	0,9
		15,65*TML ₃₃₀ +16,29*TML ₄₁₀ +0,58	obsah dusíku, uhlíku a jílu	0,86
		1,35*TML ₃₃₀ +13,35*TML ₂₉₀ +1,42	obsah dusíku, uhlíku a jílu	0,86
30-550	LTML ₃₀₋₅₅₀	27,79*TML ₁₂₀ +21,28*TML ₃₃₀ +1,33	obsah dusíku a jílu	0,91
		28,21*TML ₁₂₀ +23,94*TML ₃₅₀ +1,4	obsah uhlíku a jílu	0,9

3 Cíl práce

Jak již bylo zmíněno, kontaminace životního prostředí mikroplasty představuje potenciální ekologické riziko. Problémem je, že většina metod jejich detekce a analýzy je časově a materiálově náročná a výsledky nejsou vždy uspokojivé.

Cílem této práce je rozšíření možností využití termogravimetrie pro stanovení a kvantifikaci mikroplastů v půdách.

Vycházíme jednak z práce publikované *Davidem a kol, (5)* ve které autoři ukázali možnosti využití půdního univerzálního modelu pro stanovení mikroplastů PVC, PE, PET a PS v modelové půdě. Jak autoři mimo jiné poznamenali, je potřeba otestovat tento přístup pro více typů půd, aby se zjistilo, zda typ a složení půdy ovlivní termogravimetrické záznamy a tím i hmotnostní úbytky. Druhou prací z níž vycházíme, je diplomová práce *Ing. Karla Svatoně, (49)*, který překalibroval autokorelační vztahy mezi TML a LTML z původních 76 % relativní vlhkosti pro vlhkost 43 %. Tyto překalibrované rovnice zatím nebyly pro analýzu v praxi využity.

V této práci byla tedy termogravimetrická analýza prováděna na modelových vzorcích tří půd, kontaminovaných různými koncentracemi PET, vystavených relativní vlhkosti 43 %.

K vyhodnocování dat bylo využito stejných postupů jako v práci *Davida a kol, (5)*. Při prvním způsobu byl testován scénář, při němž je k dispozici slepý vzorek a při druhém způsobu vyhodnocení dat byly použity jen autokorelační vztahy mezi TML a LTML představující univerzální půdní model.

Vzorky byly následně inkubovány, opětovně měřeny a porovnány s výsledky původních analýz s cílem zjistit, jaký vliv má postupná inkorporace PET do půdy na TG data a půdní univerzální model.

4 Experimentální část

4.1 Příprava vzorků pro analýzu

Vzorek polyetylen tereftalátu (získaný ve firmě *Petka cz a.s.*) byl namlet v oscilačním mlýnu. Před mletím byl ochlazen kapalným dusíkem, který způsobil jeho zkřehnutí (16) a poté byl pomlet 5 minut při frekvenci 25 Hz na fragmenty o velikosti několika milimetrů a menší, tj. mikroplasty.

Namletý PET byl použit pro přípravu kontaminovaných půd o různých koncentracích mikroplasty. Byly vybrány tři půdy o rozdílných vlastnostech (Tabulka 9). Vzorky byly poté v exikátoru vystaveny atmosféře s relativní vlhkostí, 43 % (± 2 %), vytvářenou přesyceným roztokem uhličitanu draselného po dobu 8 týdnů.

Tímto způsobem byly připraveny vzorky s třemi typy půdy, o přibližných koncentracích 0 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 5 %. (Tabulka 10)

Tabulka 9: místo odběru, typ a vlastnosti jednotlivých půd, použitých pro analýzu.

	Půda		
	02	05	26
Místo odběru	Hovorany (ornice, spodek)	Mikulčice (50-60 cm)	Hovorany (ornice, vrh)
Typ půdy	koluvizem	glejová fluvizem	degradovaná černozem
pH	7,29	6,13	7,49
Obsah humusu [%]	1,55	0,94	1,75

Dále byla připravena druhá sada vzorků (použity byly pouze koncentrace 1 % a 5 %), určená pro analýzu po inkubaci vzorků. K těmto vzorkům bylo nutno přidat přesný obsah vody, nutný k nasycení vzorků na 76 % jejich půdní vodní kapacity pF 1,8.

Tyto vzorky byly inkubovány po dobu asi čtyř měsíců, následně vysušeny na vzduchu po dobu tří týdnů a znovu měřeny a analyzovány stejným způsobem jako v předcházejícím případě. Podrobné parametry inkubovaných vzorků jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 10: přehled jednotlivých vzorků a jejich koncentrací.

Půda	Přibližná koncentrace	Označení vzorku	Hmotnost půdy [g]	Hmotnost PET [g]	Koncentrace [%]
02	0	0200	6,94974	-	0
	0,1 %	0201	7,01547	0,00743	0,11
	0,5 %	0205	7,0389	0,03585	0,51
	1 %	0210	6,92878	0,07048	1,02
	2 %	0220	7,02383	0,14169	2,02
	3 %	0230	6,95625	0,21647	3,11
	5 %	0250	6,98319	0,36909	5,29
05	0	0500	7,03700	-	0
	0,1 %	0501	7,02687	0,00847	0,12
	0,5 %	0505	7,05442	0,0374	0,53
	1 %	0510	6,99168	0,07357	1,05
	2 %	0520	7,1692	0,14072	1,96
	3 %	0530	7,06754	0,21681	3,07
	5 %	0550	7,0784	0,36983	5,22
26	0	2600	6,97199	-	0
	0,1 %	2601	6,97696	0,00999	0,14
	0,5 %	2605	7,10269	0,03494	0,49
	1 %	2610	6,99879	0,07098	1,01
	2 %	2620	6,80388	0,14337	2,11
	3 %	2630	6,97699	0,21161	3,03
	5 %	2650	7,00492	0,36282	5,18

Tabulka 11: přehled jednotlivých vzorků určených k inkubaci a jejich koncentrací.

Půda	Přibližná koncentrace	Označení vzorku	Hmotnost půdy [g]	Hmotnost PET [g]	Koncentrace [%]	Obsah vody [ml]
02	0 %	02 A	5,0057	-	0	2,810
	0 %	02 B	5,0083	-	0	
	1 %	E02a1	5,0079	0,0515	1,03	
	1 %	E02b1	5,0156	0,0532	1,06	
	5 %	E02a5	5,0042	0,2613	5,22	
	5 %	E02b5	5,0093	0,2603	5,20	
05	0 %	05 A	5,0056	-	0	2,165
	0 %	05 B	5,0072	-	0	
	1 %	E05a1	5,0087	0,0556	1,11	
	1 %	E05b1	5,0006	0,0576	1,15	
	5 %	E05a5	5,0062	0,2641	5,28	
	5 %	E05b5	5,0066	0,2616	5,23	
26	0 %	26 A	5,0043	-	0	1,940
	0 %	26 B	5,0028	-	0	
	1 %	E26a1	5,0040	0,0562	1,12	
	1 %	E26b1	5,0090	0,0542	1,08	
	5 %	E26a5	5,0097	0,2614	5,22	
	5 %	E26b5	5,0033	0,2632	5,26	

4.2 Parametry a průběh měření termogravimetrie

Měření hmotnostního úbytku v závislosti na změně teploty bylo provedeno v termogravimetru TGA 550 TA Instruments v oxidační atmosféře vzduchu (100 ml/min), obohaceném vodou vháněnou přes přesycený roztok uhličitany draselného (43 % relativní vlhkosti při 20 °C).

Vlhkost je zajištěna napojením přístroje na systém tří lahví jedné s vodou, druhé s přesyceným roztokem uhličitany a třetí s vatou, která filtruje případné krystalky uhličitany a tím zabraňuje kontaminaci přístroje.

Tento systém je pak napojen jak přímo na pec s probíhajícím experimentem, tak na zásobník vzorků, tudíž je zabráněno vysychání vzorku jak během předchozích měření, tak při tárování před zahájením experimentu (Obrázek 6).



Obrázek 6: Termogravimetr modifikovaný pro měření při relativní vlhkosti 42 % (± 1 %) (16).

Měření každého vzorku bylo minimálně třikrát opakováno a pro vyhodnocení naměřených dat byl použit aritmetický průměr ze všech měření, v případě odchýlení měření od průměru bylo provedeno měření znovu a výrazně se odlišující hodnoty byly vyloučeny.

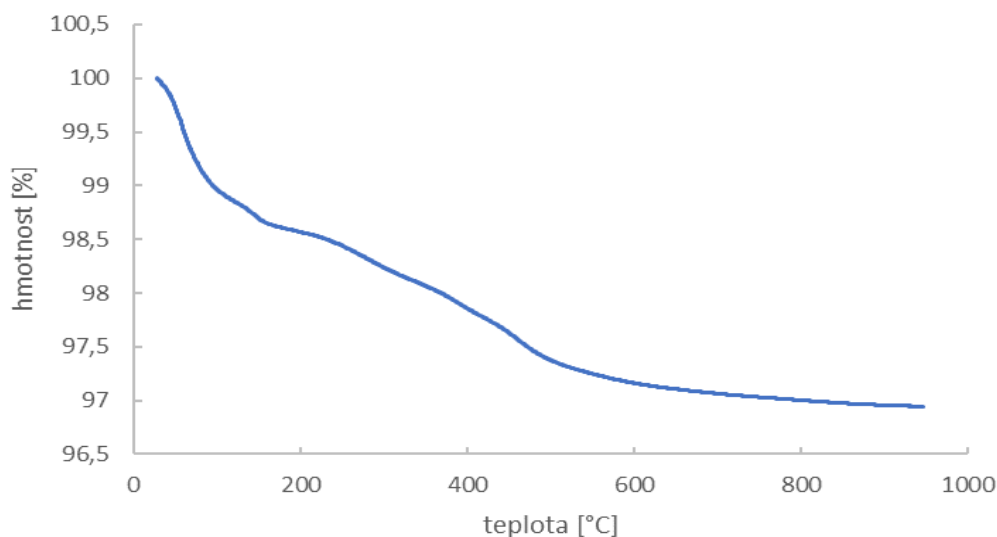
Podrobné parametry termogravimetrického měření jsou uvedeny v Tabulce 12.

Tabulka 12: Přehled parametrů měření.

Parametr	Hodnota
Ochranný plyn vah	Dusík
Objemová rychlost ochranného plynu	40 ml/min
Reakční plyn	vzduch, obohacený vodou
Objemová rychlost reakčního plynu	100 ml/min
Rychlost ohřevu	5 °C/min
Počáteční teplota měření	Laboratorní
Koncová teplota měření	950 °C
Typ pánvičky	Alumina
Rychlost ohřevu	5 °C/min do 950 °C.
Měření bylo vždy spuštěno až po ustálení hmotnosti vzorku.	

4.3 Zpracování dat

Výstupem termogravimetrické analýzy je křivka závislosti hmotnosti na teplotě. (Graf 6)



Graf 6: průběh termogravimetrické analýzy vzorku 0501

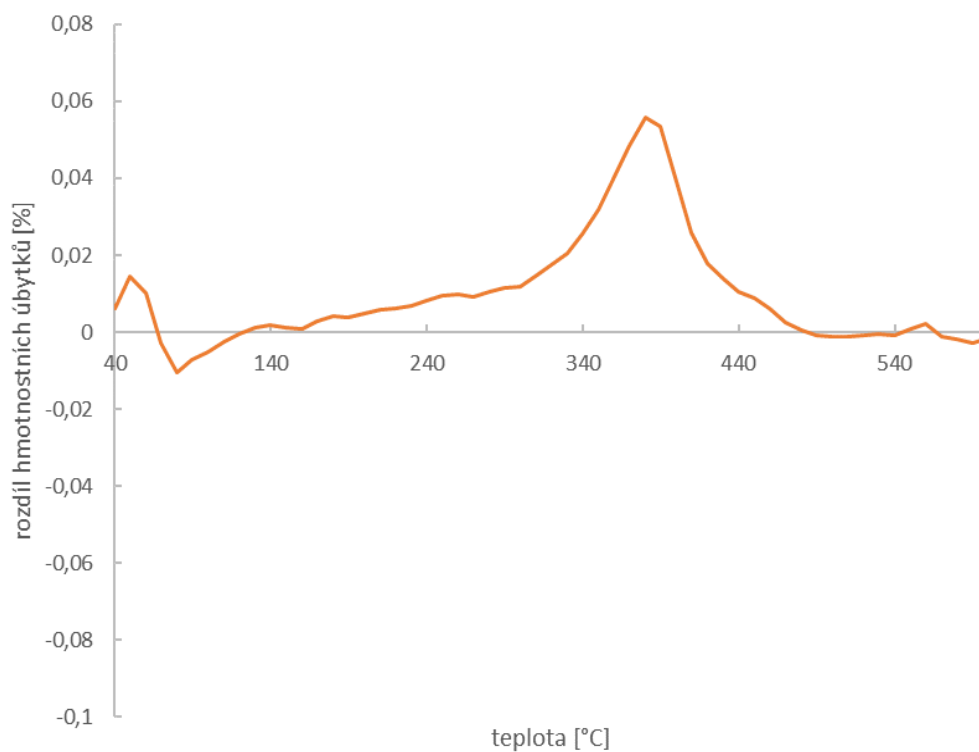
K vyhodnocení bylo dále přístupováno dvěma způsoby, popsány nedávno ve studii *Davida a kol.* (5).

Podle této studie, která sumarizovala způsoby vyhodnocení termogravimetrických dat, existují tři způsoby, jak dále postupovat.

- Při prvním způsobu není potřeba žádný slepý vzorek (nekontaminovaná půda), mikroplasty jsou ve vzorku stanoveny dostupnými analytickými metodami založenými zejména na pyrolýze. Použití této metody je závislé na produktech pyrolýzy a teplotách degradace organické hmoty ve vzorku (5). Tepelná stabilita a možné pyrolyzní produkty některých polymerů již byly charakterizovány, (50) některé z nich však mohou být identické s pyrolyzními produkty organických látek přirozeně obsažených v půdě (51).
- Při druhém způsobu je pro vyhodnocení analýzy nutná nekontaminovaná půda, která je použita pro porovnání vzorků, tj. je od kontaminované odečtena.
- Při třetím způsobu nekontaminovaná půda není k dispozici (5) a blank musí být nahrazený standardem.

V této práci jsou uvažovány druhý a třetí scénář.

Pro vyhodnocení dat termogravimetrické analýzy bylo nutné získat hmotnostní úbytek v 10 °C intervalech. Ty byly získány změřením všech půda následně zprůměrovány. Ukázkový záznam hmotnostních úbytků na teplotě je uveden na obrázku (Graf 7).



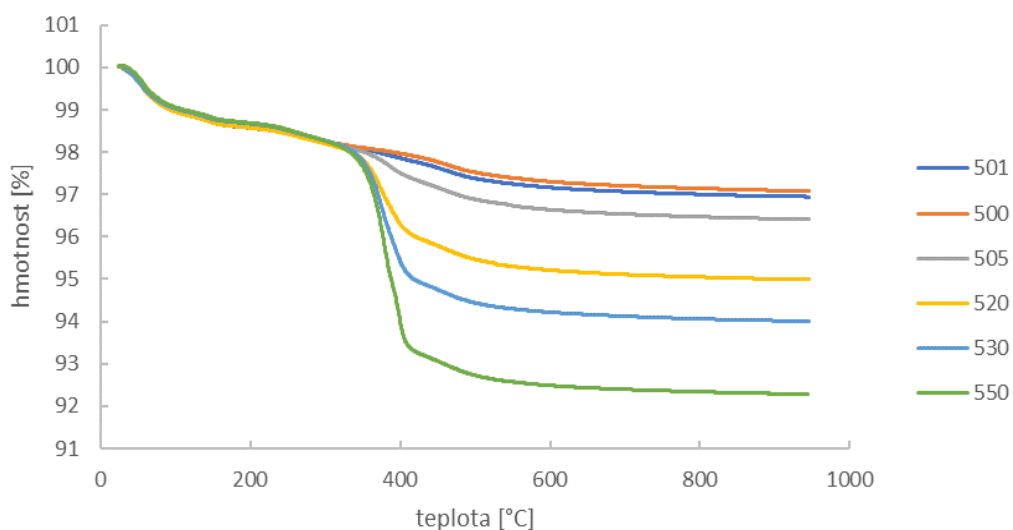
Graf 7: Rozdíl úbytků hmotnosti mezi kontaminovaným a nekontaminovaným vzorkem pro vzorek 0505.

Rozdíly mezi změřenými a vypočtenými hodnotami hmotnostních úbytků (LTML) byly vyhodnoceny statisticky metodou analýzy hlavních komponent (PCA, *Principal Component Analysis*) za účelem rozlišení rozdílů mezi jednotlivými půdami a koncentracemi. Pro analýzy bylo využito rozdílů všech 19 rovnic, viz. Tabulka 8. K vyhodnocení byl využit software *Statistica*.

Výsledky a diskuse

Jak již bylo uvedeno, v prvním kroku byly změřeny TG záznamy všech kontaminovaných i nekontaminovaných půd. Při porovnání jejich termogravimetrických záznamů je jasně patrná závislost mezi koncentrací a úbytkem hmotnosti kolem 400 °C, kde PET degraduje (Graf 8).

Na termogravimetrické křivce jsou také patrné jednotlivé kroky hmotnostních úbytků, způsobené ztrátou vázané vody (do asi 200 °C), degradací organické hmoty (do asi 550 °C) a rozkladu půdních uhličitánů (nad 550 °C) (45).



Graf 8: porovnání průběhu termogravimetrické analýzy u vzorků o různé koncentraci (0-5 %), pro půdu 05.

4.4 Výsledky termogravimetrických měření

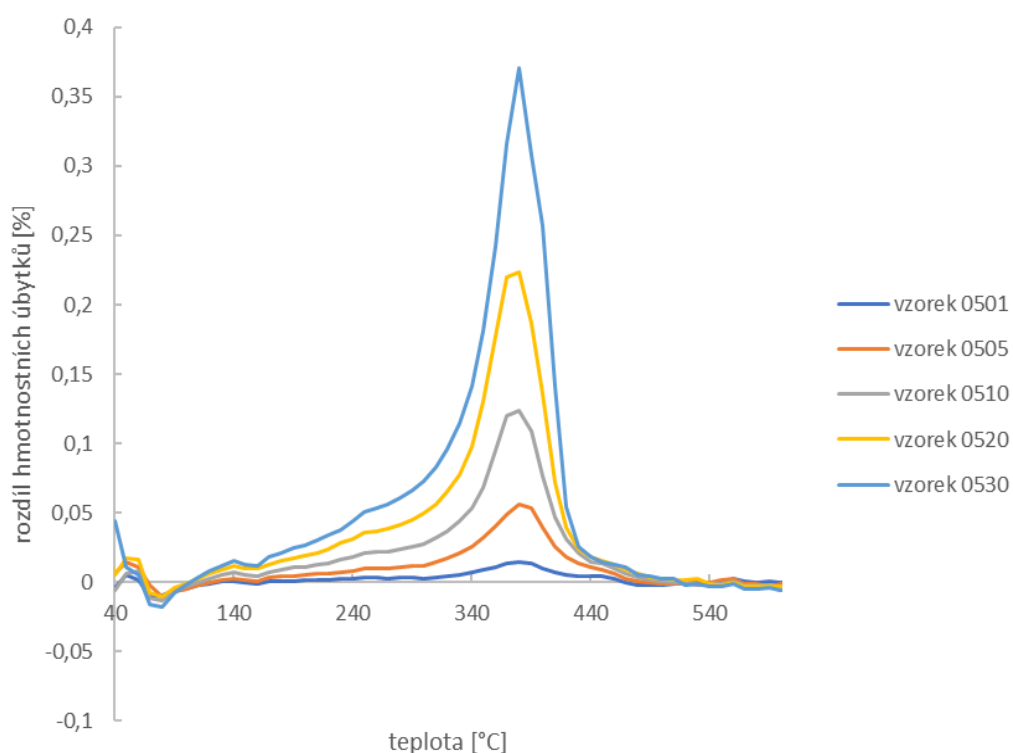
Je-li uvažováno inertní chování půdy vůči mikroplastu (tj. půda neovlivňuje termo-oxidační degradaci mikroplastu) a slepý vzorek je brán jako nekontaminovaný, je možno určit odečtením slepého a kontaminovaného vzorku procentuální úbytek organické složky, z kterého lze následně určit i úbytek hmotnosti v jednotlivých teplotních intervalech způsobených pouze mikroplastem.

Graf 9 ukazuje, že mikroplast PET začíná degradovat při teplotě pod 400 °C, s maximem při 390 °C. Při porovnání výsledků jednotlivých koncentrací, je zřejmé, že výška píku se zvyšuje se zvyšující se koncentrací mikroplastu obsaženém ve vzorku. Obsažený mikroplast tedy ovlivní hmotnostní úbytek vzorku, teplota degradace se však nezmění.

Jak již bylo řečeno, při teplotě okolo 90 °C přechází pík do záporných hodnot. To znamená, že přítomný PET ovlivnil množství vázané vody v půdě. Pod 90 °C,

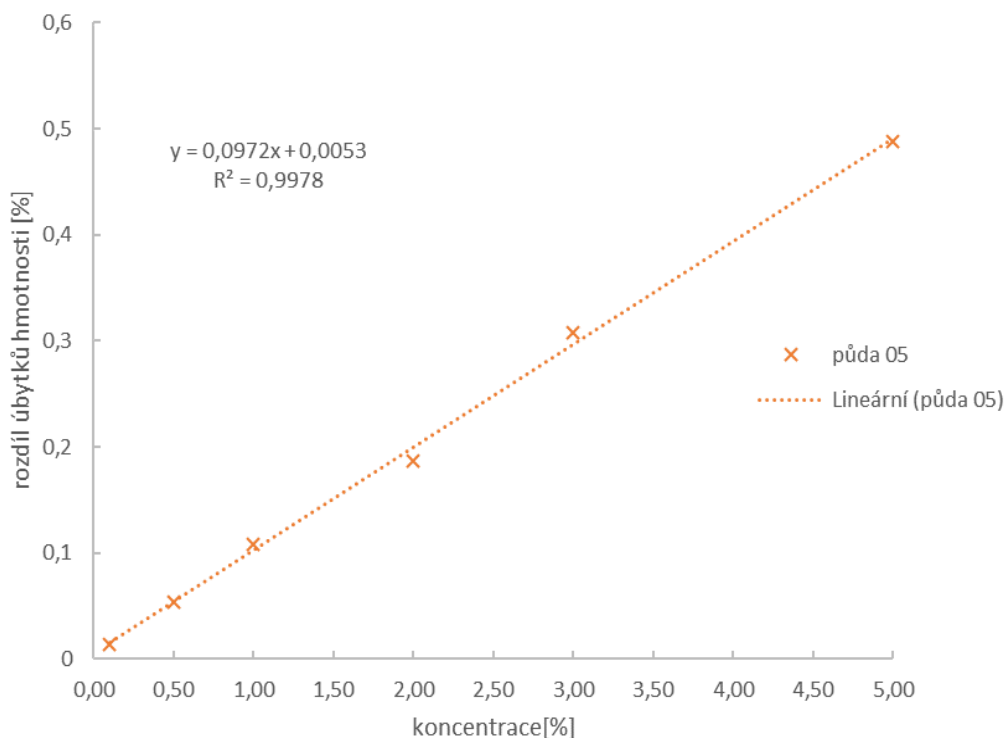
kdy je voda vázaná slabě, došlo k nárůstu a mezi 100-200 °C, kdy je voda vázaná silně, došlo k poklesu. Tento jev byl v různých obměnách pozorován u všech vzorků půdy a potvrzuje nedávné pozorování (52). U teplot nad 200 °C došlo k nárůstu hmotnosti z důvodu přítomnosti PET.

Je třeba zmínit, že všechna měření byla prováděna od laboratorní teploty po teplotu 950 °C. V grafech prezentovaných v této práci jsou však uváděny hmotnostní úbytky pouze v rozmezí 40 °C–600 °C, kde končí degradace organické hmoty. Při vyšších teplotách pak degradují pouze minerální složky, které již nejsou přítomnými mikroplasty ovlivněny.



Graf 9: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 05.

V práci *David a kol* bylo ukázáno, že nárůst intenzity píku vzrůstá lineárně s koncentrací mikroplastu. Linearita závislosti byla v této práci ověřena vnesením závislosti úbytku hmotnosti a koncentrace. Graf 10 tuto linearitu potvrzuje.



Graf 10: závislost úbytku hmotnosti při 390 °C a koncentrace pro půdu 5. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu.

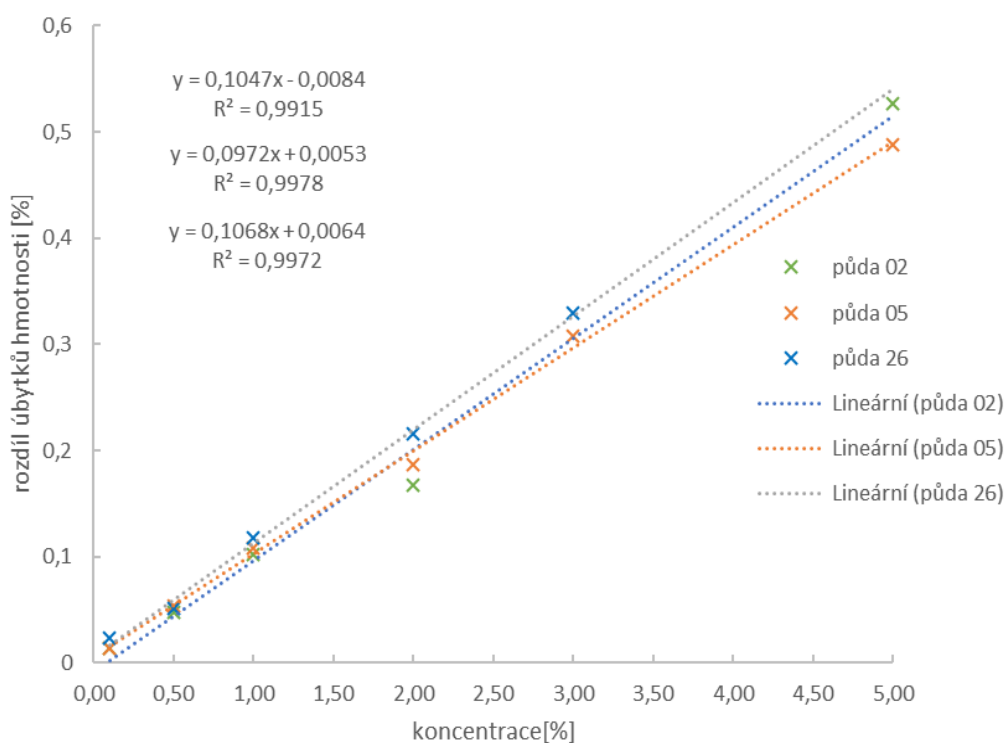
Je třeba znít, že u vzorků 0230 a 2650 došlo k chybě, způsobené pravděpodobně při homogenizaci mikroplastů s půdou, nebo při odebrání vzorku před analýzou. Z tohoto důvodu nebylo možné tyto dva vzorky použít pro další statistické zpracování výsledků. V práci (53) byl tento druh chyby vyloučen, protože vzorky byly připravovány přímo v pánvičce. V této práci nebyl tento způsob přípravy možný. Nicméně, tato chyba dokazuje velmi důležitou roli vzorkování a samotné přípravy vzorku, je tedy nutné věnovat velkou pozornost jejich odebrání i přípravě jak modelových vzorků, tak vzorků při reálné analýze.

Po vyloučení vzorků 2650 a 0230 lze tedy pozorovat závislost hmotnostního úbytku na teplotě, a podobně jako u půdy 05 je výška píku závislá na koncentraci PET. (Graf 25 a Graf 26, jsou uvedeny v přílohách)

Závislosti hmotnostních úbytků a koncentrací pro všechny půdy byly porovnány (Graf 11) a hodnoty hmotnostních úbytků při teplotě 390 °C byly odečteny v Tabulce 13. V grafu je vidět, že se závislosti částečně překrývají a rovnice lineární regrese jsou téměř identické.

Tabulka 13: přehled rozdílů hmotnostních úbytků půd při teplotě 390°C.

	Půda 05	Půda 02	Půda 26
koncentrace [%]	m [%]		
0,10	0,0134	0,0138	0,0235
0,50	0,0536	0,0481	0,0506
1,00	0,1086	0,1024	0,1178
2,00	0,1867	0,1674	0,2151
3,00	0,3081	0,1418	0,3300
5,00	0,4882	0,5268	-1,0024



Graf 11: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C všech zkoumaných půd, po vyloučení vzorků 2650 a 0230. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu.

4.5 Metoda univerzálního půdního standardu

V případě, že k dispozici slepý vzorek není, je podle práce *Davida a kol.* (5) možné jeho nahrazení univerzálním půdním modelem, který je založen na rovnicích autokorelačních vztahů mezi TML a LTML (Tabulka 7). V této práci pak vycházíme z rovnic, které jsou kalibrovány pro relativní vlhkost vzduchu 43 % (Tabulka 8).

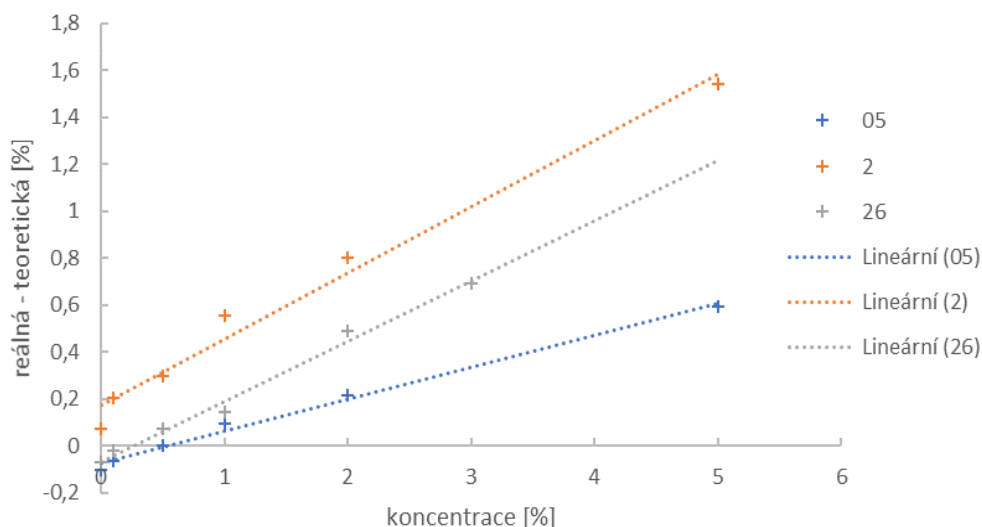
Po dosažení hmotnostních úbytků (TML), získaných měřením vzorku, do rovnic, se vypočtou hmotnostní úbytky v daných intervalech (LTML). Tyto hmotnostní úbytky pak představují teoretickou LTML daného vzorku².

Při porovnání těchto úbytků s reálnou hodnotou naměřenou termogravimetrickou analýzou se získají indikátory přítomnosti a koncentrace organických kontaminantů v půdách. Výsledky jsou uvedeny v Tabulka 15.

Tyto výsledky byly dále vyneseny do grafů a jednotlivé půdy mezi sebou byly porovnávány (Graf 12, Graf 13, Graf 14, Tabulka 16).

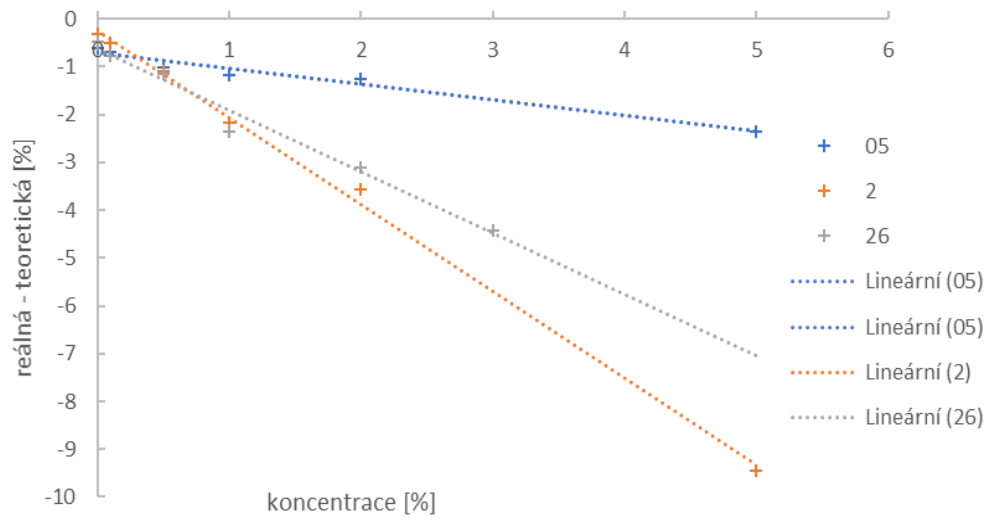
Z grafů je patrné, že každá půda se odchyluje od modelu jiným způsobem, nejmenší odchylky ukázala půda 05. Odchytky mohou být obecně způsobeny možnou přítomností kontaminantů nebo poškozením půdy. Půda 05 pochází ze spodního horizontu, který byl pravděpodobně proti ostatním půdám ovlivněn méně. Nicméně, odchylky byly pozorovány u všech půd a je tudíž nutné data dále statisticky zpracovat. Výsledky pak uvádí Kapitola 4.6.

Největší podobnost půdnímu modelu lze pozorovat v případě použití rovnic 8 a 16 (Tabulka 16, příloha), půda 05 se ale i v tomto případě odlišuje od ostatních půd.

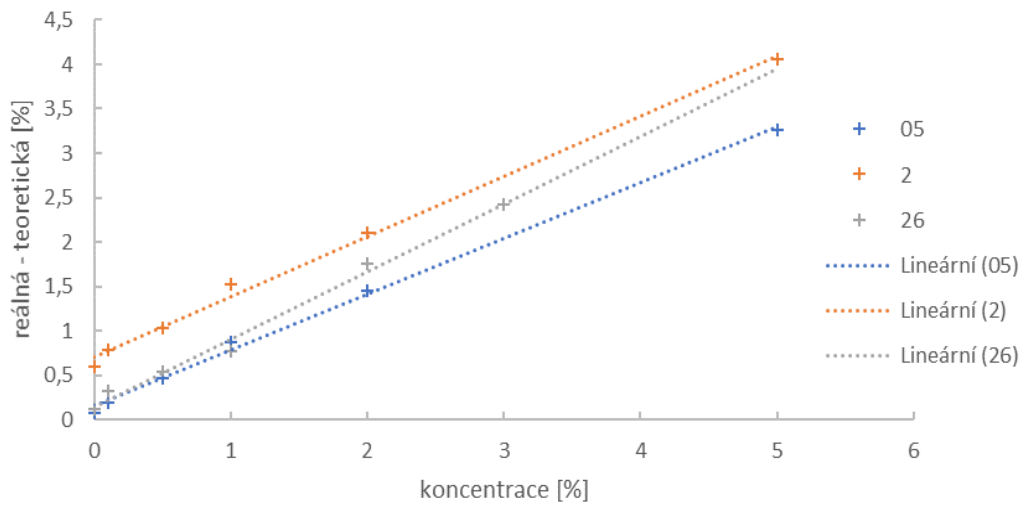


Graf 12: Výsledky odečtu reálného a teoretického hmotnostního úbytku podle rovnice R12, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.

² Některé vzorky vykazovaly odchylky od ostatních, pro tyto odchylky zatím nemáme spolehlivé vysvětlení. Tyto vzorky, nebyly pro přehlednost v grafech uvedeny. (viz Tabulka 15 (příloha) jsou tyto vzorky označeny šedou barvou)



Graf 13: Výsledky odečtu reálného a teoretického hmotnostního úbytku podle rovnice R13, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.

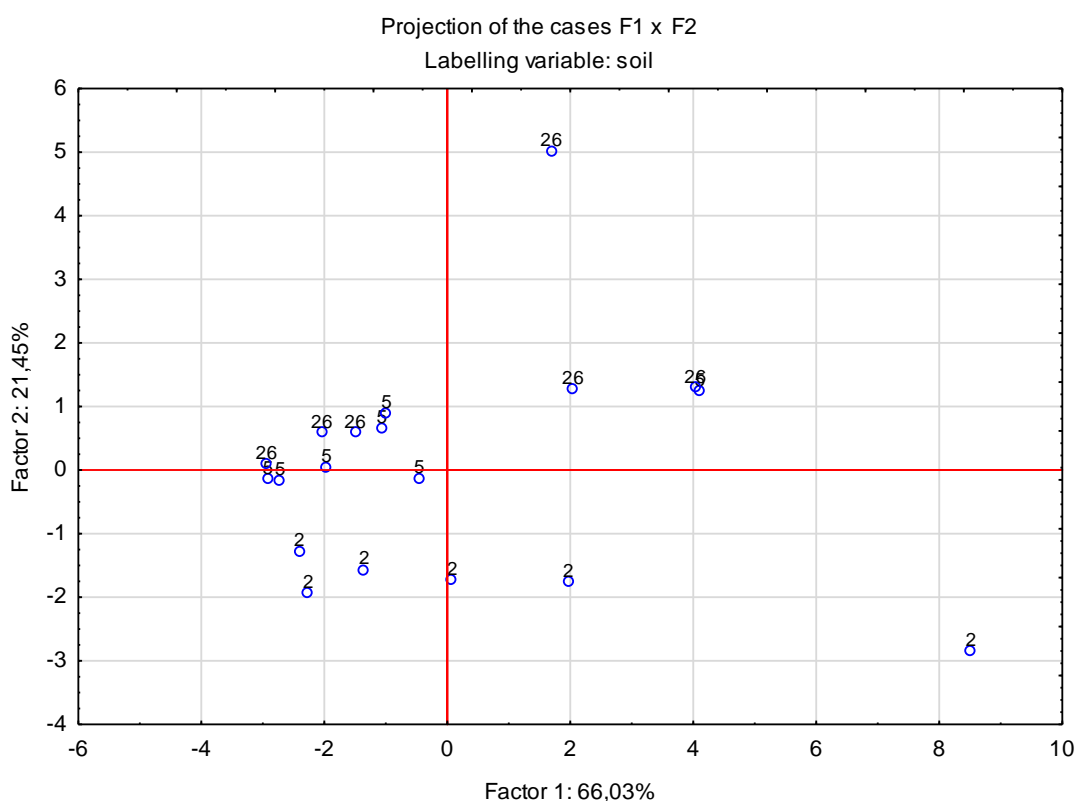


Graf 14: rovnice R14, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.

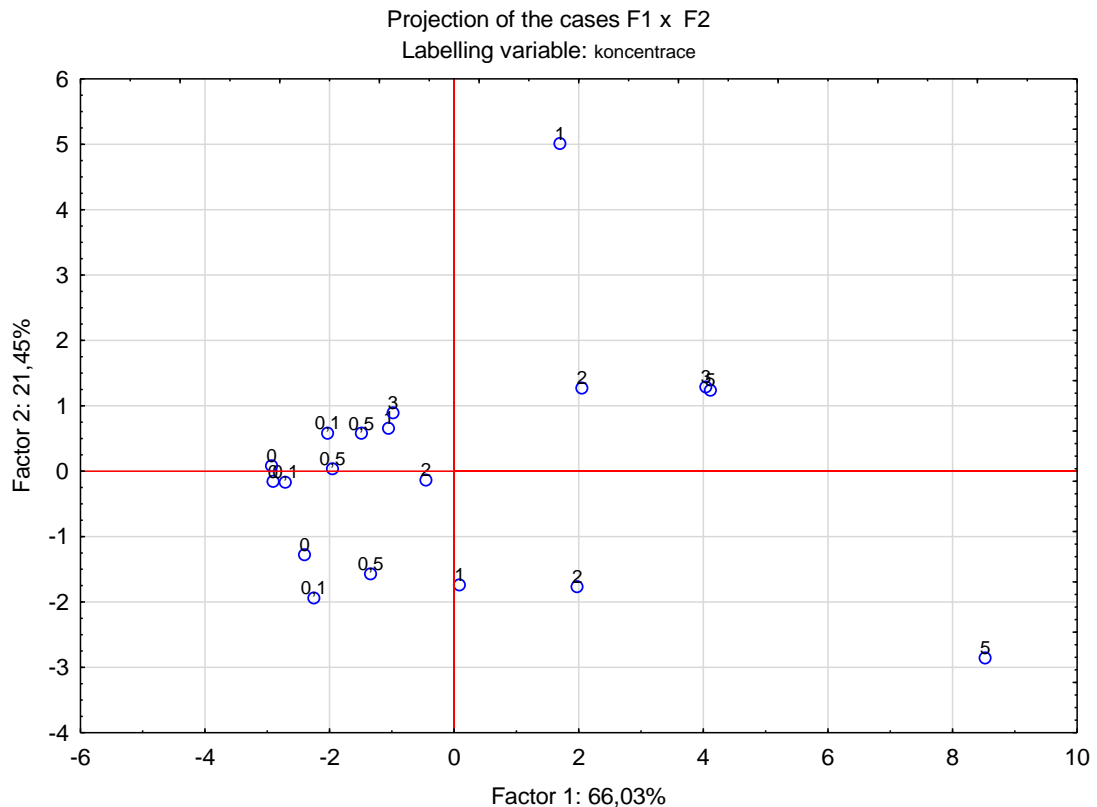
4.6 Statistické zpracování dat

Naměřená data, tj. rozdíly mezi změřenými a teoretickými LTML, byla zpracována metodou analýzy hlavních půdních komponent. Tato metoda byla zvolena, protože výchozí počet proměnných byl vysoký a pro interpretaci nepřehledný, Metoda PCA umožňuje nahrazení studovaných LTML menším počtem jiných proměnných, přičemž dochází k minimální ztrátě informace.

Výsledky pro jednotlivé půdy jsou uvedeny v Grafu 15. Pro lepší ilustraci a vizualizaci Graf 16 pak uvádí ta samá data, ale s ohledem na koncentraci vzorku.



Graf 15: Výsledky metody PCA pro jednotlivé půdy.



Graf 16: Výsledky metody PCA pro jednotlivé půdy s ohledem na koncentraci vzorku.

Takto zpracovaná statistická data nepotvrzují předcházející závěry o vzorku 05. V tomto případě je zřejmé, že se nejvíce odchyľují vzorky 26, tj. vyskytují se v jiném kvadrantu než ostatní půdy.

4.7 Analýza vzorků po inkubaci

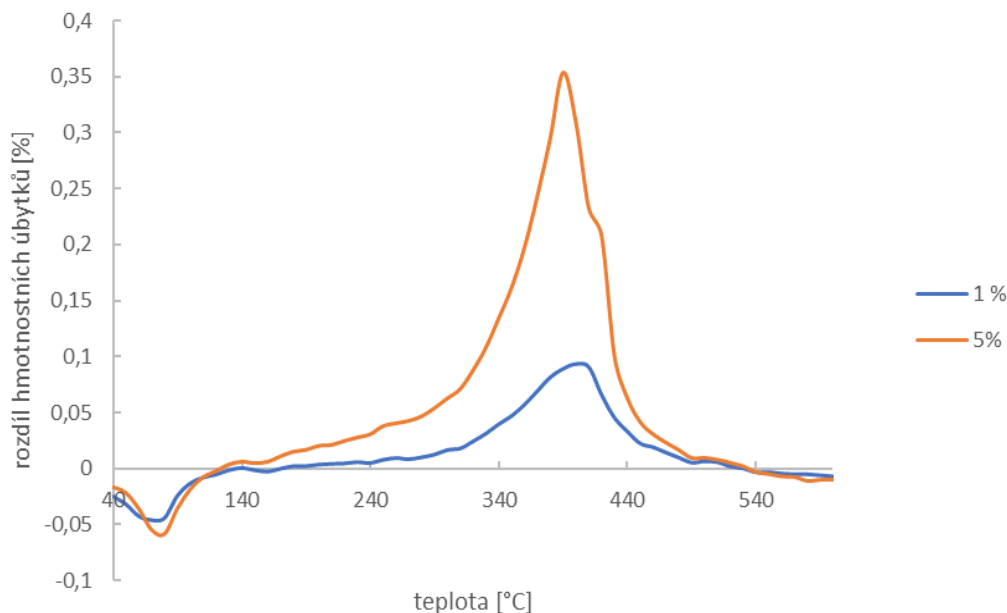
U reálných vzorků půdy je nutné počítat s postupnou asimilací PET do půdy, interakcí s organickou hmotou a minerály, pokrytím mikroplastu biofilmem, případně i pomalé biodegradací. Z tohoto důvodu byly zkoumány i vzorky, které byly za laboratorních podmínek inkubovány. Po inkubaci a následném měření vzorků byla data analyzována stejným způsobem a následně porovnávána se vzorky původními.

4.7.1 Výsledky termogravimetrických měření pro inkubované vzorky

Stejně jako v případě neinkubovaných půd, je z Grafů 17, 27 a 28 patrné, že PET začíná degradovat při teplotě pod 400 °C, s maximem při 390 °C, stejně jako v případě neinkubované půdy, inkubace v půdě po tuto dobu tedy nezpůsobí změnu teploty degradace polymeru.

Stejně jako v prvním případě je patrné, že při porovnání koncentrací se výška píku zvyšuje, přítomnost mikroplastu, tedy opět ovlivňuje úbytek hmotnosti vzorku.

Stejně jako v případě neinkubovaných vzorků se při termogravimetrické analýze objevoval v teplotě okolo 90 °C pík, což naznačuje, že mikroplast významně negativně ovlivňuje změnu ve vázání vody i při koncentraci 1 %.



Graf 17: Porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 02 v inkubovaných vzorcích.

Při vynesení hmotnostních úbytků při 390 °C, lze pozorovat zvětšení rozdílů mezi jednotlivými půdami. Je třeba dodat, že spojení dvou bodů získaných po inkubaci bylo provedeno pouze s cílem naznačit možný trend. V kapitole 4.8 se budeme rozdíly mezi inkubovanými a neinkubovanými půdami více zabývat.

Z důvodu kapacity respirometru použitého pro inkubaci, bylo možné provést analýzu pouze u dvou koncentrací v každé půdě. Pro další studie bude nutné zvýšit počet zkoumaných koncentrací.

4.7.2 Metoda univerzálního půdního standardu pro inkubované vzorky

Pro inkubovanou půdu byly opět určovány hmotnostní úbytky v daných intervalech (LTML) pomocí rovnic kalibrovaných pro relativní vlhkost vzduchu 43 %. (Tabulka 8) Po dosazení do rovnic byly stejně jako v případě neinkubované půdy hmotnostní úbytky porovnávány s úbytky reálnými.

Z grafů je patrné, že inkubované půdy se opět od modelu odlišují v porovnání s neinkubovanými.

4.8 Porovnání výsledků inkubovaných a neinkubovaných půd

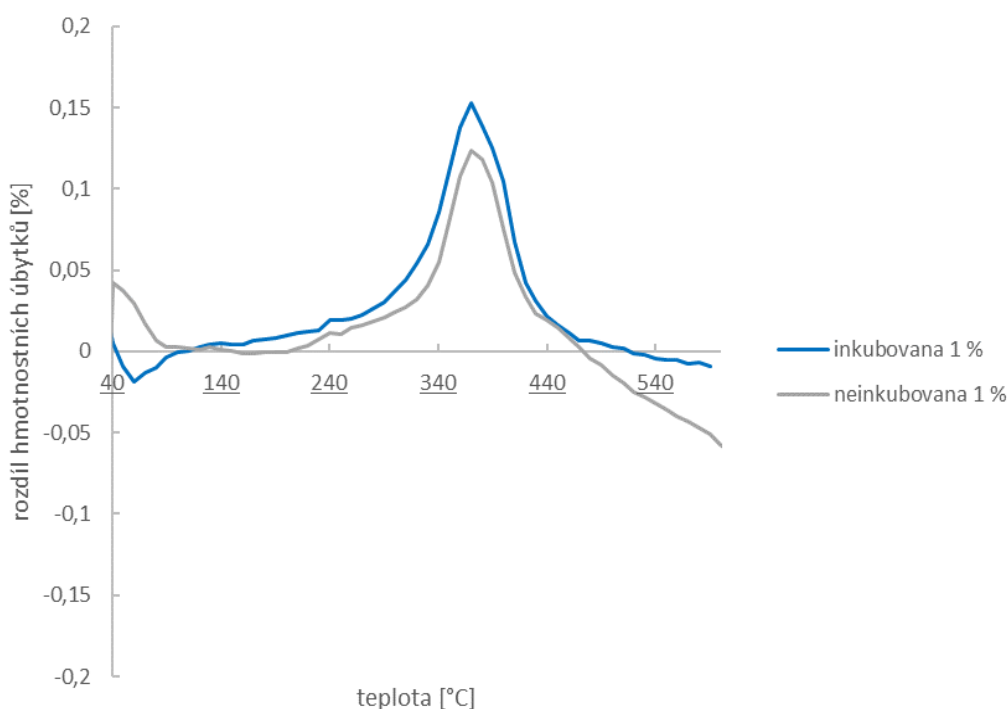
Inkubované a neinkubované půdy byly následně vzájemně porovnávány a byly pozorovány změny degradace jednotlivých půd.

Přítomnost rezistentního polymeru PET, vedla k předpokladu, že půda nebude průběh degradace významně ovlivňovat a výsledky budou podobné jako před inkubací.

4.8.1 Porovnání výsledků termogravimetrických měření

Pro porovnání byly vyneseny do Grafů 18, 29 a 30 rozdíly hmotnostních úbytků inkubovaných a neinkubovaných půd.

Můžeme si také povšimnout, že v průběhu měření dochází k drobným odchylkám v průběhu degradačních procesů, u půd 05 (Graf 30) a 02 (Graf 29) (příloha) dochází k této změně nejvýrazněji, a to jak v teplotní oblasti, která ukazuje na způsob vázání vody, tak i v oblasti, odpovídající degradaci půdní organické hmoty a PET.

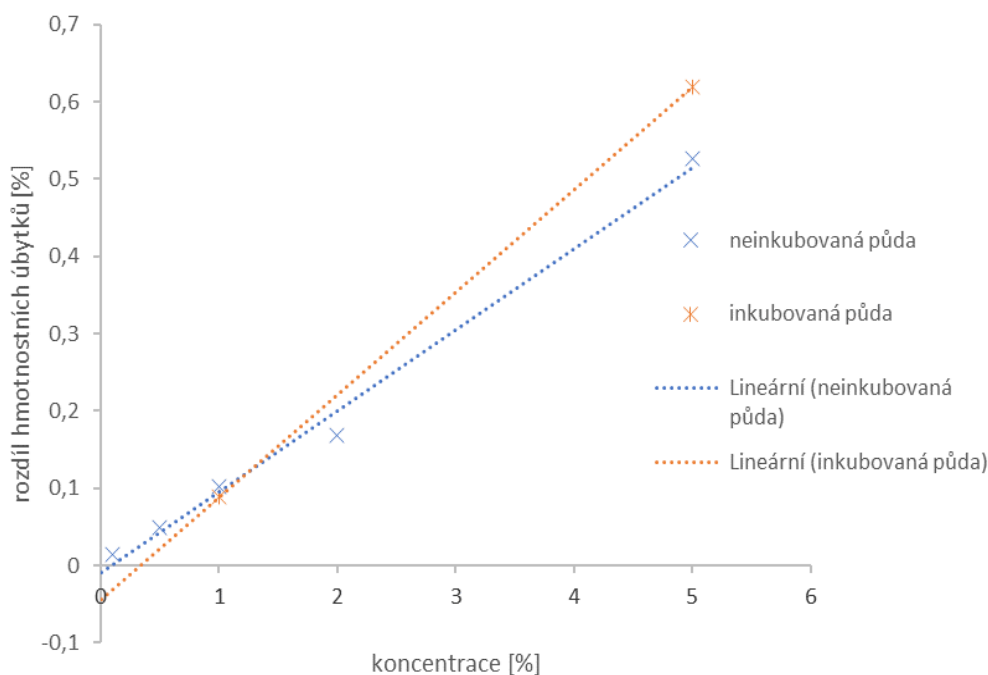


Graf 18: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti inkubované a neinkubované půdy pro koncentraci PET 1 %, půda 26.

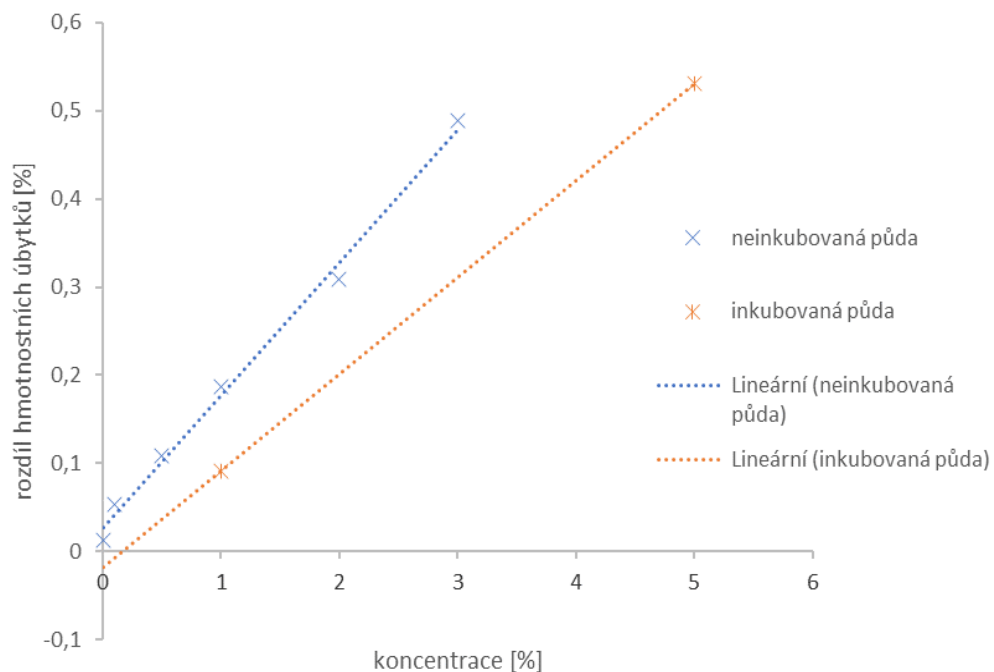
Dále byly porovnávány hmotnostní úbytky u inkubovaných a neinkubovaných půd při 390 °C. Ve všech případech dochází u neinkubované půdy, při koncentraci mikroplastu 5 %, k nižšímu hmotnostnímu úbytku než u půd inkubovaných. Při

inkubaci bylo zjištěno, že vzorek kontaminovaný PET neemitoval více CO₂ než nekontaminovaný, tedy že PET nedegradoval, ale postupně se inkorporuje do půdy. Mikroplast se tedy postupně stává součástí půdy a je méně odlišitelný od původní matrice

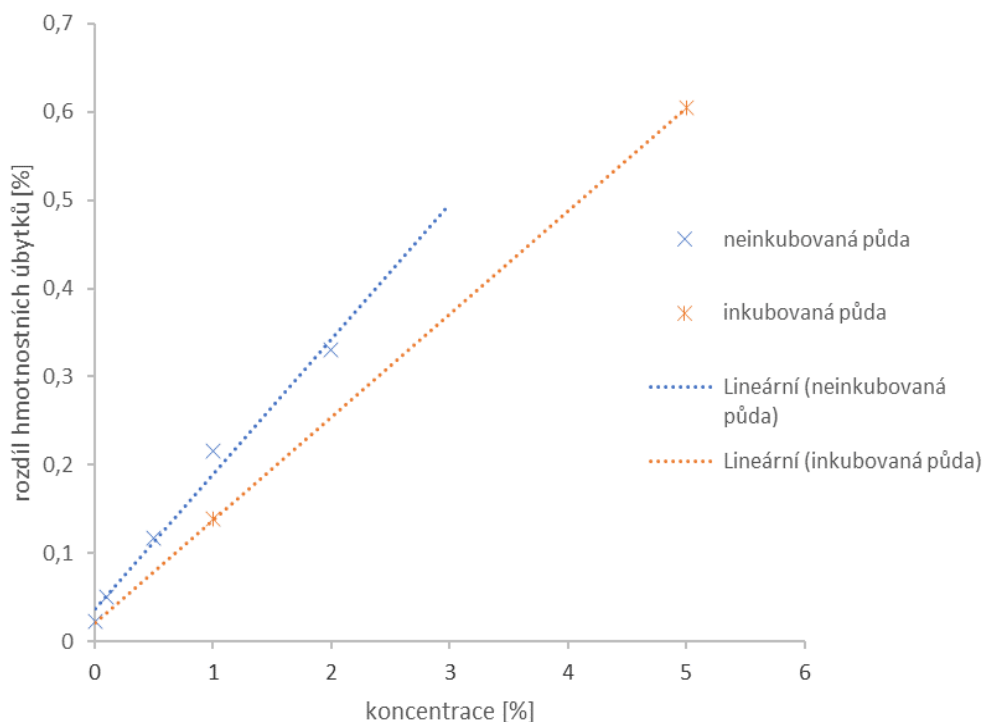
Hmotnostní úbytek při 390 °C stejně jako v prvním případě pravděpodobně lineárně vzrůstá, ovšem s velkou odchylkou oproti neinkubovaným půdám. Tento fakt nás vede k úvaze, že půdní procesy jsou obsaženým mikroplastem výrazně ovlivněny nebo naopak, plast je ovlivněný půdními procesy. Tyto odchylky jsou nejvýraznější u půdy 05 (Graf 20), což může být způsobeno složením a typem půdy.



Graf 19: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C inkubované a neinkubované půdy 02. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu. Spojení bodů u neinkubované půdy naznačuje možný lineární trend.



Graf 20: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C inkubované a neinkubované půdy 05. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu. Spojení bodů u neinkubované půdy naznačuje možný lineární trend.



Graf 21: Porovnání hmotnostních úbytků při 390 °C inkubované a neinkubované půdy 26. Standardní odchylky v grafu nejsou uváděny, protože jsou velmi malé vůči velikosti bodu. Spojení bodů u neinkubované půdy naznačuje možný lineární trend.

Pro větší přehlednost byly hmotnostní úbytky inkubované a neinkubované půdy vyneseny také do Tabulky 14.

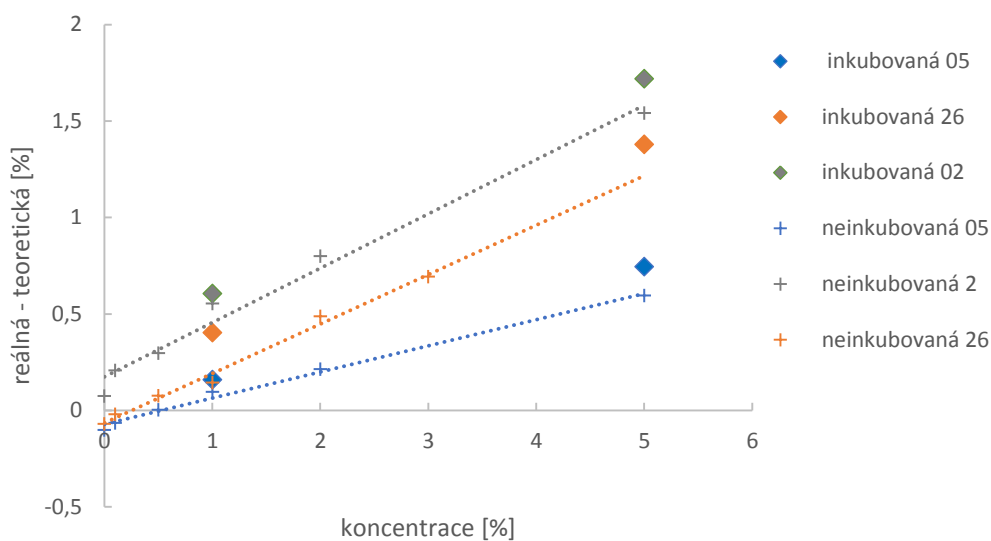
Tabulka 14: porovnání rozdílů hmotnostních úbytků inkubovaných a neinkubovaných půd při 390 °C.

Půda	Neinkubovaná		Inkubovaná	
	1 %	5 %	1 %	5 %
Koncentrace				
Půda 02	0,1024	0,5268	0,0889	0,6198
Půda 05	0,1086	0,4882	0,0917	0,5306
Půda 26	0,1178	-	0,1385	0,6040

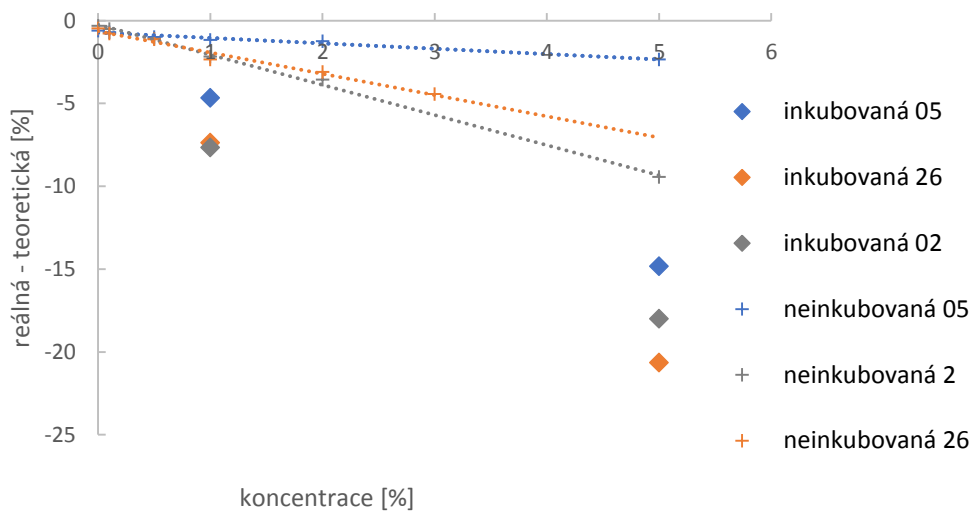
4.8.2 Porovnání výsledků metody univerzálního půdního modelu

Při porovnání grafů pro jednotlivé teplotní intervaly (Grafy 22, 23, 24/ Tabulky 16 a 17, příloha) jsou patrné změny v chování půdy.

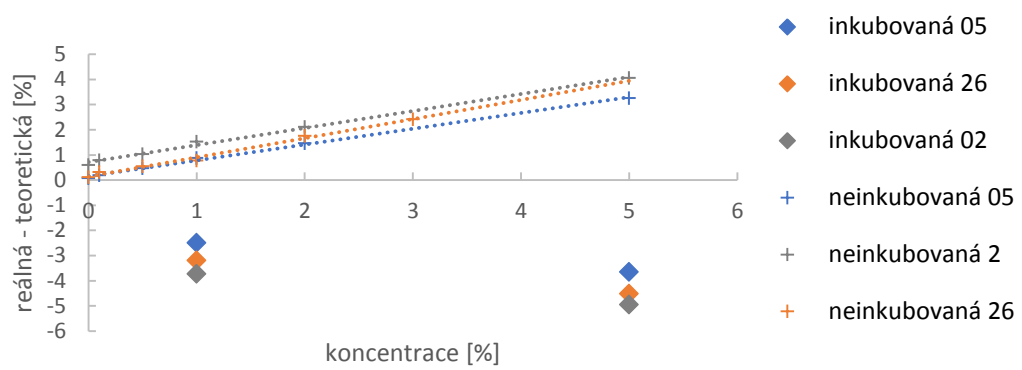
V případě půdy 05 se ve všech případech zvětšila odchylka oproti ostatním půdám. V případě rovnice 14 (Graf 24), 8 a 18 (Tabulky 16 a 17), závislost inkubované půdy změnila směr. Všechny půdy vykazují větší odchylku od univerzálního půdního modelu než půdy neinkubované, což nás vede k úvaze, že přítomnost PET ovlivňuje negativně půdní procesy včetně schopnosti půdy zadržovat vodu. Největší podobnost půdnímu modelu lze pozorovat v případě použití rovnic 8 a 16 (Tabulky 16 a 17, přílohy) půda 05 se ale i v tomto případě odlišuje od ostatních půd. Jak již bylo zmíněno, tento fakt může být způsoben typem půdy.



Graf 22: Porovnání výsledků odečtu reálného a teoretického hmotnostního úbytku inkubovaných a neinkubovaných půd podle rovnice R12, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.



Graf 23: Porovnání výsledků odečtu reálného a teoretického hmotnostního úbytku inkubovaných a neinkubovaných půd podle rovnice R13, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.



Graf 24: Porovnání výsledků odečtu reálného a teoretického hmotnostního úbytku inkubovaných a neinkubovaných půd podle rovnice R14, popisující LTML v intervalu 110-550 °C.

5 Závěr

Cílem této práce bylo ověřit a rozšířit možnosti využití termogravimetrie pro stanovení a kvantifikaci mikroplastů v půdách. Za tímto účelem byly připraveny kontaminované vzorky o různých koncentracích PET v různých typech půd a vystaveny 43 % relativní vlhkosti.

Dále byla prováděna termogravimetrická analýza těchto vzorků. K vyhodnocení dat bylo následně přistupováno dvěma způsoby, při prvním způsobu byl k dispozici slepý vzorek, při druhém byla využita metoda univerzálního půdního standardu.

Výsledkem termogravimetrického měření a následného vyhodnocení dat s využitím slepého vzorku bylo zjištěno, že různé druhy půd neovlivňují degradaci PET při teplotě maximální degradace, tj. 390 °C. Dále bylo zjištěno, že hmotnostní úbytky u 390 °C se lineárně zvyšují s koncentrací, a to u všech typů analyzovaných půd podobným způsobem.

U metody půdního standardu, která využívá rozdílů mezi vypočtenými a naměřenými hodnotami hmotnostních úbytků v různých teplotních intervalech bylo zjištěno, že se jednotlivé kontaminované půdy odchyľují od univerzálního půdního standardu, a to každá jiným způsobem. Výsledky tedy potvrdily, že i rovnice odvození pro 43 % relativní vlhkosti lze využít pro analýzu mikroplastů v půdách. Výsledky také naznačují, že i když typ půdy degradační rychlost PET nemění, tak naopak PET mikroplasty ovlivňují termooxidační degradaci půdy. Inkubace kontaminovaných vzorků po dobu čtyř měsíců naznačovala podobné vlivy PET i na půdní procesy, vzhledem k tomu, že po inkubaci se kontaminované půdy od modelu odlišovaly více než před inkubací.

6 Literatura

1. BLÄSING, Melanie a Wulf AMELUNG. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **612**, 422–435. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.086
2. HORTON, Alice A. a Simon J. DIXON. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* [online]. 2018, **5**(2), e1268. ISSN 20491948. Dostupné z: doi:10.1002/wat2.1268
3. GWADA, B, G OGENDI, S M MAKINDI a S TROTT. Global Journal of Environmental Science and Management Composition of plastic waste discarded by households and its management approaches ARTICLE INFO. *Global J. Environ. Sci. Manage* [online]. 2019, **5**(1), 83–94. Dostupné z: doi:10.22034/gjesm.2019.01.07
4. SIEWERT, Christian a Jiří KUČERÍK. Practical applications of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2015, **120**(1), 471–480. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-014-4256-7
5. DAVID, Jan, Helena Doležalová WEISSMANNOVÁ, Zacharias STEINMETZ, Lucie KABELÍKOVÁ, Michael Scott DEMYAN, Jana ŠIMEČKOVÁ, David TOKARSKI, Christian SIEWERT, Gabriele E. SCHAUMANN a Jiří KUČERÍK. Introducing a soil universal model method (SUMM) and its application for qualitative and quantitative determination of poly(ethylene), poly(styrene), poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate) microplastics in a model soil. *Chemosphere* [online]. 2019, **225**, 810–819. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.078
6. KOLANDHASAMY, Prabhu, Lei SU, Jiana LI, Xiaoyun QU, Khalida JABEEN a Huahong SHI. Adherence of microplastics to soft tissue of mussels: A novel way to uptake microplastics beyond ingestion. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **610–611**, 635–640. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.053
7. ALSHEHREI, Fatimah. Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology, Vol. 5, 2017, Pages 8-19* [online]. 2017, **5**(1), 8–19. Dostupné z: doi:10.12691/JAEM-5-1-2
8. DAVID, Jan, Zacharias STEINMETZ, Jiří KUČERÍK a Gabriele E. SCHAUMANN. Quantitative Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Microplastics in Soil via Thermogravimetry–Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, **90**(15), 8793–8799. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.8b00355
9. DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
10. BLUMENRÖDER, J., P. SECHET, J.E. KAKKONEN a M.G.J. HARTL. Microplastic contamination of intertidal sediments of Scapa Flow, Orkney: A

- first assessment. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2017, **124**(1), 112–120. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2017.07.009
11. PROKOPOVÁ. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
 12. BROWN, A. E. a K. A. REINHART. Polyester Fiber: From Its Invention to Its Present Position. *Science* [online]. 1971, **173**(3994), 287–293. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.173.3994.287
 13. TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada CALABIA, Charles UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, **10**(9), 3722–3742. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms10093722
 14. VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth, Lisa DEVRIESE, François GALGANI, Johan ROBBENS a Colin R. JANSSEN. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research* [online]. 2015, **111**, 5–17. ISSN 01411136. Dostupné z: doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.007
 15. Plastics - the Facts 2017. *Plastic Europe* [online]. 2018 [vid. 2018-03-25]. Dostupné z: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf
 16. CHEN, Yongshan, Chunfa WU, Haibo ZHANG, Qiaoying LIN, Youwei HONG a Yongming LUO. Empirical estimation of pollution load and contamination levels of phthalate esters in agricultural soils from plastic film mulching in China. *Environmental Earth Sciences* [online]. 2013, **70**(1), 239–247. ISSN 1866-6280. Dostupné z: doi:10.1007/s12665-012-2119-8
 17. SCHEIRS, John. *Polymer recycling: science, technology, and applications*. New York: Wiley, 1998. ISBN 978-0471970545.
 18. *Sustainable solid waste collection and management*. New York: Springer Science Business Media, 2018. ISBN 978-331-9931-999.
 19. Recyklace. *Tríděníodpadu.cz* [online]. 2007 [vid. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/recyklace>
 20. Jak se recykluje plast. *Tríděníodpadu.cz* [online]. 2007 [vid. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/jak-se-recykluje-plast>
 21. HORTON, Alice A. a Simon J. DIXON. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* [online]. 2018, **5**(2), e1268. ISSN 20491948. Dostupné z: doi:10.1002/wat2.1268
 22. GARCIA, Jeannette M. a Megan L. ROBERTSON. The future of plastics recycling. *Science* [online]. 2017, **358**(6365), 870–872. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaq0324
 23. KOO, Hyun Jin, Gap Shik CHANG, Seong Hun KIM, Wan Gyu HAHM a Seong Yoon PARK. Effects of recycling processes on physical, mechanical and degradation properties of PET yarns. *Fibers and Polymers* [online]. 2013, **14**(12), 2083–2087. ISSN 1229-9197. Dostupné z: doi:10.1007/s12221-013-

24. WU, Zhong-Wei, Guang-Fu LIU, Shou-Xu SONG a Shao-Bo PAN. Regeneration and recycling of waste thermosetting plastics based on mechanical thermal coupling fields. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* [online]. 2014, **15**(12), 2639–2647. ISSN 2234-7593. Dostupné z: doi:10.1007/s12541-014-0638-9
25. ANUAR SHARUDDIN, Shafferina Dayana, Faisal ABNISA, Wan Mohd Ashri WAN DAUD a Mohamed Kheireddine AROUA. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management* [online]. 2017, **148**, 925–934. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2017.06.046
26. SOGANCIOGLU, Merve, Alize YUCEL, Esra YEL a Gulnare AHMETLI. Production of Epoxy Composite from the Pyrolysis Char of Washed PET Wastes. *Energy Procedia* [online]. 2017, **118**, 216–220. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2017.07.022
27. TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada CALABIA, Charles UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, **10**(9), 3722–3742. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms10093722
28. RILLIG, Matthias C. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science & Technology* [online]. 2012, **46**(12), 6453–6454. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es302011r
29. ERIKSEN, Marcus, Sherri MASON, Stiv WILSON, Carolyn BOX, Ann ZELLERS, William EDWARDS, Hannah FARLEY a Stephen AMATO. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2013, **77**(1–2), 177–182. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.007
30. PINTO DA COSTA, João, Ana PAÇO, Patrícia S. M. SANTOS, Armando C. DUARTE a Teresa ROCHA-SANTOS. Microplastics in soils: assessment, analytics and risks. *Environmental Chemistry* [online]. 2019, **16**(1), 18. ISSN 1448-2517. Dostupné z: doi:10.1071/EN18150
31. DA COSTA, João Pinto, Armando C. DUARTE a Teresa A.P. ROCHA-SANTOS. Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment. In: [online]. 2017, s. 1–24. Dostupné z: doi:10.1016/bs.coac.2016.10.004
32. LIU, E K, W Q HE a C R YAN. ‘White revolution’ to ‘white pollution’—agricultural plastic film mulch in China. *Environmental Research Letters* [online]. 2014, **9**(9), 091001. ISSN 1748-9326. Dostupné z: doi:10.1088/1748-9326/9/9/091001
33. ROCHA-SANTOS, Teresa a Armando C. DUARTE. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2015, **65**, 47–53. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2014.10.011

34. DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel, Werner KLOAS, Christiane ZARFL, Stefan HEMPEL a Matthias C. RILLIG. Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems. *Global Change Biology* [online]. 2018, **24**(4), 1405–1416. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/gcb.14020
35. HURLEY, Rachel R. a Luca NIZZETTO. Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health* [online]. 2018, **1**, 6–11. ISSN 24685844. Dostupné z: doi:10.1016/j.coesh.2017.10.006
36. BESSELING, Ellen, Paula REDONDO-HASSELERHARM, Edwin M. FOEKEMA a Albert A. KOELMANS. Quantifying ecological risks of aquatic micro- and nanoplastic. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2019, **49**(1), 32–80. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2018.1531688
37. DÜMICHEN, Erik, Anne-Kathrin BARTHEL, Ulrike BRAUN, Claus G. BANNICK, Kathrin BRAND, Martin JEKEL a Rainer SENZ. Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research* [online]. 2015, **85**, 451–457. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.09.002
38. GEYER, Roland, Jenna R. JAMBECK a Kara Lavender LAW. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* [online]. 2017, **3**(7), e1700782. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1700782
39. SILVA, Ana B., Ana S. BASTOS, Celine I.L. JUSTINO, João P. DA COSTA, Armando C. DUARTE a Teresa A.P. ROCHA-SANTOS. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2018, **1017**, 1–19. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2018.02.043
40. BROOKS, Amy L., Shunli WANG a Jenna R. JAMBECK. The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science Advances* [online]. 2018, **4**(6), eaat0131. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aat0131
41. FREE, Christopher M., Olaf P. JENSEN, Sherri A. MASON, Marcus ERIKSEN, Nicholas J. WILLIAMSON a Bazartseren BOLDGIV. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2014, **85**(1), 156–163. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2014.06.001
42. ALLEN, Steve, Deonie ALLEN, Vernon R. PHOENIX, Gaël LE ROUX, Pilar DURÁNTEZ JIMÉNEZ, Anaëlle SIMONNEAU, Stéphane BINET a Didier GALOP. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience* [online]. 2019, **12**(5), 339–344. ISSN 1752-0894. Dostupné z: doi:10.1038/s41561-019-0335-5
43. *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II*. 6. vyd. Praha: VŠCHT, 2001. ISBN 80-708-0451-3.
44. TER HALLE, Alexandra, Lucie LADIRAT, Marion MARTIGNAC, Anne Françoise MINGOTAUD, Olivier BOYRON a Emile PEREZ. To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environmental Pollution*

- [online]. 2017, **227**, 167–174. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.04.051
45. KUČERÍK, J., M. S. DEMYAN a C. SIEWERT. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, **123(3)**, 2441–2450, ISSN 1388-6150.
 46. CHEMICKÁ ANALÝZA. *Materials research, Brno* [online]. [vid. 2019-03-25]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/vybaveni>
 47. Soil Science Society of America Journal [online]. 2004, **68(5)**(ISSN 1435-0661). Dostupné z: <https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/68/5/1656>
 48. KUCERIK, Jiri, Michael S. DEMYAN a Christian SIEWERT. Practical application of thermogravimetry in soil science. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2016, **123(3)**, 2441–2450. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-015-5141-8
 49. SVATOŇ, Karel. *Vztah mezi termo–oxidační stabilitou půdy a indikátory půdní kvality* [online]. B.m., 2018. VUT, Brno. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=169899.
 50. DIMITROV, Nino, Ljerka KRATOFIL KREHULA, Anita PTIČEK SIROČIĆ a Zlata HRNJAK-MURGIĆ. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013, **98(5)**, 972–979. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013
 51. SCHULTEN, H. -R. a P. LEINWEBER. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil. *European Journal of Soil Science* [online]. 1999, **50(2)**, 237–248. ISSN 1351-0754. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-2389.1999.00241.x
 52. DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel, Chung Wai LAU, Jennifer TILL, Werner KLOAS, Anika LEHMANN, Roland BECKER a Matthias C. RILLIG. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. *Environmental Science & Technology* [online]. 2018, **52(17)**, 9656–9665. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.8b02212
 53. KUČERÍK, Jiří, David TOKARSKI, Michael Scott DEMYAN, Ines MERBACH a Christian SIEWERT. Linking soil organic matter thermal stability with contents of clay, bound water, organic carbon and nitrogen. *Geoderma* [online]. 2018, **316**, 38–46. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2017.12.001

7 Seznam použitých zkratk

PE HD – Polyetylen vysoké hustoty

PE LD – polyetylen nízké hustoty

PP – polypropylen

PET – polyetylen tereftalát

PVC – polyvinylchlorid

PS – polystyren

POPs – perzistentní organické polutanty

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

TGA-MS – termogravimetrie-hmotnostní spektrometrie

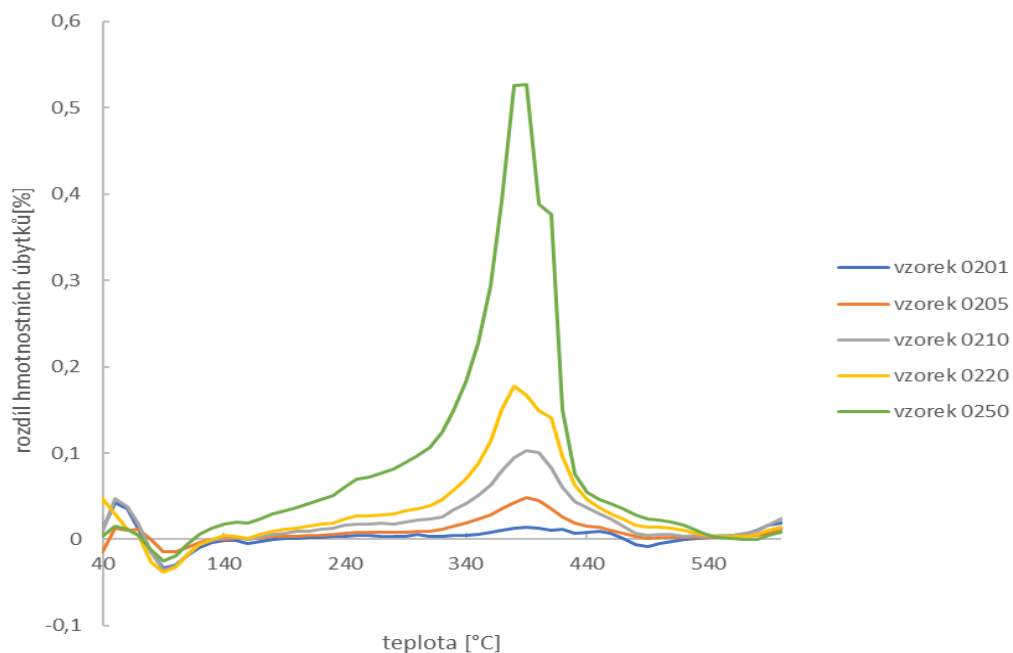
TML – hmotnostní úbytek v daném teplotním intervalu (z angl. *thermal mass loses*)

LTML – hmotnostní úbytek v rozšířeném teplotním intervalu (z angl. *large thermal mass loses*)

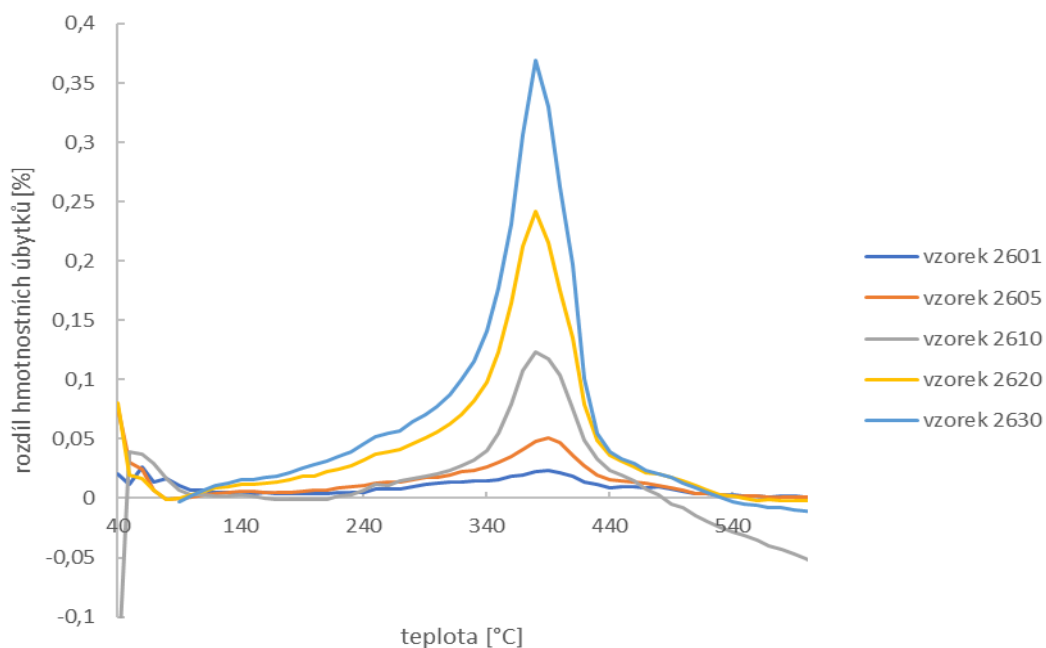
TG – termogravimetrie

PCA – *Principal Component Analysis*

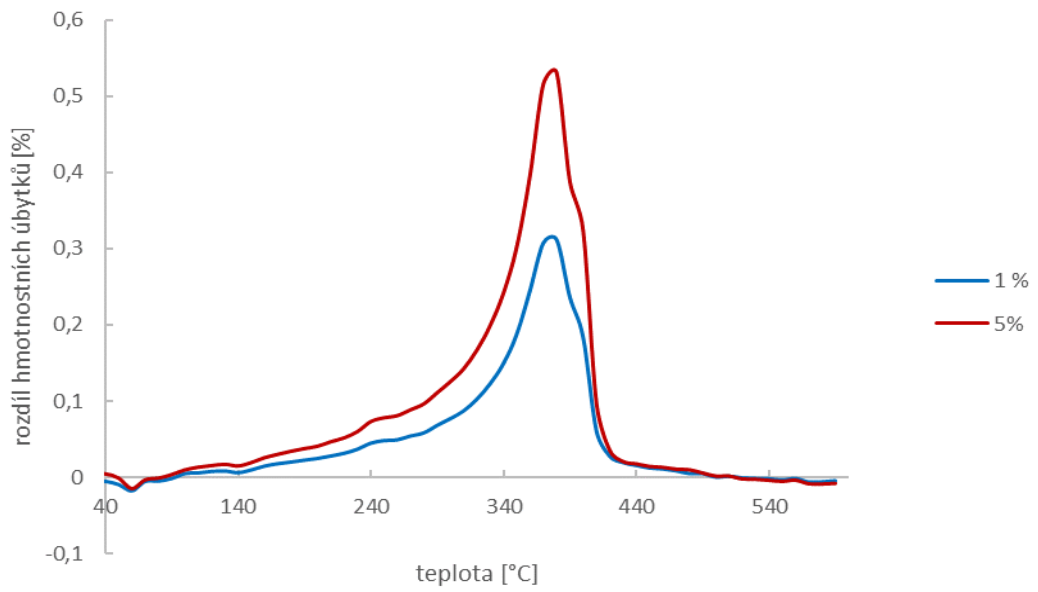
8 Přílohy



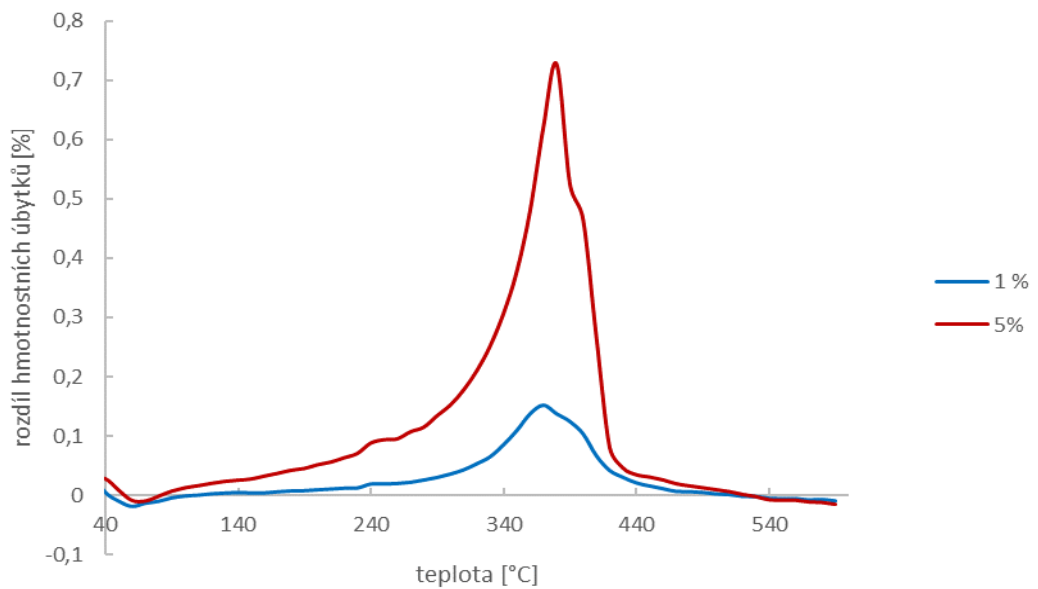
Graf 25: porovnání rozdílu procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 02, po vyloučení vzorku 0230.



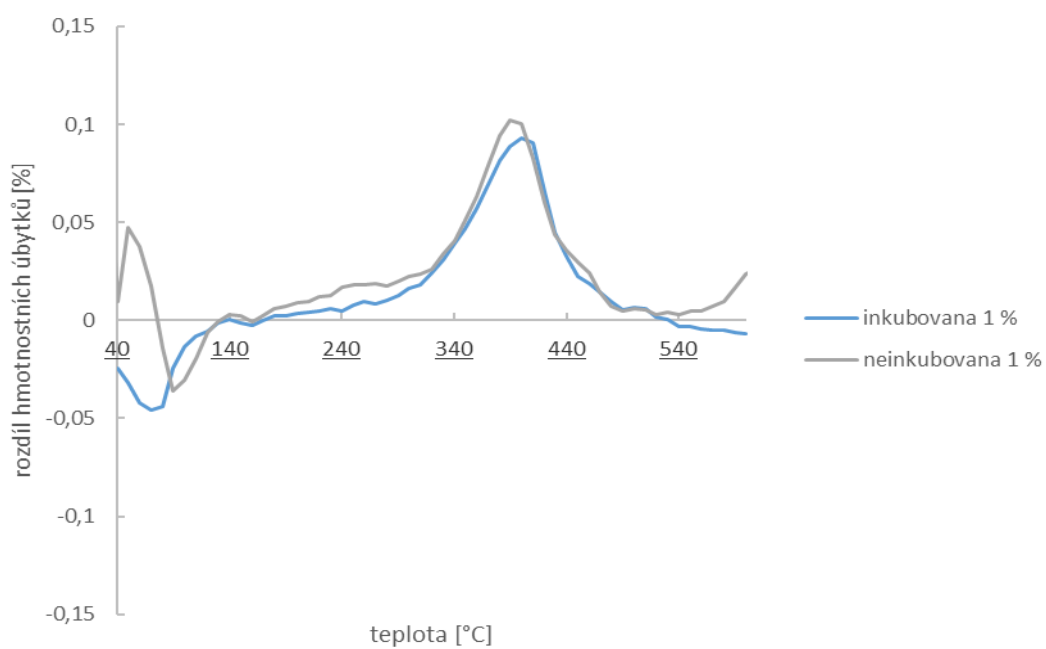
Graf 26: porovnání rozdílu procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 26, po vyloučení vzorku 2650. Nemáme vysvětlení, proč vzorek 2610 vykazuje odchylky oproti ostatním vzorkům.



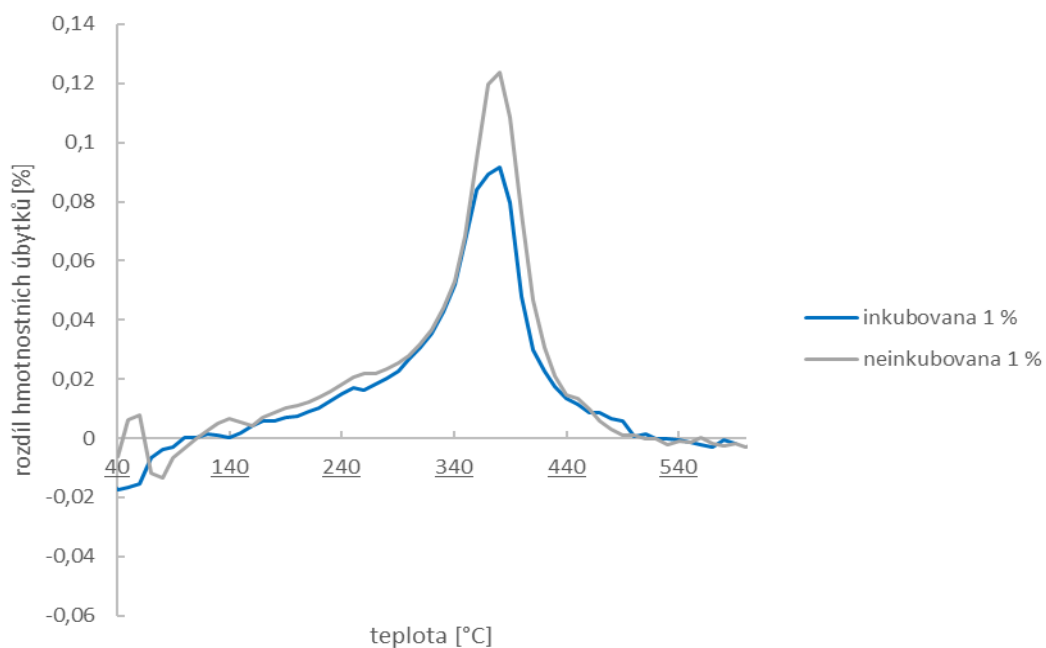
Graf 27: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 05 v inkubovaných vzorcích.



Graf 28: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti různých koncentrací pro půdu 26 v inkubovaných vzorcích.



Graf 29: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti inkubované a neinkubované půdy pro koncentraci PET 1 %, půda 02.

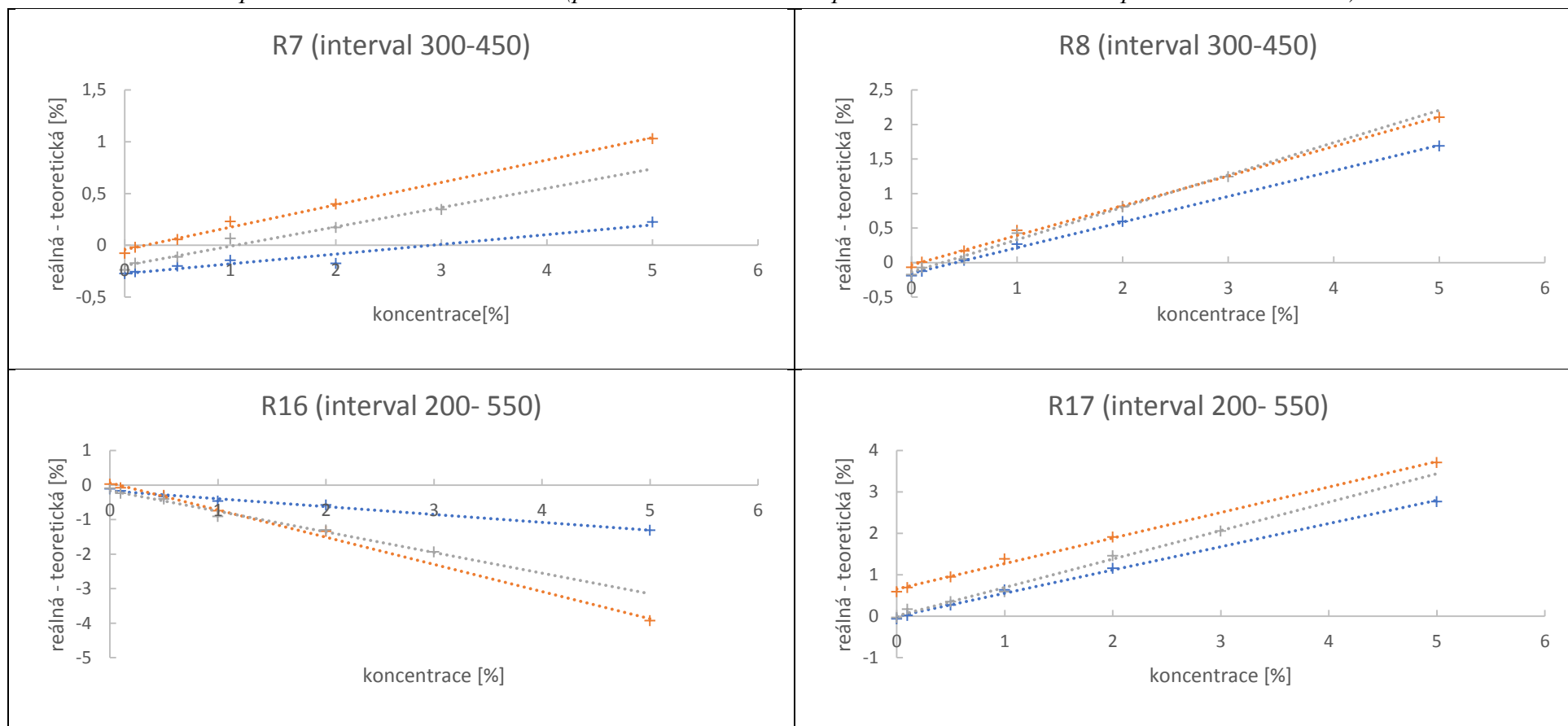


Graf 30: porovnání rozdílů procentuálních úbytků hmotnosti inkubované a neinkubované půdy pro koncentraci PET 1 %, půda 05.

Tabulka 15: Rozdíly mezi reálnou a teoretickou hodnotou LTML v daných intervalech pro všechny půdy.

rovnice	teplotní interval	rozdíl mezi reálnou a teoretickou LTML																		
		půda 26						půda 05							půda 02					
		0 %	0,10 %	0,50 %	1 %	2 %	3 %	0 %	0,10 %	0,50 %	1 %	2 %	3 %	5 %	0 %	0,10 %	0,50 %	1 %	2 %	5 %
R1	200-300	-0,05	-0,17	-0,24	-0,37	-0,76	-1,06	-0,06	-0,1	-0,24	-0,44	-0,73	0,04	-1,65	-0,28	-0,31	-0,41	-0,56	-0,78	-1,56
R2		-0,39	-0,66	-0,94	-1,69	-2,53	-3,53	-0,47	-0,56	-0,86	-1,13	-1,46	0,7	-2,89	-0,58	-0,75	-1,17	-1,95	-2,95	-6,88
R3		0,05	0,03	0,03	0	0,02	0,01	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	-0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0
R4	300-550	-1,02	-0,94	-0,87	-0,31	-0,48	-0,25	-1,08	-1,06	-0,98	-0,86	-0,93	-0,68	-0,36	-1,1	-1,06	-0,96	-0,77	-0,58	0,13
R5		-0,77	-0,82	-0,9	-0,91	-1,22	-1,49	-0,82	-0,82	-0,83	-0,7	-0,52	0,2	-0,09	-0,79	-0,88	-1,01	-1,32	-1,73	-3,55
R6		-0,85	-0,66	-0,47	0,28	0,73	1,41	-0,9	-0,8	-0,53	-0,1	0,39	-0,73	2,24	-0,75	-0,67	-0,41	0,01	0,53	2,41
R7	300-450	-0,24	-0,17	-0,11	0,07	0,17	0,34	-0,27	-0,26	-0,2	-0,15	-0,18	-0,74	0,22	-0,08	-0,02	0,06	0,23	0,4	1,03
R8		-0,18	-0,08	0,05	0,42	0,8	1,24	-0,19	-0,13	0,03	0,26	0,59	-0,6	1,69	-0,07	0,01	0,17	0,47	0,81	2,1
R9	450-550	-0,52	-0,5	-0,5	-0,29	-0,45	-0,45	-0,54	-0,54	-0,53	-0,5	-0,55	-0,15	-0,5	-0,59	-0,62	-0,59	-0,59	-0,58	-0,58
R10		-0,56	-0,54	-0,53	-0,32	-0,47	-0,45	-0,58	-0,58	-0,57	-0,53	-0,58	-0,19	-0,51	-0,63	-0,65	-0,63	-0,61	-0,59	-0,56
R11		-0,55	-0,53	-0,52	-0,29	-0,43	-0,4	-0,57	-0,57	-0,55	-0,51	-0,53	-0,18	-0,43	-0,62	-0,64	-0,61	-0,58	-0,55	-0,49
R12	110-550	-0,07	-0,02	0,07	0,14	0,49	0,69	-0,1	-0,07	0	0,09	0,21	-1,07	0,59	0,07	0,21	0,3	0,55	0,8	1,54
R13		-0,49	-0,78	-1,14	-2,35	-3,11	-4,43	-0,6	-0,7	-1,01	-1,18	-1,26	0,49	-2,35	-0,32	-0,51	-1,09	-2,17	-3,58	-9,44
R14		0,11	0,32	0,54	0,77	1,75	2,42	0,08	0,18	0,47	0,87	1,45	-1,07	3,25	0,59	0,78	1,03	1,53	2,11	4,06
R15	200-550	-1,25	-1,25	-1,19	-0,43	-0,85	-0,65	-1,3	-1,27	-1,22	-1,12	-1,15	-0,3	-0,8	-1,77	-1,75	-1,67	-1,51	-1,38	-0,81
R16		-0,1	-0,24	-0,41	-0,92	-1,31	-1,94	-0,11	-0,17	-0,34	-0,46	-0,58	-0,18	-1,31	0,02	-0,08	-0,3	-0,75	-1,35	-3,93
R17		-0,03	0,17	0,35	0,59	1,46	2,05	-0,07	0,02	0,27	0,63	1,15	-1,4	2,77	0,59	0,69	0,95	1,38	1,91	3,71
R18	30-550	0,21	-0,24	-0,12	0,03	0,76	0,4	-0,29	-0,27	-0,18	-0,17	-0,05	-1,22	0,17	-0,22	0,07	0,05	0,37	1,36	1,12
R19		0,06	-0,46	-0,48	-0,74	-0,61	-1,53	-0,48	-0,56	-0,69	-1,06	-1,72	-1,52	-2,97	-0,25	0	-0,21	-0,15	0,46	-1,18

Tabulka 16: přehled některých grafů hmotnostních úbytků pro všechny půdy a koncentrace, po využití autokorelačních vztahů mezi TML a LTML.
 Pro přehlednost uvedeno v tabulce (půda 05 – modrá barva/ půda 02 – oranžová barva/ půda 26 – šedá barva).



Tabulka 17: přehled některých grafů hmotnostních úbytků pro všechny inkubované půdy a koncentrace, po využití autokorelačních vztahů mezi TML a LTML. Pro přehlednost uvedeno v tabulce (půda 05 – modrá barva/ půda 02 – oranžová barva/ půda 26 – šedá barva).

